



POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej
Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej



ROZPRAWA DOKTORSKA

PATRYCJA WERONIKA PŁÓCIENNICZAK

**ELEKTROAKTYWNE MATERIAŁY PRZEWODZĄCE
NA BAZIE NANOCZĄSTEK METALI SZLACHETNYCH
STABILIZOWANYCH LIGNOSULFONIANAMI**

Promotor: dr hab. inż. Grzegorz Milczarek prof. PP

Promotor pomocniczy: dr inż. Tomasz Rębiś

Poznań 2022

Podziękowania

*Pragnę serdecznie podziękować
mojemu Promotorowi **profesorowi Grzegorzowi Milczarkowi**
za przekazaną wiedzę, doświadczenie i wyrozumiałość
okazane w trakcie realizacji niniejszej pracy dyplomowej.*

*Osobne wyrazy wdzięczności kieruję do
mojego Promotora pomocniczego **doktora Tomasza Rębisia**
za życzliwość, poświęcony czas i nieocenioną pomoc.*

*Pracę dedykuję
moim najbliższym*

***Mamie Małgorzacie, Siostrze Natalii i Narzeczonemu Michałowi,**
niezastąpionym i niezmiennie wspierającym w chwilach zwątpienia.*

*Ku pamięci
mojego **Taty Mariana,**
który pomógł mi odnaleźć własną drogę.*

SPIS TREŚCI

WSTĘP	8
CZEŚĆ LITERATUROWA	10
1. Lignina	11
1.1. Struktura chemiczna	15
1.2. Metody izolacji ligniny z włókien drzewnych	20
1.2.1. Metoda kraft	21
1.2.2. Metoda „siarczynowa”	22
1.2.3. Metoda sodowa	25
1.2.4. Metoda Organosolv	25
1.2.5. Porównanie lignin, izolowanych różnymi metodami	27
1.3. Właściwości lignin i ich zastosowanie	28
1.3.1. Napelniacze i środki dyspergujące	28
1.3.2. Prekursory związków aromatycznych	30
1.3.3. Adsorbenty	31
1.3.4. Preparatyka nanomateriałów	32
1.3.5. Zaawansowane materiały sensorowe	34
2. Materiały węglowe	38
2.1. Klasyfikacja materiałów węglowych	38
2.1.1. Diament	40
2.1.2. Grafit	44
2.1.2.1. Porównanie wybranych właściwości fizykochemicznych diamentu i grafitu ..	47
2.1.3. Fulereny	47
2.1.4. Nanorurki węglowe	51
2.1.5. Grafen	57

2.1.5.1. Porównanie wybranych właściwości fizykochemicznych grafenu, nanorurek węglowych oraz fulerenów	61
2.2. Zastosowanie materiałów węglowych	62
2.2.1. Lekkie materiały konstrukcyjne	62
2.2.2. Układy scalone	63
2.2.3. Systemy dostarczania leków	65
2.2.4. Konwersja i magazynowania energii	66
2.2.5. Sensory i biosensory	69
3. Nanocząstki metali szlachetnych	72
3.1. Synteza nanocząstek metali szlachetnych	72
3.1.1. Metody „top-down”	74
3.1.2. Metody „bottom-up”	75
3.2. Właściwości i zastosowanie wybranych nanocząstek metali szlachetnych	78
3.2.1. Nanocząstki złota	79
3.2.2. Nanocząstki srebra	82
3.2.3. Nanocząstki platyny	85
3.2.4. Nanocząstki palladu	87
3.2.5. Nanocząstki innych metali szlachetnych	90
CEL PRACY	93
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	94
4. Metodyka pracy	95
4.1. Aparatura badawcza	95
4.2. Odczynniki chemiczne	95
4.3. Preparatyka materiałów hybrydowych	96
5. Uzyskane wyniki	97
5.1. Charakterystyka materiału hybrydowego MWCNT/LS	97

5.1.1. Optymalizacja procesu syntezy MWCNT/LS	97
5.1.2. Charakterystyka fizykochemiczna MWCNT/LS.....	100
5.2. Charakterystyka materiału hybrydowego MWCNT/LS/PtNP.....	103
5.2.1. Optymalizacja procesu syntezy MWCNT/LS/PtNP.....	103
5.2.2. Charakterystyka fizykochemiczna MWCNT/LS/PtNP	105
5.2.3. Charakterystyka elektrochemiczna i aktywność katalityczna elektrody GC/MWCNT/LS/PtNP	108
5.2.4. Potencjał aplikacyjny elektrody GC/MWCNT/LS/PtNP	112
5.3. Charakterystyka materiału hybrydowego MWCNT/LS/AgNP	120
5.3.1. Optymalizacja procesu syntezy MWCNT/LS/AgNP	120
5.3.2. Charakterystyka fizykochemiczna MWCNT/LS/AgNP.....	122
5.3.3. Charakterystyka elektrochemiczna GC/MWCNT/LS/AgNP	125
5.3.4. Potencjał aplikacyjny elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP.....	131
5.4. Charakterystyka materiału hybrydowego MWCNT/LS/PdNP	136
5.4.1. Optymalizacja procesu syntezy MWCNT/LS/PdNP.....	136
5.4.2. Charakterystyka fizykochemiczna MWCNT/LS/PdNP	137
5.4.3. Charakterystyka elektrochemiczna i aktywność katalityczna elektrody GC/MWCNT/LS/PdNP	139
5.4.4. Potencjał aplikacyjny elektrody GC/MWCNT/LS/PdNP.....	148
5.5. Charakterystyka materiału hybrydowego MWCNT/LS/RhNP	152
5.5.1. Optymalizacja procesu syntezy MWCNT/LS/RhNP	152
5.5.2. Charakterystyka fizykochemiczna MWCNT/LS/RhNP	153
5.5.3. Charakterystyka elektrochemiczna i aktywność katalityczna elektrody GC/MWCNT/LS/RhNP	155
5.5.4. Potencjał aplikacyjny elektrody GC/MWCNT/LS/RhNP.....	161
6. Dyskusja wyników.....	165
7. Wnioski.....	172

LITERATURA	173
STRESZCZENIE.....	209
SPIS OZNACZEŃ.....	210
SPIS RYSUNKÓW	212
DOROBEK NAUKOWY	222

WSTĘP

Powszechnie uważa się, że biomasa roślinna jest najliczniej występującym materiałem naturalnym w ekosferze Ziemi, stanowiącym atrakcyjne źródło cennych substancji chemicznych oraz energii. Surowiec ten składa się głównie z celulozy, ligniny i hemicelulozy, przy czym lignina obejmuje nawet jedną trzecią ścian komórkowych wszystkich roślin lądowych. Natomiast procesy roztwarzania drewna są zwykle opracowywane i optymalizowane pod kątem pozyskiwania wysokiej jakości celulozy (stanowiącej 40 – 50% drewna), nie zakładając waloryzacji innych składników, w tym ligniny (18 – 35% drewna). Już w pierwszej połowie ubiegłego wieku lignina uchodziła za główny przemysłowy produkt uboczny. Szacuje się, że do 2010 roku sam przemysł celulozowo – papierniczy wytwarzał ligninę jako pozostałość w ilościach zbliżonych do 50 mln ton rocznie. Prawie 95 – 99% surowca było następnie spalanych w celu wytworzenia energii, a resztę przeznaczano do produkcji środków specjalistycznych o niskiej wartości (środki dyspergujące lub wiążące).

W kontekście dzisiejszej biogospodarki o obiegu zamkniętym, opierającej się na czerpaniu z zasobów odnawialnych, lignina uchodzi za klucz do sukcesu komercyjnego. Rosnący niedobór ropy naftowej oraz troska o środowisko naturalne zwracają uwagę wielu naukowców i kierują ich wysiłki ku poszukiwaniu nowych zastosowań ligniny, bazujących na efektywnym wykorzystaniu jej ogromnego potencjału. W ostatnich dziesięcioleciach odnotowano znaczny wzrost doniesień literaturowych na temat tego biopolimeru, z czego większość dotyczy głównie kwestii technologicznych z uwzględnieniem zarówno strategii depolimeryzacji, jak i zastosowania samej makrocząsteczki. Coraz więcej badaczy zachęca do używania ligniny jako surowca w procesach wytwarzania produktów o wartości dodanej. Potencjalne obszary aplikacyjne obejmują nie tylko produkcję paliw i aromatycznych związków chemicznych (na przykład syntetycznej waniliny), ale też bardziej zaawansowane strategie, między innymi materiały polimerowe, układy hybrydowe oraz kompozytowe, mikro- i nanoligniny, nowoczesne systemy magazynowania energii, przemysł spożywczy i/lub farmaceutyczny.

Z punktu widzenia ekonomii, ochrony środowiska oraz nauki, lignina wydaje się być materiałem niezwykle obiecującym i wartościowym. Odnawialność surowca, cenne właściwości fizykochemiczne, rozwój biorafinerii oraz aktualna cena 50 – 1200 € za tonę ligniny technicznej, pozwalają sądzić, iż w najbliższych latach stanie się ona jednym z najbardziej pożądanym zasobów na świecie.

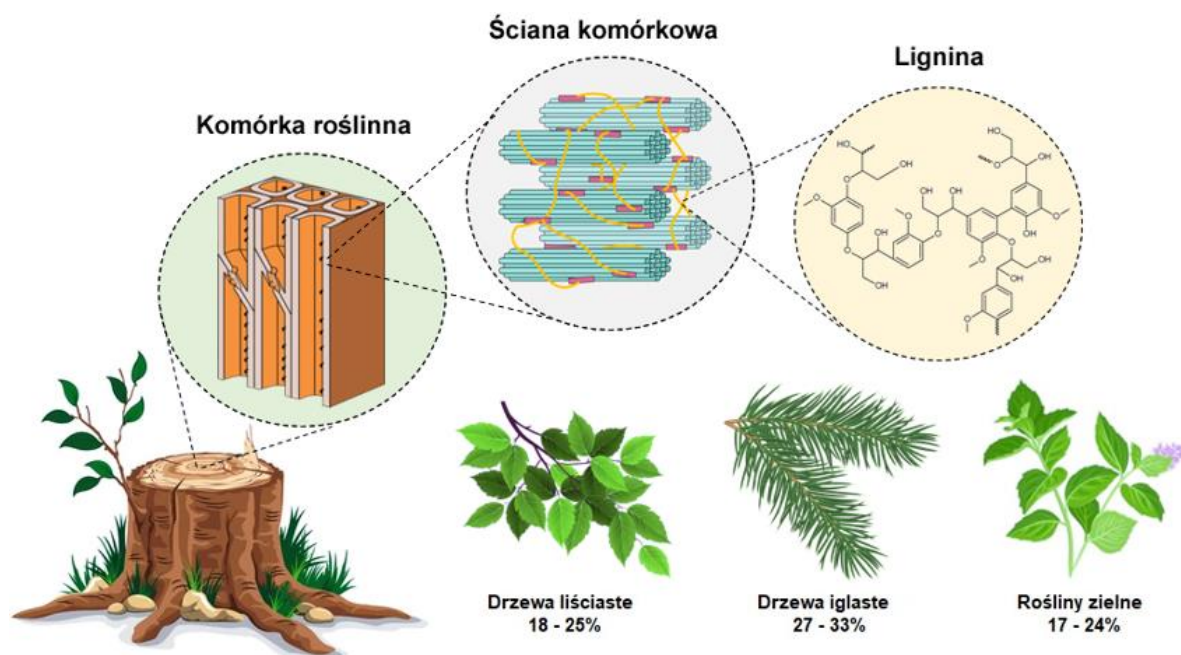
W niniejszej pracy podjęto próbę opracowania elektroaktywnych materiałów przewodzących na bazie nanocząstek metali szlachetnych stabilizowanych lignosulfonianami. Stosowane do syntezy lignosulfoniany to faktyczny odpad poprodukcyjny, powstały w trakcie siarczynowego procesu pozyskiwania celulozy. Wykorzystanie tego materiału opiera się nie tylko na spełnieniu roli spoiwa pomiędzy nanocząstkami metalu a wielościennymi nanorurkami węglowymi, ale również czerpaniu z jego właściwości redukujących, stabilizujących oraz elektrochemicznych. Wielofunkcyjność lignosulfonianów prowadzi do znacznego zminimalizowania ilości niezbędnych do syntezy rozpuszczalników, reduktorów i stabilizatorów, będących często substancjami toksycznymi. Koncepcja pracy badawczej oraz podjęte w jej zakresie działania są w pełni zgodne z zasadami zielonej chemii. Wyniki uzyskane w trakcie realizacji niniejszej pracy dowodzą, że techniczne ligniny w formie lignosulfonianów to nie tylko odpad z przemysłu celulozowo – papierniczego, ale także wartościowy substrat do produkcji zaawansowanych nanomateriałów.

CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Lignina

Lignina [łac. *lignum* ‘drewno’, ‘drzewo’] to drugi po celulozie najliczniej występujący produkt naturalny w biosferze, stanowiący 30% wszystkich zasobów węgla organicznego i przechowujący około 0,082% całego promieniowania słonecznego przechwyconego przez powierzchnię Ziemi [1,2]. Ten biopolimer jest jednym z głównych metabolitów wtórnych, wytwarzanych w komórkach roślinnych w liczbie 150 miliardów ton w ciągu roku [3]. Jako istotny składnik ściany komórkowej, lignina i związany z nią metabolizm odgrywają niezwykle ważną rolę we wzroście i rozwoju roślin, oraz ich zdolnościach adaptacyjnych. Jej obecność w strukturze tkanek roślinnych spowodowała przełom w ewolucji królestwa roślin, umożliwiając ich rozwój na lądzie. Ta złożona makrocząsteczka zwiększa sztywność i wytrzymałość mechaniczną łodygi, zapewniając roślinom, a w szczególności drzewom, utrzymanie niezbędnej do optymalnego wykorzystania energii świetlnej pozycji pionowej [1-4]. Ponadto lignina wspomaga transport wody i soli mineralnych z korzeni do części zielonych rośliny przez wiązki przewodzące, a także polepsza właściwości hydrofobowe ścian komórkowych roślin, tworząc barierę zapobiegającą wysuszeniu komórek. Spełnia ona również znaczącą funkcję w naturalnej obronie roślin przed degradacją, tworząc skuteczną biochemiczną osłonę i utrudniając przenikanie niszczących enzymów do wnętrza komórki [5-8].

Zawartość ligniny w roślinie jest zróżnicowana, zależy przede wszystkim od jej rodzaju i gatunku. Średnio wynosi około 15 – 40% suchej masy roślin drzewiastych (27 – 33% w drzewach iglastych, 18 – 25% w drzewach liściastych) oraz około 17 – 24% suchej masy roślin zielnych [9]. Struktura ligniny jest niezwykle złożona i losowa, inna w zależności od źródeł botanicznych, tkanki roślinnej, wieku i rodzaju ściany komórkowej. Może zmieniać się wewnątrz tej samej rośliny w kolejnych etapach jej rozwoju. Nie istnieje jeden konkretny i powtarzalny wzór chemiczny tej makrocząsteczki wspólny dla wszystkich lignin syntezowanych przez organizmy roślinne na Ziemi [1,2]. Z tego powodu niektórzy autorzy odwołują się do terminu „ligniny” w liczbie mnogiej, aby podkreślić różnorodność form tego surowca.



Rysunek 1. Występowanie ligniny w naturze. Udział procentowy ligniny w zależności od gatunku i rodzaju rośliny. Na podstawie – [9].

Natura ligniny i jej struktura chemiczna przez długi czas pozostawały tajemnicą dla wielu badaczy na całym świecie. Anselme Payen (1795 – 1871) jako pierwszy rozpoznał kompozytową budowę drewna, poddając jego fragment działaniu kwasu azotowego i wodorotlenku sodu [2,5,10]. Eksperyment doprowadził do wyizolowania dwóch produktów, o zupełnie odmiennych właściwościach. Pierwszy związek, włóknisty i nierozpuszczalny, który nie uległ działaniu stosowanych odczynników chemicznych, nazwano celulozą. Druga substancja charakteryzowała się znacznie większą zawartością węgla i została określona mianem „materiału inkrustującego” (fr. *la matière incrustante*). Według Payen’a odpowiadał on za mechaniczne osadzenie celulozy w drewnie w wyniku inkrustacji lub impregnacji [11,12].

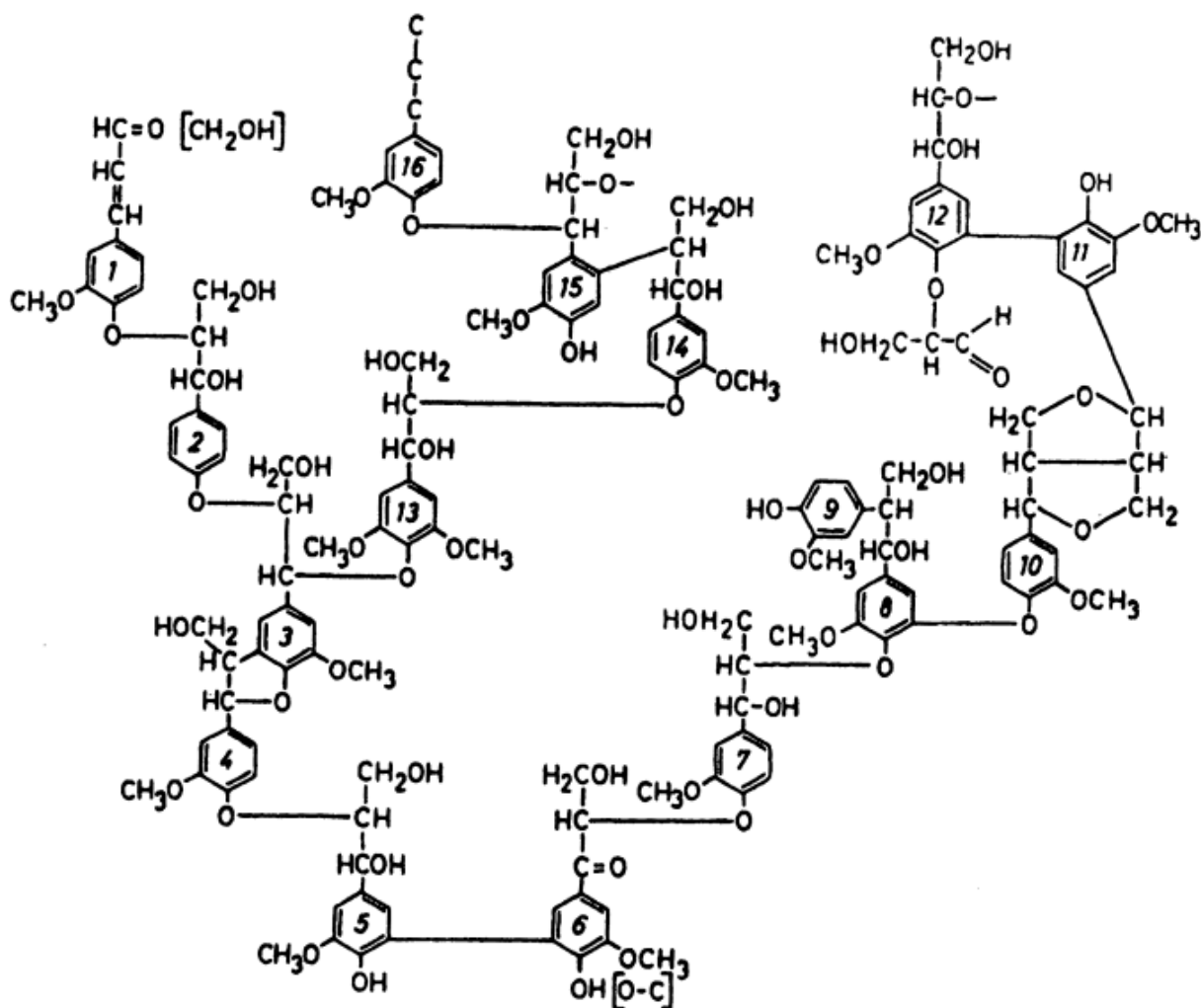
Termin „lignina” wprowadzony przez botanika Augustina Pyramusa de Candolle (1778 – 1884) i oznaczający drewno, został powiązany z owym materiałem inkrustującym dopiero przez F. Schultz 1865 w roku [2,13]. Jednak pochodzenie i struktura chemiczna ligniny pozostawały niewyjaśnione i stanowiły kwestię sporną w środowisku naukowym przez wiele kolejnych lat. Badacze nie zgadzali się co do tego, czy lignina jest faktycznym składnikiem ścian komórkowych roślin, czy jedynie produktem, powstającym w wyniku chemicznego rozkładu drewna. Potencjał i znaczenie ligniny dostrzegł Bente, podkreślając w swoich pracach

naukowych aromatyczną budowę cząsteczki [10]. Jednak dopiero w 1890 roku Benedikt i Bamberger zaobserwowali, że istotnym składnikiem ligniny są grupy metoksyłowe [5,10].

Ogromny wkład w zrozumienie natury i specyfiki tego nietypowego surowca naturalnego wniósł Peter Johan Klason (1848 – 1937). W swoich przełomowych badaniach, popartych nie tylko spekulacjami, ale też dowodami naukowymi, Klason postulował, że lignina zbudowana jest z alkoholu koniferylowego [10,11].

Następnym krokiem w poznaniu chemii lignin było przeprowadzenie eksperymentów wyizolowania ligniny z drewna i dokładnego scharakteryzowania jej za pomocą różnych technik analitycznych przez Freudenberga i jego współpracowników. W 1928 roku zasugerowali oni, że jest to losowy materiał amorficzny, składający się z połączonych jednostek fenylopropanowych. Dzięki przeprowadzeniu reakcji odwodornienia ligniny, Freudenberg dowiódł, że pomiędzy owymi jednostkami występują wiązania węgiel-węgiel oraz wiązania eterowe węgiel-tlen, których udział w cząsteczce jest największy i wynosi około 40 – 50% [5,10,14].

Pierwsze wzory strukturalne ligniny, zawierające 12 jednostek fenylopropanowych połączonych wiązaniami węgiel-węgiel oraz węgiel-tlen, zaproponował Erich Adler w 1961 roku. Następnie w roku 1965 Freudenberg przedstawił bardziej złożoną, 18 - jednostkową strukturę ligniny. Dalsze badania opierały się na scharakteryzowaniu cząsteczki przy użyciu magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), dzięki któremu udało się określić ligninę jako rozgałęzioną makrocząsteczkę, składającą się z monomerów alkoholu koniferylowego [15]. Nimz i Ludwig zaprezentowali modele cząsteczkowe biopolimeru pozyskanego z drewna drzewa liściastego oraz z drewna drzewa iglastego. Uważa się jednak, że pierwsza pełna struktura ligniny została opracowana w 1977 roku przez Adlera, który opisał ją jako „silnie rozgałęziony biopolimer, zawierający różne grupy funkcyjne, w tym metoksyłowe, karboksylowe, fenolowe, alifatyczne hydroksylowe oraz karbonyłowe” [3,5,16].



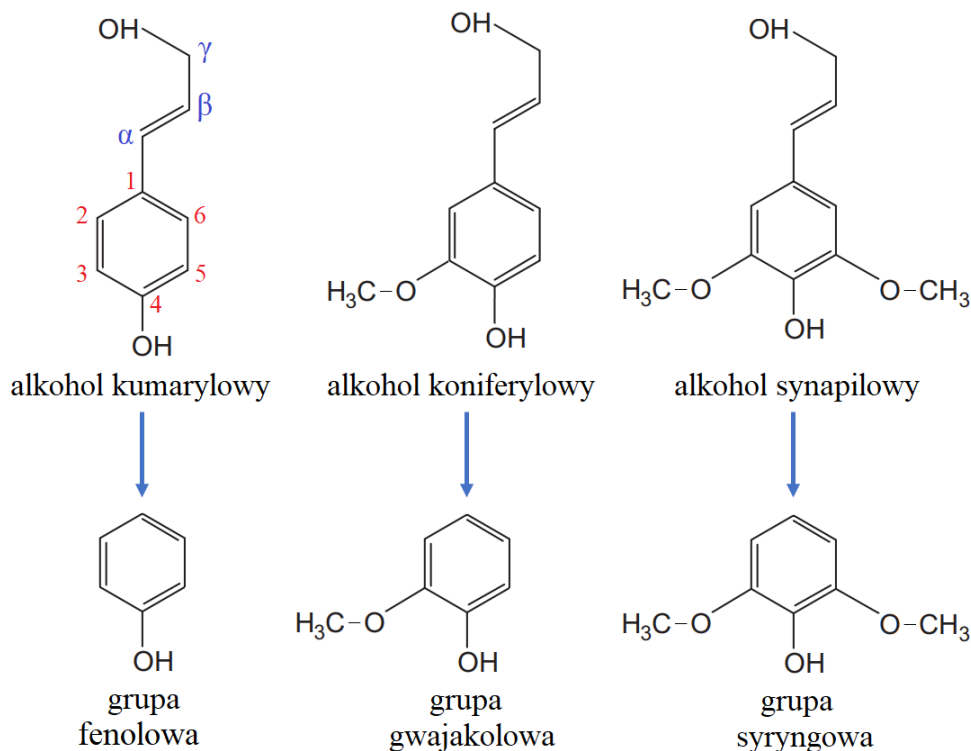
Rysunek 2. Model struktury chemicznej ligniny z drewna świerku zaprezentowany przez Adlera w 1977 roku [16].

Mimo trwających ponad półtora wieku intensywnych badań, termin „lignina” przywołuje na myśl nie tylko całą grupę zróżnicowanych polimerów biosyntezy w ścianach komórkowych roślin (*lignina natywna*), ale również produkt uboczny przemysłowej ekstrakcji celulozy z drewna (*lignina techniczna*). Ta makrocząsteczka przyciągnęła w ostatnich dziesięcioleciach ogromną uwagę, ze względu na dużą dostępność i wszechstronne właściwości. Według danych z bazy Scopus (na dzień 08.07.2022), frazie „lignin” odpowiada 81 071 odniesień obejmujących artykuły naukowe, monografie, książki, patenty i inne, z czego 66 899 opublikowano po roku 2000 [17].

1.1. Struktura chemiczna

Budowa chemiczna ligniny to jedno z najtrudniejszych zagadnień w dziedzinie polimerów naturalnych. W latach 1940 – 1970 Freudenberg wykazał w swoich obszernych badaniach, iż cząsteczka ligniny składa się z prekursorów biosyntezy, tzw. jednostek fenylopropanowych lub jednostek C₉ [16]. Trzy główne bloki budulcowe ligniny obejmują alkohol kumarylowy, alkohol koniferylowy i alkohol synapilowy (Rysunek 3) [11,18]. Ich struktura opiera się na pierścieniu aromatycznym i łańcuchu bocznym o charakterze alkoholu alifatycznego, składającym się z trzech atomów węgla, oznaczonych jako α , β i γ . Warto zaznaczyć, że system numeracji atomów węgla w pierścieniu aromatycznym ligniny różni się od systemu numeracji obowiązującego dla związków z grupy fenoli. Zgodnie z systemem numeracji ligniny, węgiel fenolowy określa się numerem 4, a węgiel, do którego przyłączony jest łańcuch boczny oznaczono jako numer 1 [3]. Jak pokazano na Rysunku 3, monomery różnią się umiejscowieniem podstawników w pierścieniu aromatycznym w pozycjach C-3 i C-5. Alkohol koniferylowy posiada grupę metoksyłową w pozycji C-3, alkohol synapinowy zawiera w swojej budowie 2 grupy metoksyłowe w pozycjach C-3 oraz C-5, zaś alkohol kumarylowy jest całkowicie pozbawiony grup metoksyłowych. Ponadto w strukturze cząsteczki ligniny wyróżnia się również pochodne wspomnianych prekursorów, tj. grupy para-hydroksyfenylowe, grupy gwajakolowe oraz grupy syryngowe.

Mimo, iż analiza elementarna ligniny natywnej wskazuje jedynie 3 pierwiastki, tj. węgiel, tlen i wodór, to budowa chemiczna tego surowca nie jest prostym połączeniem monomerów. Cząsteczki ligniny i produkty ich degradacji posiadają wiele centrów asymetrii, ale nie wykazują aktywności optycznej [11,18]. Dlatego lignina uznawana jest za przykład polimeru o złożonej strukturze molekularnej, którego nie można opisać wzorem strukturalnym, a jego właściwości wyraża się za pomocą pierwiastków, monomerów, grup funkcyjnych, grup końcowych oraz kombinacji każdej z tych jednostek.



Rysunek 3. Wzory strukturalne trzech głównych monomerów ligniny i funkcyjnych grup arylowych wchodzących w skład cząsteczki ligniny. Na podstawie – [3].

W charakterystyce struktury chemicznej ligniny, niezwykle ważną rolę odgrywają różnorodne grupy funkcyjne, bezpośrednio determinujące właściwości optyczne cząsteczki oraz jej reaktywność chemiczną. Poza wyróżnionymi wcześniej grupami metoksyłowymi, biopolimer posiada liczne grupy hydroksylowe fenolowe i alifatyczne, grupy karbonyłowe, czy grupy benzyłowe. Zawartość grup funkcyjnych w ligninach pochodzących z różnych źródeł będzie inna. Ogólnie rzecz biorąc, w ligninach z drewna drzew iglastych przeważająca jest ilość grup hydroksylowych fenolowych, hydroksylowych alifatycznych i karbonyłowych, zaś ligniny z drewna drzew liściastych obfitują w grupy metoksyłowe [3,10].

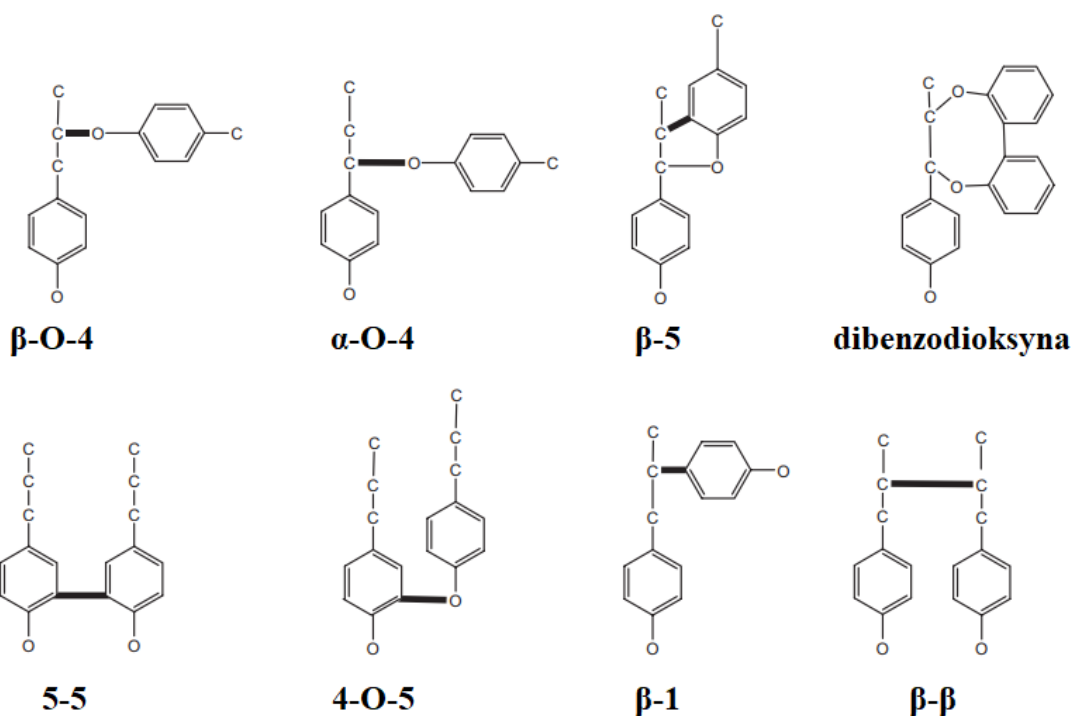
Grupy hydroksylowe fenolowe są bezpośrednio związane ze wzrostem rośliny i odgrywają niezwykle istotną rolę w procesie biosyntezy polimeru. Z obecnych w ścianie komórkowej monomerów generowane są rodniki fenoksyłowe na drodze wolnorodnikowych reakcji łączenia, zainicjowanych dehydrogenacją enzymatyczną [3,18]. Stabilizowane rezonansowo rodniki polimeryzują ze sobą losowo w miejscach niedoboru elektronów, formując różne wiązania C-C lub C-O-C i tworząc prostsze lub bardziej skomplikowane łańcuchy. Wzrost makrocząsteczki może nastąpić zarówno przez wiązania β -O-4 i α -O-4

w łańcuchu bocznym, ale też zgodnie z konfiguracją „głowa do ogona”. W zależności od rodzaju wygenerowanych połączeń uzyskana struktura będzie mniej lub bardziej rozgałęziona. Alifatyczne grupy hydroksylowe wpływają zaś na reakcje depolimeryzacji chemicznej oraz katalitycznej. Obecność tych grup w pozycji C α i C γ umożliwia rozkład ligniny na mniejsze fragmenty w wyniku reakcji acydolizy [16,18]. Generalnie grupy hydroksylowe odgrywają ważną rolę w otrzymywaniu różnych materiałów funkcjonalnych poprzez modyfikację cząsteczki ligniny.

W strukturze biopolimeru można znaleźć także dużą ilość grup karbonylowych (aldehadowych, katonowych, karboksylowych), występujących zarówno w łańcuchach bocznych, jak i w pierścieniu aromatycznym (np. grupa chinonowa) [2,3,10]. Grupa karbonylowa w ligninie natywnej składa się z karbonylu sprzężonego i niesprzężonego. Karbonyl połączony z atomem węgla α jest sprzężonym karbonylem w postaci ketonu, karbonyl atomu węgla γ istnieje w postaci sprzężonego aldehydu, a część niesprzężonego karbonylu może być w postaci aldehydu. Karbonyl sprzężony z benzenem jest jedną z bardziej reaktywnych grup w strukturze ligniny, odpowiadającą między innymi za zdolność makrocząsteczki do przenoszenia protonów i elektronów na drodze odwracalnej reakcji utleniania i redukcji [2,3].

Kluczowe znaczenie dla reaktywności chemicznej makrocząsteczki mają również grupy benzytowe (alkohol benzytowy, eter benzytowy). Odpowiadają one przede wszystkim za rozszczepienie wiązania β -O-4, rozpoczynając proces degradacji i inicjując dalszą modyfikację chemiczną [10,18].

Warto nadmienić, że istotnymi elementami budowy chemicznej ligniny nie są jedynie jednostki fenylopropanowe i związane z nimi grupy funkcyjne, ale też połączenia międzyjednostkowe. Rodzaj oraz ilość wiązań to główne składniki struktury, determinujące charakterystykę substancji wielkocząsteczkowej. W celu ich identyfikacji lignina jest zwykle degradowana do produktów o niskiej masie cząsteczkowej, w tym monomerów, dimerów i oligomerów, a następnie analizowana za pomocą metod instrumentalnych GC-MS, LC-MS lub NMR [18]. Szacunkowe typy wiązań międzyjednostkowych przedstawiono na Rysunku 4. Wśród nich wyróżniono β -O-4, β - β , β -5 i 5-5, uznawane za główne i przeważające struktury. Inne połączenia, takie jak β -1, 4-O-5 i α -O-4 występują stosunkowo rzadko [2,11,18]. Względna zawartość każdego wiązania zależy od gatunku biomasy, typu ligniny i zastosowanej metody izolacji. W Tabeli 1 zebrano przybliżone wartości udziału procentowego omówionych wiązań chemicznych w ligninach drzew iglastych i liściastych.

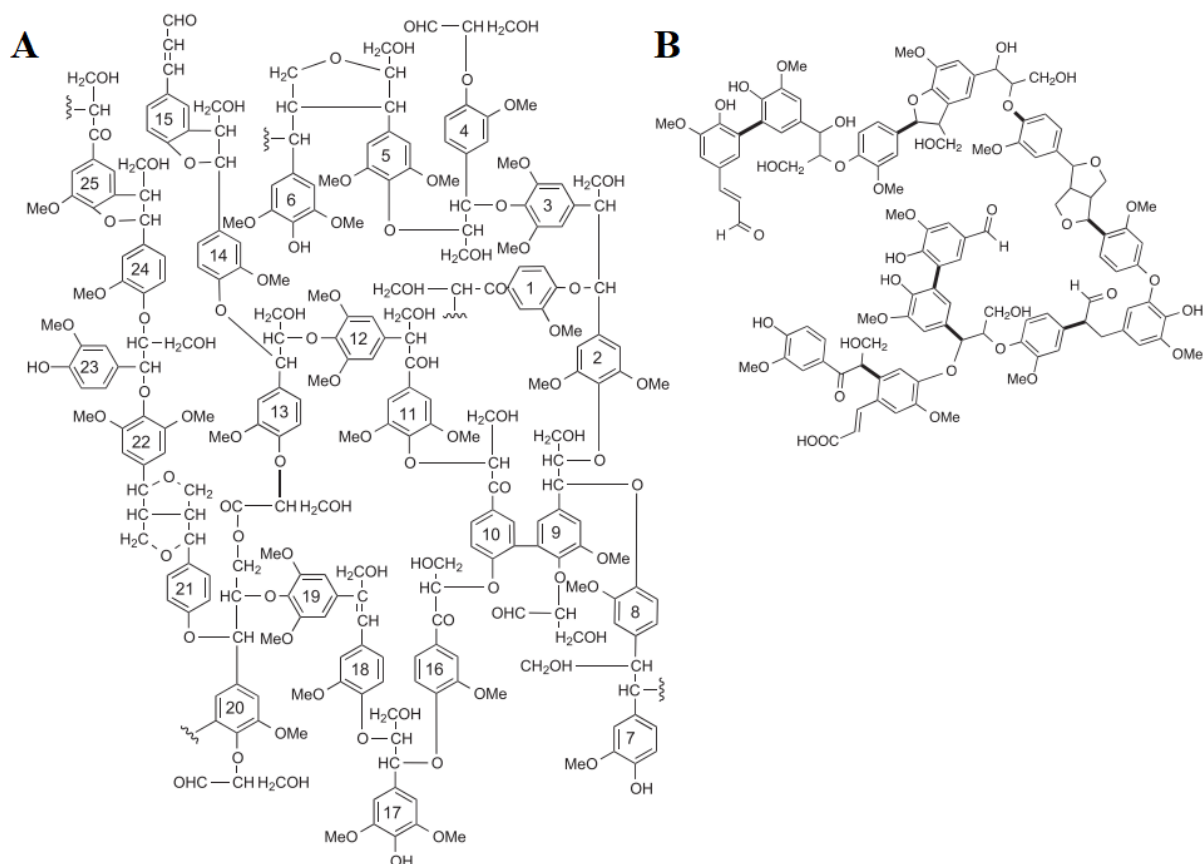


Rysunek 4. Typy wiązań międzyjednostkowych, występujące w strukturze ligniny [11].

Analizując poniższe dane, można zauważyć, że lignina z drzew liściastych zawiera więcej wiązań β -O-4 i β - β , oraz mniej wiązań na węglu C-5 niż lignina z drzew iglastych, podczas gdy wiązania β -1 mają w przybliżeniu taki sam udział procentowy w cząsteczce obu lignin. Dlatego uważa się, że lignina z drzewa liściastego jest bardziej liniowa i mniej rozgałęziona niż lignina pozyskana z drewna drzewa iglastego, co zobrazowano na Rysunku 5.

Tabela 1. Typy wiązań chemicznych i ich udział w strukturze ligniny drzew iglastych oraz liściastych [11].

Typ wiązania	Zawartość w ligninie drzew iglastych [%]	Zawartość w ligninie drzew liściastych [%]
β -O-4	48	60
α -O-4	6 – 8	6 – 8
β -5	9 – 12	6
dibenzodioksyna	2,5 – 11	1,5 – 4,5
5-5	18	10
4-O-5	3,5 – 4	6,5
β -1	7	7
β - β	2	8



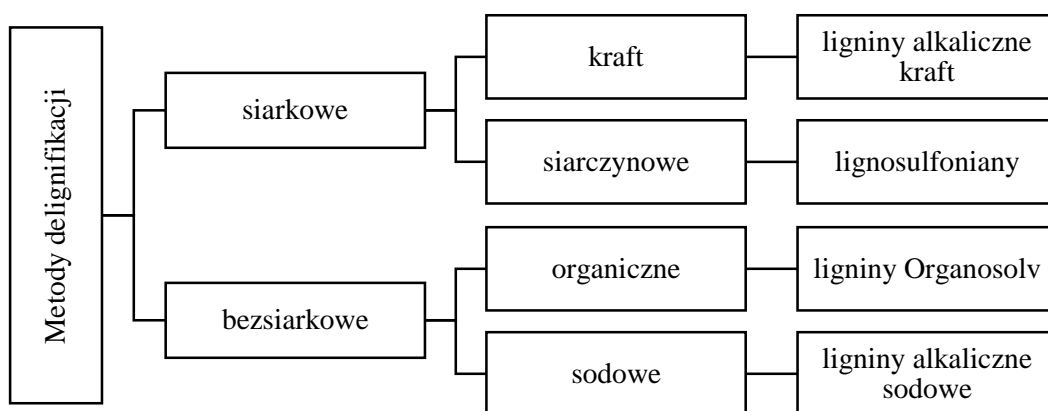
Rysunek 5. Przykładowe modele struktury chemicznej ligniny z drzewa iglastego (A) oraz z drzewa liściastego (B) [2].

Wraz z rozwojem nowoczesnych technologii analizy instrumentalnej naukowcy dokonywali kolejnych odkryć w kwestii struktury ligniny. Analizowano nie tylko ligninę natywną, ale też ligniny techniczne. Zauważono wtedy znaczne różnice w budowie tych związków, dotyczące składu cząsteczkowego i masy cząsteczkowej, oraz właściwościach fizykochemicznych, np. rozpuszczalności w fazie wodnej i/lub organicznej. Do tej pory nie opracowano jeszcze takiej procedury wyizolowania ligniny z drewna, aby jej postać chemiczna pozostała niezmieniona, a wszelkie zmiany zachodzące w uzyskanych produktach wynikają przede wszystkim z zastosowanych do ich chemicznego wyodrębnienia środków chemicznych.

1.2. Metody izolacji ligniny z włókien drzewnych

Lignina jest bez wątpienia obfitym surowcem na Ziemi: na całkowitą biomasę lignocelulozową wynoszącą 1013 ton, co roku odnawia się w biosferze około 150 miliardów ton ligniny. W procesach przemysłowych wytwarzana jest lignina techniczna w liczbie 1,5 – 1,8 mld ton, która pochodzi głównie z przemysłu celulozowo – papierniczego, generującego 50 – 70 mln ton tego związku w skali roku [19-21]. Ogromne ilości niezagospodarowanego surowca, zarówno w formie naturalnej, jak i przetworzonej, skłoniły badaczy do poszukiwania różnych metod, umożliwiających wykorzystanie niezwykłego potencjału tego biopolimeru. W ostatnich latach eksperymenty naukowe koncentrowały się na izolowaniu i przekształcaniu ligniny w inne substancje i/lub materiały/biomateriały o wysokiej wartości dodanej, w tym włókna węglowe, związki fenolowe, czy wielofunkcyjne węglowodory [2,3,5].

Do ekstrakcji ligniny z surowca lignocelulozowego stosuje się procesy fizyczne, chemiczne i biochemiczne. Jak wspomniano w poprzednim rozdziale, źródła botaniczne oraz metoda delignifikacji, mają duży wpływ na ostateczną strukturę, czystość i właściwości otrzymanego produktu. Technologie wykorzystywane do ekstrakcji ligniny, można podzielić na dwie główne grupy: siarkowe i beziarkowe [22,23]. Zgodnie z nazwą, metody siarkowe polegają na wykorzystaniu związków siarki, np. Na_2SO_3 , Na_2S , a należą do nich przede wszystkim komercyjne procesy chemicznego roztwarzania ligniny (przemysł celulozowo – papierniczy). W ich wyniku wytwarzane są takie produkty, jak lignosulfoniany i ligniny Kraft. Natomiast metody beziarkowe zakładają użycie związków organicznych lub alkalicznych, co prowadzi do otrzymania lignin alkalicznych sodowych i lignin Organosolv [22,23].

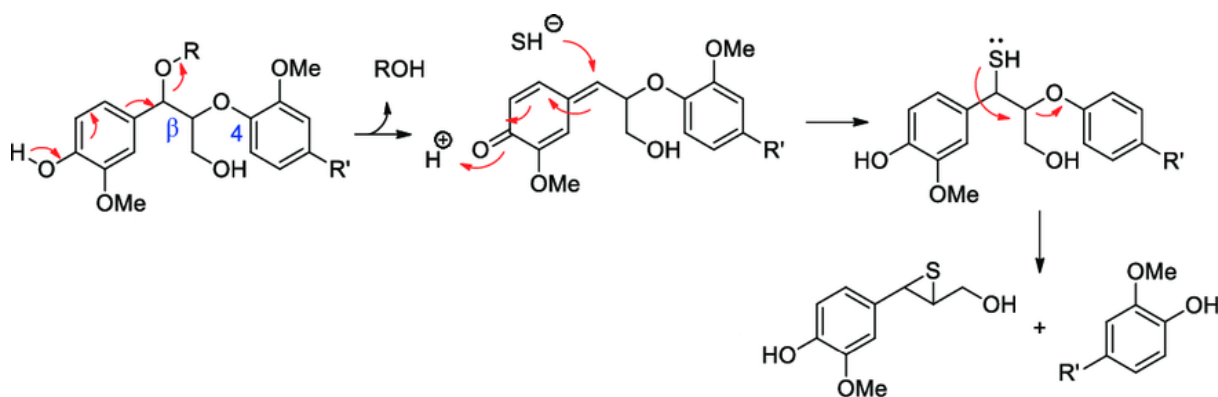


Schemat 1. Metody przemysłowej delignifikacji masy lignocelulozowej i wytworzone ligniny techniczne [5].

1.2.1. Metoda kraft

Jedną z najbardziej popularnych metod roztwarzania masy lignocelulozowej jest proces Kraft, opracowany w Niemczech w 1879 roku [24]. Roczna światowa produkcja celulozy kraft wynosi 130 milionów ton, co prowadzi do uwolnienia około 40 – 90 milionów ton ligniny kraft. Uzyskana w procesie lignina wykorzystywana jest przede wszystkim do celów energetycznych. Zaledwie 2% surowca znajduje zastosowanie komercyjne, jako produkt o wartości dodanej [3,5,23].

W metodzie kraft makrocząsteczka ligniny musi być w dużym stopniu zdegradowana i rozpuszczona, a parametry procesu są silnie uzależnione od jej struktury chemicznej [25-28]. Drewno przekształcane jest w miazgę przy użyciu mieszaniny Na_2S i NaOH (ług biały) w temperaturze od 155°C do 175°C . Podczas roztwarzania w warunkach alkalicznych degradacja oraz rozpuszczanie fenolanowych jednostek ligniny prowadzi do zerwania wiązań w pozycji α i utworzenia struktury chinoidowej. Ten niestabilny związek pośredni szybko reaguje z silnymi nukleofilami w postaci anionów wodorosiarczkowych, znajdujących się w ługu białym (Rysunek 6). Dalsze przekształcenia i atak na pozycję β skutkują reakcją hydrolizy wiązań β -O-4, rozszczepieniem połączeń międzyjednostkowych i zwiększeniem hydrofilowości powstałych fragmentów o niższej masie cząsteczkowej [23,29].



Rysunek 6. Uproszczony schemat reakcji rozszczepienia wiązań β -O-4 w cząsteczce ligniny w procesie kraft [30].

Oprócz reakcji degradacji ligniny, podczas procesu kraft zachodzą również reakcje kondensacji, które zwiększają rozmiar cząsteczkowy fragmentów ligniny. Pomimo efektu

odwrotnego niż w procesie delignifikacji, te dwa typy reakcji są ze sobą ściśle powiązane, ponieważ przebiegają przez wspólne produkty pośrednie [30].

W procesie kraft wytwarzany jest także ług reszkowy, tzw. ług czarny, charakteryzujący się obecnością składników usuniętych z włókien drzewnych. Materiał organiczny składa się głównie z fragmentów ligniny i hydroksykwasów, pochodzących z węglowodanów (m.in. hemicelulozy), które uległy degradacji. W przemyśle celulozowo – papierniczym ług czarny spalany jest w kotle regeneracyjnym i służy jako źródło gorącej pary, służącej następnie do wytwarzania energii elektrycznej i suszenia papieru. Dzięki cyklowi odzysku możliwe jest ponowne wykorzystanie związków chemicznych, co przyczynia się do obniżenia kosztów produkcji i redukcji ilości generowanych ścieków [5,30]. Obecnie najbardziej skomercjalizowany proces izolacji ligniny z ługu czarnego znany jest jako „LignoBoost” i opiera się na wyodrębnieniu ligniny poprzez działanie kwasem siarkowym (VI) [24].

Właściwości lignin, powstałych w procesie kraft, uwarunkowane są przede wszystkim rozpadem wiązań międzyjednostkowych, szczególnie eterowych w pozycji β . Taka lignina posiada w swojej strukturze liczne fenolowe grupy hydroksylowe. Charakterystykę ligniny kraft można nieco modyfikować w zależności od parametrów procesu. W niższym pH i/lub niższej temperaturze strącana lignina ma mniejszą średnią masę cząsteczkową i większą zawartość grup fenolowych [31]. Warunki utleniające przyczyniają się do zwiększenia ilości grup karboksylowych, utworzenia chinonów lub katecholi [30].

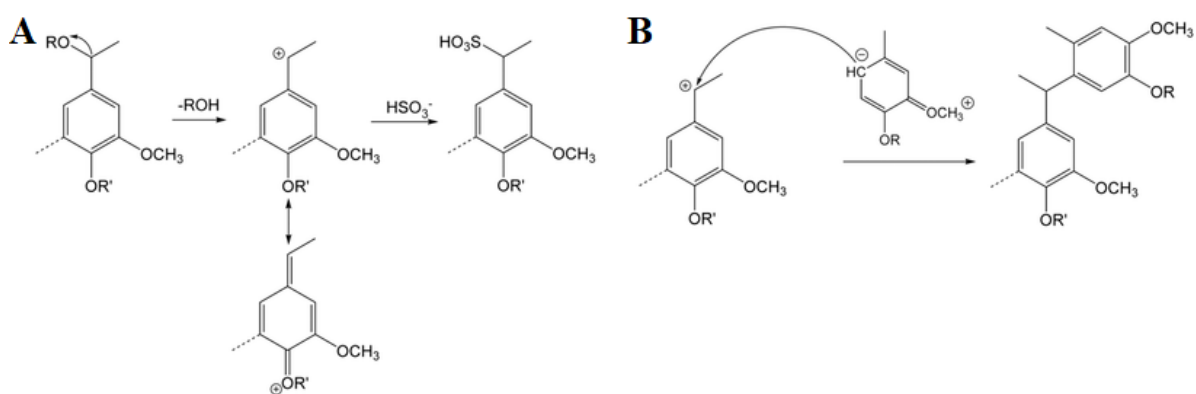
Głównymi czynnikami, ograniczającymi zastosowanie wyizolowanych lignin kraft na większą skalę, są duża zmienność chemiczna i molekularna, złożoność struktury, hydrofobowość i stosunkowo niska reaktywność [32,33]. Dodatkowo ligniny kraft zawierają wysoki poziom popiołu. Jego udział w produkcie osiąga wartość nawet 30% [30]. W celu zwiększenia wartości dodanej tego produktu przebadano do tej pory wiele różnych modyfikacji lignin kraft, m.in. fragmentację ligniny, modyfikację chemiczną lub wytworzenie nowych centrów aktywnych [34,35].

1.2.2. Metoda „siarczynowa”

Proces siarczynowego roztwarzania masy lignocelulozowej został opracowany w Niemczech w 1840 roku. Jest to metoda delignifikacji, polegająca na wykorzystaniu tzw. siarczynów, czyli anionów siarczanowych (IV) i prowadząca do otrzymania lignosulfonianów

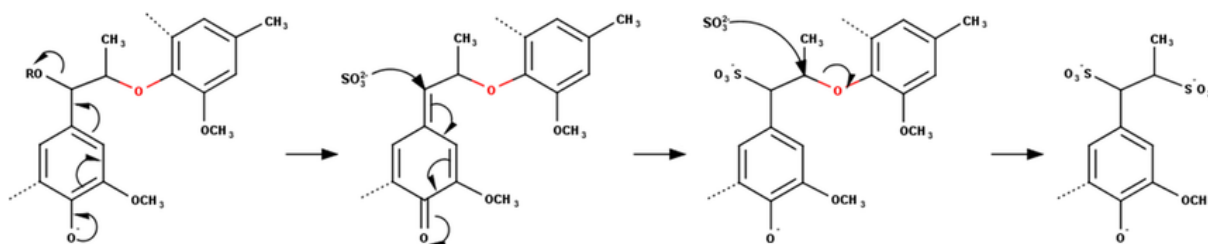
(LS) [3,5,36]. Rozwój i wszechstronność metody kraft przyczyniły się do spadku produkcji LS z 20 mln ton rocznie (lata 80 XX wieku) do około 7 mln ton w czasach obecnych [3]. Jednym z głównych zakładów biorafineryjnych, wytwarzających lignosulfoniany w skali przemysłowej jest Borregaard LignoTech generujący około 160 000 ton lignosulfonianów w skali roku [37].

Zależnie od zastosowanych parametrów procesu roztwarzania siarczynowego, otrzymywane lignosulfoniany posiadają różne właściwości. Typowe pH dla klasycznego kwasowego roztwarzania waha się od 1 do 5, a dla procesu obojętnego wynosi około 5 – 7. Najczęściej wykorzystywanymi dodatkami alkalicznymi są wodorotlenki sodu i wapnia, choć można również stosować zasady magnezowe lub amonowe [36]. Technologia procesu siarczynowego opiera się na dwóch głównych reakcjach, zachodzących w celu rozpuszczenia ligniny, tj. hydrolizie i sulfonowaniu węgla w pozycji α . Na Rysunku 7 przedstawiono przebieg tych reakcji w warunkach kwasowych. Proces rozpoczyna się od rozszczepienia wiązania α -eterowego w wyniku hydrolizy. W efekcie, jako produkt pośredni, powstaje karbokation. W następnym kroku jest on atakowany przez obecne w roztworze aniony sulfonowe, czego rezultatem jest wytworzenie lignosulfonianu z jednostkami kwasu α -sulfonowego w strukturze. Jednocześnie postać przejściowego karbokationu może doprowadzić do alternatywnej reakcji kondensacji, pomiędzy węglem α jednej cząsteczki i węglem w pierścieniu aromatycznym C-6 drugiej cząsteczki, co uniemożliwiłoby reakcję sulfonowania [36,38].



Rysunek 7. Reakcje zachodzące podczas kwaśnego roztwarzania siarczynowego. Proces rozszczepienia wiązania α -eterowego i dalsze sulfonowanie (A). Alternatywna reakcja kondensacji (B) [38].

Różnica między mechanizmami roztwarzania siarczynowego kwasowego a roztwarzania siarczynowego obojętnego polega na tym, że w warunkach obojętnych zachodzi rozszczepienie nie tylko wiązania α -eterowego, ale także wiązania β -O-4 [36,38]. Wynika to z faktu, iż przyłączona do struktury jedna grupa sulfonowa doprowadza do przeniesienia elektronów w cząsteczce, umożliwiając przyłączenie kolejnej grupy sulfonowej w pozycji β (Rysunek 8).



Rysunek 8. Reakcje zachodzące podczas obojętnego roztwarzania siarczynowego [38].

Po roztwarzaniu siarczynowym lignosulfoniany są usuwane z miazgi przez filtrację i pozostają w mieszaninie poprocesowej w ilości 50 – 80% wag. W skład mieszaniny wchodzi także hemiceluloza i jej pochodne – do 30% wag. oraz substancje nieorganiczne – około 10% wag. [38,39]. Dlatego, aby jak najefektywniej wykorzystać lignosulfoniany, należy oddzielić je od zużytego ługu. W tym celu stosuje się różne metody separacji, np. filtrację membranową, metodę Howarda (z wykorzystaniem tlenku wapnia), elektrolizę, proces Pekilo (fermentacja i ultrafiltracja) oraz odwróconą osmozę [36].

Otrzymane w procesie roztwarzania siarczynowego lignosulfoniany charakteryzują się względnie dużą masą cząsteczkową (1000 – 150 000 g mol⁻¹), szczególnie, gdy jako dodatek alkaliczny stosowana jest zasada amonowa [11,22,36]. Wynika to z dużej ilości reakcji kondensacji, obecnych głównie w warunkach obojętnych. Właściwości lignosulfonianów zależą zwłaszcza od obecnej w ich strukturze siarki. Największa zawartość tego pierwiastka występuje w postaci grup sulfonowych, odpowiadających za anionowy ładunek i rozpuszczalność cząsteczki. Ich hydrofilowy charakter w połączeniu z łańcuchami hydrofobowymi, zapewniają lignosulfonianom właściwości powierzchniowoczynne i wysoki stopień polidispersji [36,38,39].

1.2.3. Metoda sodowa

Roztworzenie sodowe jest metodą chemicznej delignifikacji włókien roślinnych, wynalezioną w Anglii w 1851 roku. Swego czasu była to najbardziej powszechna technologia pozyskiwania celulozy, jednak kiedy odkryto bardziej wydajny proces krafta, większość celulozowni sodowych została przekształcona w celulozownie kraft [3,5,22]. Obecnie roztwarzanie sodowe znów przyciąga uwagę zakładów produkcyjnych, ze względu na koncepcję biorafinerii, która zwiększyła zapotrzebowanie na ligninę beziarkową i celulozę nanokrystaliczną. Poza tym metoda sodowa jest wciąż najpowszechniej stosowaną komercyjną metodą roztwarzania gatunków nie drzewnych. W wielu krajach, w których drewno nie jest dostępne w wystarczających ilościach, alternatywą dla zastąpienia krótkich włókien drzewnych w papierach drukarskich jest stosowanie włókien z roślin jednorocznych lub odpadów rolniczych. Dodatkowo dużą korzyścią metody sodowej jest zmniejszenie emisji siarki do atmosfery i brak potrzeby przeprowadzania dodatkowych etapów procesu odsiarczania [40,41].

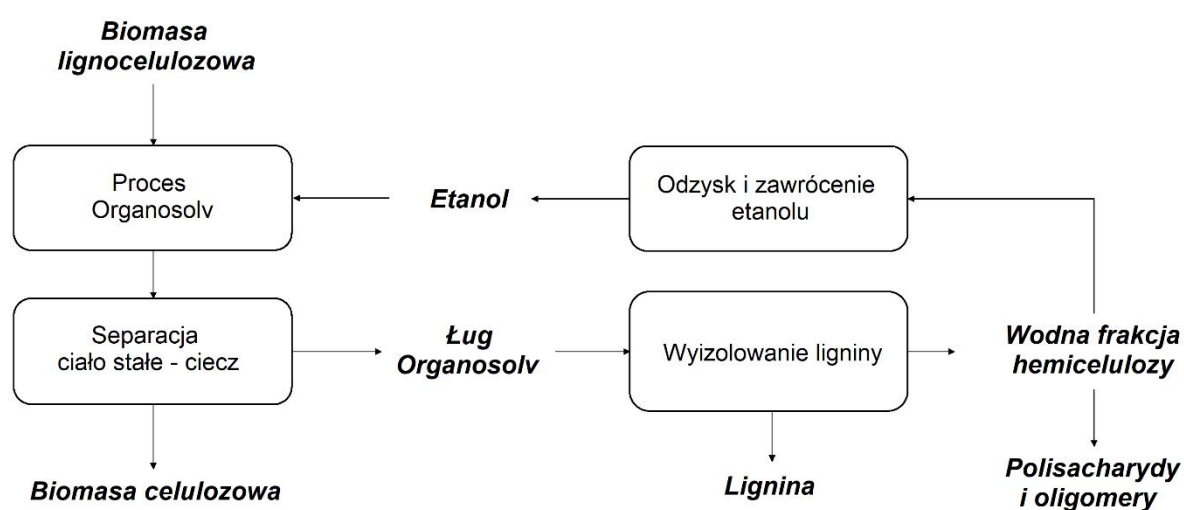
Struktura procesu roztwarzania sodowego ma wiele podobieństw do struktury procesu roztwarzania krafta. Proces prowadzi się w temperaturze 150 – 170°C, a najważniejszą reakcją delignifikacji jest reakcja rozszczepiania wiązań międzyjednostkowych β -O-4, zachodząca na skutek ataku jonów wodorotlenkowych w pozycję β [41]. Rozerwanie takiego wiązania prowadzi do powstania przejściowej formy epoksydowej, która w dalszych reakcjach przekształcana jest do glikolu [42].

Na drodze wielu badań wykazano, że dodatek niewielkich dawek antrachinonu może zwiększyć szybkość delignifikacji i wpłynąć na wydajność procesu, nie zmieniając przy tym struktury produktu. Obie ligniny zawierają mniej więcej taką samą ilość popiołu (około 4%) i podobny skład elementarny (zawartość węgla, wodoru i azotu) [41]. Ogólnie ligniny sodowe wykazują wyższą czystość oraz niższą masę cząsteczkową (800 – 3000 g mol⁻¹) niż ligniny wyizolowane w procesach siarkowych [11,22].

1.2.4. Metoda Organosolv

Inną metodą izolowania ligniny niezawierającej siarki jest metoda Organosolv, opierająca się na bezpośredniej ekstrakcji ligniny z biomasy przy wykorzystaniu rozpuszczalników organicznych, bądź mieszanin tych rozpuszczalników z wodą [43,44]. Podstawowy proces obróbki obejmuje stosowanie wyłącznie alkoholu etylowego, co prowadzi do stosunkowo niskiej wydajności delignifikacji [45]. Dlatego też zaleca się używanie

dodatkowych współrozpuszczalników/katalizatorów. Często wykorzystywanym katalizatorem jest rozcieńczony kwas mineralny, np. kwas siarkowy (VI) lub kwas chlorowodorowy (HCl) [43]. Proces Organosolv prowadzi się przez 30 – 60 minut w warunkach wysokiej temperatury (od 100 do 250°C) i/lub ciśnienia. Następnie miazga celulozowa oddzielana jest od ciekłej fazy organicznej przez separację ciała stałe – ciecz, za pomocą filtracji lub wirowania. W zużytym ługu znajdują się rozpuszczone frakcje ligniny i hemicelulozy (oligomery i polisacharydy) [44]. Ligninę izoluje się przez wytrącanie w środowisku kwaśnym, a rozpuszczalnik organiczny jest odzyskiwany i zawracany.



Rysunek 9. Schemat procesu izolowania ligniny Organosolv z nieдрzewnej biomasy lignocelulozowej. Na podstawie – [44].

Lignina Organosolv ma niską masę cząsteczkową (500 – 5000 g mol⁻¹) i jest rozpuszczalna w układach alkalicznych, a także w większości organicznych rozpuszczalników polarnych [22,46]. Ponadto otrzymana makrocząsteczka jest bardziej jednorodna niż odmiany alkaliczne (ligniny kraft, lignosulfoniany, ligniny sodowe) i charakteryzuje się wyższą czystością chemiczną [5,22]. Wielką zaletą ligniny Organosolv jest praktycznie nienaruszona postać, strukturalnie przypominająca występującą naturalnie ligninę natywną [43,44].

Tradycyjne procesy produkcji papieru, takie jak kraft i metoda siarczynowa, wykorzystują niebezpieczne środki chemiczne, powodujące problemy z usuwaniem ścieków. Część frakcji celulozowej jest tracona w strumieniu cieczy. Zanieczyszczona i zdegradowana lignina zbiera się w ługu czarnym, a jej odzysk w formie czystej ligniny jest kosztowny

i energochłonny [43]. Rozwiązaniem tych problemów miał być proces Organosolv, gwarantujący czyste frakcjonowanie ligniny i celulozy oraz stosowanie znacznie bezpieczniejszych rozpuszczalników, które można poddać recyklingowi i ponownie wykorzystać. Pomimo tych potencjalnych korzyści, lignina Organosolv prawie nie jest skomercjalizowana. Wysokie koszty inwestycyjne, dotyczące technologii odzyskiwania rozpuszczalnika znacznie ograniczyły rozwój metody na skalę przemysłową [22,43,44].

1.2.5. Porównanie lignin, izolowanych różnymi metodami

Właściwości lignin otrzymywanych w omawianych procesach delignifikacji zebrano i przedstawiono w Tabeli 2. Wyniki analizy elementarnej wskazują, że największą zawartością węgla charakteryzują się ligniny wytwarzane metodą kraft oraz soda-antrachinon. Największy udział procentowy grup hydroksylowych fenolowych i alifatycznych również wykazują ligniny alkaliczne, których struktura zależy przede wszystkim od środowiska reakcji, obfitującego w wodorotlenki. Stosowanie zasad skutkuje silną degradacją ligniny natywnej i podstawieniem grupami hydroksylowymi. W poniższym zestawieniu największą masą molową charakteryzują się lignosulfoniany. Jest to bezpośrednio związane z dużymi ilościami siarki oraz tlenu, czyli pierwiastków wchodzących w skład grup sulfonowych $-SO_3^-$, obficie występujących w strukturze tych makrocząsteczek.

Tabela 2. Skład elementarny, zawartość grup metoksyłowych i hydroksylowych oraz masa molowa M_w dla różnych typów lignin technicznych (% w/w suchej masy). Na podstawie – [47].

Typ ligniny	%C	%H	%N	%S	%O	%OCH ₃	%OH fenolowe	%OH alifatyczne	M_w^a g mol ⁻¹
kraft	65,00	5,41	0,05	1,25	28,24	10,47	4,10	10,09	176,09
LS ^b	44,84	5,15	0,02	5,85	44,14	8,70	brak danych	brak danych	220,89
SAL ^c	65,00	6,12	0,17	0,00	28,64	19,30	4,50	3,10	186,03
OSL ^d	63,51	5,55	0,02	0,00	30,92	15,20	3,33	3,50	184,07

^a masa molowa w przeliczeniu na jednostkę fenylopropanową (C₉)

^b lignosulfoniany

^c lignina z procesu soda–antrachinon

^d lignina hydrolityczna z procesu Organosolv

Izolowanie ligniny za pomocą różnych technologii wskazuje na kilka zalet i wad, zarówno ekonomicznych jak i środowiskowych. Poza kosztami produkcji i wpływem na otoczenie, metoda ekstrakcji musi być dobrana w zależności od zastosowania, jakie będzie nadawane otrzymanej ligninie. Metody Organosolv pozwalają na odzysk ligniny wysokiej jakości, o praktycznie niezmienionej postaci chemicznej, natomiast nadal są technologią wymagającą dużych nakładów finansowych. Procesy kraft i roztwarzanie siarczynowe umożliwiają delignifikację po rozsądnych kosztach, lecz stosowane związki siarki zostają wprowadzone nie tylko do struktury ligniny, ale też uwolnione do atmosfery. Niższe koszty produkcji i niewielki wpływ na środowisko generuje metoda sodowa, stanowiąca nieco bardziej zrównoważoną technologię produkcji ligniny, jednak znacznie mniej powszechną.

1.3. Właściwości lignin i ich zastosowanie

Ligniny wykazują szereg obiecujących właściwości, wynikających z ich złożonej budowy chemicznej. Zależnie od żądanej aplikacji, ligniny można wykorzystywać bezpośrednio po procesie delignifikacji lub dostosowywać, a wręcz zaprojektować, na drodze różnych modyfikacji [48]. Na przykład mniej czyste produkty z powodzeniem stosowane są w przemyśle tworzyw sztucznych [49,50] oraz jako komponenty konstrukcyjne kompozytów [51-52], podczas gdy ligniny o dużej czystości powinny być brane pod uwagę w przypadku materiałów wysokowydajnych, m. in. do zastosowań biomedycznych [54,55]. Poniżej przedstawiono przegląd wybranych aplikacji lignin, od znanych i powszechnie stosowanych do najbardziej innowacyjnych.

1.3.1. Napełniacze i środki dyspergujące

Do najprostszych sposobów wykorzystania lignin technicznych, należy wprowadzenie ich do osnowy materiałów polimerowych w roli wypełniacza. Ligninę z powodzeniem można zastosować jako dodatek przeciwutleniający i chroniący przed promieniowaniem UV [56,57], a także jako stabilizator i środek zmniejszający palność [58,59]. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, iż tylko niewielka ilość ligniny może zostać wprowadzona do matrycy tworzyw sztucznych. Podobnie jak w przypadku innych napełniaczy, zbyt duży udział ligniny doprowadza do pogorszenia właściwości mechanicznych wyrobu. Co więcej zauważono, iż lignina wykazuje małą kompatybilność z niektórymi polimerami [60]. Uważa się więc, że

uprzednio należy dokonać pewnych modyfikacji chemicznych, na przykład na drodze estryfikacji, czy reakcji aminowania [61-67].

Ligniny techniczne znalazły także zastosowanie jako plastyfikatory do nowoczesnych kompozycji betonowych. Tego typu domieszki mają na celu zwiększenie płynności (urabialności) kompozytu bez jednoczesnego zwiększania stosunku wody do cementu (w/c), co zapewnia lepszą wytrzymałość i trwałość wyrobu. Generalnie jako środki dyspergujące do kompozycji betonowych stosuje się produkty sulfonowane. Aniony sulfonianowe wykazują bowiem większe powinowactwo hydrofilowe niż aniony karboksylanowe [19]. Jednymi z najczęściej wykorzystywanych plastyfikatorów są więc lignosulfoniany. Na przykład Yu wraz z zespołem badawczym [68] przygotowali superplastyfikator betonu przez modyfikację lignosulfonianu sodu (SLS) w procesie utleniania kwasem nadoctowym i późniejszego sulfometylowania w kontakcie z siarczanem (IV) sodu i formaldehydem. Otrzymany materiał charakteryzował się zwiększoną zawartością grup sulfonowych, co spowodowało znaczną poprawę wydajności SLS jako reduktora wody. Płynność zaczynu cementowego z dodatkiem modyfikowanego lignosulfonianu osiągnęła wartość 185 mm, czyli o 15% więcej niż w przypadku niemodyfikowanego SLS. Innym rodzajem ligniny, badanym pod kątem wpływu na kompozycje betonowe, jest lignina kraft. Zespół kierowany przez Kłapiszewskiego [69] opracował funkcjonalny materiał typu lignina kraft – krzemionka, który został uznany za materiał hybrydowy klasy I. Opracowany układ wprowadzono do mieszanki betonowej w ilości 0,5% lub 1,0% mas. Stwierdzono, że prezentowana domieszka lignina kraft – krzemionka poprawia właściwości reologiczne i wytrzymałościowe otrzymanych kompozytów cementowych. Wzrost wytrzymałości oceniono na 40% w stosunku do mieszaniny odniesienia i 10 – 20% w stosunku do kompozytu zawierającego samą krzemionkę. Ponadto kompozycje zawierające badaną domieszkę charakteryzowały się dobrą gęstością mikrostrukturalną i niską zawartością porów. Należy jednak zauważyć, że zawartość ligniny w układzie hybrydowym nie powinna przekraczać 0,25% mas., gdyż w takich przypadkach najczęściej obniża ona wytrzymałość betonu na ściskanie [70].

Właściwości dyspergujące biopolimerów są również szeroko wykorzystywane przy opracowywaniu płuczek wiertniczych. Wraz z postępem wiercenia lepkość płynu stale się zwiększa, obniżając prędkość wiertła. Dlatego sulfonowane związki ligniny stosuje się jako środek rozrzedzający, utrzymujący właściwości reologiczne płuczki. Z nowszych doniesień Zhang i jego współpracownicy [71] zaprezentowali nowy związek FCLS, wytworzony z chlorku żelazowego i ligninosulfonianu, który zastosowano jako inhibitor łupków. Szybkość

pęcznienia gliny z dodatkiem FCLS-2 (wag./wag. = 0,3%) zmniejszyła się do 41,9%. Doskonałe właściwości opracowanego inhibitora przypisano obecności wiązań wodorowych, oddziaływaniom elektrostatycznym i silnemu połączeniu FCLS-2 z innymi składnikami płynu. Ponadto FCLS-2 wykazywał dobrą kompatybilność z innymi popularnymi dodatkami do płuczek wiertniczych, zmniejszając lepkość systemów, niezależnie od zastosowanej temperatury (pokojowej lub podwyższonej).

Ligniny pełnią także funkcję środka wiążącego i smarującego w paszach dla zwierząt. Jedne z ostatnich badań prowadzonych przez Colombo i jej zespół naukowy [72] dowiodły, iż proces hydrolizy ligniny, pochodzącej z biomasy drzewnej, czyni tę makrocząsteczkę wielofunkcyjnym składnikiem akwapasz. W obrębie prowadzonych eksperymentów łosoś atlantycki ($28,8 \pm 1,1$ g) karmiony był przez 16 tygodni dietą, obejmującą H-ligninę w ilości 15, 30 lub 50 g/kg (wag./wag.) lub dietą kontrolną (bez dodatku H-ligniny). HL wyekstrahowano wodą tak, że nie pozostał żaden rozpuszczalny cukier i oligosacharydy. Następnie zmierzono trwałość i gęstość pelletu. Po 16 tygodniach zmierzono wagę oraz długość łososia, a także pobrano zawartość całej tuszy, jelita grubego i treści pokarmowej. Łosoś żywiony dietą z HL na poziomie 15 i 30 g kg⁻¹ wykazał wyższy przyrost masy oraz niższy współczynnik konwersji paszy, w porównaniu z łososiem karmionym dietą kontrolną i HL w ilości 50 g kg⁻¹. Nie stwierdzono istotnych różnic w składzie ciała ani morfologii jelit zwierzęcia. Charakterystyka mikrobiologiczna wykazała niższą liczebność *Proteobacteria*, wyższą liczebność *Mycoplasmataceae* i *Lactobacillaceae*. Badanie potwierdziło, że HL (przy 15 i 30 g kg⁻¹) wykazuje potencjał jako funkcjonalny dodatek paszowy dla łososia.

1.3.2. Prekursory związków aromatycznych

Inne popularne sposoby wykorzystania lignin, dotyczą pozyskiwania szerokiej gamy aromatycznych związków chemicznych w procesach fragmentacji lub depolimeryzacji, obejmujących pirolizę, utlenianie, uwodornienie, zgazowanie lub konwersję mikrobiologiczną [73-75]. Procesy te stanowią znacznie mniej toksyczną alternatywę dla przemysłu petrochemicznego, głównego dostawcy związków aromatycznych. Otrzymane produkty o niższej masie cząsteczkowej, to między innymi fenol, wanilina, gwajakol, p-krezol oraz katechole, stosowane następnie do syntezy nowych polimerów na bazie biologicznej. W tym celu wykorzystuje się różne drogi polimeryzacji, w tym polikondensację [76,77] i kontrolowaną

polimeryzację rodnikową [78,79]. Na skalę przemysłową (17 000 ton rocznie) wytwarza się jednak jedynie wanilinę w procesie utleniania alkalicznego [48].

1.3.3. Adsorbenty

Materiały nieorganiczne jako takie są skutecznymi adsorbentami różnych zanieczyszczeń w roztworach wodnych, w tym zanieczyszczeń organicznych i jonów metali [76-78]. Charakteryzują się dość sztywną strukturą, wysoką stabilnością termiczną i dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą, a także odpornością na atak drobnoustrojów. Połączenie ligniny z adsorbentami nieorganicznymi jest uwarunkowane potrzebą modyfikacji specyficzności, pojemności, kinetyki i/lub zakresu pH adsorpcji. Do syntezy kompozytów lignino-nieorganicznych zastosowano kilka strategii, m. in. metodę zol-żel [76,79], adsorpcję ligniny modyfikowanej [80,81] lub niemodyfikowanej [76], współstrącanie [82]. Ponieważ charakter chemiczny powierzchni adsorbentu określa rodzaj interakcji z adsorbentem, proces adsorpcji będzie bezpośrednio zależał od pochodzenia botanicznego i właściwości ligniny. Kompozyty lignino-nieorganiczne z powodzeniem stosowane są do adsorpcji na przykład barwników kationowych. Błękit metylenowy i fiolet krystaliczny, zostały usunięte przez utlenione lub funkcjonalizowane aminami kompozyty lignino-krzemionkowe o 10 – 50% większej pojemności w porównaniu z czystymi ligninami i 20 – 90% większej pojemności w porównaniu z niemodyfikowanym materiałem krzemionkowym [79,81]. Wang i współpracownicy odnotowali adsorpcję błękitu metylenowego na cząstkach lignosulfonian- Fe_3O_4 na poziomie $283,6 \text{ mg g}^{-1}$ lub $6,3 \text{ mg m}^{-2}$ [83]. Oznacza to, że wytworzone kompozyty wykazują właściwości adsorpcyjne porównywalne z węglami aktywnymi ($0,24 - 0,64 \text{ mg m}^{-2}$) [84,85].

W niektórych przypadkach adsorpcja kationów metali ciężkich na niemodyfikowanych ligninach jest bardziej wydajna, niż w przypadku hybrydowych materiałów lignino-nieorganicznych. Na przykład lignina/MgO-SiO₂ i lignina/MgO-TiO₂ wykazywały zdolności adsorpcyjne na poziomie 84 mg g^{-1} dla Cu^{2+} i 70 mg g^{-1} dla Cd^{2+} [86,87], podczas gdy dla ligniny wytrąconej z ługu czarnego, pochodzącego z roztwarzania drewna eukaliptusowego, odnotowano wartości 87 mg g^{-1} dla Cu^{2+} i 137 mg g^{-1} dla Cd^{2+} . Stwierdzono zatem, iż chemiczna modyfikacja ligniny może poprawić jej zdolność adsorpcji, pod warunkiem, że dostępność miejsc adsorpcji nie zostanie zmniejszona.

Istnieją również przykłady wprowadzania lignin do struktury hydrożeli, służących do oczyszczania wody. Takie materiały powinny cechować się dużą powierzchnią i zdolnościami adsorpcyjnymi w połączeniu z szybką kinetyką. Li i współpracownicy zsyntetyzowali hydrożel typu lignosulfonian-grafen, który wykazywał zdolność adsorpcji 1308 mg g^{-1} dla Pb^{2+} w ciągu 40 minut. Dodatkowo materiał charakteryzował się dobrą wydajnością regeneracji podczas dziesięciu cykli adsorpcja-desorpcja [88].

1.3.4. Preparatyka nanomateriałów

Lignosulfoniany i ligniny sulfonowane uważane są za polielektrolity, ze względu na obecne w strukturze hydrofilowe grupy sulfonowe i współwystępujące hydrofobowe jednostki aromatyczne [76]. Te wyjątkowe właściwości przemawiają za wykorzystaniem ich jako środki dyspergujące. Na przykład Xiao i inni [89] badali wpływ lignosulfonianu na dyspersję warstwowego podwójnego wodorotlenku w kauczuku butadienowo-nitrylowym. Udowodniono, że przygotowany kompozyt wykazywał lepszą stabilność termiczną oraz właściwości mechaniczne w porównaniu z kompozytem bez lignosulfonianu. Wang wraz z grupą badawczą [90] przeprowadzili syntezę wysoce zdyspergowanych cząstek magnetytu o średniej wielkości cząstek 130 nm, stosując lignosulfonian sodu (SL) i cytrynian sodu (SC) jako surfaktanty. Natomiast Milczarek i jego współpracownicy [91,92] zastosowali lignosulfonian z drewna iglastego, jako czynnik redukujący do jednoetapowej syntezy nanocząstek srebra w roztworze wodnym w temperaturze pokojowej. W tej reakcji lignosulfonian zadziałał również jako środek stabilizujący, w wyniku czego podczas reakcji powstały stabilne koloidy nanocząstek srebra o średniej wielkości 41 nm.

Zaawansowane nanomateriały zdolne do kapsułkowania i uwalniania związków pod wpływem określonych bodźców cieszą się w ostatnich latach ogromnym zainteresowaniem, szczególnie w dziedzinie nanomedycyny [93,94]. Polimery zajmują w tej kwestii ważne miejsce, ze względu na ich zdolność do dostarczania danych substancji aktywnych w pożądane miejsca, w odpowiedzi na odpowiednie warunki [95]. Lignina okazała się doskonałym kandydatem do zastosowań kapsułkująco-uwalniających dzięki stosunkowo niskiej toksyczności, biodegradowalności, wysokiej stabilności oraz rozpuszczalności zależnej od pH [96,97]. Zaawansowane materiały na bazie ligniny do omawianych zastosowań uzyskuje się przez kopolimeryzację lub modyfikację z monomerami, wrażliwymi na zmiany określonych warunków, np. kwasem akrylowym (wrażliwym na zmianę pH) [98] lub N-

izopropylakryloamidami (wrażliwymi na zmianę temperatury) [99,100]. Należy jednak wspomnieć, że wykorzystanie ligniny indywidualnie również może być uważane za potencjalne rozwiązanie. Na przykład nanocząstki ligniny (LNP), które często stosuje się jako nośniki substancji czynnych, wykazują stabilność zależną od pH, co ściśle wiąże się z ich napięciem powierzchniowym (spadek potencjału ζ wraz ze wzrostem pH). Cecha ta została wykorzystana do kapsułkowania i uwalniania m.in. leków, czy agrochemikaliów przy różnych wartościach pH [101,102].

Wykazano również, że chemiczna modyfikacja ligniny, stosowana zamiast strategii szczepienia polimeru, jest użyteczną drogą w kierunku syntezy LNP do zastosowań związanych z dostarczaniem leków [103-105]. Na przykład Chen i inni opracowali nanokapsułki na bazie ligniny, reagujące na zmiany pH i zdolne do uwalniania hydrofobowych związków modelowych [103]. W tym celu wykorzystano lignosulfonian modyfikowany grupami allilowymi w klasycznej reakcji estryfikacji. Następnie wytworzono nanokapsułki za pomocą międzyfazowej reakcji miniemulsji, w której zmodyfikowany lignosulfonian przereagował ze środkiem sieciującym na bazie tiolu na granicy kropelek miniemulsji, tworząc w efekcie nanokapsułki. Otrzymane struktury wykazywały wielkość cząstek w zakresie od 100 do 400 nm, a ich potencjalne zastosowanie jako nano-nośników oceniono przy użyciu kumaryny-6, jako hydrofobowego związku modelowego. Skuteczność uwięzienia substancji określono na 84% (0,713 mmol g⁻¹ w przeliczeniu na masę zmodyfikowanego lignosulfonianu). Ponadto badania uwalniania z nanokapsułek obciążonych kumaryną-6 w warunkach obojętnych (pH = 7,4) i lekko kwaśnych (pH = 4,0) wykazały, że po 48 godzinach wyższą szybkość uwalniania uzyskuje się w warunkach kwaśnych (do 60%). Różnica w szybkości uwalniania sugeruje hydrolytyczne rozerwanie nietrwałych w kwasie wiązań sieciujących β -tiopropionianu, co sprawia, że nanokapsułki oparte na ligninie są obiecującymi nano-nośnikami w systemach dostarczania leków. Później Zhao z grupą współpracowników [104] zaprezentowali syntezę związków lignina-histydyne (I-His) w reakcji aminowania. Otrzymany produkt wykazywał zdolność do samoorganizacji w wodzie z wytworzeniem jednorodnych nanocząstek o średnicy 30 – 40 nm. I-His wykorzystano do kapsułkowania hydroksykamptotecyny (HCPT), a skuteczność uwięzienia substancji określono jako umiarkowaną (40%).

Ostatnio donoszono również o nanoukładach micelarnych na bazie ligniny alkalicznej, reagujących na zmiany pH i zdolnych do zamykania ibuprofenu (IBU) z wysoką skutecznością (84%), poprzez szczepienie kwasu metakrylowego (MMA) na ligninie w procesie polimeryzacji wolnorodnikowej [106]. Powstały związek lignina -g-PMMA był zdolny do

samoorganizacji w micelle (o średnicy około 100 nm) i kontrolował uwalnianie IBU. Eksperymenty wykazały tylko 16% uwalnianie IBU w modelowym płynie żołądkowym (pH 1,5), podczas gdy w obojętnym modelowym płynie jelitowym (pH 7,4) oznaczono uwalnianie substancji aktywnej na 81%. Zjawisko to można wyjaśnić przez jonizację grup kwasowych przy niskim pH, która chroni koronę nanoszespołów micelarnych i zapobiega wydostaniu się kapsułkowanego związku.

1.3.5. Zaawansowane materiały sensorowe

Zaawansowane materiały sensorowe na bazie lignin posiadają zdolność wyczuwania bodźców zewnętrznych i przekładania ich na obserwowalną reakcję, opartą na zmianach fizykochemicznych [48]. W zakres wykorzystywanych danych wejściowych wchodzi zmiany pH, i temperatury, siła mechaniczna oraz pole elektryczne [107-109]. Ligniny stosuje się jako składniki czujników nie tylko ze względu na ich niski koszt, ale także ze względu na stosunkowo dobrą kompatybilność z niektórymi matrycami polimerowymi [110-112].

Biosensory oparte na ligninach składają się z kompozytów zawierających enzymy lub niekatalityczne peptydy i białka. Ogólnie odpowiedź takich systemów jest wynikiem wychwytywania związków biologicznych, obecnych w badanych próbkach (np. glukozy) [111], powodujących zmiany pH, temperatury czy też przewodnictwa elektrycznego. Na tej podstawie Cerrutti i jego współpracownicy donoszą o wytworzeniu immunoczuJNIKA, przez nałożenie warstwy po warstwie filmów peptydu antygenowego (p17-1) i ligniny Organosolv z trzciny cukrowej na złote elektrody [110]. Opracowany sensor pozwolił na identyfikację przeciwciała (Ab) związanego z ludzkim wirusem niedoboru odporności (HIV), wykazując przy tym czułość poniżej 0,1 ng mL⁻¹. Mimo iż osiągnięta wartość nie jest spektakularna, to nadal znacznie wyższa, niż w przypadku innych zgłoszonych bioczuJNIKÓW do wykrywania przeciwciał (Ab) [113-115]. Dodatkowo immunosensor zachował swoją aktywność przez ponad dwa miesiące, co przewyższa wiele czujników enzymatycznych, których czas życia jest zwykle ograniczony do 4 – 6 tygodni [116]. Jędrzak i inni [111] opracowali czujnik biokatalityczny, wykorzystując materiał hybrydowy krzemionka/lignina kraft jako matrycę do immobilizacji oksydazy glukozowej (GOx). Następnie przygotowali elektrodę z użyciem grafitu jako środka dyspergującego i ferrocenu jako mediatora redoks. Obecność ligniny w omawianym materiale znacznie poprawiła zdolność immobilizacji enzymu, tj. oksydazy glukozowej (25 mg g⁻¹) w porównaniu z czystą krzemionką (12,88 mg g⁻¹). Biosensor

wykazywał liniową odpowiedź na glukozę w zakresie 0,5 – 9 mM z granicą wykrywalności 145 μ M, porównywalną do odnotowanych dla innych systemów [117-119]. Ta sama grupa zgłosiła także materiał hybrydowy typu nanocząstki magnezytu/lignina jako wydajną matrycę do immobilizacji oksydazy glukozowej i wytwarzania bioczuJNIKÓW glukozy o podobnych właściwościach, jak wspomniane wcześniej [112].

Węglowe kropki kwantowe na bazie ligniny (LCQD) to nowa grupa materiałów, stosowanych w roli czujników jonów metali oraz bioczuJNIKÓW [48,55]. Działają one w oparciu o wygaszanie lub zapobieganie wygasania emisji promieniowania fluorescencyjnego w obecności pewnych analitów, m. in. jonów metali [120]. Wśród różnych mechanizmów wygaszania, LCQD działają poprzez interakcję z analitem i utworzenie niefluorescencyjnego kompleksu, który zmienia widmo absorpcyjne LCQD, generując wymierną odpowiedź [121]. LCQD charakteryzują się niską cytotoksycznością i dobrą biokompatybilnością. Dodatkowo proces ich wytwarzania jest tani i stosunkowo łatwy w porównaniu do otrzymywania węglowych kropek kwantowych (CQD) opartych na prekursorach, takich jak kwas cytrynowy [122,123] czy chitozan [124]. Pierwszymi, którzy donieśli o syntezie LCQD w procesach hydrotermalnych z użyciem nadtlenu wodoru (H_2O_2) jako czynnika utleniającego, byli Chen i jego współpracownicy [125]. Jednak opracowane przez nich LCQD były nieregularne i słabo luminescencyjne. Później Rai wraz ze swoją grupą badawczą [126] wytworzyli LCQD poprzez depolimeryzację lignosulfonianu sodu wspomaganą mikrofalami, a następnie karbonizację wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym i późniejszą redukcję za pomocą borowodoru sodu ($NaBH_4$). Uzyskane kropki kwantowe wykazały zdolność adsorbowania i uwalniania kurkuminy, jako modelowego związku leku w neutralnym pH (skuteczność uwalniania kurkuminy po 72 godzinach wynosiła 82%), a badania bioobrazowania wykazały, że LCQD mogą przenikają do komórek nowotworowych (linie komórkowe A549 i SW480) na drodze prostej dyfuzji przez błonę komórkową. Pomimo ogromnego potencjału kropek kwantowych na bazie ligniny, wątpliwości wzbudza zastosowanie szkodliwego $NaBH_4$. Dlatego należy pamiętać, aby w przyszłych badaniach rozważyć bardziej ekologiczne środki redukujące, takie jak kwas askorbinowy lub nawet sama lignina [48]. Shi i inni [127] donieśli o syntezie LCQD poprzez wprowadzenie drugorzędowych grup aminowych do ligniny w reakcjach addycji Mannicha i Michaela, a następnie karbonizację, mielenie i filtrację. Otrzymane kropki kwantowe wykazywały doskonałą wydajność wykrywania jonów żelaza (Fe^{3+}) w szerokim zakresie stężeń (1 – 100 nM) z zachowaniem niskiej granicy wykrywalności równej 8,0 nM, w porównaniu do innych CQD opartych na prekursorach żywności, jak w przypadku kwasu

cytrynowego (0,3 μM) [107] lub czerwonej soczewicy (0,10 μM) [128]. Ponadto obrazowanie fluorescencyjne charakteryzowało się doskonałą jakością obrazu, a same LCQD wykazywały biokompatybilność względem komórek biologicznych [127]. Ważnym krokiem w udoskonaleniu węglowych kropek kwantowych na bazie ligniny okazało się domieszkowanie heteroatomów pierwiastkami, takimi jak azot lub bor. Na przykład Ding i jego współpracownicy [129] przygotowali niebieskie fluorescencyjne LCQD z ligniny kraft w dwuetapowym procesie, obejmującym sonikację w kwasie azotowym, a następnie obróbkę hydrotermiczną. Wytworzone LCQD zawierały jednak dużą liczbę defektów, co utrudniło ich wykorzystanie aplikacyjne. Natomiast Zhang i inni [121] przedstawili LCQD z jasnozieloną fluorescencją, otrzymane z ligniny kraft za pomocą prostej metody „one-pot”, opartą na sonikacji z etylenodiaminą i obróbce hydrotermicznej. W tym przypadku przygotowane LCQD wykazywały znaczące właściwości luminescencyjne do zastosowania w obrazowaniu komórek, a także jako czujnik do wykrywania jonów srebra (Ag^+) z granicą wykrywalności 0,35 μM , porównywalną do zgłoszonych wcześniej sensorów na bazie CQD, opartych na prekursorach żywności, takich jak brokuły [130].

Właściwości ligniny przyciągnęły uwagę również podczas przygotowywania innowacyjnych kompozytów i nanomateriałów o zastosowaniach sensorowych. Zainteresowanie wynika przede wszystkim ze sztywnej poliaromatycznej struktury i obecności różnych grup funkcyjnych. Na przykład Faria wraz ze współpracownikami [131] opracowali kopolimery lignino-poliuretanowe domieszkowane nanorurkami węglowymi do identyfikacji jonów chromianowych w kwaśnym pH oraz potencjalnym zastosowaniu, jako membrany jonoselektywne. W tym samym kierunku podążyli Rudnitskaya i inni [132] zgłaszając kopolimer lignina-poli(tlenek propylenu) domieszkowany nanorurkami węglowymi jako skuteczny czujnik do wykrywania jonów chromianowych w środowisku kwaśnym. Sensor opracowano poprzez kopolimeryzację zakończonego izocyjanianem poli(glikolu propylenowego) z ligniną zakończoną grupą hydroksylową. Dodatkowo w pracy porównano kopolimery na bazie ligniny kraft, Organosolv oraz lignosulfonianów. Te ostatnie wykazywały lepszą czułość, co można przypisać obecności grup sulfonowych o najniższym pKa. Jedną z głównych wad tych materiałów, jako potencjalnych prekursorów do wytwarzania selektywnych membran, jest mała powtarzalność morfologii materiału, związana z niekontrolowanym charakterem reakcji polikondensacji [133]. Chemiczna modyfikacja ligniny również okazała się skuteczną metodą otrzymywania materiałów kompozytowych do zastosowań sensorowych. Xue wraz z grupą badaczy [134] opracowali wrażliwą na zmiany pH

fluorescencyjną sondę, przeszczepiając rodaminę B do lignosulfonianu sodu. Uzyskana zmodyfikowana lignina wykazywała szybką odpowiedź, opartą na zmianach konformacyjnych rodaminy, wynikających ze zmiany pH (od 4,6 do 6,2 przy pKa 5,35). Sensor został następnie wykorzystany do wykrywania organelli kwasowych. Badania biologiczne wykazały dobrą biokompatybilność powstałej sondy i zdolność do różnicowania normalnych komórek (HL-7702) od komórek nowotworowych (SMMC-7721, HepG2). Tse z zespołem naukowców [135] zastosowali ligninę kraft jako matrycę do szczepienia porfiryn i wygenerowania polimerów ligninowo-porfirynowych (Al-CTPP). Otrzymany kompozyt charakteryzował się liniową korelacją między absorpcją Al-CTPP a stężeniem jonów kilku metali ciężkich (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+}), co sugeruje ich potencjał jako czujnika metali ciężkich. Xue z grupą badawczą [136] zaprezentowali syntezę kolorymetrycznego sensora do oznaczania Hg^{2+} , w postaci nanocząstek srebra pokrytych ligniną alkaliczną. Synteza przebiegała przy użyciu Ag_2O jako prekursora srebra, DMSO jako rozpuszczalnika i kwasu Lewisa w roli katalizatora, dzięki czemu uniknięto stosowania silnych środków redukujących, takich jak $NaBH_4$ lub tiole [137,138]. Powstałe nanocząstki AL@Ag zastosowano następnie jako czujnik Hg^{2+} w neutralnym pH, wykazując szybką i wysoką specyficzność względem tego analitu w szerokim zakresie stężeń (0,2 – 20 ppm). W podobny sposób wytworzono nanocząstki srebra przy użyciu ligniny jako czynnika redukującego i stabilizującego, do kolorymetrycznego wykrywania niklu (Ni^{2+}) [91] i rtęci (Hg^{2+}) [139].

2. Materiały węglowe

Węgiel jest unikalnym i fundamentalnym pierwiastkiem, szóstym najczęściej występującym we wszechświecie i czwartym najczęstszym w Układzie Słonecznym. Chociaż pierwiastkowy węgiel jest rzadkością w skorupie ziemskiej i stanowi zaledwie 0,2% całkowitej masy tej planety [140,141], to jednak jego funkcja jest niezwykle istotna. Wielopostaciowość i zdolność do tworzenia wiązań z innymi pierwiastkami sprawiają, że można odnaleźć go w niezliczonej ilości związków chemicznych. Materiały węglowe są przedmiotem intensywnych badań o dużym znaczeniu zarówno dla nauki, jak i technologii. Ze względu na swoje wyjątkowe właściwości chemiczne, mechaniczne, elektryczne i termiczne znalazły zastosowanie w wielu różnych dziedzinach. Materiały węglowe stosuje się między innymi w elektronice, materiałach kompozytowych, czujnikach, kapsułkowaniu leków, magazynowaniu i konwersji energii.

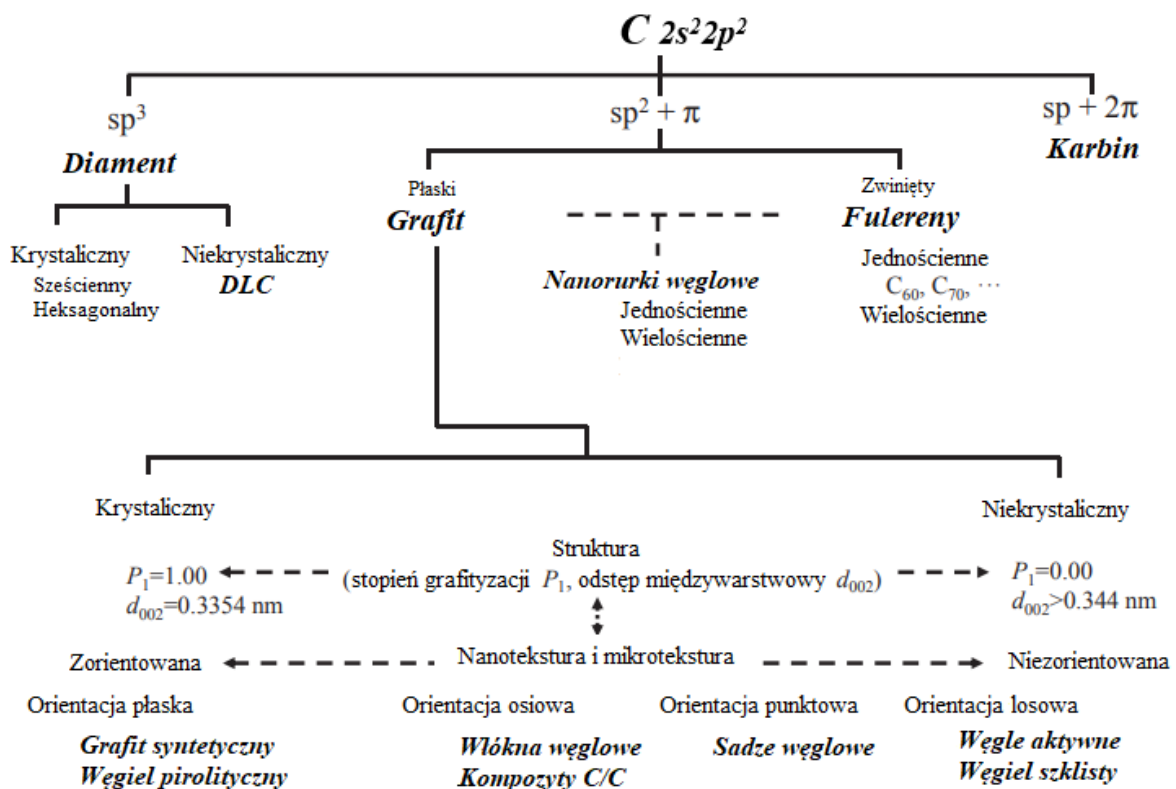
Zgodnie z globalną prognozą energetyczną przewiduje się, że światowe zapotrzebowanie na energię podwoi się do 2050 roku [140]. Wymaga to nowych i wydajnych rozwiązań, pozwalających sprostać przyszłym wyzwaniom. Unikalne właściwości materiałów węglowych i największy potencjał w kierunku bardziej ekologicznych i przyjaznych dla środowiska metod syntezy na skalę przemysłową stanowią główny cel wielu naukowców w XXI wieku.

Już w starożytności wiadomym było, że węgiel występuje w dwóch naturalnych, alotropowych odmianach krystalicznych, powszechnie znanych jako grafit i diament. Jednak chemia tych dwóch substancji znacznie różni się strukturą i właściwościami [142-144]. Istnienie alotropów, czyli pierwiastków, które są chemicznie identyczne, ale różnią się uderzająco swoimi właściwościami fizycznymi, jest ściśle związane z wartościowością atomów węgla i tworzonymi przez nie wiązaniami [145]. Na przestrzeni czasu odkryto kilka innych odmian i form węgla, na przykład grafen, czy nanorurki węglowe, czyniąc węgiel materiałem o największej liczbie zidentyfikowanych alotropów [140].

2.1. Klasyfikacja materiałów węglowych

Materiały węglowe można sklasyfikować przede wszystkim w oparciu o naturę wiązania węgla – węgiel, co zaprezentowano na Rysunku 10. Materiały węglowe składające się głównie z jednego z hybrydowych orbitali są reprezentowane odpowiednio przez diament,

grafit, fulereny oraz karbin i nazywane są rodzinami węgla [146]. Każda rodzina ma swoją własną odmianę. W rodzinie diamentów znajdują się diamenty wysokokrystaliczne o sześciennych i heksagonalnych symetriach kryształów, ale także materiały niekryształiczne (amorficzne), zwane węglem diamentopodobnym (DLC). Materiały węglowe należące do rodziny karbinów składają się z podwójnych lub potrójnych wiązań węglowo-węglowych, z hybrydyzacją orbitali $sp + 2\pi$. Materiały węglowe z rodziny fulerenów zawierają pentagonalne oraz heksagonalne struktury atomów węgla z hybrydyzacją orbitali elektronowych $sp^2 + \pi$, co prowadzi do utworzenia zamkniętych konstrukcji przestrzennych, przy czym najmniejsza z nich to C₆₀. Różnorodność obserwowana w rodzinie fulerenów dotyczy nie tylko wielkości (C₆₀, C₇₀, C₉₀), ale także grubości ścianki (jedno- i wielościenne) [147]. Materiały węglowe należące do rodziny grafitów składają się z heksagonów węglowych, zawierających atomy o hybrydyzacji $sp^2 + \pi$, których podstawową jednostką strukturalną jest anizotropowa płaska warstwa węgla.



Rysunek 10. Klasyfikacja materiałów węglowych na podstawie charakteru wiązań węgiel – węgiel występujących w ich strukturze. Na podstawie – [147].

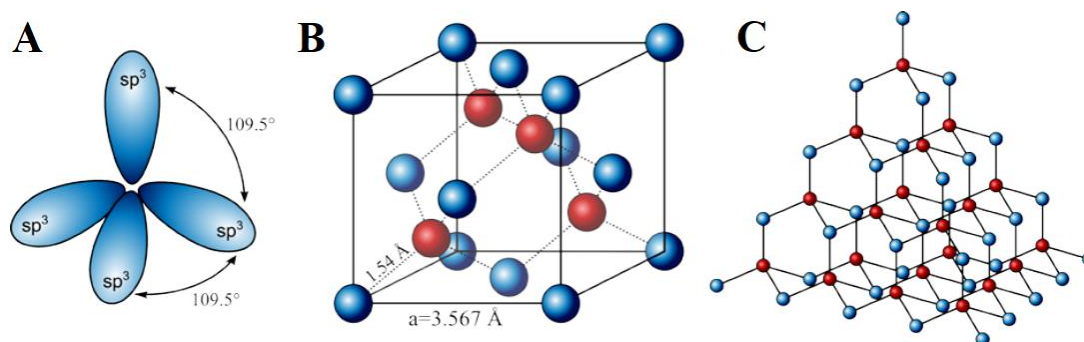
Rodzina grafitu charakteryzuje się zmiennością konstrukcji, dzięki której możliwe jest wytwarzanie różnorodnych produktów. Strukturę takich materiałów węglowych ocenia się na podstawie regularności ułożenia (stopień grafityzacji P_1) i odstępów międzywarstwowego d_{002} , gdzie na dwóch przeciwnych krańcach spektrum umieszczono grafit wysokokrystaliczny oraz węgiel amorficzny (węgiel szklisty). Nanotekstura jest następnie rozróżniana względem schematu orientacji anizotropowych heksagonalnych warstw węglowych, z wyszczególnieniem losowej (niezorientowanej) i zorientowanej, gdzie zorientowana dzieli się na trzy kolejne grupy, tj. płaską, osiową i punktową. Każda nanotekstura zapewnia inne właściwości i charakteryzuje konkretne materiały węglowe, między innymi węgiel szklisty, węgle pirolityczne, koksy, włókna węglowe, węgle aktywne i sadze. Wiele z nich, występujących w formie materiałów sypkich, składa się z cząstek anizotropowych, których orientacja tworzy zupełnie inną odmianę, nazywaną mikroteksturą [146,147].

2.1.1. Diament

Diament znany jest człowiekowi od czasów starożytnych. W tamtym czasie jego zastosowanie ograniczało się jedynie do dekoracji, co współcześni naukowcy postrzegają jako spore nadużycie i niewykorzystany potencjał materiału [140]. Naturalnie występujące diamenty mają postać przezroczystych kryształów oktaedrycznych o zakrzywionej powierzchni i nie wykazują błyszczących, lustrzanych połysków. Dopiero cięcie pod odpowiednim kątem pozwala uzyskać wysoki współczynnik załamania światła ($n_D = 2,417$) [144,148].

Struktura diamentu opiera się na dwóch możliwych kierunkach symetrii sieci krystalicznej, tj. sześciennej i heksagonalnej (mniej powszechny w naturze lonsdaleit), które mogą ulegać wzajemnej konwersji w określonych warunkach [148]. 8 atomów węgla składa się na tzw. siatkę krystaliczną diamentu, którą można rozumieć jako dwie wzajemnie przenikające się sześcienne struktury, przesunięte wzdłuż ciała po przekątnej $(1/4, 1/4, 1/4)a$, gdzie $a = 3,567 \text{ \AA}$. Każdy atom węgla posiada hybrydyzację orbitali walencyjnych typu sp^3 , tj. orbitale $2s$ i trzy $2p$ łączą się, tworząc czworościenną konstrukcję, umożliwiającą utworzenie wiązania kowalencyjnego C-C między 4 sąsiadującymi atomami. Odległość między najbliższymi połączonymi kowalencyjnie atomami węgla wynosi $1,54 \text{ \AA}$, zaś kąt wiązania $109,5^\circ$ [144,148]. Układ czworościenny z krótkimi i silnymi wiązaniami powoduje największe upakowanie atomowe ze wszystkich znanych materiałów stałych ($1,77 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$). Taka konstrukcja zapewnia diamentom unikalne właściwości fizykochemiczne, w tym dużą

stabilność, nadzwyczajny moduł Younga $E \cong 1100 \text{ GPa}$, niebywałą twardość (10 w skali Mohs'a) oraz gęstość ($3,6 \text{ g cm}^{-3}$), najwyższą wśród wszystkich odmian alotropowych węgla [140,148].



Rysunek 11. Struktura diamentu: atomy węgla o hybrydyzacji orbitali walencyjnych typu sp^3 (A), diamentowa komórka elementarna (B), struktura czworościenna, w której każdy atom jest otoczony czterema równoodległymi sąsiadami (C) [148].

Diament charakteryzuje się największą przewodnością cieplną wśród wszystkich poznanych do tej pory materiałów [140,149], co bezpośrednio związane jest z niewielkim rozpraszaniem drgań sieci krystalicznej – fononów oraz silnym wiązaniem kowalencyjnym w jego strukturze. Stwierdzono, że przewodność cieplna naturalnego diamentu wynosi około $2500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, czyli około pięciokrotnie więcej niż miedzi ($\sim 400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [144,150]. Czysty, naturalny diament uważa się za izolator elektryczny, wykazujący wytrzymałość na przebicie pola elektrycznego i ujemne powinowactwo elektronowe. Właściwość ta wynika z budowy strukturalnej, gdzie wszystkie elektrony walencyjne atomów węgla wykorzystywane są do utworzenia wiązań C-C, aczkolwiek przeprowadzenie procesu domieszkowania borem czyni ten minerał materiałem o właściwościach przewodnika elektrycznego [140]. Ze względu na stabilność termiczną, diament (jako forma węgla) może łatwo utleniać się w powietrzu po podgrzaniu do temperatury około 900°C . Jednak w strumieniu argonu o wysokiej czystości lub raczej przy braku tlenu można go podgrzać do 1700°C . Co więcej Shatskiy i inni [151] donoszą, że materiał wytrzymałe temperaturę 3000°C lub nawet wyższą.

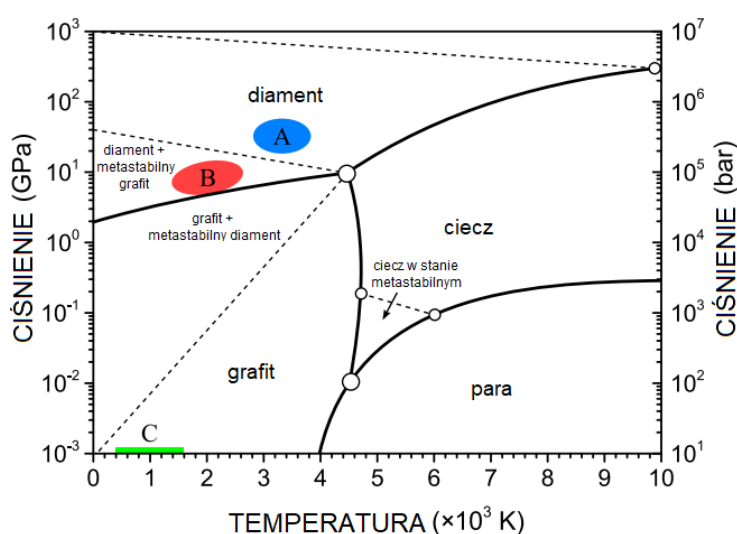
Co ciekawe diament stopniowo przekształca się w grafit, termodynamicznie stabilniejszy alotrop w niższych ciśnieniach, powyżej 1500°C w próżni lub w atmosferze

obojętnej [152]. W warunkach naturalnych taka przemiana przebiega zdumiewająco wolno, wręcz pomijalnie.

Synteza diamentu była celem alchemików od wielu lat. Niegdyś uważano, że wytworzenie minerału nie będzie możliwe. Dopiero w latach 50 XX wieku General Electric Company udało się wytworzyć kryształy diamentu w wysokociśnieniowych ogniwach wysokotemperaturowych (HPHT) w obecności niklu bądź soli niklu jako katalizatora [148]. Diament wysokociśnieniowy jest syntezowany z innych form węgla (zwłaszcza grafitu) w warunkach, w których diament jest termodynamicznie bardziej stabilny niż grafit. Jednak stan stabilności diamentu nie jest jedynym warunkiem koniecznym, ponieważ energia aktywacji przemiany ciała stałe-ciało stałe z grafitu do diamentu jest bardzo duża i wymaga zastosowania wysokiej temperatury oraz ciśnienia. Synteza wysokociśnieniowa w wysokiej temperaturze (HPHT) może generować diament w postaci pojedynczego kryształu, agregatów polikrystalicznych, a także proszku, w zależności od ustalonych warunków procesu. Synteza monokrystaliczna może być bezpośrednia lub katalizowana przez dodanie innych pierwiastków, zwłaszcza metali, które działają jako rozpuszczalniki węgla [153]. Uważa się, że diament HPHT wyrasta z roztworów przesyconych węglem. W obecności gradientu temperatury w roztworze katalizatora węgiel rozpuszczony w obszarze o wyższej temperaturze jest transportowany do obszaru chłodniejszego, a tam roztwór staje się przesycony. Kiedy kryształ zaszczipający zostanie umieszczony w obszarze o niższej temperaturze, węgiel wytrąca się na zarodku i rośnie do większych rozmiarów. Mechanizm ten, nazywany „metodą gradientu temperatury”, może wytwarzać kryształy o wielkości powyżej 1 cm [148,153].

Później (1963 rok) Tokyo Shibaura Electric Company (obecnie Toshiba Corporation, Japonia) złożyło wniosek patentowy na produkcję warstw diamentowych metodą CVD (chemicznego osadzania z fazy gazowej) [154]. Zainspirowani zarówno unikalnymi właściwościami materiału, jak i jego potencjalnymi zastosowaniami, naukowcy z całego świata pod koniec lat 80 XX wieku przygotowywali filmy diamentowe metodą CVD wzmocnianą plazmą [148]. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej diamentu jest złożonym procesem chemicznym, który polega na aktywacji prekursorów gazowych, zwykle $H_2 + CH_4$, przez źródło jonizujące (np. mikrofały) lub termiczne (np. gorące włókno) w celu wytworzenia rodników reagujących na powierzchni podłoża i promujących wzrost minerału. Wodór atomowy jest kluczowym elementem napędzającym CVD diamentu. W niskociśnieniowych (20 – 40 mbar) systemach wspomaganych plazmą, takich jak reaktory mikrofalowe, energia zewnętrzna sprzęga się bezpośrednio z wolnymi elektronami w plazmie, wytwarzając elektrony zdolne do

reakcji z wodorem cząsteczkowym. Reakcja ta przebiega na drodze kolejnych wibracyjnych wzbudzeń H_2 przez uderzanie elektronów, prowadząc ostatecznie do dysocjacji [155]. Następnie atomy wodoru mogą rozszczepiać obojętne węglowodory, tworząc reaktywne rodniki, takie jak CH_2 . Taki wzbudzony węglowódor wiąże się z odsłoniętym węglem, dając w efekcie strukturę trygonalną (grafitową) lub tetraedryczną. Wodór spełnia w tej kwestii kolejną ważną funkcję, zapobiegając wzrostowi grafitu. Jest to możliwe, ponieważ atomowy wodór znacznie szybciej wytrawia węgiel o hybrydyzacji sp^2 niż diamentowy węgiel o hybrydyzacji sp^3 [148].



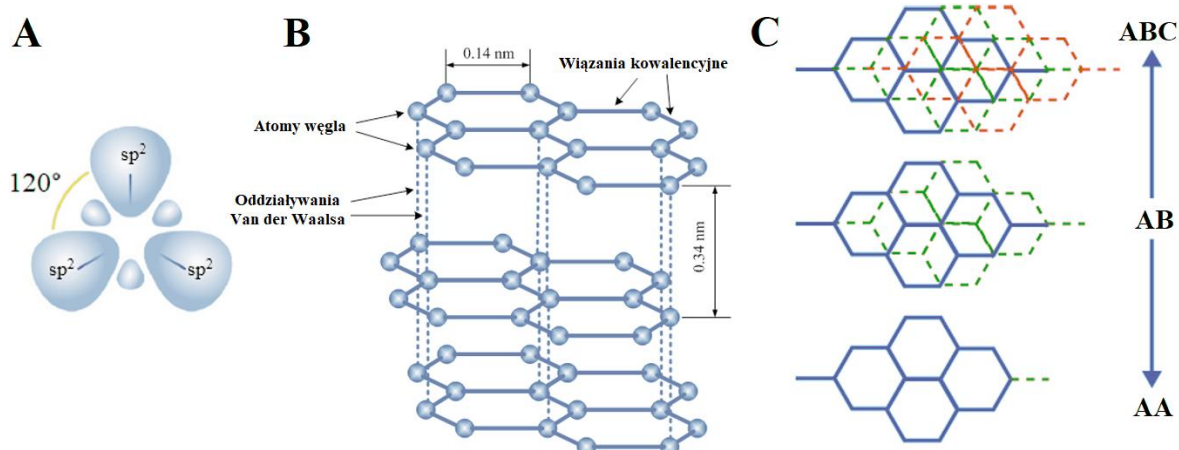
Rysunek 12. Diagram fazowy węgla, gdzie „A” oznacza region wysokociśnieniowej syntezy wysokotemperaturowej (HPHT), „B” oznacza region katalizowanej syntezy HPHT, a „C” oznacza region metastabilnego chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD). Granica między diamentem a grafitem znajduje się w punkcie $P(\text{GPa}) = 1,26 + 0,0025 \times T (\text{K})$. Na podstawie – [148].

Diament to znacznie więcej niż cenny kamień szlachetny, pożądany ze względu na swój blask, piękno i twardość. Jest to minerał o niezwykłych właściwościach, który znalazł się w czołówce zainteresowań naukowców, zdobywając reputację materiału przyszłości, mimo że jest znany ludzkości od tysięcy lat.

2.1.2. Grafit

Grafit, podobnie jak diament, znany jest człowiekowi już od czasów starożytnych, a jego nazwa najprawdopodobniej pochodzi od greckiego *gráphein*, oznaczającego „pisać” lub „rysować” [156]. Uznaje się, że grafit to najbardziej stabilna forma węgla w warunkach standardowych. Charakteryzuje się szaro-czarną barwą oraz wyraźnym połyskiem. Jest giętki i miękki, ale nieelastyczny [140].

Minerał ten może występować w dwóch różnych formach krystalicznych, tj. romboedrycznej, która tworzy się w wyniku działania naprężeń ścinających (np. podczas mielenia) lub sześciokątnej, naturalnej dla tego materiału [144]. W przeciwieństwie do diamentu, w grafenie atomy węgla posiadają hybrydyzację orbitali walencyjnych typu sp^2 . Każdy z nich tworzy silne wiązania σ z trzema najbliższymi sąsiadami w jednej płaszczyźnie, tworząc skondensowaną strukturę heksagonalną, przypominającą plastry miodu. Pozostały czwarty elektron tworzy dodatkowe wiązania π w płaszczyźnie prostopadłej [140,144,158]. Wiązania podwójne, które są zdelokalizowane, zmniejszają odległość międzyatomową z 1,54 Å (czyste wiązanie σ w diamencie) do 1,42 Å. Taka konfiguracja atomów węgla nadaje kształt bardzo wytrzymałej, dwuwymiarowej warstwie grafenowej [158]. Równoległe ułożenie wielu takich arkuszy w stos, najczęściej w kolejności AB, tworzy grafit (ułożenie ABC dotyczy zazwyczaj odmiany romboedrycznej). Warstwy grafitu są ze sobą luźno związane siłami van der Waalsa, a odległość pomiędzy nimi wynosi 3,35 Å. W konsekwencji arkusze grafenu można łatwo przemieszczać i oddzielać, nadając grafitowi inne właściwości. Co więcej w przestrzeni międzywarstwowej można interkalować wiele różnych pierwiastków bądź ich związków [158].

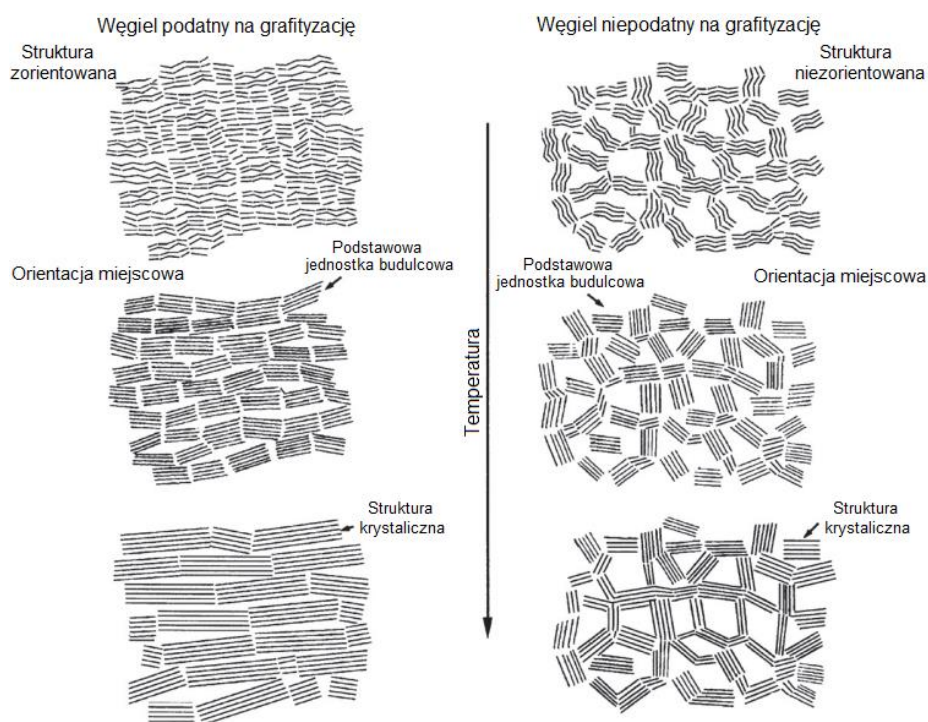


Rysunek 13. Struktura grafitu: atomy węgla o hybrydyzacji orbitali walencyjnych typu sp^2 (A), układ atomów węgla w warstwy grafenowe z zaznaczeniem wiązań kowalencyjnych i międzywarstwowych sił van der Waalsa (B), możliwe konfiguracje warstw grafenowych (C). Na podstawie – [159,160].

Ze specyficznej warstwowej struktury grafitu wynikają jego wyjątkowe właściwości, łączące cechy zarówno metali, jak i niemetali. Minerale ten jest dobrym przewodnikiem elektrycznym i termicznym w kierunku równoległym do arkuszy grafenowych, ze względu na swobodny zdelokalizowany elektron oraz silne wiązania σ , a także słabym przewodnikiem elektrycznym i termicznym w kierunku prostopadłym (słabe oddziaływania van der Waalsa pomiędzy warstwami) [140,158]. Przewodnictwo elektryczne grafitu w temperaturze pokojowej w płaszczyźnie podstawowej wynosi $\sim 20000 - 30000 \text{ S cm}^{-1}$, natomiast w płaszczyźnie prostopadłej jedynie $\sim 6 \text{ S cm}^{-1}$. Podobnie wartości przewodnictwa cieplnego równe są odpowiednio $1500 - 2000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ wzdłuż arkusza grafenowego oraz $5 - 10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ w kierunku wertykalnym [152]. Dodatkowo warstwowość grafitu zapewnia mu właściwości smarne, wynikające z możliwości przesuwania się (ślizgania) sąsiadujących arkuszy [140]. Stwierdzono również, że grafit charakteryzuje się dużą stabilnością temperaturową (spala się w atmosferze w temperaturze $\sim 700^\circ\text{C}$) i chemiczną, a także wysoką odpornością na promieniowanie neutronowe [152].

Grafit występuje nie tylko jako naturalna ruda, ale także jako produkt przemysłowy. Pierwszy grafit syntetyczny został wytworzony przypadkowo przez amerykańskiego naukowca Edwarda Achesona w 1896 roku, dzięki podgrzewaniu karborundu (SiC) w wysokiej temperaturze [161]. Okazało się wówczas, że krzem zawarty w strukturze materiału

odparowuje w warunkach $\sim 4150^{\circ}\text{C}$, pozostawiając węgiel w postaci czystego grafitu. Ogólnie rzecz biorąc, syntetyczny grafit uzyskuje się przez ogrzewanie w wysokiej temperaturze prekursora, określanego jako „węgiel miękki”, „węgiel podatny na grafityzację” lub „węgiel mezofazowy”. Inną kategorią surowców węglowych jest „węgiel twardy” [144]. Powodem, dla którego twardy węgiel jest bardzo trudny do przekształcenia w grafit, jest to, że zarodki grafitu (kryształity), mające losową orientację, są samoistnie połączone trudnymi do zerwania wiązaniami węgiel-węgiel. Schematyczne przedstawienie dwóch rodzajów surowców węglowych i procesów wzrostu kryształów przedstawiono na Rysunku 14. Temperatura procesu syntezy grafitu może wynosić nawet $3000 - 4000^{\circ}\text{C}$, jednak obecność odpowiedniego katalizatora, na przykład metalicznego cezu, wspomaga wzrost kryształów w niższej temperaturze. Surowiec i katalizator powinny znajdować się w naczyniu wysokociśnieniowym. W strukturze grafitu płaszczyzny grafenowe ułożone są zazwyczaj w taki sposób, że każdy atom węgla leży nad drugim w co drugiej warstwie. Zdarza się także, że układ ten może być nieregularny, mimo że równoległość warstw nadal jest zachowana. Istnieje ograniczona liczba możliwych koincydencji sześciocznego pierścienia pomiędzy dwiema warstwami.



Rysunek 14. Proces formowania krystalicznej struktury grafitu podczas podgrzewania w wysokiej temperaturze, przedstawiony dla węgla podatnego na grafityzację i węgla niepodatnego na grafityzację. Na podstawie – [144].

2.1.2.1. Porównanie wybranych właściwości fizykochemicznych diamentu i grafitu

Diament i grafit, jako dwie odmiany alotropowe tego samego pierwiastka, różnią się od siebie znacząco. Warunki środowiskowe podczas formowania minerałów, a w szczególności temperatura i ciśnienie, określają sposób wiązania atomów węgla i ostateczną konstrukcję produktów. W Tabeli 3 zestawiono wybrane właściwości fizykochemiczne, wynikające bezpośrednio ze struktury obu materiałów węglowych.

Tabela 3. Porównanie wybranych właściwości fizykochemicznych dwóch alotropowych odmian węgla, diamentu i grafitu. Na podstawie – [140,161].

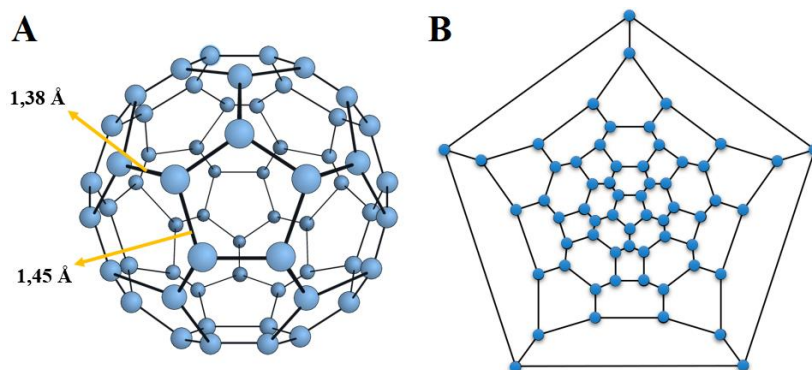
Właściwość	Grafit	Diament
Struktura krystaliczna	heksagonalna, budowa warstwowa	siatka krystaliczna, budowa sześcienna
Barwa/Wygląd	szaro-czarny, srebrno-czarny	bezbarwny, jasnożółty, jasnoszary, biały, niebieski, czarny
Połysk	metaliczny do matowego	diamentowy/adamantowy do woskowego
Transparentność	nieprzezroczysty	przezroczysty lub półprzezroczysty
Gęstość [g cm^{-3}]	2,2	3,5
Twardość [Mohs]	1 – 2 (miękki)	10 (bardzo twardy)
Łupliwość	idealna w 1 kierunku	idealna w 4 kierunkach z wytworzeniem ośmiościanów
Przewodnictwo cieplne [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]	1500 – 2000	~2500
Przewodnictwo elektryczne [S cm^{-1}]	20000 – 30000	brak przewodnictwa
Temperatura spalania w atmosferze [$^{\circ}\text{C}$]	700	~900

2.1.3. Fulereny

W ciągu ostatnich lat zidentyfikowano szereg nowych materiałów węglowych o wymiarach nanometrycznych i zaskakujących właściwościach, sugerujących różnorodne potencjalne zastosowania w technologii. Pierwszą z takich nanostruktur, odkrytą i opisaną po raz pierwszy w roku 1985 przez Harry'ego Kroto i Richarda Smalleya, jest cząsteczka C60 [140]. Zaobserwowano, że C60 składa się z 60 atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 ułożonych

w szereg sześciokątów i pięciokątów, tworzących sferyczną (ściętą dwudziestościaną) strukturę. Ze względu na tę specyficzną budowę, cząsteczkę mianowano wówczas jako *Buckminsterfullerene*, od nazwiska Richarda Buckminstera Fullera, znanego architekta, który spopularyzował kopułę geodezyjną [144]. Późniejsze odkrycie kolejnych podobnych cząsteczek, m.in. C70, C76, C82, spowodowało skrócenie nazwy i określenie całej rodziny tych materiałów fulerenami. Do tej pory fulereny uważane są za najmniejsze znane stabilne nanostruktury węglowe, zaliczane do grupy materiałów 0D [162].

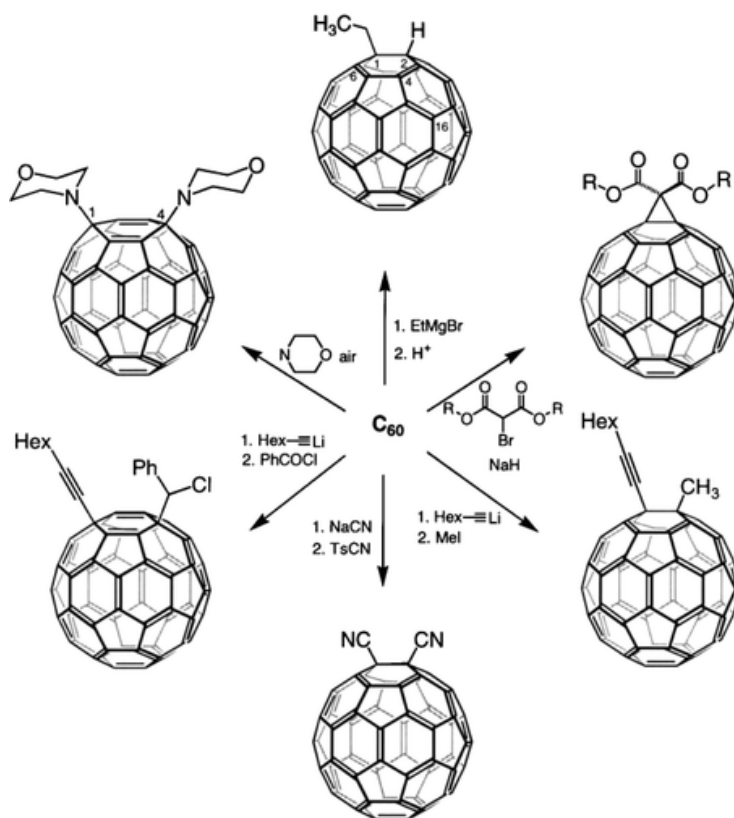
Ogólnie rzecz biorąc, fulereny są zamkniętymi pustymi kulami / klatkami, wykonanymi z atomów węgla sp^2 ułożonych w 12 pięciokątów i możliwej do obliczenia liczby sześciokątów, która zależy od całkowitej liczby atomów węgla. Fulleren z $20 + 2n$ atomami węgla będzie zawierał n heksagonów. Liczba pięciokątów jest z góry określona przez zamknięte kształty fulerenów i zawsze wynosi 12 (w cząsteczkach o doskonałej budowie) [162]. C60 to prosta kulista cząsteczka o średnicy zewnętrznej 7,1 Å. Ma formę ściętego dwudziestościanu zawierającego 12 pięciokątów i 20 sześciokątów. Obecność pięciokątów jest niezbędna, ponieważ umożliwia zamknięcie klatki, wprowadzając do struktury krzywiznę. W cząsteczce C60 występują dwa różne typy wiązań, tj. wiązanie 66 o długości 1,38 Å łączące atomy węgla wspólne dla dwóch sąsiednich sześciokątów oraz wiązanie 56 o długości 1,45 Å łączące atomy węgla wspólne dla pary pięciokąt-sześciokąt [144,162]. Wszystkie atomy węgla posiadają hybrydyzację orbitali walencyjnych typu sp^2 . Jednakże konstrukcja cząsteczki nie jest płaska, a przestrzenna, to uważa się, że atomy węgla wykazują hybrydyzację sp^2 oraz sp^3 . C60 wykazuje tendencję do unikania tworzenia wiązań podwójnych w pierścieniach pięciokątnych, nie jest więc związkiem aromatycznym, jednak posiada podobne właściwości.



Rysunek 15. Model przestrzenny cząsteczki C60 z zaznaczeniem wiązania 66 oraz wiązania 56 (A). Diagram Schlegela ściętego dwudziestościanu dla cząsteczki C60, z pięciokątem jako podstawą. Na podstawie – [163,164].

W fazie stałej C60 występuje jako agregaty, albo tworzy strukturę krystaliczną z siatką sześcienną. Zarówno agregaty jak i kryształy są rozpuszczalne w wielu rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza w toluenie (2,8 mg mL⁻¹) i dwusiarczku węgla (8,0 mg mL⁻¹) [144,162]. C60 ma dość stabilną strukturę, zniszczenie klatki następuje w temperaturach dopiero powyżej 1000 °C. Właściwości optyczne fulerenów determinowane są przez kilka czynników, takich jak rozmiar i morfologia cząsteczek, czy wielkość agregatów. C60 w toluenie ma ciemnofioletowy kolor, podczas gdy C70 jest czerwony, a roztwory większych fulerenów zmieniają kolor z żółtego na zielony wraz ze wzrostem ich rozmiaru [162].

Ze względu na swój molekularny charakter, czystemu C60 brakuje wielu podstawowych właściwości innych nanostruktur węglowych, takich jak przewodnictwo, czy wytrzymałość mechaniczna. Pomimo to, strukturalna morfologia cząsteczki sprawia, że jest ona bardzo użytecznym akceptorem rodników. Kulisty kształt i niedobór elektronów, spowodowany 30 wiązaniami C=C, powodują, że łatwo reaguje ze wszystkimi rodzajami wolnych rodników i została scharakteryzowana jako „gąbka rodnikowa”. Dzięki temu może być potencjalnie stosowana do ochrony polimerów przed szkodliwymi rodnikami [165] oraz jako przeciwutleniacz w kosmetykach i układach biologicznych [162,166].



Rysunek 16. Przykładowe reakcje addycji, charakterystyczne dla cząsteczki C60 [162].

W kwestii reaktywności chemicznej C₆₀ zachowuje się jak cząsteczka polienowa z niedoborem elektronów. Chociaż jest to dość stabilna struktura, geometryczna forma zmusza atomy do wytworzenia wiązań C–C w celu odkształcenia kąтового. Cząsteczka może zatem uczestniczyć w większości reakcji organicznych, w których biorą udział atomy węgla o hybrydyzacji orbitali walencyjnych typu sp², m.in. addycji nukleofilów, cykloaddycji z dienami oraz procesach dimeryzacji i polimeryzacji [162]. Kiedy atom węgla C₆₀ bierze udział w takiej reakcji i zmienia swoją hybrydyzację z sp² na sp³, część naprężeń kątowych w strukturze ulega rozluźnieniu. Najbardziej reaktywnymi wiązaniami C₆₀ są te pomiędzy sąsiednimi pierścieniami sześciokątnymi. Inna podstawowa właściwość C₆₀ to zdolność do działania jako akceptor elektronów [167-169], co związane jest z wysokim powinowactwem do elektronów i niską energią reorganizacji.

Interesującą i szeroko badaną cechą fulerenów jest ich zdolność do tworzenia kryształów nadprzewodzących po domieszkowaniu metalami alkalicznymi, bez znaczącej zmiany podstawowej struktury krystalicznej. Obecność metali alkalicznych w strukturze C₆₀ sprawia, że materiały te są nadprzewodzące w odpowiednio niskich temperaturach. Wprowadzanie do wnętrza C₆₀ metali przeprowadza się w podwyższonych temperaturach metodami dyfuzji w fazie gazowej lub domieszkowania stopów [144,162].

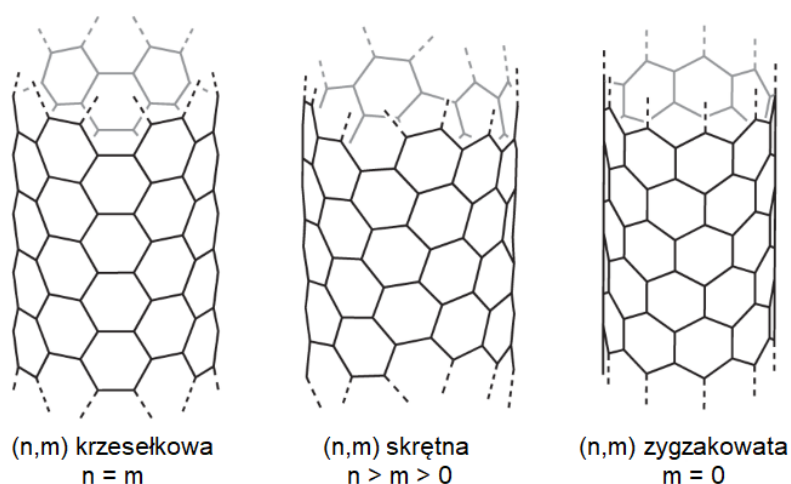
C₆₀ i inne fulereny są wytwarzane z grafitu przez odparowanie za pomocą wyładowań łukowych i plazmowych lub napromieniowania laserowego [170]. Alternatywne metody obejmują pirolizę naftalenu i spalanie węglowodorów [162]. Ta ostatnia technika została wprowadzona przez Howarda i jego współpracowników, i do dziś stosuje się ją w komercyjnej produkcji fulerenów na dużą skalę [170]. Surowe produkty, otrzymane wszystkimi wymienionymi metodami, zawierają niewielką ilość fulerenów, przy czym C₆₀ jest najliczniejsze. Mieszanina fulerenów musi zostać wyizolowana, co wykonuje się przez prostą ekstrakcję z benzenem lub toluenem. Następnie pożądane produkty wyodrębnia się metodą chromatografii kolumnowej lub cieczowej [144,162]. Głównymi wadami większości metod wytwarzania fulerenów są ich niskie wydajności, a także trudność w wyodrębnieniu i oczyszczeniu produktów końcowych, co znacznie zwiększa koszty i negatywny wpływ na środowisko [171,172].

Fulereny otworzyły nowe pole nauki i technologii dla materiałów węglowych w skali nano. Odkrycie C₆₀ w 1985 roku uutorowało drogę m. in. kolejnego wielkiego osiągnięcia, związanego z syntezą nanorurek węglowych.

2.1.4. Nanorurki węglowe

Nanorurki węglowe (CNT) odkrył i scharakteryzował Sumio Iijima w 1991 roku. Termin „nanorurki węglowe” odnosi się do szerokiego zakresu nanostruktur cylindrycznych o podobnych konstrukcjach i kształtach [140,144]. Ich budowa opiera się na heksagonalnej sieci atomów węgla sp^2 , jednak dwie przeciwne krawędzie arkusza grafenowego łączą się ze sobą, tworząc cylindryczną rurkę [162].

Najprostsze CNT składają się z pojedynczej warstwy grafenu i są zamknięte na obu końcach konstrukcjami, przypominającymi połówki fulerenu. Takie jednościenne nanorurki węglowe (SWNT) mają średnicę około 4,0 – 20 Å i długość kilku mikrometrów, z pustą przestrzenią wewnątrz. Szerokość pojedynczej nanorurki węglowej jest porównywalnie około 50 000 razy mniejsza niż szerokość ludzkiego włosa [140]. CNT mogą być również dwuściennymi (DWNT) lub wielościennymi (MWNT) strukturami, w zależności od liczby warstw grafenowych tworzących cylindryczną konstrukcję [165,174]. Odległość pomiędzy kolejnymi warstwami wynosi 3,5 Å. Współczynnik kształtu (tj. stosunek długości do średnicy) nanorurek węglowych często przekracza 10000, co czyni je najbardziej anizotropowymi materiałami, jakie kiedykolwiek wyprodukowano [162,175]. Oprócz średnicy i długości, chiralność (kąt między sześciokątami a osią nanorurek) jest kolejnym kluczowym parametrem opisującym nanorurki węglowe. Ta strukturalna cecha nanorurek węglowych wyrażona jest indeksami (n,m) , które określają m.in. właściwości elektryczne.



Rysunek 17. Struktura nanorurek węglowych z uwzględnieniem chiralności: krzeselkowa, skrętna oraz zygzakowata. Na podstawie – [175].

W zależności od chiralności, atomy węgla wokół obwodu nanorurki można ułożyć na kilka sposobów. Kompozycja warstwy pozwala wyróżnić 3 rodzaje nanorurek węglowych: krzeselkową, zygzakowatą oraz skrętną.

Ze względu na wysoką wytrzymałość wiązań kowalencyjnych C=C między sąsiednimi atomami węgla, CNT są jednymi z najszywniejszych i najmocniejszych materiałów, jakie kiedykolwiek wyprodukowano. Stwierdzono, że moduł Younga wielościennych nanorurek węglowych może wynosić nawet 1,8 TPa lub 1,3 TPa, zależnie od zastosowanej techniki pomiaru [162,175]. Doskonała jednościenna nanorurka węglowa ma moduł Younga równy 1000 GPa, czyli około pięć razy wyższy niż w przypadku stali, a także wytrzymałość na rozciąganie do 100 GPa, prawie 50 razy więcej niż w przypadku stali [162]. Nanorurki węglowe wykazują niezwykle nieliniowe właściwości mechaniczne, takie jak elastyczność i wytrzymałość na pękanie [176]. SWNT wykazują niezwykłą plastyczność, stając się prawie 280% dłuższe i 15 razy węższe przed pęknięciem [177,178]. Są sprężyste, wytrzymują ekstremalne obciążenia bez żadnych oznak kruchości, czy przegrupowań atomowych. Ich zachowanie wykraczające poza prawo Hooke'a często tłumaczy się nagłym uwolnieniem energii, któremu towarzyszy odwracalna zmiana strukturalna, przyjmująca różne formy morfologiczne. Ogólnie uważa się, że uszkodzenie nanorurek węglowych jest spowodowane współistnieniem dwóch mechanizmów, tj. odwracania wiązania typu plastycznego i mechanizmu zrywania wiązania typu kruchego [162]. CNT charakteryzują się też odpornością na działanie wysokich temperatur, zachowując niezmienną właściwości mechaniczne w temperaturze 700 °C w powietrzu, oraz 2800 °C w próżni.

Właściwości przewodzące nanorurek węglowych są określane przez sposób, w jaki monowarstwa grafenu jest zwijana w trakcie tworzenia cylindra. CNT mogą wykazywać inne wartości przewodności elektrycznej, zależnie od liczby warstw, średnicy i chiralności [175]. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że SWCNT mogą być zarówno metaliczne jak i półprzewodnikowe, a ich przerwa energetyczna waha się od 0 do 2 eV, natomiast MWCNT są typowymi metalami o zerowej przerwie energetycznej. Dodatkowo struktura nanorurki węglowej nie jest idealna na końcach, ze względu na zaokrągloną konstrukcję (pięciokąty i/lub siedmiokąty węglowe), która modyfikuje zdolności przewodzenia elektronów [162,175]. W kwestii chiralności oczekuje się, że nanorurki krzeselkowe będą wykazywać właściwości metaliczne, a pozostałe struktury to zazwyczaj półprzewodniki [175]. Niektóre nanorurki cechują się więc przewodnością elektryczną wyższą niż miedź, podczas gdy inne bardziej przypominają krzem. Dla przykładu nanorurki węglowe o przewodności elektrycznej od 10^5 do

10^6 S m^{-1} mogą przenosić gęstość prądu elektrycznego $4 \times 10^9 \text{ A cm}^{-2}$ (1000 razy więcej niż metaliczna miedź i aluminium) [179]. Z badań wynika, że w przypadku MWCNT o ogólnym zachowaniu materiału decydują właściwości powłoki zewnętrznej. Przewodnictwo poszczególnych MWCNT mieści się w zakresie od 20 do $2 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$, w zależności od chiralności ostatniej powłoki lub obecności defektów [140,144]. Elektroniczne właściwości MWCNT o większej średnicy są zbliżone do właściwości grafitu [162].

Rezystywność elektryczna poszczególnych nanorurek węglowych została zmierzona przez kilka grup badawczych przy użyciu odmiennych technik, uzyskując szeroki zakres wartości. Zmienność tę przypisuje się różnicom w strukturze badanych CNT (np. właściwości półprzewodnikowe), jakości nanorurek badanych przez różne grupy (możliwe zanieczyszczenia, defekty morfologii) oraz technikach pomiarowych stosowanych w każdym przypadku. Zanieczyszczenia unieruchomione na powierzchni CNT oraz defekty w sieci grafitowej zwykle zwiększają rezystywność nanorurek nawet o kilka rzędów wielkości [162,175]. Wartości zmierzone dla MWCNT mieszczą się w zakresie od 5×10^{-6} do $6 \Omega \text{ cm}$, natomiast dla SWCNT zarejestrowano rezystywność równą około $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ [144,180].

CNT są także bardzo dobrymi przewodnikami ciepła wzdłuż nanorurki, ale również izolatorami w kierunku poprzecznym. Eksperymenty dowodzą, że SWCNT wykazują przewodność cieplną w temperaturze pokojowej wzdłuż swojej osi około $3500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a MWCNT osiągają wartość szczytową około $3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ w 320 K [162,175]. Dla porównania miedź, jako metal znany ze znakomitej przewodności cieplnej, uzyskuje wartość równą $\sim 400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [181]. Zupełnie inaczej prezentują się właściwości termiczne w poprzek osi nanorurek węglowych. Wartość przewodności cieplnej wynosi w tym przypadku około $1,52 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, czyli mniej więcej tyle, ile dla gleby [175].

Dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa CNT, zapewnia im właściwości adsorpcyjne, czyniąc idealnymi kandydatami do immobilizacji różnych substancji, w tym nanocząstek metali lub tlenków metali. Teoretyczna powierzchnia właściwa waha się w bardzo szerokim zakresie, ($10 - 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dla MWCNT, $1315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dla SWCNT), a jej wartość zależy przede wszystkim od liczby ścian materiału [162].

W kwestii aktywności chemicznej nanorurki węglowe wykazują właściwości zbliżone do fulerenów. Atomy węgla sp^3 , umieszczone na krawędziach arkusza grafenowego i w miejscach defektów, osłabiają aromatyczny charakter pobliskich regionów sp^2 i zwiększają ich reaktywność. Ponadto tworzenie wiązania kowalencyjnego na powierzchni warstwy przekształca atom węgla sp^2 w atom z hybrydyzacją sp^3 . Wraz ze wzrostem liczby atomów

węgla sp^3 w sieci grafenowej zmniejsza się aromatyczny charakter otaczających wiązań $C=C$, co powoduje dalszy wzrost reaktywności. Szybkość reakcji z udziałem powierzchni grafenowych mają zatem tendencję do zwiększania się z czasem [144,162,175].

Istnieje kilka dobrze znanych metod produkcji nanorurek węglowych [182]. Najprostsza z nich polega na wyładowaniu łukowym między dwiema elektrodami węglowymi w komorze w atmosferze obojętnej i temperaturze powyżej 3000°C [162]. Wydajność, czystość i jakość nanorurek utworzonych w ten sposób są określane przez rodzaj i ciśnienie zastosowanego gazu obojętne. Oprócz gazów, takich jak He, CH_4 i H_2 , do komory można wprowadzić dodatkowo różne lotne cząsteczki organiczne, aby zróżnicować właściwości powstałych produktów. MWCNT uzyskuje się zwykle przez wyładowania łukowe bez katalizatora [162,175]. Natomiast SWNT wytwarzane są z zastosowaniem elektrod grafitowych, wzbogacanych nanocząstkami metali, takich jak nikiel, żelazo, kobalt, platyna, czy rod, lub ich stopami. Takie procedury wprowadzili Iijima i Ichihashi oraz Bethune i jego współpracownicy, którzy jako katalizatory zastosowali nanocząstki Co [162].

W procesie ablacji laserowej laser impulsowy odparowuje tarczę grafitową zawierającą niewielkie ilości katalizatora metalicznego [144,175]. Owa tarcza jest umieszczana w piecu o temperaturze około 1200°C w atmosferze gazu obojętne (Ar, He). Nanorurki rozwijają się na chłodniejszej powierzchni miedzianego kolektora w miarę kondensacji plazmowej chmury węglowej. Wydajność syntezy nanorurek w tym procesie wynosi około 70%, a powstałe produkty są prawie całkowicie wolne od zanieczyszczeń [162].

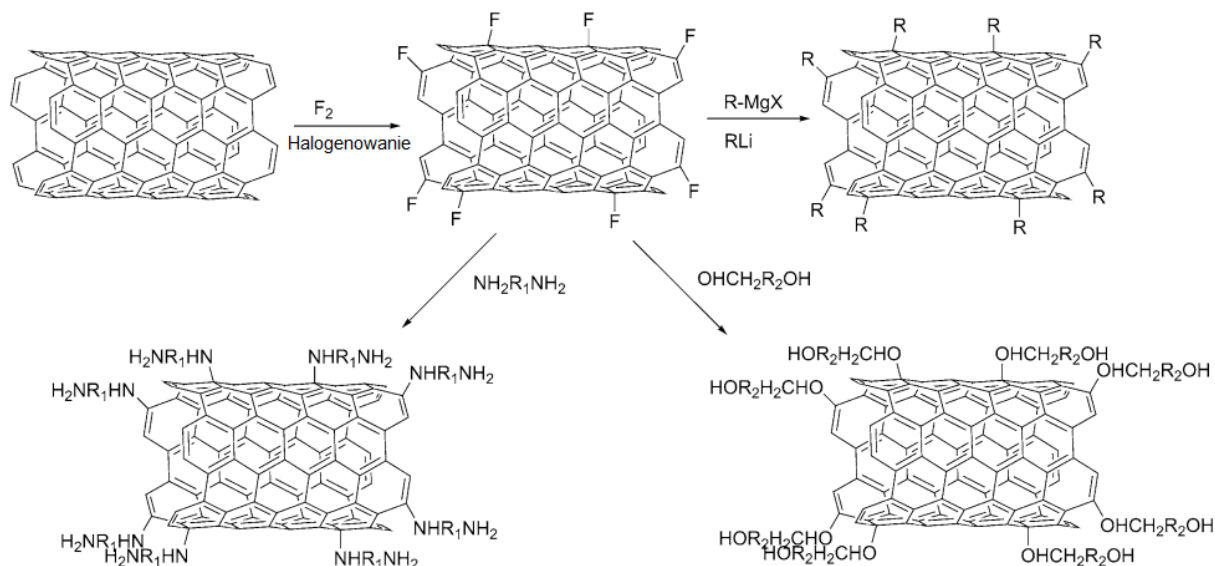
Najbardziej rozpowszechnioną metodą wytwarzania CNT jest mimo wszystko CVD z wykorzystaniem katalizatora metalicznego [175]. Pary bogate w węgiel to zwykle metan, etan, acetylen, etylen, mieszanina $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ lub etanol, podczas gdy katalizatorem metalicznym są zazwyczaj nanocząstki Fe, Co lub Ni. Pary węgla przepływają przez katalityczne nanocząstki i są rozkładane termicznie [183,184] lub przez napromieniowanie plazmowe [185], dostarczając atomy węgla do budowy CNT po katalitycznej nukleacji. Najważniejszymi parametrami decydującymi o jakości, wydajności, czystości i właściwościach końcowego produktu są: skład i morfologia nanocząstek katalitycznych [183], źródło węgla, rodzaj podłoża i temperatura rozkładu [184]. Główne wady przygotowania nanorurek węglowych tą metodą dotyczą zanieczyszczeń metalicznych i węgla amorficznego oraz braku kontroli w kwestii chiralności. W sadzy z nanorurek węglowych bardzo często występują zanieczyszczenia metaliczne z katalizatora, które są niezbędne w większości procedur, oraz amorficzne nanostruktury węglowe, które powstają jako produkty uboczne [186,187].

Większość z proponowanych metod produkcji nanorurek węglowych tworzy mieszaninę CNT o różnych średnicach, długościach i chiralności, pozostawiając przy tym różne zanieczyszczenia (głównie metaliczne). Dodatkowymi problemami są tendencja nanorurek do niekontrolowanej aglomeracji z powodu wysokiej energii powierzchniowej oraz stabilizacja siłami van der Waalsa i oddziaływaniami elektronów π - π między nimi. Zjawiska te pociągają za sobą słabą dyspergowalność i sprawiają, że CNT nie rozpuszczają się w większości rozpuszczalników [162]. Funkcjonalizacja rozwiązuje wiele z tych problemów poprzez modyfikację właściwości powierzchni CNT. Nanorurki węglowe można oczyścić, uzyskując wysoką jednorodność, zmniejszoną toksyczność, zwiększoną dyspergowalność i rozpuszczalność [144,175]. Procedury oczyszczania pozwalają również na dodatkowe dekorowanie CNT.

Istnieje wiele strategii funkcjonalizacji CNT [188]. Zostały one podzielone na endoedryczne i egzoedryczne (ze względu na lokalizację funkcjonalizacji) lub kowalencyjne i niekowalencyjne (ze względu na chemię procedury). Funkcjonalizacja endoedryczna uwzględnia zmiany na wewnętrznej stronie nanorurki węglowej i polega na wypełnieniu jej wewnętrznej przestrzeni innym materiałem [189]. Do pierwszych opisanych funkcjonalizacji endoedrycznych należą napełnianie wodą lub innymi rozpuszczalnikami [175]. Również cząsteczki hydrofobowe można z powodzeniem uwięzić w przestrzeni wewnętrznej CNT poprzez prostą inkubację [190,191]. Funkcjonalizacja egzoedryczna ma na celu modyfikację na zewnętrznej stronie nanorurki węglowej i działa na zasadzie wytworzenia wiązań między CNT, a grupami funkcyjnymi. W zasadzie nie ma ograniczeń co do wielkości, czy rodzaju i potencjalnie możliwe jest przyłączenie każdej grupy funkcyjnej.

Funkcjonalizacja kowalencyjna implikuje tworzenie nowych wiązań chemicznych, zmieniając pierwotną strukturę CNT. Taka reakcja zmienia hybrydyzację węgla z sp^2 na sp^3 , powodując utratę układu sprzężenia π warstwy grafenowej [192], odpowiedzialnego za większość właściwości optycznych, elektrycznych i cieplnych nanorurek węglowych [193]. Pomimo tej wady funkcjonalizacja kowalencyjna ma wiele cech, które czynią to podejście bardzo atrakcyjnym, m. in. zapewniając silne i bardzo stabilne przyłączanie grup funkcyjnych, pociągając za sobą wyższą selektywność, większą wytrzymałość i lepszą kontrolę, niż funkcjonalizacja niekowalencyjna. Procedura może być przeprowadzona w rozpuszczalniku organicznym lub nawet bez rozpuszczalnika i oferuje ogromną ilość grup funkcyjnych, które można zastosować [175]. Wszystkie te korzyści w dużym stopniu wspomagają potencjalne zastosowanie nanorurek węglowych w wielu dziedzinach. W skrócie, funkcjonalizację

kowalencyjną można sklasyfikować w zależności od tego, czy modyfikacje są przeprowadzane na ścianach bocznych (halogenowanie, addycja nukleofilowa i elektrofilowa, addycja rodnikowa, cykloaddycja), czy w miejscach defektów.



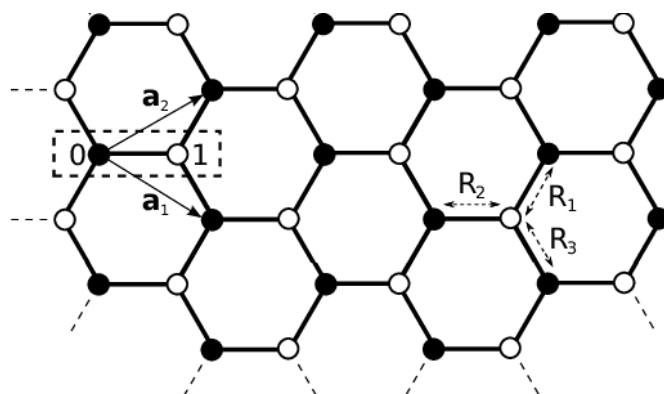
Rysunek 18. Halogenowanie przy użyciu fluoru i dalsza funkcjonalizacja nanorurek węglowych [175].

Funkcjonalizacja niekowalencyjna nie pociąga za sobą tworzenia nowych wiązań chemicznych. Połączenie z nanorurką węglową uzyskuje się za pomocą sił van der Waalsa, oddziaływań π - π , wiązań wodorowych i/lub oddziaływań elektrostatycznych, zachowując nienaruszoną strukturę CNT. W rezultacie niekowalencyjna funkcjonalizacja zapewnia zhybrydyzowaną, sześciocząłonową sieć pierścieniową sp^2 , zachowując właściwości fizyczne, elektryczne, termiczne i optyczne materiału [162,175]. Odbywa się to jednak kosztem słabszego zakotwiczenia grup funkcyjnych, które mogą zostać odłączone przez modyfikacje warunków środowiskowych, na przykład zmianę pH, temperatury lub rozpuszczalnika. W pewnych przypadkach takie słabsze wiązanie traktuje się jako zaletę, czerpiąc korzyści z odwracalności funkcjonalizacji. Wśród możliwych metod funkcjonalizacji niekowalencyjnej wyróżnia się adsorpcję małych cząstek, utworzenie wiązań π - π , zastosowanie surfaktantów, oddziaływanie z biocząsteczkami [175]

2.1.5. Grafen

Grafen jest obecnie dobrze znanym i wyróżniającym się dwuwymiarowym alotropem węgla, uważanym za materiał uniwersalny w porównaniu z jakimkolwiek materiałem odkrytym na Ziemi [140]. Uważa się, że XX wiek to okres poświęcony przede wszystkim tworzywom sztucznym, podczas gdy XXI wiek zostanie określony „stuleciem grafenu”. Według bazy danych Chemical Abstracts Service (CAS) i National Science Foundation (NSF) liczba publikacji na temat grafenu znacznie wzrosła, a na badania nad grafenem wydano miliony dolarów [194].

Grafen jest nanomateriałem węglowym złożonym z dwuwymiarowych warstw płaskiego arkusza o grubości pojedynczego atomu, złożonego z atomów węgla o hybrydyzacji orbitali walencyjnych typu sp^2 ciasno upakowanych w kryształach o strukturze plastra miodu [195,196]. Struktura grafenu jest podobna do wielu połączonych pierścieni benzenowych, w których atomy wodoru są zastąpione atomami węgla [194,197]. Długość wiązania w dwuatomowej komórce elementarnej wynosi $1,42 \text{ \AA}$ (odcinek 0 – 1 na Rysunku 19).



Rysunek 19. Struktura siatki grafenowej krzeselkowej, z zaznaczeniem dwuatomowej komórki elementarnej (prostokąt przerywany), wektorów jednostkowych a_1 i a_2 oraz odległości R_1 , R_2 i R_3 między atomem węgla w sieci i jego trzema najbliższymi sąsiadami. [198].

Każdy atom węgla tworzy trzy wiązania σ równoległe do płaszczyzny oraz pojedynczy orbital π w kierunku prostopadłym. Silne wiązania w płaszczyźnie σ tworzą sztywną strukturę szkieletową, podczas gdy wiązania π poza płaszczyzną kontrolują interakcje pomiędzy warstwami. Wszelkie zmiany w sieci grafenu wynikają głównie z braku jednego lub więcej atomów węgla sp^2 lub obecności jednego lub więcej atomów o hybrydyzacji sp^3 . Takie

modyfikacje powstają między innymi w trakcie przekształcania płaskiej monowarstwy w kuliste fulereny lub zrolowane nanorurki węglowe [194].

Podobnie, jak w przypadku innych alotropowych odmian węgla, unikalna struktura nadaje grafenowi wyjątkowe właściwości [199]. Jego teoretyczna powierzchnia właściwa to aż $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [200]. Wytrzymałość grafenu na rozciąganie wynosi około 125 GPa, a moduł sprężystości 1,1 TPa, co sprawia, że jego wytrzymałość jest 100 razy większa niż stali [194]. Jego przewodność cieplna wynosi około $(5 \times 10^3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1})$, czyli 10 razy więcej niż miedzi ($\sim 400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [181]. Grafen jest także znakomitym przewodnikiem prądu, ponieważ ruchliwość elektronów wynosi $20000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, rezystywność rzędu $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ (niższą niż miedź, czy srebro). Powodem tej wyjątkowej właściwości jest hybrydyzacja sp^2 , która przekazuje dodatkowy elektron do wiązania π , a elektrony π są zdelokalizowane w temperaturze pokojowej i skutkują wysokimi wartościami przewodnictwa elektrycznego około 10^6 S cm^{-1} [194,201]. Poza tym grafen jest naturalnie półmetalem i posiada pasmową energetyczną strukturę z zerową przerwą energetyczną [200]. W ostatnich latach grafen cieszył się dużym zainteresowaniem badaczy ze względu na swoje niezwykle właściwości elektroniczne, optyczne, magnetyczne, termiczne i mechaniczne oraz dużą powierzchnię [202].

Ubbelohde i Lewis wyodrębnili monoatomową płaszczyznę grafitu już w roku 1960, wskazując na jej sieciową strukturę, złożoną z heksagonalnych pierścieni węglowych [203]. Następnie Mouras et al. w 1987 roku wprowadzili termin „grafen”, określając wspomnianą warstwę jako główny budulec grafitu, fulerenów i nanorurek węglowych [203,204]. Mimo to, dopiero w 2004 roku Kontantin Novoselov i Andre Geim z powodzeniem wyizolowali i zbadali ten interesujący krystalit, za co otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki „za przełomowe eksperymenty na dwuwymiarowym materiale grafenowym” [205-207].

Obecnie istnieje kilka metod syntezy grafenu, w tym chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD), eksfoliacja chemiczna, synteza chemiczna, rozszczepianie mechaniczne [194,208-210]. Wybrane sposoby ekstrakcji grafenu zebrano i podsumowano w Tabeli 4, uwzględniając wady i zalety każdej z nich.

Tabela 4. Porównanie wybranych metod syntezy grafenu [194].

Metoda	Liczba warstw	Rozmiar	Zalety	Wady
Eksfoliacja mikromechaniczna	kilka warstw	μm do cm	niemodyfikowane duże warstwy	produkcja na małą skalę
Eksfoliacja elektrochemiczna	od jednej do kilku warstw	500 – 700 nm	wysokie przewodnictwo elektryczne	wysoki koszt cieczy jonowych
Bezpośrednia sonikacja grafenu	pojedynczy oraz wielowarstwowy	μm	niedrogi grafen niemodyfikowany	niska wydajność
Redukcja CO ^a	wielowarstwowy	sub- μm	nieutlenione warstwy grafenu	zanieczyszczenia $\alpha\text{-Al}_2\text{S}$ i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Epitaksjalny wzrost na SiC ^b	kilka warstw	< cm	bardzo duża powierzchnia czystego grafenu	produkcja na bardzo małą skalę
CVD ^c	kilka warstw	cm bardzo duży	duży rozmiar i wysoka jakość	produkcja na małą skalę

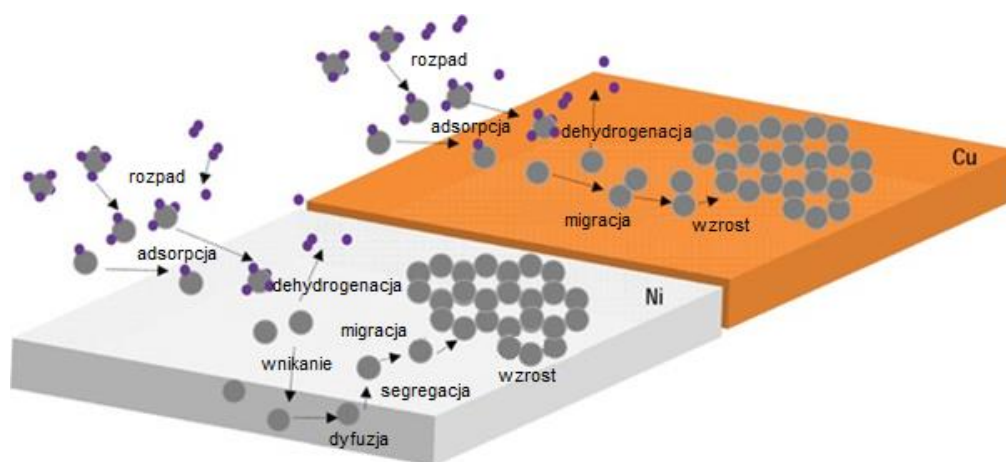
^a tlenek węgla

^b węglík krzemu

^c chemiczne osadzanie z fazy gazowej

Eksfoliacja mechaniczna znana jest również pod nazwą „Scotch Tape” lub „peel-off”. Była to pierwsza metoda zastosowana przez Novoselova i Geima do produkcji grafenu za pomocą taśmy klejącej do oddzielenia warstw grafenu ze struktury grafitu [211,212]. W tej metodzie wiele warstw grafenu pozostaje na taśmie po oderwaniu, ale przy zdejmowaniu rozpadają się one na garść płatków grafenowych o różnej wielkości i grubości, które można zaobserwować pod mikroskopem na podłożach SiO₂/Si [213]. Proces ten jest powolny i nieprecyzyjny, stąd wytworzony materiał jest najczęściej wykorzystywany do badania właściwości grafenu, a nie do faktycznego wykorzystania komercyjnego [211]. Metoda eksfoliacji może być również wykonywana przy użyciu różnych środków, takich jak pole elektryczne, żywica epoksydowa oraz techniką druku transferowego [214-216]. Eksfoliacja elektrochemiczna stała się w ostatnich latach prostą, ale jednocześnie wysoce wydajną metodą masowej produkcji grafenu [217]. Metoda obejmuje zastosowanie różnych postaci grafitu (np. folii grafitowych, płyt, prętów, proszków grafitowych) w roli elektrod w wodnym lub niewodnym elektrolicie i prądu elektrycznego w celu ekspansji elektrod. W zależności od zastosowanej mocy elektrody mogą być katodowe bądź anodowe [218,219]. Wang i inni [220] w swoich badaniach wykorzystali pręty czystego grafitu jako elektrody i polisodowy-4-styrenosulfonian (PSS) rozpuszczony w wodzie dejonizowanej jako elektrolit.

Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD) jest techniką syntezy oddolnej („bottom-up”), stosowaną do produkcji wysokiej jakości grafenu na dużą skalę [221]. Metoda ta polega na łączeniu cząsteczki gazu z podłożem w komorze reakcyjnej w określonych warunkach temperatury, ciśnienia i natężenia przepływu gazu [222]. W CVD do wzrostu warstwy grafenowej stosuje się różne podłoża, takie jak nikiel (Ni) [223], miedź (Cu) [224], żelazo (Fe) [225] i stal nierdzewną [226]. Jako źródło węgla zwykle stosuje się metan (CH_4) lub acetylen (C_2H_2). Do aktywacji źródła węgla można zastosować CVD termiczne i CVD wzmocnione plazmą (PECVD) [227]. Termiczne CVD obejmuje wykorzystanie rury próżniowej, wysokotemperaturowego pieca grzewczego, pompy próżniowej, kontrolera ciśnienia i przepływu masowego, do regulacji ilości gazu pomocniczego używanego w syntezie grafenu. W PECVD plazma prowadzi do rozkładu źródła gazu, a następnie reaguje z podłożem metalowym, powodując wzrost warstw grafenowych [228]. Jako źródło plazmy stosuje się między innymi prąd stały (DC), mikrofałe bądź fale radiowe (RF) [229-231]. Przewaga PECVD nad termicznym CVD polega na tym, że mechanizm wzrostu grafenu może zachodzić pod niskim ciśnieniem i w niskich temperaturach [232].



Rysunek 20. Schemat wzrostu grafenu wytwarzanego metodą CVD z CH_4 na katalizatorach Ni oraz Cu. Na podstawie – [233].

Inną techniką syntezy grafenu jest termiczny rozkład węglika krzemu (SiC). W wysokiej temperaturze krzem ulega desorpcji pozostawiając atom węgla, który tworzy kilka warstw grafenowych [234]. Przez lata technika została ulepszona, a warstwy grafenowe w skali milimetrowej otrzymuje się w temperaturze 750°C na warstwie niklu pokrytej podłożem SiC

[235]. Zaletą metody jest ciągła produkcja filmów grafenowych o wysokiej czystości na całej powierzchni SiC, jednak nie może być ona stosowana na dużą skalę.

2.1.5.1. Porównanie wybranych właściwości fizykochemicznych grafenu, nanorurek węglowych oraz fulerenów

Wszystkie nanometryczne alotropy węgla można hipotetycznie uznać za członków tej samej grupy, ponieważ składają się one głównie z atomów węgla o hybrydyzacji orbitali walencyjnych typu sp^2 ułożonych w heksagonalną sieć. Taka struktura oznacza, że wszystkie materiały mają pewne wspólne właściwości. Wszelkie rozbieżności wynikają przede wszystkim z różnorodnych rozmiarów i kształtów. Największa odmienność dotyczy rozpuszczalności i dyspergowalności w rozpuszczalnikach organicznych - C60 jest jedyną łatwo rozpuszczalną nanostrukturą. Wiele innych materiałów, w tym nanorurki węglowe, tworzy w rozpuszczalnikach organicznych niestabilne zawiesiny.

Tabela 5. Porównanie wybranych właściwości fizykochemicznych warstwy grafenu, nanorurek węglowych oraz fulerenów. Na podstawie – [140].

Właściwość	Grafen	Nanorurki węglowe	Fulereny (C60)
Budowa przestrzenna	2D	1D	0D
Hybrydyzacja atomów węgla	sp^2	w większości sp^2	w większości sp^2
Powierzchnia właściwa [$m^2 g^{-1}$]	~1500	~1300(SWCNT ^a) 10 – 200 (MWCNT ^b)	80 – 90
Wytrzymałość mechaniczna	giętki, elastyczny	giętkie, elastyczne	elastyczne
Twardość	najwyższa (dla pojedynczej warstwy)	wysoka	wysoka
Przewodnictwo cieplne [$W m^{-1} K^{-1}$]	~5000	~3500 (SWCNT ^a) ~3000 (MWCNT ^b)	~0,4
Przewodnictwo elektryczne [$S cm^{-1}$]	~ 10^6	$10^2 – 10^6$ (SWCNT ^a) $10^3 – 10^5$ (MWCNT ^b)	~ 10^{-10}

^a jednościenne nanorurki węglowe

^b wielościenne nanorurki węglowe

2.2. Zastosowanie materiałów węglowych

W ostatnich latach materiały węglowe uważane są za podstawę materiałoznawstwa i innowacji technologicznych. Dużym zainteresowaniem cieszą się przede wszystkim zero-wymiarowe, jednowymiarowe i dwuwymiarowe nanomateriały węglowe (tj. odpowiednio fulereny, nanorurki węglowe i grafen), które przyciągnęły znaczną uwagę społeczności naukowej ze względu na ich unikalne właściwości elektroniczne, optyczne, termiczne, mechaniczne i chemiczne [236].

2.2.1. Lekkie materiały konstrukcyjne

Materiały węglowe łączą w sobie wiele cech, cennych z punktu widzenia materiałoznawstwa. Są lekkie i elastyczne, a przy tym bardzo wytrzymałe, mogą być stosowane indywidualnie lub jako składnik wzmacniający kompozyty. Postęp w rozwoju materiałów o wymagających potencjalnych zastosowaniach, w których wytrzymałość i waga materiału są czynnikami ograniczającymi (kamizelki kuloodporne, biomedycyna, przemysł lotniczy), jest możliwy dzięki użytecznym właściwościom materiałów węglowych [237,238].

Szczególnie dużą uwagę w licznych aplikacjach mechanicznych przykuły nanorurki węglowe. Od wielu lat jest to preferowany materiał do wzmacniania materiałów kompozytowych, a także do zastosowań konstrukcyjnych [239]. Yazik i inni [240] zbadali wpływ wypełnienia MWCNT na właściwości mechaniczne nanokompozytów epoksydowych z pamięcią kształtu (SMEP). Zauważyli, że zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie materiału można osiągnąć przez dodanie nawet niewielkiej ilości wypełniacza. Wyrób ze wzmocnieniem 1,0% wag. MWCNT, wykazywał lepsze właściwości, ze wzrostem wytrzymałości na rozciąganie o 32,5% i modułu Younga o 20,9% w temperaturze pokojowej. Odkrycia przedstawione przez Hanifa i współautorów [241] na temat wpływu MWCNT na pękanie i odporność balistyczną płyt kompozytowych Twaron/żywica epoksydowa wykazały, że przy zaledwie 1,0% wagowym dodatku nanorurek węglowych znacząco poprawiły się właściwości mechaniczne wyrobu. Zaobserwowano ponad 4-krotne zwiększenie odporności na pękanie (z 68,09 MPa mm^{0.5} do 287,09 MPa mm^{0.5}) oraz wzrost odporności balistycznej, czyli zdolności pochłaniania energii uderzenia.

W najnowszych doniesieniach literaturowych można znaleźć informacje o lekkich kompozytach z użyciem grafenu 3D do wielorakich zastosowań, w tym biomedycznych, czy konstrukcyjnych. Na przykład Chen i jego zespół badawczy [242] przygotowali elastyczne

rusztowanie TPU/PLA/GO, które wykazywało biokompatybilność z komórkami NIH₃T₃. Wydrukowana konstrukcja charakteryzowała się niską cytotoksycznością i umożliwiała wzrost komórek. Podobnie grupa Jakusa [243] wydrukowała hybrydową strukturę grafenowo-hydroksyapatytową (hiperelastyczną kość, HB) w ramach złożonej inżynierii tkankowej. Kompozyty HB-3DG wykazały połączenie doskonałych właściwości dwóch składników, w tym dobrej przewodności elektrycznej i elastyczności. Jako symulacja ludzkich tkanek i narządów, wyniki oceny in vitro wykazały, że struktura hybrydowa może promować żywotność komórek macierzystych, podczas gdy ekspresja genów osteogennych i neurogennych zwiększyła się znacznie w ciągu 14 dni. Natomiast Wang wraz ze współpracownikami [244] wprowadzili tlenek grafenu (GO) do kompozytu cementowego, w celu wzmocnienia struktur cienkowarstwowych i uzyskania lekkiego produktu o wysokiej jakości. Wyniki wykazały, że GO znacznie zmniejszył obszary o wysokiej porowatości i udoskonalił mikrostrukturę matrycy cementowej. Jego obecność sprzyjała tworzeniu się hydratów krzemianowo-wapniowych o niskiej gęstości (od 50% do 66%). Stwierdzono, że GO wykazuje znacznie lepszą skuteczność zbrojenia niż tradycyjny cement sypki, gdzie wytrzymałość kompozytów na ściskanie i właściwa absorpcja energii zostały zwiększone, odpowiednio o 91% i 78%, przy dodatku zaledwie 0,01% wag. W porównaniu z tradycyjnym lekkim betonem wytrzymałość na ściskanie kompozytów zbrojonych GO wzrosła nawet 20-krotnie. Badanie to pomogło w zrozumieniu mechanizmu wzmocniania GO w strukturach cienkowarstwowych i wykazało skuteczność GO w poprawie wydajności nowatorskich lekkich kompozytów cementowych o szerokim zakresie zastosowań w zakresie przenoszenia obciążeń, pochłaniania energii, dekoracji i izolacji termicznej.

2.2.2. Układy scalone

Materiały węglowe są powszechnie znane ze względu na ich zastosowanie w elektronice. Elastyczne układy scalone, pracujące jako podstawowa jednostka przetwarzania informacji, były przedmiotem szeroko zakrojonych badań, jako przeważające nad obecnymi hybrydowymi systemami elastycznymi (w części lub w całości opartymi na sztywnych chipach krzemowych). Zastosowania elastycznych układów elektronicznych stają się coraz bardziej korzystne w postaciach przenośnych lub zdalnych z ograniczonym zasilaniem [236]. Poszukiwanie nowych rozwiązań o wysokiej wydajności, przyzwoitej skali integracji i niskim zużyciu energii jest niezbędne w przypadku zaawansowanych, w pełni elastycznych systemów.

Przez ostatnie kilka lat Hu wraz z zespołem badawczym [245] włożyli wiele wysiłku w opracowanie elastycznych układów scalonych opartych na nanorurkach węglowych. Wytworzone układy scalone oparte wykazały swoją wyższość nad innymi pod względem wydajności i zużycia energii. Naukowcy przeprowadzili optymalizację materiałów oraz zaprojektowali urządzenia na bazie CNT, ujawniając ich nieodłączne zalety, jako materiałów kanałowych w elektronice nowej generacji. W swoich pracach zaprezentowali elastyczne układy scalonych o różnych formach i właściwościach, między innymi implantację komplementarnych obwodów półprzewodnikowych z tlenkiem metalu na ultracienkich podłożach o wysokiej wydajności, przenośne układy scalone o zdolności biointegracji i niskim poborze mocy, degradowalne układy scalone produkowane w postaci wafla o wysokiej wydajności i wysokiej jednorodności, a także konfigurowalne układy scalone wielofunkcyjne.

Tranzystory cienkowarstwowe (TFT) z półprzewodnikowych jednościennych nanorurek węglowych są atrakcyjne dla zastosowań analitycznych w czasie rzeczywistym, ze względu na ich wysoką mobilność i niski koszt. Tang i inni [246] opracowali wysokowydajne TFT z nanorurek węglowych i obwody komplementarne można wytwarzać na elastycznych podłożach poliimidowych. Zaproponowane elastyczne TFT charakteryzują się wyjątkową elastycznością i doskonałą wydajnością przy bardzo wysokich gęstościach prądu (powyżej $17 \mu\text{A} \mu\text{m}^{-1}$), dużym współczynniku włączania/wyłączania prądu (powyżej 106), małym nachyleniu progowym (poniżej 200 mV dec^{-1}). Grupa przedstawiła także elastyczne oscylatory pierścieniowe, które wykazują opóźnienie o wartości zaledwie $5,7 \mu\text{s}$.

Park wraz ze współpracownikami [247] opracowali w pełni przezroczystą i elastyczną elektrodę grafenową (CLEAR), odpowiadającą za dostarczanie prądu stymulacji elektrycznej do kory mózgowej za pomocą mechanizmu pojemnościowego, jednocześnie umożliwiającą optyczne monitorowanie *in vivo*, którą w ramach eksperymentu wszczepili myszom. Autorzy porównali możliwości urządzenia CLEAR i platynowej elektrody podczas stymulacji elektrycznej z zastosowaniem wskaźnika GCaMP6f. W przypadku urządzenia CLEAR fluorescencja wywołana stymulacją elektryczną jest wyraźnie widoczna, natomiast w matrycach platynowych jest ona zasłaniana, między innymi w wyniku braku transparentności elektrody. Badanie to demonstrowa unikalne właściwości materiałów węglowych i ich potencjalne zastosowanie w terapeutycznej stymulacji elektrycznej w ośrodkowym i obwodowym układzie nerwowym.

2.2.3. Systemy dostarczania leków

Głównym celem opracowywania ulepszonych systemów dostarczania leków (DDS) jest transport środków terapeutycznych do obszaru chorobowego w sposób kontrolowany przy jak najmniejszych skutkach ubocznych [248]. Wśród różnych nanometrycznych nośników leków szeroko stosowane są materiały węglowe [249].

Ostatnio jako nowatorski i niedrogi DDS badano grafen. Jest on uważany za jeden z najlepszych kandydatów w dostarczaniu leków typu systemowego, celowanego lub lokalnego [236]. Po pierwsze, przy użyciu grafenu możliwe jest załadowanie większej ilości leku niż w przypadku innych nanonośników, dzięki dużo większej dwuwymiarowej powierzchni właściwej. Po drugie, grafen i tlenek grafenu mogą być stosowane w różnych warunkach środowiska, ze względu na wysoką stabilność chemiczną i mechaniczną. Po trzecie, toksyczność i skutki uboczne grafenu i tlenku grafenu można znacznie zmniejszyć za pomocą prostego procesu funkcjonalizacji, na przykład powlekania materiałem biokompatybilnym [250]. Wykazano, że grafen posiada doskonałą zdolność dostarczania do komórki między innymi białka, peptydu i kwasu nukleinowego [251]. Na przykład Wang i jego współpracownicy [252] opracowali termoczulý materiał hybrydowy, na bazie tlenku grafenu i nanocząstek polimerowych (GO-PNP). Wykazali, że skuteczność uwalniania cząsteczek leku (Adriamycyna, ADR) wynosi około 22%. Opracowany termoczulý materiał GO-PNP charakteryzuje się lepszą wydajnością niż czyste PNP lub GO, i może być stosowany jako nośnik do kontrolowanego temperaturowo uwalniania leku. Yin i inni [253] zaprojektowali wrażliwy redoks - tlenek grafenu dekorowany kwasem hialuronowym, do kontrolowanego fototermicznie selektywnego uwalniania leku (doksorubicyny, DOX) w środowisku cytoplazmy komórek nowotworowych.

Opracowano także systemy dostarczania leków na bazie nanorurek węglowych, które stały się celem dla wielu grup badawczych, ze względu na właściwości biologiczne, fizyczne i chemiczne [254]. Funkcjonalizowane CNT mogą z łatwością przenikać do komórek i działać jako nośniki do dostarczania leków o niewielkich rozmiarach [236]. Na przykład Koh wraz ze współpracownikami [255] zaprojektowali system DDS, w którym peptyd RGD skoniugowany jest kowalencyjnie na powierzchni CNT funkcjonalizowanych kwasem karboksylowym (fCNT), a następnie kapsułkowany inhibitorem topoizomerazy I – kamptotecyną (CPT). Traktowanie komórek A375/MCF6 różnymi stężeniami fCNT-RGD enkapsulowanych CPT, fCNT enkapsulowanych CPT i fCNT-RGD w zakresie od 0,1 do 150 $\mu\text{g mL}^{-1}$ wykazało spadek żywotności komórek odpowiednio o 67,9%, 31,9% i 28,9%.

Fulereny również uważane są za obiecujące materiały w dziedzinie dostarczania leków do organizmu, jako katalizatory i środki poślizgowe. Stosowane są głównie do kapsułkowania leków, przeznaczonych do działania na centralny układ nerwowy, a także leków przeciwnowotworowych [256]. Fulereny są w tej roli bardzo skuteczne, dzięki zdolnościom pokonywania bariery krew-mózg, nierozpuszczania się przed dotarciem do pożądanego obszaru i przenoszenia wielu leków [236]. Piotrovskiy wraz z grupą badawczą [257] opracowali kompleks fulerenu i heksametonium i porównano go z systemem dostarczania czystego heksametonium. Wykazano, że wytworzony materiał wykazuje 40-krotnie zwiększoną zdolność dostarczania leków.

2.2.4. Konwersja i magazynowania energii

W ostatnich latach znacznie wzrosło zapotrzebowanie na wysokowydajne urządzenia do konwersji oraz magazynowania energii i włożono wiele wysiłku w opracowanie zaawansowanych materiałów elektrodowych. Pod kątem zrównoważonych systemów magazynowania czystej energii szeroko badane są materiały węglowe, ze względu na ich doskonałe właściwości fizykochemiczne, termiczne i mechaniczne [258]. Kontrolowana porowata struktura, duża powierzchnia, wysoka przewodność, stabilność w wysokiej temperaturze, właściwości antykorozyjne i kompatybilność z materiałami kompozytowymi, sprawiają, że mogą być one z powodzeniem stosowane jako katalizatory, dodatki przewodzące, czy podłoże dla materiałów aktywnych [259].

Shan i inni [260] stwierdzili, że sferyczne pochodne C₆₀ o dobrze zdefiniowanych strukturach molekularnych są bardzo interesujące jako zaawansowane materiały anodowe do akumulatorów litowo-jonowych. Jak opisują, cząsteczka C₆₀ funkcjonalizowana grupami karboksylowymi wykazuje obiecującą pojemność ładowania (861 mAh g⁻¹ w 100 cyklu), która jest ponad dwukrotnie większa niż teoretyczna pojemność komercyjnego grafitu (372 mAh g⁻¹), a nawet wyższa niż teoretyczna pojemność grafenu (744 mAh g⁻¹). Przedstawiony materiał osiąga także wysoką pojemność przy szybkim rozładowaniu i ładowaniu (370 mAh g⁻¹ w temperaturze 5°C). Badania wskazują, że przy zachowaniu podstawowych właściwości elektronicznych i geometrycznych C₆₀, funkcjonalizacja z pożądanymi grupami może skutkować poprawą pojemności i wydajności w kwestii przechowywania litu. Zarówno jednościenne, jak i wielościenne nanorurki węglowe są szeroko stosowane w akumulatorach litowo-jonowych jako materiał anodowy lub jako dodatek przewodzący w elektrodach

kompozytowych [136]. Jako jednowymiarowe struktury, CNT umożliwiają przechowywanie większej ilości litu niż konwencjonalny węgiel grafitowy. Wang i inni [261] zastosowali procesy syntezy i domieszkowania nanorurek węglowych borem, prowadzące do wytworzenia nowatorskiego materiału py-B-CNT. Elastyczna warstwa py-B-CNT zapewnia wysoką pojemność właściwą przy doskonałej stabilności cyklu 548 mAh g⁻¹ po 300 cyklach przy 0,1 A g⁻¹. Zhang z grupą badawczą [262] zaproponowali materiał hybrydowy, składający się z tlenku cynku pokrytego membraną węglową, domieszkowaną azotem, zhybrydowanego na powierzchni CNT. Potencjalny składnik akumulatorów litowo-jonowych wykazuje wysoką wydajność przy specyficznej pojemności (850 mAh g⁻¹ przy gęstości prądu 100 mA g⁻¹) i doskonałej stabilności cyklu. Duże zainteresowanie wzbudzają także akumulatory litowo-siarkowe, ze względu na wysoką gęstość energii (2600 Wh kg⁻¹) i duże ilości siarki, występujące w naturze. Jednak poza potencjalnymi zaletami, główne wyzwanie stanowi elektroniczna izolacja siarki. Ponadto podczas procesów cyklicznych tworzą się rozpuszczalne polisulfidy, które migrują w kierunku anody Li. Wpływa to na wydajność akumulatora i przyspiesza jego samorozładowanie. Kilka grup badawczych wykorzystuje CNT do enkapsulacji siarki w celu przezwyciężenia wyżej wymienionych problemów. Na przykład Shi i jego współpracownicy [263] przeprowadzili syntezę organicznej soli 4-(metyloamino)butanianu sodu z metalem alkalicznym i zastosowali jako prekursor porowatego kompozytu węglowo-węglowego (NPC/CNT) domieszkowanego azotem. Otrzymany materiał katodowy S/NPC/CNTs, został użyty jako elektroda katodowa do akumulatora Li-S, wykazując odwracalną pojemność 785 mA h g⁻¹ po 500 cyklach, ze średnią szybkością zanikania 0,08% na cykl przy gęstości prądu 0,3 C.

Materiały węglowe służą również do produkcji ogniw paliwowych i wykorzystywane są najczęściej w roli nośników katalizatora. W porównaniu z innymi materiałami, mają kilka kluczowych zalet, takich jak dobra stabilność w mediach alkalicznych i kwaśnych, przewodność elektryczna i silnie rozwinięta powierzchnia. Hanif i jego współpracownicy [264] zaprezentowali materiał katodowy na bazie nanorurek węglowych domieszkowanych NiCo-N do alkalicznego ogniwa paliwowego z membraną. Wydajność takiego alkalicznego ogniwa paliwowego wynosiła 65 mW cm⁻², czyli nieco więcej niż komercyjnego Pt/C (60 mW cm⁻²). Natomiast Van Pham wraz z grupą naukową [265] zaprojektowali domieszkowane heteroatomami i wzbogacone defektami nanorurki węglowe (MH-DCNT) jako skuteczny katalizator redukcji tlenu w ogniwach paliwowych z membraną anionowymienną (AEMFC). W pracy wykazano, że materiał zapewnia ogniwu szczytową gęstość mocy 250 mW cm⁻², co

stanowi około 70% wydajności AEMFC z konwencjonalnym katalizatorem Pt/C. Wen i jego zespół badawczy [266] opracowali wysoce aktywny i trwały elektrokatalizator w postaci grafenu domieszkowanego skandem oraz azotem. Materiał znajduje zastosowanie w procesie redukcji tlenu, jako alternatywa dla ogniw paliwowych na bazie metali szlachetnych. Katalizator wykazuje doskonałą wydajność reakcji redukcji tlenu (zarówno w 0,1 M KOH, jak i 0,5 M H₂SO₄) oraz wyjątkową stabilność, które sprawiają, że jest to obiecująca platforma do produkcji elektrod w ogniwach paliwowych.

W przypadku superkondensatorów, bardzo obiecujące i szeroko stosowane jako materiały elektrodowe są nanorurki węglowe. Niedawno naukowcy opracowali wysokowydajny superkondensator z wykorzystaniem CNT, uzyskując wysokie napięcie i wysoką gęstość energii. Song i inni [267] przedstawili superkondensator typu drutowego z elektrodą typu Ppy/CNT-ciecz jonowa/AuNP/włókno węglowe i elektrolitem na bazie cieczy jonowej, który charakteryzuje się wysokim napięciem 2,5 V, pojemnością powierzchniową 38,49 mF cm⁻² oraz maksymalną gęstością energii i mocy odpowiednio 24,7 μWh cm⁻² i 3,52 mW cm⁻². Praca ta pokazuje duży potencjał takiego superkondensatora drutowego jako elastycznego zasobnika energii do różnych zastosowań, zwłaszcza wymagających wysokiego napięcia. Grupa Penga [268] zaprezentowała materiał anodowy, składający się z kropek kwantowych azotku wanadu osadzonych na warstwach grafenu, w wyniku nowatorskiej metody reakcji redoks in-situ i obróbki cieplnej. Zakotwiczone kropki kwantowe wpływają na rozszerzenie odstępów międzywarstwowych grafenu i zwiększają dyspersję, zapewniając zwiększenie ilości kanałów dla ruchu elektrolitu oraz miejsc aktywnych do absorbowania jonów. W porównaniu z niemodyfikowanym grafenem i azotkiem wanadu, przygotowane materiały anodowe wykazują wysoką pojemność o wartości 272,9 F g⁻¹ przy 0,5 A g⁻¹ z zachowaniem dobrej stabilności cyklicznej (84% w ciągu 10 000 cykli). Proponowane materiały anodowe mogą być dalej wykorzystywane w systemach akumulatorowych.

Oprócz grafenu i nanorurek węglowych, potencjalnym kandydatem do zastosowań jako materiał elektrodowy jest węgiel aktywny. Ahmed z zespołem naukowców [269] opisali syntezę porowatego węgla aktywnego (AC) z marchwi, stosując metodę aktywacji chemicznej i ZnCl₂ jako środek aktywujący. Zbadano wydajność elektrochemiczną wytworzonej elektrody w elektrolicie wodnym, organicznym i jonowym. Stwierdzono, że wykazuje ona najwyższą pojemność właściwą (135,5 F g⁻¹ przy 10mHz) w wodnym elektrolicie i najwyższą energię właściwą (29,1 Wh kg⁻¹ przy 2,2 A g⁻¹) i moc właściwą (142,5 kW kg⁻¹ przy 2,2 A g⁻¹)

w elektrolicie na bazie cieczy jonowej. Pokazuje to przydatność różnych materiałów węglowych w zastosowaniach związanych z konwersją i magazynowaniem energii.

2.2.5. Sensory i biosensory

Czujniki, jako urządzenia identyfikujące zmiany zachodzących zdarzeń, mogą wykazywać czułość na bodźce chemiczne, termiczne, biologiczne, czy mechaniczne. W ostatniej dekadzie wśród naukowców i inżynierów rośnie zainteresowanie urządzeniami z czujnikami naprężenia, które można na przykład montować na ludzkiej skórze i monitorować stan zdrowia [136]. Idealnymi elementami budulcowymi dla takich urządzeń mogą być między innymi nanorurki węglowe. Nela z grupą naukowców [270] zaprojektowali składnik sztucznej elektronicznej skóry, tj. wielkopowierzchniowy, elastyczny czujnik naprężeń o wysokiej wydajności, zbudowany na aktywnej matrycy tranzystorów cienkowarstwowych z nanorurek węglowych (CNT TFT). Jest to w pełni zintegrowany elastyczny sensor, działający w małym zakresie napięcia 3 V i wykazujący doskonałą wydajność (~90%), charakteryzujący się szybszą reakcją niż ludzka skóra (<30 ms) oraz doskonałą dokładnością w wykrywaniu złożonych obiektów zarówno na płaskich, jak i zakrzywionych powierzchniach. Choi. i inni [271] zsyntezowali czujnik naprężeń typu grafen/TPU (termoplastyczny poliuretan) za pomocą druku 3D. Opracowany materiał to kombinacja dobrej rozciągliwości i wysokiej czułości (współczynnik (GF) 11 przy odkształceniu 10% i 80 przy odkształceniu 100%) , dobrej trwałości i stabilności (test rozciągania powtórzony w 6000 cyklach) oraz szybkiej reakcji. Podobnie, grupa prowadzona przez Kima [272] zaprojektowała czujnik naprężeń 3D oparty na kompozycie tlenek grafenu/wielościennie nanorurki węglowe z grupami aminowymi. Stwierdzono, że parametry wydajności urządzenia, w tym współczynnik grubości, histereza, oraz liniowość można regulować, kontrolując parametry procesu drukowania. Wyprodukowane czujniki naprężeń wykazują zdolność do rozróżniania rzeczywistych ruchów ludzkiego ciała, wykrywania naprężeń nawet poniżej 1%, a także osiągają wysoki współczynnik grubości powyżej 70.

Materiały węglowe mogą być używane także do przygotowania typowych urządzeń czujnikowych do identyfikacji różnych gazów, między innymi toksycznych, palnych i wybuchowych. Ma i jego współpracownicy [273] stworzyli bardzo czuły sensor gazu NO₂, oparty na trójwymiarowych wielościennych sieciach nanorurek węglowych na nanosferach SiO₂. Stwierdzili, że przewodnictwo elektryczne nanorurek węglowych (CNT) jest bardzo

wrażliwe na zmiany dotyczące cząsteczek pary/gazu w lokalnym środowisku w temperaturze pokojowej. Opracowany czujnik 3D SiO₂@MWCNTs wykazuje zarejestrowaną czułość 82,61% w stosunku do 1 ppm dwutlenku azotu (NO₂) w temperaturze pokojowej, czyli 1,97 razy wyższą niż w przypadku urządzeń opartych na czystych dwuwymiarowych MWCNT. Podobnie Al-Diabat i inni [274] przedstawili czujnik wodoru o wysokiej czułości na bazie nanorurek węglowych wytworzonych na podłożu SiO₂. Co ciekawe CNT zsyntezowano w kuchence mikrofalowej i osadzono na podłożu SiO₂ metodą dielektroforetyczną. Po ekspozycji na gaz H₂ w temperaturze pokojowej nanorurki węglowe wykazywały wysoką czułość do 315% przy 140 ppm H₂ i stosunkowo dobrą czułość 40% przy bardzo niskim stężeniu gazu H₂, wynoszącym 20 ppm.

Istnieją także sensory temperaturowe konstruowane na bazie materiałów węglowych. Sahatiya wraz ze współpracownikami [275] zaproponowali poręczny czujnik ze zredukowanego tlenku grafenu (SrGO). Ultraczuły sensor temperatury ludzkiego ciała wykazywał ujemny współczynnik temperaturowy na poziomie $-74,29 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, w zakresie temperatur od 35°C do 45°C, przewyższając dostępne na rynku odpowiedniki. Co ciekawe, okazało się także, że urządzenie może być potencjalnie stosowane do wykrywania ruchu na podstawie promieniowania podczerwonego. Zhao i inni [276] opracowali ultracienkie i ultraczułe drukowane czujniki temperatury oparte na nanorurkach węglowych, zdolne do wielokrotnego użytku. Technologia opiera się na zastosowaniu atramentu z nanorurek węglowych i tlenku grafenu (CNT-GO) do drukowania wrażliwych na temperaturę śladów na wysoce elastycznych, cienkich i samoprzylepnych taśmach PET (politereftalan etylenu), które z kolei integrowane są na powierzchniach o różnych krzywiznach i zwilżalności. Stwierdzono, że w niskich temperaturach (poniżej 15 °C) wydrukowane ślady wykazują wartość α (temperaturowego współczynnika rezystancji) równą $60 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, czyli kilka razy wyższą niż dla czujników temperatury wykonanych z czystych CNT lub innych materiałów.

Najbardziej powszechną grupą sensorów, opracowanych na bazie materiałów węglowych, wydają się być biosensory elektrochemiczne. Materiały na bazie węgla, takie jak pasta grafitowa, nanorurki węglowe (CNT) i tlenek grafenu (GO) są szeroko stosowane do budowy bioczujników ze względu na proste systemy konstrukcyjne, niskie prądy tła, zdolność do regeneracji powierzchni oraz niski koszt. Ponadto posiadają powtarzalne właściwości elektrochemiczne i użyteczne właściwości fizyczne [136]. Wysoka przewodność i porowatość niektórych materiałów węglowych idealnie nadaje się do elektrochemicznej analizy sygnału i adsorpcji dużych cząsteczek pochodzenia biologicznego bez konieczności chemicznej

modyfikacji enzymu. Wśród niedawnych doniesień literaturowych znajduje praca Mishra i jego zespołu [277], w której donoszą o przenośnym czujniku elektrochemicznym do jednoczesnej identyfikacji Δ^9 -tetrahydrokannabinolu (THC) i alkoholu. Nowy materiał jest w formie pierścienia z elektrodą na bazie MWCNT do wykrywania THC oraz przetwornikiem z błękitem pruskim, pokrytym warstwą oksydazy alkoholowej/chitozanu, do biodetekcji alkoholu. THC i alkohol można zatem wykryć jednocześnie w tej samej rozcieńczonej próbce śliny (z granicą wykrywalności $0.5 \mu\text{M}$ THC) w ciągu 3 minut, bez żadnych zakłóceń. Goud wraz ze współpracownikami [278] zaproponowali poręczny elektrochemiczny czujnik mikroigłowy do ciągłego monitorowania lewodopy (L-Dopy): w kierunku leczenia choroby Parkinsona. Praca urządzenia opiera się na równoległym i niezależnym enzymatyczno-amperometrycznym i nieenzymatycznym woltamperometrycznym wykrywaniu L-Dopy przy użyciu różnych mikroigieł, zbudowanych między innymi z pasty węglowej. Sensor zapewnia wysoką czułość (z niską granicą wykrywalności $0,5 \mu\text{M}$ dla układu nieenzymatycznego oraz $0,25 \mu\text{M}$ dla układu enzymatycznego), dużą selektywność w obecności potencjalnych zakłóceń i dobrą stabilność w syntetycznym płynie śródmiąższowym (ISF). Barfidokht i inni [279] zaprojektowali czujnik-rękawiczkę do szybkiej identyfikacji fentanylu, niezwykle silnego syntetycznego opioidu. Sensor ma znajdować się w rękawiczce i wykrywać fentanyl elektrochemicznie na opuszkach palców. Takie urządzenie składa się z elastycznych, węglowych elektrod screen-printed modyfikowanych mieszaniną wielościennych nanorurek węglowych i cieczy jonowej 4-(3-butylo-1-imidazolio)-1-butanosulfonianu. Czujnik pokazuje bezpośrednie utlenianie fentanylu zarówno w postaci płynnej, jak i proszkowej z granicą wykrywalności $10 \mu\text{M}$ przy użyciu woltamperometrii fali prostokątnej. W połączeniu z przenośnym analizatorem elektrochemicznym zapewniają bezprzewodową transmisję zmierzonych danych do smartfona lub tabletu w celu dalszej analizy. Sharafeldin z grupą naukowców [280] opracowali nanocząstki Fe_3O_4 na arkuszach tlenku grafenu ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$) do izolacji i ultraczułego amperometrycznego wykrywania białek biomarkerów nowotworowych. Badania wykonane w surowicy wykazały doskonałe granice wykrywalności (LOD) 15 fg mL^{-1} dla PSA (antygeny sterczowego) i $4,8 \text{ fg mL}^{-1}$ dla PSMA (antygeny błonowego sterczowego). LOD dla PSA był 1000-krotnie lepszy w porównaniu do wcześniejszych doniesień identyfikacji PSA przy użyciu Fe_3O_4 .

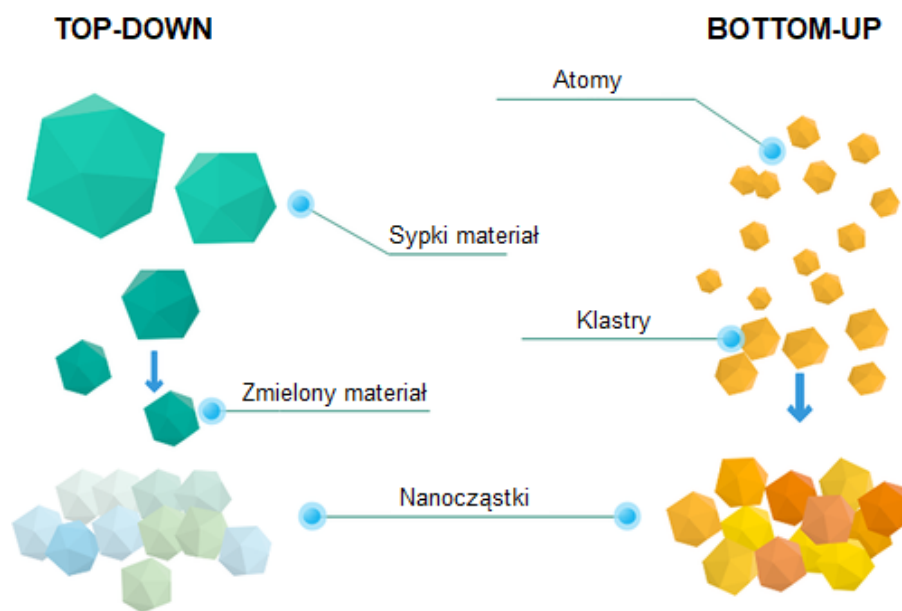
3. Nanocząstki metali szlachetnych

Metale szlachetne znajdują się w użyciu już od czasów starożytnych cywilizacji i zawsze były postrzegane jako znak wyższej władzy i bogactwa. W rezultacie można odnaleźć je w różnych postaciach wartościowych znalezisk historycznych, między innymi dzieł sztuki, monet, czy klejnotów [281]. Ze względu na wysoką odporność na ekstremalne warunki korozji i utleniania, znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym, chemicznym, energetycznym, elektrycznym i elektronicznym oraz w opiece zdrowotnej (od sprzętu chirurgicznego po wzmacniacze kontrastu w obrazowaniu) [282,283].

W ciągu ostatnich dwóch dekad nanotechnologia uważana jest za najbardziej perspektywiczną dziedzinę, oferującą niezliczone możliwości. Wielodyscyplinarne wsparcie ze strony naukowców i przemysłu sprawiło, że jest to najszybciej rozwijająca się tematyka z bardzo obiecującymi wynikami [281,284]. Obecny skok technologiczny w zakresie syntezy i kontroli materiałów nanometrycznych zapewnił ogromne możliwości badawcze w kierunku rozwoju wielu dziedzin jednocześnie [285-288]. Nanocząstki metali (MNP), a w szczególności nanocząstki metali szlachetnych (NMNP), okazały się najczęściej i szerzej badanymi strukturami, ze względu na ich imponujące właściwości fizykochemiczne oraz duży stosunek powierzchni do objętości [281]. Wewnętrzna stabilność oraz biokompatybilność, w połączeniu z właściwościami optycznymi, elektromagnetycznymi i katalitycznymi, uutorowały drogę do zdumiewającej liczby różnorodnych zastosowań. Kształt, wielkość i charakterystykę powierzchni NMNP można dodatkowo modyfikować, dostosowując je do zaawansowanych potencjalnych funkcji. Ogólnie rzecz biorąc, te wyjątkowe nanoobiekty zasługują na wysoką pozycję w zestawieniu narzędzi nanotechnologicznych.

3.1. Synteza nanocząstek metali szlachetnych

Produkcja nanocząsteczek opiera się zasadniczo na dwóch różnych podejściach, tj. odgórnym „top-down” (metoda destrukcyjna, rozdrobnienie) i oddolnym „bottom-up” (metoda budowania od podstaw, atom po atomie) (Rysunek 21) [289].



Rysunek 21. Schematyczne przedstawienie metod otrzymywania nanocząstek: podejście odgórne „top-down” (duże fragmenty rozdrabniane na coraz mniejsze cząstki) oraz podejście oddolne „bottom-up” (prekursor molekularny wyrastający do postaci nanocząstek) [289].

Procesy odgórne obejmują rozbijanie materiałów sypkich na coraz mniejsze cząstki o wymiarach nanometrycznych, przy użyciu różnych metod fizycznych i chemicznych, obejmujących zewnętrznie kontrolowane procesy cięcia, skrawania, mielenia i kształtowania materiałów do pożądanej wielkości i kształtu. Do tej kategorii należą między innymi piroliza, nanolitografia i metody indukowane promieniowaniem [290-295]. Podejście to wiąże się jednak z poważnym ograniczeniem, jakim jest niedoskonała struktura powierzchni powstałych MNP, co istotnie wpływa na ich właściwości fizyczne i chemiczne [296]. Co więcej, metody te wymagają dostarczenia ogromnej ilości energii, w celu utrzymania warunków wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury podczas procedury syntezy [281].

Natomiast w podejściu oddolnym MNP wytwarzane są na drodze samoorganizacji atomów, cząsteczek lub klastrów przy wykorzystaniu procedur chemicznych i biologicznych. Podejście oddolne okazuje się bardziej korzystne, ponieważ zapewnia znacznie lepszą kontrolę nad procesem tworzenia się produktu końcowego. Powstałe nanocząstki są bardziej jednorodne pod kątem rozmiaru i kształtu (parametry fizyczne) oraz składu chemicznego. Co więcej, podejście „bottom-up” jest ogólnie tańsze. Procedury syntezy obejmują zwykle metody chemiczne na mokro, na przykład: syntezę chemiczną, elektrochemiczną, soniczną i tzw. „zieloną” [297-303]. Głównym wyzwaniem podejścia oddolnego jest późniejsze oczyszczanie

nanocząstek z mieszaniny reakcyjnej (toksycznych chemikaliów, rozpuszczalników organicznych i odczynników), które poddaje w wątpliwość potencjalne zastosowania biomedyczne (z wyjątkiem ekologicznych metod syntezy).

3.1.1. Metody „top-down”

Jedną z najczęściej stosowanych procedur syntezy jest rozpylanie, nazywane również metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD) [281,304]. W trakcie procesu nanocząstki osadzają się w postaci cienkiej warstwy, wytworzonej w wyniku zderzenia jonów z podłożem i wyżarzania. Wydajność metody zależy głównie od takich czynników, jak grubość warstwy, rodzaj podłoża, czas wyżarzania i temperatura, które bezpośrednio wpływają na wielkość i kształt otrzymywanych nanocząstek [305,306].

Mikropatterning to popularna technika używana głównie w biosensorach, mikromacierzach, inżynierii tkankowej i badaniach komórkowych, która znalazła zastosowanie również w syntezie MNP. Ogólnie rzecz biorąc, jest ona równoważna procesowi drukowania, w którym materiał poddaje się cięciu i/lub formowaniu do wymaganego kształtu i rozmiaru za pomocą wiązki światła lub wiązki elektronów [281]. To niskotemperaturowa, bezpróżniowa metoda, wykorzystująca fotolitografię do syntezy MNP przez spiekanie laserowe tuszu [307]. Oprócz fotolitografii opracowano liczne techniki litograficzne, takie jak skanowanie, litografię koloidalną i nanosferyczną [308,309].

Mielenie polega na bezpośrednim rozbijaniu materiałów sypkich na mikro- i nanostruktury. W przypadku mielenia mechanicznego energia kinetyczna walców/kul jest przekazywana do materiału sypkiego, co powoduje zmniejszenie rozmiaru ziarna [310]. Parametry, takie jak rodzaj młyna, atmosfera mielenia, intensywność, czas i temperatura, odgrywają kluczową rolę w kontrolowaniu kształtu i wielkości nanocząsteczek [311,312]. W celu zoptymalizowania procesu opracowano różne rozwiązania, obejmujące między innymi młyny wstrząsowe, młyny bębnowe, młyny wibracyjne, młyny ściernicze i młyny planetarne.

Ablacja laserowa jest jedną z metod uznawanych za odpowiedni zamiennik konwencjonalnych metod chemicznych, ze względu na szybki czas obróbki, lepszą kontrolę nad wielkością i kształtem cząstek oraz wysoką wydajność przy lepszej stabilności [281,313,314]. W procesie ablacji laserowej stałą powierzchnię (zwykle płytkę z czystego metalu) napromieniowuje się wiązką laserową, co prowadzi do powstania plazmy, która ostatecznie jest odparowywana lub sublimowana w celu utworzenia NP [315]. Brak

konieczności usuwania nadmiaru odczynników oraz możliwość syntezy nanocząstek metali zarówno w rozpuszczalnikach wodnych, jak i organicznych, umożliwiły wdrożenie metody ablacji laserowej na przykład do zastosowań biomedycznych [281].

Rozkład termiczny (piroliza) to kolejna powszechnie stosowana technika (oddzielnie lub w połączeniu z innymi fizycznymi metodami) syntezy MNP [281]. Jest to endotermiczny proces, wykorzystujący energię cieplną do rozerwania wiązań chemicznych. W efekcie dochodzi do rozkładu prekursora i wymuszenia reakcji chemicznej, w której powstają nanocząstki wraz z innymi produktami ubocznymi (w postaci popiołu). Poprzez dalszą obróbkę otrzymanego popiołu odzyskuje się NP. Piroliza jest często wykorzystywana do otrzymywania nanocząstek metali szlachetnych [316,317]. Poważną wadą tej metody jest nadmierne zużycie energii.

Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD, osadzanie próżniowe) to metoda, w której gazowy reagent jest osadzany na podłożu w postaci filmu nanocząstek. Wzbudzenie substratu prowadzi do wytworzenia jonów, a następnie ich redukcji do postaci cienkiej warstwy [281]. Metoda pozwala na wytwarzanie wysoce czystych, jednorodnych i nieporowatych nanocząstek, dzięki czemu stała się bardzo ważna i popularna w przemyśle elektronicznym i półprzewodnikowym. Pomimo tych ogromnych zalet, CVD posiada kilka wad, w tym specjalny zaawansowany sprzęt oraz wyjątkowo toksyczne gazowe produkty uboczne [318].

3.1.2. Metody „bottom-up”

Podstawową metodą otrzymywania nanocząstek metali w podejściu „bottom-up” jest redukcja jonów z roztworu ich soli, przy użyciu chemicznych środków redukujących i stabilizujących przy zachowaniu korzystnych parametrów reakcji (m.in. pH, temperatury). Ta procedura jest najbardziej powszechną i niezawodną ze wszystkich oddolnych, ze względu na swoją prostotę [308]. Dostępna jest obszerna lista wielu środków redukujących, która obejmuje powszechnie stosowany cytrynian sodu, hydrazynę, wodór, a także alkohole [285,308,319]. Podobnie, jeśli chodzi o środki stabilizujące, istnieje wiele opcji, które generalnie dzielą się na dwie kategorie, tj. niskocząsteczkowe (np. cytrynian, SDS, chitozan itp.) oraz wysokocząsteczkowe (np. skrobia, PVP, PEG itp.). Stabilizatory o małej masie cząsteczkowej mają tendencję do zmiany ładunku powierzchniowego syntezowanych cząstek i utrzymywania siły odpychania między nimi, zapobiegając agregacji. Taki typ stabilizatora generalnie nie chroni dobrze przed czynnikami środowiskowymi (zwłaszcza zmianami temperatury

przechowywania i ekspozycji na światło). Stabilizatory o dużej masie cząsteczkowej na ogół pochłaniają cząstki i chronią je przed tzw. „stresem środowiskowym”. Dodatkowo wykazano, że są one bardziej wydajne niż stabilizatory o niskiej masie cząsteczkowej [281]. Nanocząstki, wytworzone na drodze redukcji jonów z roztworu, posiadają jednak grubą warstwę środka stabilizującego, która zapobiega ich rozpuszczaniu. Z tego powodu ich zastosowania biologiczne i właściwości katalityczne są poddawane w wątpliwość [320,321]. Mimo to, metodę uważa się za bezkonkurencyjną w kwestii jednorodności wielkości i kształtu cząstek. Redukcję można łatwo regulować, zmieniając parametry reakcji (pH, stosunek środka redukującego do środka stabilizującego). Tyagi i jego zespół badawczy [321] wyprodukowali AuNP metodą redukcji z wykorzystaniem cytrynianu, w temperaturze pokojowej, przy pH = 3 i stosunkach molowych cytrynianu do AuCl₃ 2:1 i 5:1. Uzyskali w ten sposób cząstki o średniej wielkości odpowiednio 28 i 25 nm. Zastosowana wartość pH spowodowała znacznie szybszy przebieg reakcji niż w innych przypadkach. Wykazano również, że przy wartościach pH od 3 do 6 oraz stosunku molowym cytrynianu do AuCl₃ 2:1, powstawały AuNP o różnych kształtach (pryzmaty, pręciki, kule). W innym badaniu Agnihotri i jego współpracownicy [322], którzy zastosowali podobną metodę redukcji do syntezy AgNP, uzyskali cząstki o średniej wielkości 5 nm przy najwyższym stężeniu cytrynianu sodu ($4,28 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³). Ich wielkość wzrastała odpowiednio przy większych stężeniach cytrynianu (do 100 nm przy $1,77 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³).

Wytwarzanie nanocząstek metali w oparciu o mikroemulsje okazało się skuteczną metodą, która zapewnia lepszą kontrolę nad fizycznymi aspektami syntetyzowanych cząstek, takimi jak rozmiar i kształt. Ogólnie, mikroemulsje są mieszaninami dwóch niemieszających się cieczy w obecności środka powierzchniowo czynnego. Systemy te na ogół charakteryzują się bardzo niskim napięciem międzyfazowym, dużym obszarem międzyfazowym i stabilnością termodynamiczną [281]. Pierwsza synteza NMNP oparta na mikroemulsji została opisana przez zespół badawczy Muñoz-Flores [323,324], którzy zsyntezowali nanocząstki platyny, palladu i rodu. Metoda polega na przygotowaniu dwóch oddzielnych mikroemulsji, jednej zawierającej sól metalu oraz drugiej zawierającej środek redukujący w środowisku amfifilowym. Połączenie emulsji prowadzi do mieszania reagentów i redukcji jonów z soli do atomów obojętnych, które w efekcie tworzą nanocząstki [308]. Układy woda w oleju są najczęściej stosowane do syntezy nanocząstek metali, które na ogół są stabilne termodynamicznie. W zależności od potrzeb proces można dostosować także do syntezy określonego typu nanocząstek, poprzez zmianę stosunku środka powierzchniowo czynnego do oleju, co umożliwia to kontrolę wielkości i kształtu cząstek [281].

Procesy elektrochemiczne również są powszechnie stosowane do syntezy NMNP i nanokompozytów, które wykazują właściwości katalityczne, a ostatnio wykorzystywane są w zastosowaniach biomedycznych jako bioczuJNIKI [325]. Metoda elektrochemiczna została po raz pierwszy wprowadzona w 1994 roku przez Reetza i Helbiga, którzy rozpuścili blaszkę anodową (palladową), aby przeprowadzić osadzanie metalu na platynowej katodzie ogniwa elektrochemicznego w obecności elektrolitu [308,326]. Skuteczność tej metody zależy od różnych parametrów, takich jak rodzaj czynnika redukującego, czystość metalu i stabilizatora, dobór elektrolitu, stosunek stężeń i temperatura, które bezpośrednio wpływają na parametry fizyczne nanocząstek [327]. Obecnie preferowana jest synteza nanokompozytów (zwłaszcza z grafenem) metodami elektrochemicznymi niż synteza nanocząsteczek [328].

Synteza wspomagana mikrofalami, znana też jako synteza jednonacyniowa, obejmuje produkcję NP z soli i roztworów środków powierzchniowo czynnych. Jest to wysoce niezawodna, szybka i łatwa metoda, która wspiera kontrolę nad morfologią otrzymywanych nanocząstek [281]. Polega na oddziaływaniu dipolowym (cząsteczki mają tendencję do ustawiania się i oscylowania zgodnie z polem elektrycznym mikrofal, zderzenia i tarcie między nimi generuje ciepło) oraz przewodzeniu jonowym (pole elektryczne generuje ruch jonów, gdy cząsteczki próbują orientować się zgodnie z szybko zmieniającym się polem, powodując chwilowe przegrzanie). Wytworzone ciepło skutkuje redukcją jonów metali do postaci nanocząstek [329,330].

Nadmierne stosowanie toksycznych środków chemicznych w syntezie nanocząstek metali szlachetnych znacznie ograniczyło ich zastosowania biologiczne [281]. Z tego powodu opracowano wiele innych, ekologicznych metod, przewidujących minimalne zużycie reduktorów, stabilizatorów, czy rozpuszczalników. Tak zwane „zielone” metody obejmują wykorzystanie ekstraktów roślinnych, mikroorganizmów i/lub biopolimerów, które okazały się być potencjalnymi kandydatami do zastąpienia chemicznych metod syntezy NMNP [331]. Prostsze i bardziej ekologiczne procedury spowodowały wykładniczy wzrost ilości publikacji w ciągu ostatnich dwóch dekad [281]. Na przykład zespół badawczy Balakumarana [332] wykorzystał bezkomórkową zawiesinę *Aspergillus terreus* (gatunek grzybów kropidlakowatych) do syntezy zarówno AuNP, jak i AgNP, w wyniku czego uzyskano sferyczne nanocząstki, o wielkości odpowiednio 8 – 20 nm i 10 – 50 nm. Velgosova wraz ze współpracownikami [333] donieśli o syntezie wysoce stabilnych AgNP z *Parachlorella kessleri*, czyli wodnego ekstraktu z zielonych alg. Zsyntezowane cząstki miały wielkość około 20 nm i wykazywały doskonałą stabilność przez rok. Mimo wszystko, najczęściej opisywaną

ekologiczną syntezą nanocząstek metalicznych jest fitosynteza, czyli procedura za pośrednictwem roślin i/lub ekstraktów roślinnych, której główną zaletą jest łatwe odzyskiwanie produktu [331,334]. W syntezie za pośrednictwem ekstraktu roślinnego wykorzystuje się wyciąg praktycznie z każdej części rośliny, tj. liści, łodyg, korzeni, pędów, kwiatów, czy nasion. Niewątpliwym atutem tej metody jest zdolność ekstraktu do pełnienia funkcji zarówno środka redukującego, jak i stabilizującego. Udowodniono, że metoda jest najbardziej opłacalną i przyjazną dla człowieka metodą wytwarzania nanocząstek o długoterminowej stabilności. W 2016 roku Balashanmugam i inni [335] wykazali fitogeniczną syntezę AgNP z wodnego ekstraktu liści *Cassia roxburghii*. Zsyntezowane nanocząstki miały wielkość około 35 nm i wykazywały doskonałą stabilność przez rok. Metoda ta ułatwiła również syntezę zarówno pojedynczych, jak i bimetalicznych cząstek. Spore zainteresowanie wzbudzają także nanocząstki indukowane światłem, szczególnie słonecznym. Kumar i jego współpracownicy [336] zastosowali wodny ekstrakt z liści *Erigeron Bonariensis* do syntezy nanocząstek srebra. W procesie otrzymali sferyczne i owalne AgNP o wielkości około 13 nm. Kluczowymi parametrami, które należy wziąć pod uwagę w przypadku tej procedury, są czas ekspozycji na światło oraz stężenie ekstraktu roślinnego w układzie reakcyjnym.

Można stwierdzić, że w ciągu ostatnich lat opracowano wiele fizycznych, chemicznych i biologicznych metod syntezy nanocząsteczek, z czego większość procedur jest szeroko stosowanych, a ich dobór zależy od użyteczności i potencjalnych zastosowań nanoproductów. Mimo wszystko, każde z istniejących rozwiązań posiada pewne wady, a części z nich nie można przekształcić na produkcję wielkoskalową. Dlatego opracowanie alternatywnych procesów otrzymywania nanocząsteczek, o kontrolowanych i przestrajalnych właściwościach nadal jest otwartym zagadnieniem.

3.2. Właściwości i zastosowanie wybranych nanocząstek metali szlachetnych

Niedawne połączenie nanotechnologii z materiałoznawstwem zaowocowało opracowaniem nowatorskich materiałów o wyjątkowej charakterystyce. Przeważnie metale szlachetne są uważane za użyteczne ze względu na znaczące właściwości katalityczne, elektroniczne, magnetyczne, optyczne i mechaniczne. Ich możliwe zastosowania w zakresie nanomateriałów przyczyniły się do ogromnego rozwoju wielu dziedzin [337].

3.2.1. Nanocząstki złota

Historia wykorzystywania nanocząstek złota (AuNP) jest bardzo długa i sięga czasów starożytnego Cesarstwa Rzymskiego. Ceramika, pochodząca z IV wieku naszej ery, wykazuje obecność AuNP, które stosowano wtedy jako barwniki. Kielich Likurga (Rysunek 22), jeden z najciekawszych artefaktów z tamtego okresu, znany jest przede wszystkim jako klasyczny przykład dichroizmu [338]. Zależnie od źródła i kierunku padania światła może on przyjmować inny kolor – kiedy kielich jest poddawany zewnętrznemu lub naturalnemu oświetleniu, jego barwa wydaje się jednolicie ciemnozielona, jednak gdy źródło światła jest przesuwane wewnątrz kielicha, staje się on fioletowo-czerwony i półprzezroczysty. Ten wyjątkowy efekt wizualny spowodowany jest rozmiarem, kształtem i składem nanocząstek (złota i srebra) osadzonych w szkłe naczynia.



Rysunek 22. Kielich Likurga z IV wieku n.e. barwiony nanocząstkami złota, jako przykład dichroizmu [339].

Mimo wielu lat wystawiania na działanie czynników środowiskowych, dekorowana nanocząstkami złota ceramika starorzyska do dnia dzisiejszego charakteryzuje się żywymi, głębokimi kolorami. Co ciekawe, posągi pochodzące z tego samego wieku, które barwiono związkami organicznymi, są dziś białe. Wyjątkowo trwałe kolor, nadawany przez AuNP wynika z charakterystycznego dla nanocząstek „powierzchniowego rezonansu plazmonowego”, czyli fluktuacji i interakcji elektronów między ładunkami ujemnymi i dodatnimi na powierzchni [340], które nie zanikają z czasem.

Nanocząstki złota znane są dziś jako najbardziej stabilne nanostruktury, które zależnie od metod syntezy mogą występować w wielu różnych formach, między innymi nanosfer,

nanopręcików, nanosześcianów, nanogałęzi, nanobipiramid, nanokwiatków, nanopowłok, nanodrutów, czy nanoklatek [341]. Dzięki tej wielopostaciowości znajdują one zastosowanie w interdyscyplinarnych gałęziach nauki, między innymi medycynie, materiałoznawstwie, biologii, chemii i fizyce.

Wykorzystanie AuNP w detekcji kolorymetrycznej jest jednym z najbardziej obiecujących podejść analitycznych w kierunku wykrywania różnych analitów i biocząsteczek, takich jak aminokwasy, peptydy i białka, kwasy nukleinowe, jony nieorganiczne i enzymy. W ostatnim czasie Díaz i jego współpracownicy [342] przedstawili szybki, niezawodny i łatwy do skalowania czujnik kolorymetryczny oparty na nanocząstkach złota (AuNP) do wykrywania sekwencji kodujących białek RdRp, E i S wirusa SARS-CoV-2. Sensor wykazuje stabilność przez wiele miesięcy bez zauważalnego spadku aktywności, co pozwala na wykrycie sekwencji SARS-CoV-2 gołym okiem w 15 min. Skuteczność i selektywność wykrywania, pod względem znaczących zmian kolorymetrycznych w roztworze po rozpoznaniu celu, oceniono jakościowo (wizualnie) i ilościowo (pomiar absorpcji) przy użyciu próbek syntetycznych oraz próbek pochodzących z zakażonych komórek. Ponadto wdrożono łatwe i niedrogię podejście do amplifikacji, aby zwiększyć czułość systemu w wykrywaniu wysokiego i średniego miana wirusa ($\geq 10^3 - 10^4$ kopii RNA wirusa μL^{-1}) w próbkach. Cały proces (wzmocnienie i detekcja) trwał 2,5 godziny. Ze względu na łatwość użytkowania, stabilność i minimalne wymagania sprzętowe, proponowane podejście może być cennym narzędziem do wykrywania SARS-CoV-2. Ratnarathorn i inni [343] zastosowali nanocząstki złota modyfikowane kwasem maleinowym do specyficznego wiązania jonów ołowiu i opracowali metodę kolorymetrycznego wykrywania o liniowym zakresie 0,0 – 30,8 nM i granicy wykrywalności 1,54 nM. Natomiast zespół badawczy prowadzony przez Simona [344] przygotował nanocząstki złota modyfikowane kwasem glutaminowym na drodze oddziaływań elektrostatycznych. Stwierdzono, że takie nanostruktury wykazują ponadnormalną stabilność, pozostając stabilne w temperaturze pokojowej przez 6 miesięcy. Wiązanie wodorowe wytwarzane pomiędzy kwasem glutaminowym a klenbuterolem lub raktopaminą może indukować proces agregacji i sieciowania oraz zmianę koloru nanocząstek złota. Granice wykrywania klenbuterolu i raktopaminy w ludzkim moczu wynosiły odpowiednio 0,23 nM i 0,43 nM. Natomiast Shahamirifard i inni [345] zaprojektowali sensor elektrochemiczny na bazie elektrody z pasty węglowej (CPE) modyfikowanej nanokompozytem z nanocząstkami tlenku cyrkonu (ZrO₂NPs), chlorku choliny (ChCl) i nanocząstkami złota (AuNPs) do równoczesnego elektrootleniania kwasu galusowego (GA) i kwasu moczowego (UA) w różnych próbkach

rzeczywistych. W optymalnych warunkach czujnik wykazywał liniową odpowiedź w zakresie stężeń 0,22 – 55 i 0,12 – 55 μM odpowiednio dla GA oraz UA. Dla prezentowanego układu odnotowano niskie granice wykrywalności, które wynosiły 25 nm dla GA i 15 nM dla UA. Ponadto ZrO₂-ChCl-AuNPs/CPE został z powodzeniem zastosowany do niezależnego oznaczania GA w zielonej herbacie i soku owocowym, a także jednoczesnego oznaczania GA i UA w próbkach moczu ludzkiego.

Nanocząstki złota o zwiększonych właściwościach absorpcyjnych i rozpraszających, a także swoistej kompetencji do celowania w nowotwory (aktywność przeciwnowotworowa) wykorzystywane są także w terapiach leczenia raka. Jedne z nowszych doniesień literaturowych [346-348] opisują nowatorską metodę terapii fotodynamicznej (PDT), polegającą na wykorzystaniu światła podczerwonego, związku fotouczulącego (PS) oraz tlenu cząsteczkowego z tkanek. Proces PDT polega na tym, że AuNP w roli PS wprowadzane są do organizmu i selektywnie gromadzą się w tkance guza, a następnie wzbudzone przez światło lasera o określonej długości fali wywołują reakcję fotochemiczną niszczącą komórki nowotworowe. Dokładniej aktywowany PS nagrzewa się i przekazuje energię do otaczającego O₂ w celu wygenerowania reaktywnych form tlenu (ROS), które następnie mogą reagować z sąsiednimi makrocząsteczkami biologicznymi, powodując znaczną cytotoksyczność, uszkodzenie komórek, a nawet śmierć lub apoptozę bez poświęcania zdrowych komórek. Jest to przykład skutecznego i nowatorskiego działania przeciwnowotworowego przy minimalnych skutkach ubocznych. Innym szeroko stosowanym sposobem leczenia nowotworów jest chemioterapia. Istnieje wiele użytecznych form dostarczania leków, w tym modyfikowane nanocząstki złota. Na przykład Wójcik i współautorzy [349] potwierdzili, że stabilizowane glutationem AuNP (GSH-AuNPs) modyfikowane niekowalencyjnym sprzężeniem DOX były bardziej aktywne wobec linii komórkowych kocięgo włókniakomięsa niż niemodyfikowane AuNP.

Poza tym nanocząstki złota zalecane są do stosowania w różnych uprawach rolniczych, a także kiełkowaniu nasion zagrożonych gatunków roślin. Ferrari i jej grupa naukowa [350] dowiedli, że AuNP wykazują działanie pobudzające wzrost sadzonek *Arabidopsis*. Ekspozycja roślin na umiarkowane stężenia AuNP skutkowało zwiększonym wzrostem roślin z dłuższymi korzeniami głównymi oraz coraz dłuższymi korzeniami bocznymi, a także zmniejszoną odpowiedzią na stres oksydacyjny, wywoływaną przez stymulujący układ odpornościowy PAMP flg22. Nie odnotowano żadnego szkodliwego wpływu AuNP na sadzonki *Arabidopsis*. Natomiast Thakur i inni [351] wykorzystali nanocząstki złota jako składnik środków zwalczających nicienie korzeniowe w uprawie pomidora. Wpływ AuNP na *Meloidogyne*

incognita J2 okazał się niezwykle skuteczny w przypadku bezpośredniej ekspozycji w wodzie, wykazując 100% śmiertelność *Meloidogyne incognita* po trzech godzinach inkubacji. Potwierdzono także działanie nicieniobójcze względem *Meloidogyne incognita* w próbkach gleby. Co więcej, zawarte w preparacie nanocząstki złota indukowały wzrost sadzonek pomidora i nie wywarły na nich żadnego negatywnego wpływu. AuNP okazują się zatem bezpieczne dla roślin i skuteczne w walce ze szkodnikami.

Dzięki unikalnym i przestrajalnym właściwościom optycznym i elektrycznym, w ostatnich dziesięcioleciach AuNP przyciągnęły największą uwagę naukową oraz technologiczną, spośród wszystkich nanocząstek metali szlachetnych. Nanocząstki złota mają duże znaczenie gospodarcze, znajdują zastosowanie w różnych interdyscyplinarnych gałęziach nauki, w tym w medycynie, materiałoznawstwie, biologii, chemii i fizyce. Według bazy danych Scopus, ilość doniesień literaturowych dotyczących AuNP znacznie zwiększyła się z czasem, rozpoczynając od 1988 roku (jedno doniesienie) i osiągając liczbę 100934 doniesień na dzień 01.08.2022 [17].

3.2.2. Nanocząstki srebra

Srebro (Ag) już od stuleci było używane jako środek przeciwdrobnoustrojowy i przeciwwirusowy, np. Fenicjanie używali srebrnych naczyń do przechowywania wina i wody podczas dalekich podróży. Wcześniej starożytni Egipcjanie uważali, że metal Ag jest skuteczny w leczeniu chorób [337,352]. Dlatego środki chemiczne na bazie nanocząstek srebra są obecnie szeroko stosowane między innymi w medycynie. Kształt i wielkość cząstek decydują o właściwościach antybakteryjnych AgNP, co zademonstrowali w swoich badaniach Agnihotri i jego współpracownicy [353]. Udowodnili, że struktury o mniejszych rozmiarach (o średnicy około 5 nm) są zdecydowanie bardziej toksyczne dla bakterii *Escherichia coli*. Kujda z zespołem badawczym [354] wykazali, że nanocząstki srebra przyczepiają się do powierzchni bakterii powodując jej rozpad i umożliwiając wniknięcie w głąb mikroorganizmu. Natomiast Meng i inni [355] stworzyli wielowarstwowe, powlekane folią włókna jedwabne pokryte nanocząstkami srebra. Tak przygotowany materiał wykazuje działanie przeciwdrobnoustrojowe i skutecznie hamuje rozwój bakterii. Co więcej, uwalnianie jonów Ag^+ dla modyfikowanego jedwabiu może trwać nawet przez 120 godzin. Właściwości antybakteryjne nanosrebra można z powodzeniem rozszerzać, poprzez łączenie z innymi materiałami, na przykład w postaci elektroosadzanych nanocząstek chromu/srebra (Cr/AgNPs)

[356], czy materiału hybrydowego grafenowa kropka kwantowa/nanocząstki srebra [357]. Nanosrebro wykazuje również znaczący potencjał przeciwnowotworowy, przerywając mitochondrialny łańcuch oddechowy, zwiększając tempo syntezy reaktywnych form tlenu (ROS) i ostatecznie prowadząc do uszkodzenia DNA oraz śmierci komórek rakowych. Yu-Guo Yuan wraz ze współpracownikami [358] ujawnili, że połączenie kamptotecyny (CPT) z nanocząstkami srebra wywołuje obumieranie komórki poprzez zwiększenie wytwarzanych ROS oraz wyczerpywanie się antyoksydantów. Zaproponowane rozwiązanie wywołuje korzystny efekt w leczeniu raka szyjki macicy w porównaniu z immunoterapią.

Kolejnym szybko rozwijającym się obszarem badawczym, w którym wykorzystuje się właściwości nanocząstek srebra, jest elektronika. Ostatnio wiele wysiłku poświęcono technologii druku atramentowego, służącego do drukowania ścieżek i wzorów przewodzących na różnych elastycznych podłożach [359]. Szeroko stosowane są tusze oparte na nanocząstkach srebra, ze względu na ich wysoką przewodność elektryczną. Na przykład Shen i inni [360] zsyntezowali wysoce stabilne, jednorodne wodne atramenty na bazie AgNP, które następnie wydrukowali na podłożach z papieru fotograficznego i politereftalanu etylenu (PET) za pomocą kolorowej drukarki. Wyprodukowane wzory wykazywały rezystywność dwukrotnie mniejszą niż czyste srebro (do $3,7 \mu\Omega \text{ cm}$ po wygrzaniu w temperaturze 180°C). Kilka lat później Mo wraz z zespołem badawczym przygotowali AgNP o różnych promieniach (48 – 176 nm) i zastosowali jako tusz przewodzący [361]. Stwierdzili, że przewodnictwo warstw AgNP zwiększało się wraz ze wzrostem rozmiaru cząstek. Wydruki na papierze powlekanym wykazywały lepszą elastyczność w porównaniu z wydrukami na papierze fotograficznym.

Nanocząstki srebra mogą być z powodzeniem stosowane w ogniwach słonecznych w celu zwiększenia wydajności konwersji fotoelektrycznej i wydajności fotowoltaicznej [362]. W ostatnim czasie Saadmim i inni [363] wykazali, że DSSC (dye – sensitized solar cell) zmontowane z fotoanodami wspieranymi przez AgNP okazały się znacznie bardziej wydajne w kwestii konwersji mocy w porównaniu z urządzeniami wytworzonymi bez AgNP. Natomiast grupa badawcza Shena [364] wykorzystwała nanopłytkę z czystego srebra (Ag-nPI) powleconą tlenkiem indowo-cynowym oraz AgNP otoczone krzemionką (Ag@SiO₂-NP) do skonstruowania warstwy aktywnej ogniwa słonecznego. Uzyskano wzmocnienie konwersji w zakresie fal widzialnych, a wydajność zwiększyła się do 8,46%.

Istnieje wiele publikacji naukowych, dotyczących zastosowania nanocząstek srebra w roli sensorów, bazując na ich właściwościach katalitycznych (redukcja nadtlenu wodoru) oraz optycznych (fluorescencja, powierzchniowy rezonans optyczny). Na przykład Zhang i inni

[365] wykrywali H_2O_2 poprzez detekcję kolorymetryczną przy użyciu trzech różnych morfologii nanocząstek Ag (trójkątne, kuliste i sześciennie). Nanostruktury reagowały na obecność H_2O_2 , a ich krawędzie zostały wytrawione. Modyfikacja kształtu wywołała zaś widoczną zmianę barwy, którą wykorzystano do ilościowego oznaczenia H_2O_2 . Trójkątne nanocząstki Ag wykazywały najwyższą czułość dla dość małych stężeń analitu (5 mM) spośród wszystkich stosowanych nanomateriałów. Srikhao i jego współpracownicy [366] zsyntezowali AgNP, które następnie wykorzystali jako czujniki do wykrywania amoniaku i nadtlenu wodoru. Wyniki wskazują, że opracowane nanocząstki wykazują zdolność detekcji obu analitów przy stosunkowo niskim stężeniu, co można zaobserwować zarówno za pomocą spektrofotometru UV-Vis, jak i gołym okiem. Identyfikację H_2O_2 można przeprowadzać także na drodze elektrochemicznej, uważaną za znacznie prostszą i tańszą w porównaniu z innymi technikami, a przy tym zapewniającą wysoką czułość i selektywność [359]. Ze względu na duże szybkości przenoszenia elektronów, wysoką aktywność katalityczną w kierunku redukcji H_2O_2 i znaczne zmniejszenie nadpotencjału, AgNP są szeroko wykorzystywane do wytwarzania czujników elektrochemicznych. Maduraiveer i inni [367] zaprezentowali czujnik elektrokatalityczny do oznaczania H_2O_2 na bazie nanocząstek srebra wprowadzonych do matrycy krzemianowej (APS(SG)). Elektroda GC/APS(SG)-AgNP zmniejszyła potencjał redukcji H_2O_2 i wykazała niską granicę wykrywalności 25,0 μM przy czułości 0,042 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$. Ponadto czujnik oparty na APS(SG)-AgNP charakteryzował się szybką odpowiedzią, dobrą stabilnością i odtwarzalnością. Tymczasem Ghiaci i jego współpracownicy [368] wykorzystali nanocząstki srebra jako nowe czujniki elektrochemiczne do wykrywania glukozy, w oparciu o syntezę związków aminowych związanych z nośnikiem krzemionkowym (SiO_2 -pro-NH-cyanuric- NH_2). Opracowany sensor umożliwia oznaczanie glukozy z zachowaniem granicy wykrywalności 5,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ i czułością 540,7 $\mu\text{A mM}^{-1}$.

Nanocząstki srebra to drugie najbardziej skomercjalizowane nanostruktury metali szlachetnych, których zastosowanie obejmuje nie tylko zaawansowane technologicznie urządzenia, ale i produkty codziennego użytku. Ich obecność możemy zauważyć na każdym kroku, jako dodatki do tekstyliów, urządzeń medycznych, opakowań do przechowywania żywności, kosmetyków, filtrów przeciwsłonecznych, detergentów do prania, bandaży [366,369]. Na podstawie bazy danych Scopus, stwierdzono, że liczba publikacji dotyczących AgNP rośnie z czasem, rozpoczynając od 1987 roku (jedno doniesienie) i osiągając liczbę 75583 doniesień na dzień 01.08.2022 [17].

3.2.3. Nanocząstki platyny

Odkąd platyna (Pt) stała się znana ludzkości, stosowana jest przede wszystkim ze względu na wyjątkowe właściwości katalityczne. Przemysł chemiczny wykorzystuje znaczne ilości katalizatora platynowego do procesów częściowego utleniania amoniaku, oraz w syntetycznej chemii organicznej. Podobnie nanocząstki platyny, które dodatkowo zyskują na aktywności, ze względu na zwiększony stosunek powierzchni do objętości, który indukuje wyższą efektywną powierzchnię dostępną do interakcji z cząsteczkami analitu. PtNP występują najczęściej w postaci zawiesiny lub koloidu, zwykle w wodzie. Ich rozmiar, podobnie jak innych metalicznych NP, wynosi od 2 do 100 nm i można nim manipulować, zmieniając odpowiednio warunki reakcji syntezy [369]. Podstawową właściwością, przemawiającą za wyższością PtNP w niektórych zastosowaniach jest ich niezwykła stabilność. Są one szeroko wykorzystywane w przemyśle elektronicznym i elektrochemicznym, do produkcji przewodzących obwodów grubowarstwowych, elektrod wielowarstwowych kondensatorów ceramicznych, a także w reakcjach uwodorniania chemicznego [369,370]. Ostatnio Pt jest używany jako katalizator reakcji zachodzących na anodzie i katodzie ogniw paliwowych. Okazuje się, że te nanostruktury są korzystniejsze niż inne katalizatory z metalową membraną, ze względu na lepszą aktywność katalityczną, stabilność i selektywność. Na przykład Holton i inni [371] wykorzystali PtNP funkcjonalizowane jonami rutenu, wykazały zastosowanie jako wydajny elektrokatalizator w ogniwach paliwowych z membraną do wymiany protonów. Podobnie Garlyyev i współautorzy [372] przygotowali nanocząstki Pt do redukcji tlenu w ogniwach paliwowych z membraną wymiany protonów. Aktywność masową elektrokatalizatora wobec procesu redukcji określono na $0,87 \pm 0,14 \text{ A mgPt}^{-1}$, co stanowi najwyższą dotychczas zarejestrowaną wartość wśród czystych katalizatorów Pt w podobnym zakresie wielkości. Aktywność właściwa i masowa jest dwukrotnie wyższa niż w przypadku komercyjnej katalizy Pt/C firmy Tanaka. Tymczasem Gupta z zespołem badawczym [373] opracowali nanokompozyt na bazie wielościennych nanorurek węglowych i nanocząstek platyny syntezowanych w środowisku alkalicznym. Materiał zapewnił szczytową gęstość mocy 156 mW cm^{-2} , większą o ponad 110% od wartości uzyskanej przy użyciu katalizatora przygotowanego w środowisku kwaśnym i przetestowanego w podobnych warunkach. Przypisuje się to nie tylko małym rozmiarom cząstek zredukowanych nanocząstek Pt, ale także ich równomiernemu rozmieszczeniu, gdy redukcję prowadzi się w środowisku alkalicznym.

Wiele nanomateriałów na bazie platyny jest syntezowanych w celu zwiększenia ich aktywności elektrokatalitycznej (np. wobec kwasu mrówkowego, fenolu, glukozy, czy

nadtlenku wodoru) i wykorzystania w roli sensorów. Jegong wraz ze współpracownikami [374] zastosowali PtNP na powierzchni złota, a opracowany materiał wykazywał zwiększoną aktywność elektrokatalityczną w kierunku utleniania kwasu mrówkowego. Tymczasem Song i inni [375] zmodyfikowali nanocząstki platyny na powierzchni grafitopodobnego azotku węgla (g-C₃N₄), a przygotowany Pt/g-C₃N₄ wykorzystano jako materiał elektrodowy do detekcji fenolu. Wyniki wykazały, że czujnik Pt/g-C₃N₄ jest skutecznym czujnikiem do wykrywania fenolu, w szerokim zakresie od 2 do 20 μM, z granicą wykrywalności równą 0,667 μM i czułością 1,21084 mA μM⁻¹. Zhai i inni [376] zaprezentowali bardzo czuły sensor glukozy, oparty na heterostrukturach hydrożelowych nanocząstki platyny (PtNPs) – polianilina (Pani). Czujnik wykazywał czułość aż 96,1 μA mM⁻¹ cm⁻², z liniowym zakresem od 0,01 do 8 mM oraz niską granicą wykrywalności 0,7 μM. Z kolei Wada i współautorzy [377] przedstawili katalizator z nanocząstkami platyny na półprzewodnikowym tlenku tytanu (PtNPs/TiO₂), prezentujący zarówno właściwości fotokatalizatora, jak i katalizatora nanocząstek metalicznych. Opracowany materiał wykazywał aktywność katalityczną w reakcji eteryfikacji alkoholi benzyłowych pod wpływem promieniowania o długości fali 420 nm. Uzak i inni [378] unieruchomili oksydazę glukozową (GOx) na nanomateriale hybrydowym zredukowanego tlenku grafenu (RGO)/Zn-MOF-74 modyfikowanego PtNP. Przedstawiono, że biosensor generuje wysoką gęstość prądu, jest szybki i wrażliwy na glukozę. Stabilny sygnał prądowy można uzyskać w ciągu 40 sekund, a liniowy zakres czujnika wynosi 0,006 do 6,0 mM, natomiast granica wykrywalności i czułość wynoszą odpowiednio 1,8 μM oraz 64,51 μA mM⁻¹ cm⁻². Wang i jego współpracownicy [379] przedstawili mikrobioczujniki amperometryczne, opartych na włóknach węglowych pokrytych nanocząstkami platyny, do selektywnej detekcji nadtlenku wodoru (H₂O₂). Hybrydowy czujnik zapewnia czułość 7711 ± 587 μA mM⁻¹ cm⁻², granicę wykrywalności 0,53 ± 0,16 μM oraz zakres liniowy od 0,8 μM do 8,6 mM H₂O₂, z czasem odpowiedzi poniżej 2 sekund.

Nanocząstki platyny stały się w ostatnim czasie najbardziej obiecującymi funkcjonalnymi materiałami, które mogą znaleźć zastosowanie w biomedycynie, szczególnie w dostarczaniu leków, diagnostyce i obrazowaniu [369]. Yin i jego zespół badawczy [380] zaprojektowali i przygotowali samoorganizujące się superstruktury, tj. nanocząstki bacytracyny i platyny (Bac-PtNP). Opracowane nanocząstki były sześciennymi, skoncentrowanymi na powierzchni kryształami stabilnymi w roztworze wodnym, a ich działanie przeciwnowotworowe i doskonałą skuteczność terapeutyczną potwierdzono zarówno *in vitro*, jak i *in vivo*. Natomiast Bharathan i inni [381] zaprezentowali nanocząstki platyny pokryte

pektyną (PtNP), które okazały się skuteczne jako środek przeciwdrobnoustrojowy. PtNP nie indukują ROS, ale powodują zniszczenie plazmidowego DNA. Szczep utwardzony plazmidem wykazuje małą morfologię kolonii i wolniejszy wzrost zarówno *in vitro*, jak i *in vivo*. Jawaid wraz ze współpracownikami [382] opisali potencjalne zastosowanie nanocząstek platyny w kierunku indukowanej ultradźwiękami metody zwalczania komórek ludzkiego chłoniaka U937. Wyniki pokazały, że nanostruktury działały jako silne antyoksydanty, tłumiły indukcję apoptozy oraz autofagię.

Ogólnie rzecz biorąc, nanocząstki platyny mają szeroki zakres biologicznych i niebiologicznych zastosowań przemysłowych. Dogłębne eksperymenty *in vitro* i *in vivo* mogą pomóc w rozwoju ich ogromnego potencjału aplikacyjnego.

3.2.4. Nanocząstki palladu

Pallad (Pd) jest metalem szlachetnym o wyjątkowych właściwościach katalitycznych, mechanicznych i elektronicznych [383]. Nanostruktury palladu zyskały zainteresowanie w ciągu ostatniej dekady w wielu zastosowaniach, szczególnie elektrochemicznych, tj. w ogniwach paliwowych (utlenianie alkoholi, wydzielanie wodoru) lub jako sensory elektrokatalityczne (oznaczanie glukozy i nadtlenku wodoru). Nanomateriały na bazie palladu okazały się atrakcyjnym zamiennikiem platyny zwłaszcza w przypadku alkoholowych ogniw paliwowych, wykazując wyższą aktywność i lepsze zachowanie w stanie ustalonym w mediach alkalicznych. Mimo, iż aktywność czystego palladu w porównaniu z platyną jest znacząco niższa w przypadku utleniania alkoholu, to może być znacznie wzmocniona przez obecność drugiego lub nawet trzeciego metalu, z wytworzeniem różnych kombinacji, typu PdAg, PdAu, PdCu, PdNi, PdPt itp. [383,384]. Elektrootlenianie metanolu w środowisku alkalicznym na bimetalicznych nanocząstkach PdAu zostało zbadane przez Yin i jego współpracowników [384]. Najbardziej aktywny materiał, o składzie Pd₃₀Au₇₀, wykazywał znacznie większą aktywność niż komercyjne katalizatory Pt/C. Początkowe prądy graniczne Pd₃₀Au₇₀/C były znacznie wyższe niż te dla katalizatora Pd/C, co oznacza silną tolerancję na związki pośrednie i zwiększoną aktywność elektrokatalityczną w przeciwieństwie do Pd/C. Natomiast grupa badawcza Cui [385] zsyntetyzowała i przebadła nanocząstki Pd-Au z przestrajalnym interfejsem, wykazując wzmocnione działanie obu nanostruktur metalicznych w procesie elektrooksydacji etanolu. Porównywalna praca przeprowadzona przez Qin i współautorów [386] prezentuje stop nanocząstek Pd i Au i wskazuje, że zaproponowane niskostopowe

katalizatory Pd-Au/C wykazują zwiększoną aktywność elektrokatalityczną w porównaniu z ich wysokostopowymi odpowiednikami. Tymczasem Adams z grupą badawczą [387] zbadali aktywność katalityczną nanoporowatych katalizatorów palladowych, tj. czterech bi-metalicznych elektrod Pd-M o stosunku atomowym 90:10 (gdzie M = Cd, Pb, Ir i Pt) w kierunku elektrochemicznego utleniania kwasu mrówkowego. Pomiary wykazały, że drugi wprowadzony metal silnie wpłynął na stabilność przedstawionych elektrokatalizatorów. Na elektrodach Pd, PdCd i PdPb zachodziło całkowite utlenienie kwasu mrówkowego, podczas gdy częściowe utlenienie z poważnym zatruciem CO zaobserwowano PdIr i PdPt. Stwierdzono, że włączenie nawet niewielkich ilości Pt i Ir hamuje utlenianie kwasu mrówkowego przy dużej ilości wytworzonego CO, co zapoczątkowuje szybki zanik aktywności katalitycznej. Z drugiej strony dodanie niedrogiego Pb i Cd sprzyjało mechanizmowi bezpośredniemu, co ułatwiło dalsze obniżenie kosztów katalizatorów opartych na nanostrukturalnym palladzie. Z najnowszych doniesień literaturowych, Mansor i inni [388] zaproponowali elektrokatalizator na bazie nanocząstek mezostrukturyzowanej krzemionki (MSN) oraz nanocząstek palladu (Pd-MSN), jako materiał anodowy w metanolowym ogniwie paliwowym. Opracowany Pd-MSN wykazywał wysoką aktywność elektrokatalityczną równą $14,3 \text{ mA cm}^{-2}$ i dużą stabilność (3600 s) w procesie utleniania metanolu w środowisku alkalicznym przy stałym potencjale $-0,2 \text{ V}$. Z kolei Li i współpracownicy [389] zastosowali materiał hybrydowy na bazie nanocząstek palladu i jednoatomowych katalizatorów niklowych (Pd NPs@Ni SAC) do wydajnego elektrotleniania etanolu. Stwierdzono, że NPs@Ni SAC wykazuje doskonałe parametry procesu, szczególnie stabilność elektrokatalityczną, wynoszącą 90% początkowej gęstości prądu po 4000 cykli oraz 50% po około 17000 s.

Nanomateriały na bazie palladu odgrywają istotną rolę również w procesach sorpcji wodoru i jego przechowywania. Zdolność do pochłaniania dużych objętościowych ilości wodoru nie tylko z fazy gazowej, ale również z elektrolitów w warunkach temperatury pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym, czynią ten metal szlachetny idealnym kandydatem do zastosowań w wodorowych ogniwach paliwowych i potencjalnych komercyjnych źródłach energii [390]. Na przykład Huang z grupą badawczą [391] zaproponowali katalizator na bazie kalki węglowej pokrytej nanocząstkami palladu i czernią platynową, do zastosowania jako potencjalny materiał katodowy ogniwa do elektrolizy mikrobiologicznej (MEC). Opracowana elektroda wykazywała niższy nadpotencjał oraz wyższe wartości wydajności kulombowskiej i odzysku wodoru, niż katoda z kalki węglowej pokryta jedynie czernią Pt. Dodatkowo wydajność katalityczna znormalizowana masą PdNP

była około pięćdziesiąt razy wyższa niż katalizatora z czernią Pt. W rozwijającej się gospodarce wodorowej dokładne wykrywanie wycieków wodoru i pomiary jego stężenia są niezwykle ważnym zagadnieniem. Ostatnio Mukherjee i inni [392] opisali ultraczułą detekcję wodoru za pomocą formowanego elektrostycznie nanodrutu krzemowego zdobionego nanocząstkami palladu. Sensor wykazywał niezwykle wysoką odpowiedź ($2 \times 10^6\%$ przy 0,8% ekspozycji na H_2) i czułość $\sim 400\% \text{ ppm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Ponadto czujnik charakteryzuje się krótkim czasem reakcji i powrotu, zachowuje dobre wyniki wykrywania nawet przy 50% wilgotności względnej, a także dużą powtarzalność.

W ciągu ostatnich lat wiele wysiłku koncentrowało się na opracowaniu różnego rodzaju biocujników, na przykład do oznaczania glukozy lub nadtlenu wodoru [390]. Kompozyty na bazie palladu, znane ze swojej wysokiej aktywności elektrokatalitycznej i stabilności, wykazują doskonałe parametry w oznaczaniu tych analitów. Promsuwan i inni [393] przedstawili mikrokoloidalny katalizator na bazie nanocząstek palladu na mikrosferach węglowych powlekanych polianiliną (PdNP-PANi/CMs) do nieenzymatycznego oznaczania nadtlenu wodoru. Skuteczność katalityczną PdNP-PANi/CMs/GCE względem H_2O_2 oceniono za pomocą efektu szybkości skanowania i pomiaru chronoamperometrycznego, które wykazały proces kontrolowany dyfuzją o wysokim współczynniku dyfuzji ($D = (3,4 \pm 0,5) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) i katalitycznej stałej szybkości ($k_{\text{cat}} = (4,50 \pm 0,02) \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Proponowana elektroda zapewniała liniowy zakres stężeń od 0,002 do 10 mM z granicą wykrywalności 0,70 μM i czułością $234 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Pod względem operacyjnym PdNP-PANi/CM/GCE wykazywały dobrą stabilność elektrokatalityczną, powtarzalność, odtwarzalność oraz selektywność. Tymczasem Li z zespołem badawczym [394] zaprojektowali nowatorskie elektrody z węgla szklanego modyfikowane nanocząstkami miedzi i palladu (Cu-Pd/GC) z ulepszonym nieenzymatycznym wykrywaniem glukozy na drodze jednoetapowego elektroosadzania. Morfologię powierzchni i aktywność elektrokatalityczną Cu-Pd/GC porównano odpowiednio z elektrodami z węgla szklanego modyfikowanymi tylko nanocząstkami Pd lub Cu (Pd/GC i Cu/GC). Dzięki jednorodnemu rozmieszczeniu nanocząstek obu metali oraz synergistycznemu działaniu atomów Cu i Pd, opracowana elektroda charakteryzowała się najwyższą czułością ($298 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) i najszerszym zakresem liniowej odpowiedzi amperometrycznej (0,01 mM do 9,6 mM) w kierunku oznaczania glukozy w porównaniu z Pd/GC i Cu/GC. Granica wykrywalności Cu-Pd/GC wynosiła 0,32 μM . Ponadto zaprezentowany czujnik wykazywał wyjątkowe zdolności w zakresie przeciwdziałania zakłóceniom, odtwarzalności i długoterminowej stabilności.

Pomimo swoich niezwykłych właściwości, do niedawna nanostruktury palladu nie były wykorzystywane w dziedzinie nanomedycyny. Jedynym z aktualnych doniesień literaturowych jest nowo opracowana metoda zielonej syntezy porowatych kwiatopodobnych nanocząstek palladu z użyciem chitozanu i witaminy C, zaproponowana przez Phan i współautorów [395]. Otrzymane nanostruktury wykazywały dobrą biokompatybilność i silną absorpcję w bliskiej podczerwieni. Dlatego stwierdzono, że są one bardzo skuteczne zarówno w terapii fototermicznej *in vitro*, jak i obrazowaniu fotoakustycznym *in vitro*. Natomiast Attar z grupą badawczą [396] zaprezentowali biosyntezę PdNP z zastosowaniem ekstraktu z liści *Diospyros kaki* jako biostymulatora. Uzyskane nanocząstki charakteryzowały się dość dużą aktywnością przeciwbakteryjną, zarówno wobec *Escherichia coli*, jak i *Staphylococcus aureus*, a strefy zahamowania wynosiły odpowiednio 18 i 10,5 mm.

Wyjątkowe właściwości nanocząstek palladu i potencjalnie niska toksyczność, kwalifikują je jako hipotetycznych liderów w dziedzinie alternatywnych źródeł energii oraz nanomedycyny. Rosnąca liczba publikacji naukowych świadczy o dużym zainteresowaniu takimi materiałami i dalszym rozwoju możliwych aplikacji [397].

3.2.5. Nanocząstki innych metali szlachetnych

Podczas gdy nanocząstki złota, srebra, platyny, czy palladu były do tej pory szeroko badane, inne nanostruktury są równie interesujące, a na ich temat zaczyna powstawać coraz więcej publikacji. Do grupy najbardziej obiecujących metali można zaliczyć rod (Rh), ruten (Ru), iryd (Ir) oraz osm (Os). Nanomateriały opracowane na ich bazie znajdują zastosowanie przede wszystkim jako katalizatory.

Na przykład ruten uważany jest za najbardziej aktywny katalizator syntezy Fischera-Tropscha (FTS). Zhang i inni [398] stwierdzili, że wielkość użytych nanocząstek rutenu (RuNP) istotnie wpływa na skład uzyskiwanego produktu FTS. Większe RuNP osadzone na TiO_2 mają lepsze właściwości redukujące, co prowadzi do preferencji procesu metanizacji, podczas gdy mniejsze RuNP są mniej skutecznymi reduktorami, co sprzyja wzrostowi łańcucha. Aitbekova i współautorzy [399] dowiedli, iż nanocząstki Ru wykazują dużą aktywność w procesie redukcji CO_2 . Ponadto grupa wskazała, że rodzaj nośnika silnie wpływa na selektywność reakcji. Największa selektywność w procesie wytwarzania CO wystąpiła w przypadku zastosowania CeO_2 . Chandra ze współpracownikami [400] opracowali specyficzne płaskie, niemodyfikowane RuNP, które mogą być stosowane jako wysoce selektywny heterogeniczny

katalizator wielokrotnego użytku do wytwarzania różnych amin pierwszorzędowych przez redukcyjne aminowanie związków karbonylowych. Dzięki zaprezentowanemu katalizatorowi, reakcje aminowania charakteryzują się bardzo wysokimi szybkościami reakcji w niskich temperaturach.

Analizując publikacje naukowe na przestrzeni wielu lat, okazuje się, że rod jest znacznie korzystniejszy od innych platynowców w redukcji tlenków azotu. Jednak ze względu na wysoką cenę metalu, bardzo częstym zabiegiem jest opracowywanie systemów bimetalicznych, na bazie rodu i platyny. Przykładem takiego materiału jest zaprezentowany przez Wanga i innych [401] katalizator, zawierający PtNP i RhNP na nośniku cerowym do selektywnego redukowania NO do azotu cząsteczkowego. Podczas procesu nie zaobserwowano tworzenia związków N_2O i NO_2 . Dodatkowo obecność metalu szlachetnego prowadziła do zmniejszenia ilości niezidentyfikowanych form azotu na powierzchni nośnika i do szybszego wytwarzania N_2 . Natomiast Fernández z zespołem naukowym [402] wykazali, że PEGyłowane sole imidazoliowe i tris-imidazoliowe zastosowane jako stabilizatory do wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie RhNP (0), okazały się być wydajnymi i nadającymi się do recyklingu katalizatorami do stereoselektywnego hydrosililowania wewnętrznych alkinów oraz do redukcji nitroarenów do anilin przy użyciu amoniaku-boranu jako donora wodoru w środowisku wodnym.

Ostatnie doniesienia sugerują, że nanocząstki osmu (OsNP) mogą wykazywać specyficzne właściwości w niektórych reakcjach uwodornienia, redukcji lub syntezy w porównaniu z innymi metalami szlachetnymi [403]. Badania prowadzone przez grupę naukową Mofele [404] donoszą, że stosowanie nanocząstek osmu (OsNP) na różnych nośnikach (np. SiO_2 , czy puste kulki węglowe) w procesie FTS prowadzi do powstania praktycznie tylko węglowodorów C1 i C2 bez węglowodorów długołańcuchowych. Angelova i jej grupa badawcza [405] zastosowała OsNP otrzymane in situ na polipropylenowej membranie kapilarnej. Opracowany kompozyt otwiera drogę do zastosowań biologicznych i biotechnologicznych. Membrany te nie zanieczyszczają środowiska pracy, działają w stosunkowo niskich temperaturach, zapewniają duży obszar kontaktu między reagentami, umożliwiając kolejne operacje utleniania i redukcji w tym samym module oraz pomagają odzyskać masę reakcyjną przez ultrafiltrację. Uzyskane wyniki wskazują, że zaprezentowany materiał umożliwia redukcję p-nitrofenolu lub utlenianie kwasu 10-undecylenowego.

Nanocząstki irydu (IrNP) zastosowano jako katalizatory w procesach uwodornienia i konwersji CO_2 . Na przykład Esteban i inni [406] przeprowadzili uwodornienie benzenu

i cykloheksenu przy użyciu IrNP osadzonych na zredukowanym tlenku grafenu. Za pomocą katalizatora uwodornienie benzenu było możliwe w temperaturze 100°C i pod ciśnieniem 10 bar H₂. Stwierdzono, że nanocząstki irydu o średnicy 3,6 1,0 nm wykazują największą aktywność katalityczną, podczas gdy większe i mniejsze nanocząstki Ir są znacznie mniej aktywne. Natomiast Li z grupą naukową [407] przeprowadzili redukcję CO₂ stosując jako katalizator IrNP osadzone na CeO₂. Stwierdzono, że wielkość nanocząstek metalu odgrywa kluczową rolę w procesie redukcji. Na przykład, gdy wielkość nanocząstek Ir spadła z 2,5 do 1 nm, w produktach nie było metanu, a selektywność tworzenia CO wynosiła 100%. Potencjalną przyczyną tego efektu jest fakt, że wraz ze zmniejszaniem się wielkości nanocząstek Ir więcej atomów tlenu jest wbudowywane w metal, co zmienia właściwości chemiczne nanocząstek Ir, a tym samym ich wydajność katalityczną.

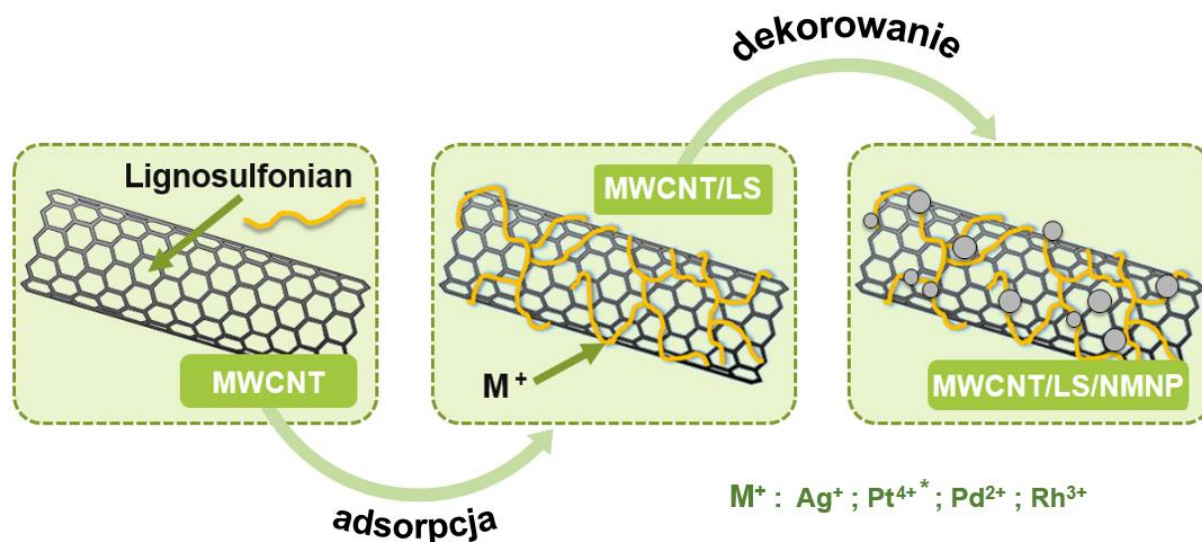
Wraz z rosnącą dostępnością zaawansowanych technik charakteryzacji, łatwiejsze stało się badanie właściwości stosunkowo małych nanocząstek. Można się spodziewać, że wiedza na temat innych nanomateriałów będzie w nadchodzących latach znacznie obszerniejsza. Aby zilustrować bardzo duże zainteresowanie badaniami nanocząstek metali szlachetnych przeprowadzono wyszukiwanie w bazie danych Scopus. Liczba artykułów przedstawia się następująco: dla RuNP – 5520, dla RhNP – 3020, dla irydu – 1660, a dla osmu – 196 (dane z dnia 01.09.2022) [17]. Oczekuje się, że projektowanie i wdrażanie wysokowydajnych nanomateriałów na bazie nanocząstek metali szlachetnych zdecydowanie wzrośnie w ciągu następnej dekady. Ze względu na coraz większe obawy o środowisko naturalne i przyspieszone wyczerpywanie paliw kopalnych, pojawi się zapotrzebowanie na rozwój zrównoważonych technologii, a także na produkcję alternatywnych urządzeń do konwersji i magazynowania energii. Dalsze postępy w syntezie nowatorskich materiałów na bazie NMNP mogą doprowadzić do rozszerzenia ich potencjału aplikacyjnego, przynosząc korzyści przemysłowi, środowisku i ogółowi społeczeństwa.

CEL PRACY

Celem niniejszej pracy badawczej było przeprowadzenie syntezy trójfunkcyjnych materiałów hybrydowych typu nanorurka węglowa – lignosulfonian – nanocząstka metaliczna, według Schematu 2. Spodziewanym efektem tego procesu było wytworzenie elektroaktywnych materiałów przewodzących, o właściwościach typowych dla stosowanego metalu szlachetnego.

Kolejnym celem niniejszej pracy było scharakteryzowanie wytworzonych materiałów hybrydowych pod kątem właściwości fizykochemicznych oraz elektrochemicznych w elektrolitach wodnych w szerokim zakresie pH.

Końcowym celem pracy było wykorzystanie opracowanych materiałów hybrydowych jako katalizatorów i/lub sensorów elektrochemicznych.



Schemat 2. Schemat ideowy dekorowania nanorurek węglowych nanocząstkami metalu szlachetnego przy użyciu lignosulfonianów. * jon Pt^{4+} w postaci kompleksu $[PtCl_6]^{2-}$.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4. Metodyka pracy

4.1. Aparatura badawcza

Wszystkie pomiary elektrochemiczne zostały przeprowadzone przy użyciu potencjostatu/galwanostatu μ Autolab typ III (ECO Chemie), połączonego interfejsem z komputerem PC. Urządzenie umożliwiło zastosowanie wszelkich wymaganych technik elektrochemicznych. W skład zestawu wchodził także moduł, obsługujący wirującą elektrodę dyskową. Programem do obsługi urządzenia był GPES 2.0 pozwalający na pełną kontrolę parametrów i stosowanych technik elektrochemicznych w czasie rzeczywistym. Pomiary elektrochemiczne prowadzono w układzie trójelektrodowym, w którego skład wchodziły: elektroda chlorosrebrowa Ag/AgCl (w 3 M KCl) jako elektroda odniesienia, drut platynowy jako przeciwelektroda, elektroda z węgla szklanego (GC) firmy BASi ($d = 3$ mm, $A = 0,07$ cm² lub $d = 2$ mm, $A = 0,03$ cm²) bądź wirująca elektroda z węgla szklanego produkcji CH Instruments ($d = 3$ mm, $A = 0,07$ cm²) jako elektroda robocza. Naczynie pomiarowe stanowiła fiolka szklana o pojemności 20 mL, zaopatrzona w teflonowy korek z otworami na elektrody i wężyk doprowadzający gazowy azot. W przypadku eksperymentów na wirującej elektrodzie dyskowej korzystano z naczynka o pojemności 100 mL, dołączonego do zestawu pomiarowego.

Obrazy mikroskopii sił atomowych (AFM) wykonano za pomocą mikroskopu Agilent 5500 w warunkach otoczenia. Analizę morfologiczną opracowanych materiałów zbadano metodą spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FT-IR). Widma FT-IR zarejestrowano przy użyciu spektrometru Bruker FT-IR IFS 66/s. Do zbadania struktury krystalicznej materiałów elektrodowych wykorzystano dyfrakcję rentgenowską (XRD), a pomiary wykonano za pomocą dyfraktometru Bruker D8 Advanced. Widma fotoelektronów rentgenowskich (XPS) zarejestrowano na spektrometrze SPECS na źródle promieniowania X. Pomiar przeprowadzono w ultrawysokiej próżni (UHV) przy ciśnieniu $4 \cdot 10^{-9}$ mbar z włączonym działem elektronowym i monochromatorem. pH stosowanych do analiz roztworów buforowych mierzono pehametrem Elmetron CX-505 110 z kombinowaną elektrodą pH typu ERH-11.

4.2. Odczynniki chemiczne

Do syntezy hybrydowych materiałów elektrodowych, jako bazę wykorzystano wielościennie nanorurki węglowe (MWCNT o średniej średnicy 10 nm i średniej długości 1,5

µm) firmy Metrohm DropSens oraz techniczne lignosulfoniany LS DP-841 (drewno iglaste, Mn = 4800 Da, zawartość siarki organicznej = 6%, zawartość fenolowego OH = 2,2%) od Boregaard Lignotech (Norwegia). Zastosowane prekursory metali szlachetnych to: kwas heksachloroplatynowy (IV) (8% roztwór), chlorek rodu (III) (≥99,9%) i chlorek palladu (II) (≥99,9%) produkcji Sigma-Aldrich oraz azotan (V) srebra (≥99,9%) firmy POCH SA.

Do przygotowania buforu fosforanowego (PB, pH 7,4) wykorzystano fosforany mono- i disodowe marki Avantor. Do sporządzenia buforów Brittona-Robinsona (pH 6,7 – 9,4) użyto kwasu fosforowego, kwasu octowego, kwasu borowego i wodorotlenku sodu od POCH. Wykorzystane do testów kwas siarkowy (VI), chlorek sodu, bromek potasu, jodek potasu, chlorek potasu, azotan potasu również sprowadzono od POCH. Ponadto zastosowano: D (+) – glukozę firmy Carl Roth, chlorowodorek N-(3-dimetyloaminopropyl)-N'-etylokarbodiimidu (EDC) od Alfa Aesar, N-hydroksysukcynoimid (NHS) produkcji Accros Organics, oksydazę glukozową (GOx) z *Aspergillus Niger* (25 KU mL⁻¹), polietylenoiminę (PEI, Mn~ 60, Mw = 750 000), nadtlenek wodoru (30%) z Sigma-Aldrich, hydrazynę (40%), kwas nadchlorowy (70%) produkcji Avantor, kwas askorbinowy (AA) oraz kwas moczowy (UA) marki Fluka, aldehyd glutarowy (2,0%) firmy Chempur.

Wszystkie stosowane związki chemiczne miały czystość odczynnikową. Do przygotowania roztworów zawsze używano wody destylowanej.

4.3. Preparatyka materiałów hybrydowych

Punktem wyjściowym niniejszej pracy badawczej jest synteza materiału hybrydowego MWCNT/LS. W tym celu przygotowano zawiesiny LS w wodzie destylowanej o stężeniach od 0,2 do 20 mg mL⁻¹. W następnym etapie 20 mg MWCNT zmieszano z 5 mL każdej zawiesiny LS. Mieszaniny poddano działaniu ultradźwięków przez 10 minut, a następnie energicznie mieszano przez 48 godzin. Zawiesiny następnie odwirowano przy 6000 rpm przez 10 minut i przemywano wodą destylowaną w celu usunięcia słabo zaadsorbowanego LS. Procedurę oczyszczania powtórzono trzykrotnie. Hybrydowy materiał MWCNT/LS umieszczono w suszarce (60°C), a po wyschnięciu ponownie zdyspergowano w N,N-dimetyloformamidzie (DMF) w celu uzyskania zawiesiny 1 mg mL⁻¹. Zaprezentowana procedura syntezy miała na celu określenie optymalnego stężenia LS na powierzchni MWCNT.

Kolejnym krokiem było dekorowanie nanocząstkami metali szlachetnych, tj. przygotowanie materiałów MWCNT/LS/NMNP. Procedurę rozpoczęto od dodawania

kroplami 15 mL 0,01 M roztworu prekursora metalu szlachetnego (odpowiednio AgNO_3 , H_2PtCl_6 , PdCl_2 lub RhCl_3) do 20 mg suchych materiałów MWCNT/LS przy ciągłym mieszaniu. Powstałe zawiesiny mieszano mieszadłem magnetycznym przez 1 godzinę, a następnie wirowano przy 6000 rpm przez 10 minut. W kolejnym etapie próbki zdekantowano i przepłukano wodą destylowaną. Operację oczyszczania powtórzono trzy razy. Następnie otrzymane materiały pozostawiono w piecu nagrzanym do 60°C do całkowitego wyschnięcia. Wszystkie otrzymane materiały hybrydowe ponownie zdyspergowano w DMF (1 mg mL^{-1}).

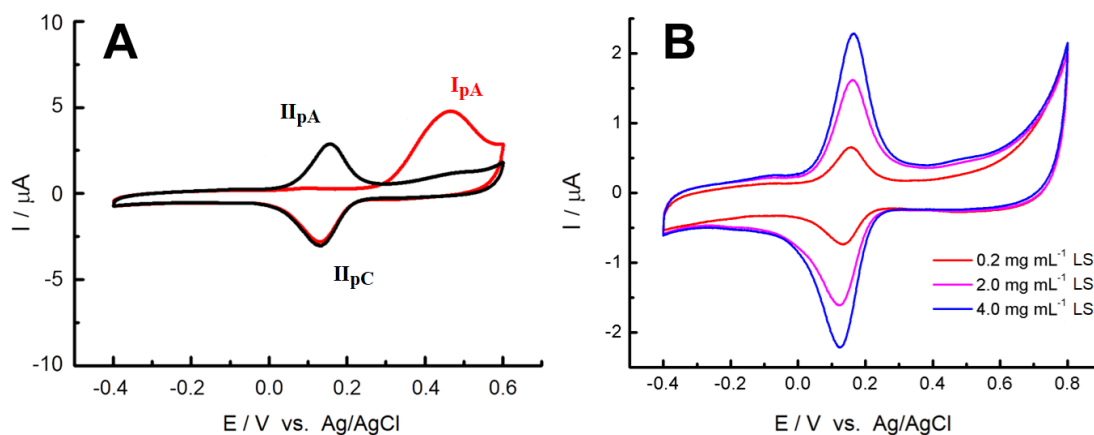
Przed każdym pomiarem elektrochemicznym elektrodę GC polerowano wodną zawiesiną Al_2O_3 (średnia średnica 50 nm) na miękkim materiale polerskim, a następnie przenoszono do płuczki ultradźwiękowej i sonikowano w roztworze woda/aceton (1:1) przez 10 minut w celu usunięcia wszelkich zanieczyszczeń. Przygotowaną w ten sposób elektrodę GC modyfikowano materiałami hybrydowymi przez nakroplenie $2 \mu\text{L}$ każdej zawiesiny (1 mg mL^{-1} w DMF). Następnie elektrodę umieszczano w suszarce (60°C) w celu odparowania rozpuszczalnika i zanurzano w elektrolicie do badań elektrochemicznych.

5. Uzyskane wyniki

5.1. Charakterystyka materiału hybrydowego MWCNT/LS

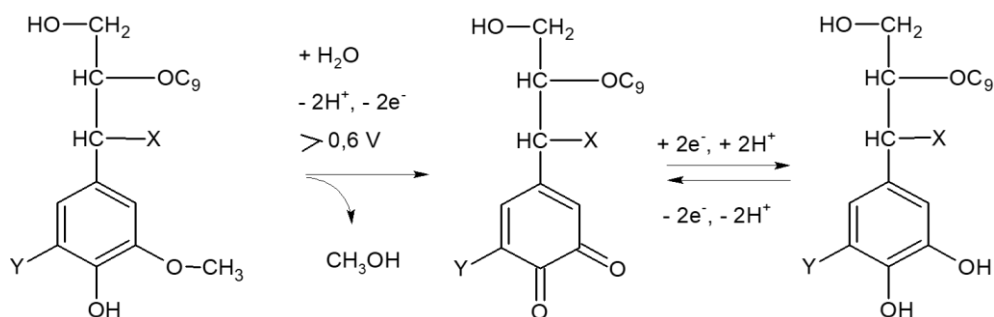
5.1.1. Optymalizacja procesu syntezy MWCNT/LS

Materiał hybrydowy MWCNT/LS naniesiony na elektrodę GC wykazuje typowe zachowanie elektrochemiczne, które było już wcześniej obserwowane dla elektrod opartych na lignosulfonianach (Rysunek 23) [408,409]. W pierwszym skanie woltamperometrycznym grupy metoksyfenylowe ulegają procesowi nieodwracalnego utlenienia, co prowadzi do powstania grup chinonowych. W rezultacie w drugim cyklu woltamperometrycznym można zaobserwować odwracalną parę redoks przy $E^{0'} = 0,18 \text{ V}$, przypisywaną przejściu chinon/hydrochinon.



Rysunek 23. (A) Woltamperogram cykliczny GC/MWCNT/LS zarejestrowany w 0,05 M roztworze PB, prezentujący typowe zachowanie elektrody na bazie LS, gdzie I_{pA} – pik anodowy pierwszego procesu nieodwracalnego utlenienia grupy gwajakolowej, II_{pC} – pik katodowy odwracalnej redukcji chinonu do postaci hydrochinonu, II_{pA} – pik anodowy odwracalnego utlenienia hydrochinonu do postaci chinonu. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} . (B) Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w 0,05 M PB dla różnych elektrod GC/MWCNT/LS, przygotowanych na bazie zawiesin LS o stężeniach: $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$; $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ oraz $4,0 \text{ mg mL}^{-1}$. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} .

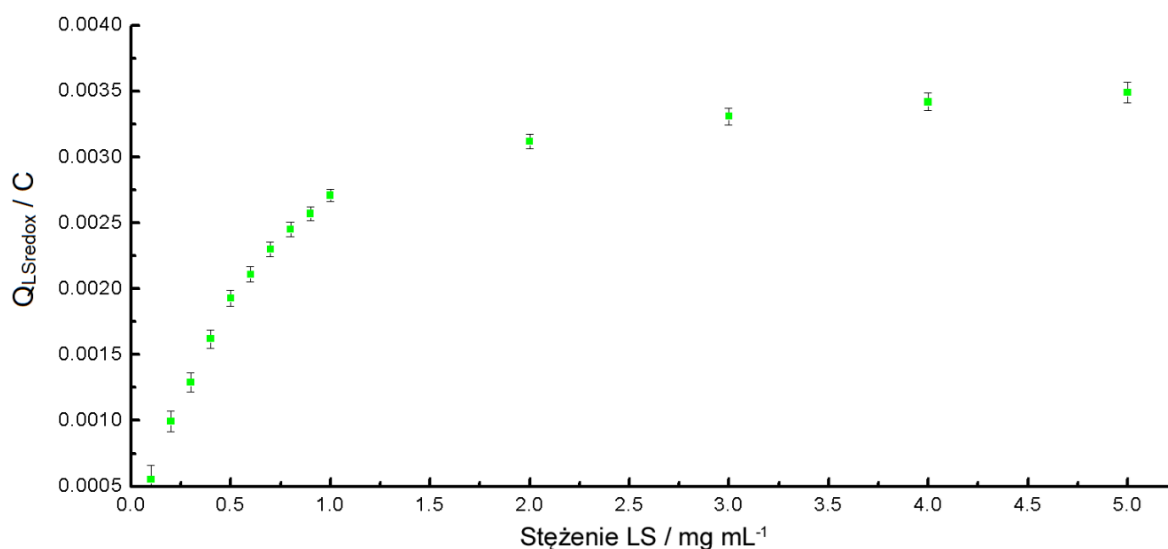
Całość zmian, zachodzących w strukturze lignosulfonianu podczas procesów elektrochemicznych, można zapisać według poniższego schematu:



Schemat 3. Schemat procesów, zachodzących podczas polimeryzacji elektrochemicznej lignosulfonianów, tj. nieodwracalne utlenienie grupy gwajakolowej, następnie odwracalne reakcje redoks, gdzie: $X = -\text{H}$ lub $-\text{SO}_3\text{H}$, $Y = -\text{H}$ lub $-\text{OCH}_3$.

W oparciu o tę wiedzę przeprowadzono eksperyment optymalizacji ilości lignosulfonianu, zaadsorbowanego na wielościennych nanorurkach węglowych. W tym celu przygotowano szereg próbek o różnych stężeniach LS, począwszy od $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ do $20,0 \text{ mg mL}^{-1}$. Na Rysunku 23B przedstawiono przykładowe CV zarejestrowane dla GC/MWCNT/LS w $0,05 \text{ M PB}$ przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} . Zgodnie z oczekiwaniami zaobserwowano wzrost prądu, zarówno anodowego, jak i katodowego, wraz ze zwiększeniem zawartości biopolimeru w badanym materiale hybrydowym.

Adsorpcja lignosulfonianu na powierzchni MWCNT przebiega sukcesywnie do momentu całkowitego jej pokrycia, co przejawia się stopniowym zmniejszeniem skoków mierzonego sygnału względem rosnących zawartości LS. Tę zależność widać wyraźnie na Rysunku 24, przedstawiającym ładunek pików redoks w funkcji stężenia LS. Aby zminimalizować efekt różnicy powierzchni badanych materiałów hybrydowych, na osi OY zastosowano stosunek średniego ładunku odwracalnych pików chinon/hydrochinon do średniego ładunku całkowitego. Co więcej, każda z prezentowanych wartości została uzyskana w wyniku przetestowania 5 różnych próbek o jednakowym stężeniu, przygotowanych w ten sam sposób. Można zauważyć, że do stężenia $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ następuje intensywny wzrost rejestrowanego ładunku. Natomiast po przekroczeniu tej wartości krzywa stopniowo osiąga plateau, tworząc kształt typowej izotermi adsorpcji/desorpcji Langmuira dla materiałów mikroporowatych [410].

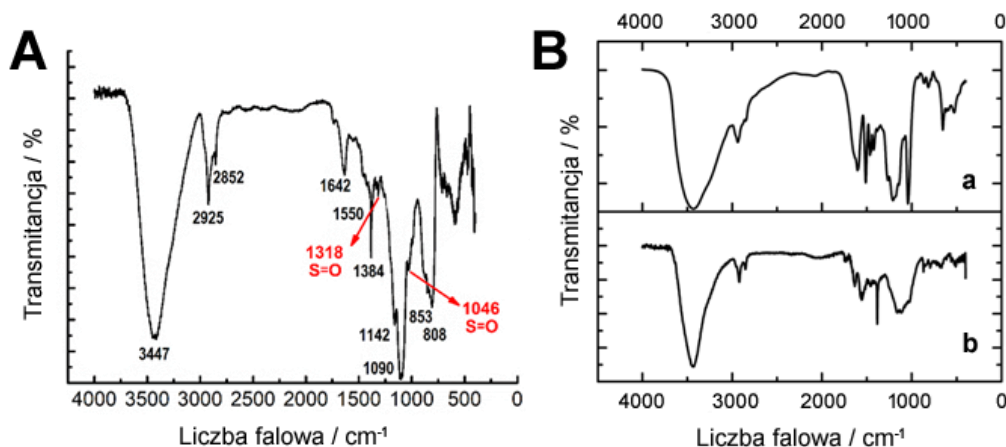


Rysunek 24. Ładunek pików redoks mierzony dla różnych próbek MWCNT/LS w funkcji stężenia LS (zakres stężeń od $0,1$ do $20,0 \text{ mg mL}^{-1}$).

Na podstawie prezentowanych wyników, można stwierdzić, że adsorpcja pojedynczej warstwy lignosulfonianu na powierzchni wielościennych nanorurek węglowych jest procesem kontrolowanym.

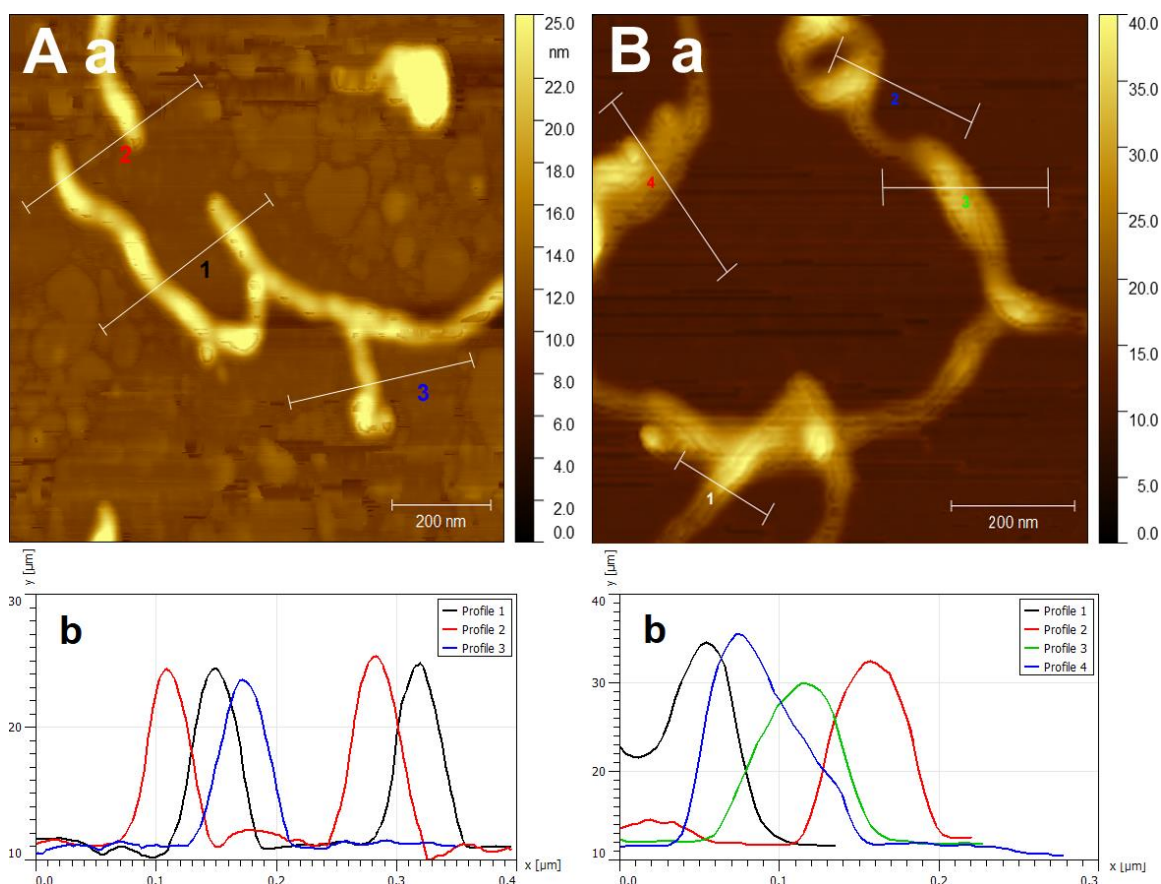
5.1.2. Charakterystyka fizykochemiczna MWCNT/LS

Strukturę chemiczną materiału hybrydowego MWCNT/LS zbadano metodą spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni. Na Rysunku 25 przedstawiono porównawcze widma FT-IR, zarejestrowane odpowiednio dla MWCNT/LS, niemodyfikowanych LS oraz MWCNT. W przypadku materiału MWCNT/LS zidentyfikowano dwa charakterystyczne dla lignosulfonianów piki (1318 cm^{-1} ; 1046 cm^{-1}), odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań S=O [411,412], co potwierdza obecność grup sulfonowych w strukturze materiału hybrydowego. Ponadto absorpcja promieniowania podczerwonego przez grupy SO_3^- lignosulfonianu prawdopodobnie pokrywa się z obecnymi także w cząsteczce wiązaniami C-O (arylo-O-CH₃ i arylo-OH) [411]. Szerokie pasma absorpcji przy 3447 cm^{-1} i 1700 cm^{-1} można powiązać z drganiami rozciągającym O-H. Silne drgania przy 808 cm^{-1} oraz 853 cm^{-1} przypisuje się wiązaniami C=C i C-O dwupodstawionych i trójpodstawionych związków aromatycznych. Na widmie zarejestrowano również drgania C-O (1642 cm^{-1} ; 1420 cm^{-1} ; 1090 cm^{-1}). Odnotowano także charakterystykę widma, typową zarówno dla MWCNT, jak i LS, w tym: drgania rozciągające sp^3 C-H od grup CH_x (2925 cm^{-1}) oraz drgania rozciągające sp^2 C-H od CH_x (2852 cm^{-1}), drgania aromatycznego szkieletu C-C (1550 cm^{-1}) oraz deformację wiązania C-H (asymetryczną w grupach -CH₃ i -CH₂) (1384 cm^{-1}) [111]. Struktura chemiczna materiału hybrydowego, wynikająca z zarejestrowanego widma FT-IR, potwierdza skuteczną modyfikację powierzchni MWCNT przez makrocząsteczkę LS.



Rysunek 25. (A) Widmo FT-IR zarejestrowane dla materiału hybrydowego MWCNT/LS. (B) jak w (A) dla LS (a) oraz dla MWCNT (b).

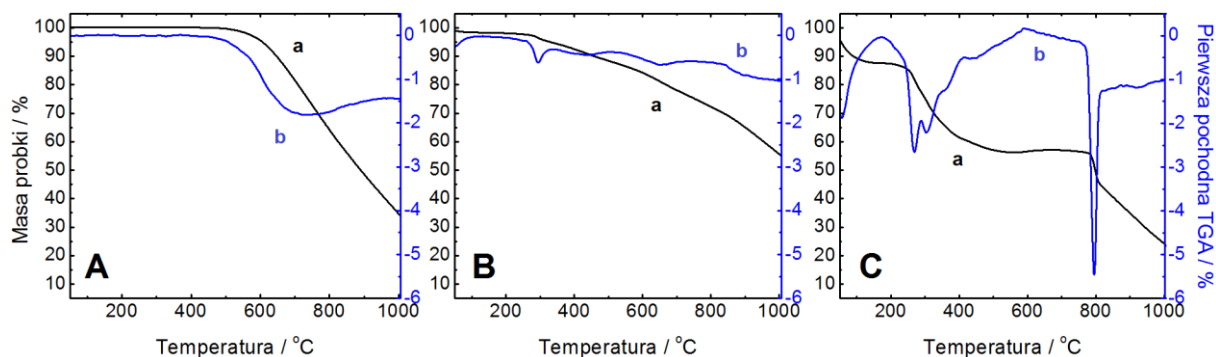
Następnie szczegółową weryfikację modyfikacji powierzchni nanorurek węglowych makrocząsteczkami lignosulfonianu przeprowadzono za pomocą mikroskopii AFM. Rysunek 26A oraz Rysunek 26B przedstawiają obrazy AFM z odpowiadającymi im przekrojami, wykonane dla niemodyfikowanych MWCNT oraz materiału hybrydowego MWCNT/LS. Istnieje znacząca różnica pomiędzy dwiema badanymi próbkami. Czyste, niemodyfikowane nanorurki węglowe mają praktycznie stałą szerokość na całej swojej długości. Jej średnia wartość, liczona z 10 różnych punktów, wynosi $11,53 \pm 2,2$ nm. W przypadku MWCNT/LS wykazano wyraźne pokrycie powierzchni warstwą LS. Średnia szerokość przekroju MWCNT/LS wynosi $24,29 \pm 4,8$ nm. Ponadto odnotowano niewielki wzrost wartości średniej chropowatości z $300,75 \pm 74,1$ pm (niemodyfikowane MWCNT) do 554 ± 184 pm. To zjawisko spowodowane jest silnym zaadsorbowaniem lignosulfonianu na całej długości nanorurki węglowej w dość równomierny sposób.



Rysunek 26. (A) Analiza morfologii MWCNT: (a) obraz AFM z odpowiadającymi lokalizacjami przekrojów, (b) przekrój AFM MWCNT. (B) Analiza morfologii MWCNT/LS: (a) obraz AFM z odpowiadającymi lokalizacjami przekrojów, (b) przekrój AFM MWCNT/LS.

Aby oszacować masę LS zaadsorbowanego na powierzchni MWCNT, zbadano stabilność termiczną opracowanych nanomateriałów. Zgodnie z krzywą TGA (Rysunek 27A, linia a), próbka niemodyfikowanych MWCNT nie wykazuje utraty masy wraz ze zwiększaniem temperatury do około 500°C. W przypadku LS (Rysunek 27C, linia a) przy około 100°C zostają usunięte wszelkie obecne cząsteczki wody, a następnie LS ulega znacznemu rozkładowi (utrata masy ~30%) w temperaturze 250 – 400°C. Podobny kształt wykazuje krzywa TGA próbki MWCNT/LS (Rysunek 27B, linia a). Pierwsza utrata masy, spowodowana parowaniem resztek wody, następuje w temperaturze do 100°C. Istnieje również niewielka utrata masy MWCNT/LS przy około 300°C, co koreluje z rozkładem niemodyfikowanego LS, obserwowanym na Rysunku 27C. Ponadto, zapis pierwszej pochodnej TGA MWCNT/LS wykazuje na etap silnej degradacji przy ~300°C, potwierdzając rozkład lignosulfonianu. Oszacowana utrata masy MWCNT/LS w temperaturze 280 – 320°C jest równa 2%, co sugeruje, że udział LS w materiale

hybrydowym MWCNT/LS wynosi około 2% wag. Wyniki te potwierdzają, iż LS jest skutecznie wkomponowany w strukturę MWCNT.



Rysunek 27. (A) Krzywa termograwimetryczna (linia a) oraz pierwsza pochodna TGA (linia b) próbki MWCNT. (B) jak w (A) dla próbki MWCNT/LS. (C) jak w (A) dla próbki LS.

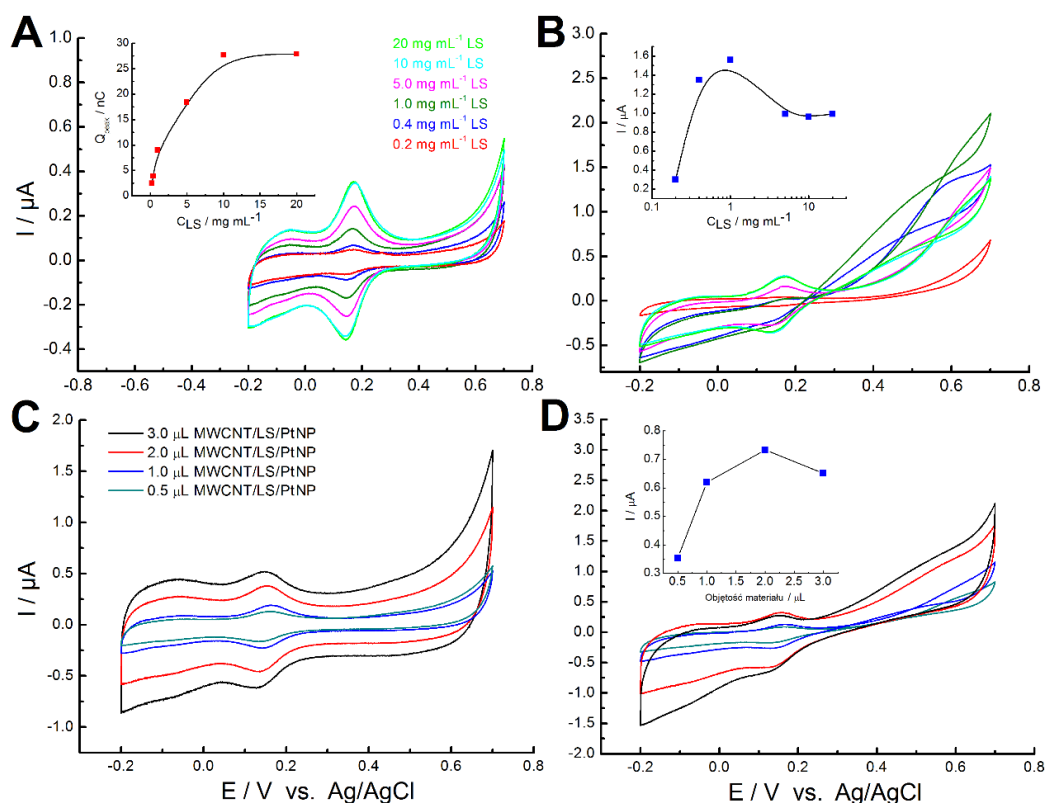
5.2. Charakterystyka materiału hybrydowego MWCNT/LS/PtNP

5.2.1. Optymalizacja procesu syntezy MWCNT/LS/PtNP

Na początku, aby zoptymalizować właściwości materiału pod kątem aktywności elektrochemicznej, przeprowadzono szereg syntez materiałów hybrydowych typu MWCNT/LS/PtNP o różnej zawartości LS na powierzchni MWCNT. W tym celu wykorzystano zawiesiny LS w wodzie o stężeniach od 0,2 do 20 mg mL⁻¹, natomiast stężenie wodnego roztworu H₂PtCl₆ utrzymywano bez zmian (0,01 M). Wpływ warunków syntezy na późniejszą odpowiedź redoks weryfikowano za pomocą voltamperometrii cyklicznej. Pomiary przeprowadzono w elektrolicie PB (0,05 M). Jak widać na Rysunku 28A opracowane materiały można ocenić porównując ładunki odpowiedzi redoks chinon/hydrochinon i na tej podstawie oszacować najbardziej odpowiednią ilość lignosulfonianu. Wielkość piku, a jednocześnie zawartość LS, znacznie wzrasta wraz ze zwiększeniem stężenia LS i osiąga nasycenie w zakresie od 10 do 20 mg mL⁻¹. Przypuszcza się, że na aktywność elektrokatalityczną elektrody wpływa ilość zarówno PtNP, jak i LS, pokrywających powierzchnię MWCNT. Doboru odpowiedniego stężenia lignosulfonianu dokonano na podstawie sygnału odpowiedzi na dodatek 0,5 mM H₂O₂, ze względu na spodziewaną aktywność elektrokatalityczną wobec tego analitu i późniejsze zastosowanie. Największy prąd anodowy zarejestrowano dla elektrody

o stężeniu $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ LS (wstawka na Rysunku 28B), co pozwoliło na określenie tego materiału jako najbardziej odpowiedniego do elektrokatalizy H_2O_2 .

W kolejnym kroku zoptymalizowano również ilość materiału MWCNT/LS/PtNP, który powinien być osadzony na elektrodzie GC. W tym celu różne objętości (od $0,5$ do $3,0 \mu\text{L}$) hybrydowego MWCNT/LS/PtNP nakropiono na powierzchnię elektrody GC i rejestrowano CV przed (Rysunek 28C) i po dodaniu $0,2 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ (Rysunek 28D). Bez wątpienia zwiększenie ilości materiału elektrodowego powodowało wzrost pola powierzchni całej elektrody. Jednak prąd zmierzony dla dodatku H_2O_2 , po odjęciu prądu tła, był najwyższy dla $2,0 \mu\text{L}$ materiału (wstawka na Rysunku 28D).

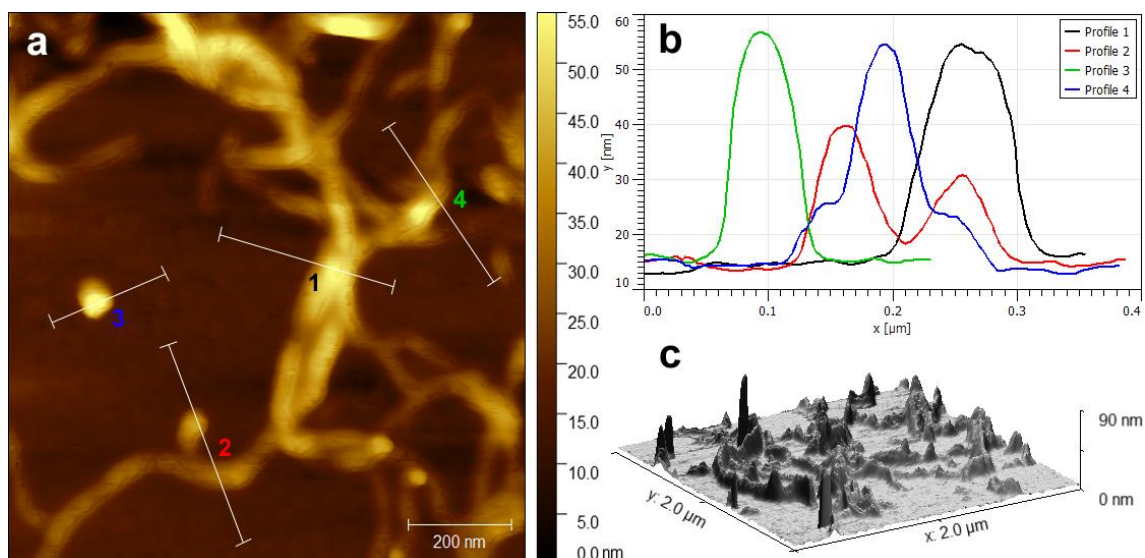


Rysunek 28. (A) Cykliczne voltamperogramy elektrod GC/MWCNT/LS/PtNP, uzyskane przy użyciu różnych stężeń LS w zakresie od $0,2$ do 20 mg mL^{-1} , zarejestrowane w buforze PB przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} . (B) Cykliczne voltamperogramy, zarejestrowane dla różnych elektrod GC/MWCNT/LS/PtNP w roztworze PB ($0,05 \text{ M}$) z dodatkiem $0,5 \text{ mM H}_2\text{O}_2$. (C) Cykliczne voltamperogramy elektrod GC/MWCNT/LS/PtNP z różnymi objętościami nakropionego materiału elektrodowego przed dodaniem H_2O_2 i (D) po dodaniu $0,2 \text{ mM H}_2\text{O}_2$. Wstawka (D): zależność prądu odpowiedzi na dodatek H_2O_2 w funkcji objętości materiału elektrodowego na elektrodzie GC. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} .

Podsumowując wszystkie pomiary optymalizacyjne, jako najbardziej odpowiedni wybrano materiał hybrydowy MWCNT/LS/PtNP, przygotowany z zawiesiny LS o stężeniu $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$, a jego ilość nanoszoną na elektrodę GC określono na $2,0 \text{ }\mu\text{L}$. Taka elektroda została wykorzystana we wszystkich dalszych analizach i eksperymentach.

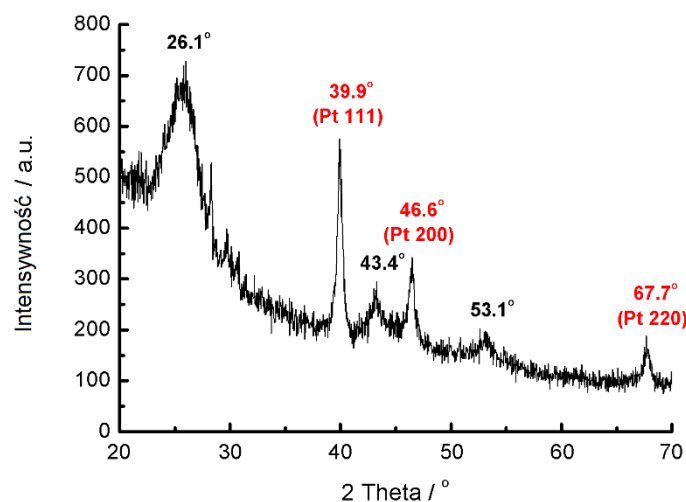
5.2.2. Charakterystyka fizykochemiczna MWCNT/LS/PtNP

Morfologię opracowanego materiału hybrydowego MWCNT/LS/PtNP zbadano za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM). Na zarejestrowanych obrazach AFM (Rysunek 29A) widoczne są jaśniejsze punkty, osadzone na powierzchni modyfikowanych lignosulfonianem nanorurek węglowych. Uważa się, iż są to nanostruktury zredukowanej metalicznej platyny. W porównaniu z niemodyfikowanymi MWCNT (Rysunek 26A) oraz materiałem hybrydowym MWCNT/LS (Rysunek 26B) nie obserwuje się znaczącego wzrostu szerokości przekroju. Średnia wartość, wyliczona z 10 różnych punktów, wynosi $23,31 \pm 12,1 \text{ nm}$. Bardzo wyraźne jest jednak zróżnicowanie powierzchni materiału pod względem chropowatości (Rysunek 29C). Redukcja platyny oraz dekorowanie MWCNT/LS przez jej struktury spowodowały wystąpienie licznych ostrych pików, pochodzących od nanocząstek metalu. Średnia chropowatość materiału, wyliczona z 8 różnych punktów, wynosi $973,30 \pm 467,6 \text{ pm}$. Duże wartości błędów standardowych, wynikające z przeprowadzonych pomiarów, wskazują bezpośrednio na silne zmodyfikowanie powierzchni oraz obfitą dekorację MWCNT/LS przez PtNP.



Rysunek 29. Analiza morfologii MWCNT/LS/PtNP (a) Obraz AFM z odpowiadającymi lokalizacjami przekrojów, (b) Przekrój AFM MWCNT/LS/PtNP, (c) Wizualizacja 3D MWCNT/LS/PtNP.

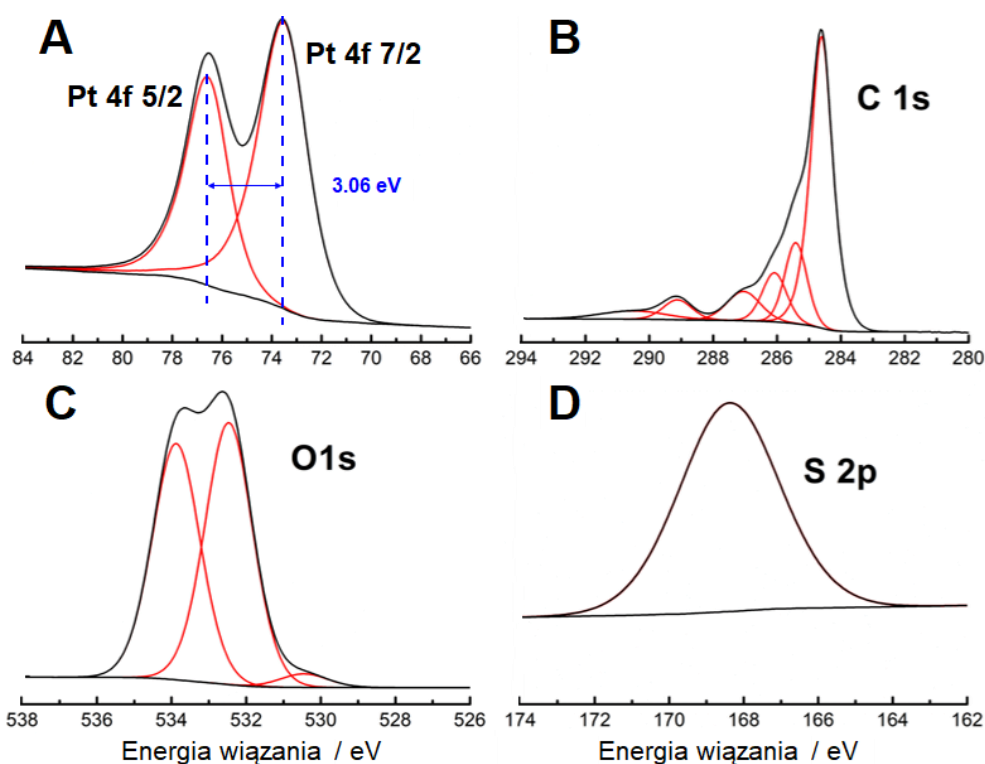
Strukturę krystaliczną materiału hybrydowego MWCNT/LS/PtNP zbadano za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Na Rysunku 30 przedstawiono wyniki, które niezaprzeczalnie potwierdziły obecność platyny w opracowanej próbce, a tym samym zweryfikowały skuteczność metody syntezy i właściwości redukujące LS. Charakterystyczne piki można zaobserwować przy wartościach $2\theta \approx 39,9^\circ$; $46,6^\circ$; $67,7^\circ$. Odbicia Bragga odpowiadają płaszczyznom siatki odpowiednio (111), (200) i (220). Zarejestrowane piki dopasowano do struktury nanocząstek platyny i skorelowano z kartą JCPDS 04-0802. Ostre piki Pt, obserwowane na dyfraktogramie, sugerują metaliczny charakter szlachetnych nanocząstek [413,414]. Wielkość krystalitów obliczono na podstawie równania Scherrera, według wzoru: $B_k = (K\lambda)/(D_{hkl}\cos\theta)$, gdzie B_k – szerokość refleksu, K – stała związana z kształtem, λ – długość fali, D – wielkość krystalitów w kierunku prostopadłym do (hkl), θ – kąt Bragga. Wartość uśredniono do 11,07 nm. Pik przy $2\theta \approx 26,1^\circ$ przypisano do płaszczyzny heksagonalnych struktur grafenowych na wielościennych nanorurkach węglowych (002). Typowe dla MWCNT są również piki przy $2\theta \approx 43,4^\circ$ i $53,1^\circ$ dla płaszczyzn (100) i (004) [415].



Rysunek 30. Dyfraktogram rentgenowski materiału hybrydowego MWCNT/LS/PtNP ze wskazaniem charakterystycznych pików wielościennych nanorurek węglowych i metalicznej platyny.

Ponadto materiał MWCNT/LS/PtNP poddano analizie fizykochemicznej przy użyciu spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS). Rysunek 31A przedstawia widmo o wysokiej rozdzielczości Pt 4f. Dwa piki, wyśrodkowane przy wartościach energii 76,59 eV i 73,53 eV, przyporządkowano energii wiązania elektronów Pt 4f 5/2 oraz Pt 4f 7/2 [416,417]. Zarówno położenie tych pików, jak i odległość pomiędzy nimi (3,06 eV) wskazują na obecność metalicznej platyny na powierzchni badanej próbki. Jest to kolejne potwierdzenie skuteczności zaprezentowanej metody syntezy materiału hybrydowego zawierającego nanostruktury metali szlachetnych.

Poza tym, jak pokazano na Rysunku 31B, zarejestrowano liczne piki C 1s (przy 284,58 eV; 285,43 eV; 286,08 eV; 287,03 eV) pochodzące od obecnych w szkielecie węglowym wiązań C-C oraz grup C-O. Ciekawym zjawiskiem są także widoczne na widmie piki węgla C 1s przy 289,13 eV oraz 290,48 eV, których do tej pory nie obserwowano dla materiałów na bazie nanorurek węglowych pokrytych lignosulfonianem. Można zatem przypuszczać iż sygnały te pochodzą odpowiednio od oddziaływań pomiędzy Pt a grupami O-C=O oraz wzbudzenia $\pi-\pi^*$ [418]. Wyodrębniono również widmo O 1s (Rysunek 31C), a widoczne przy 533,87 eV i 532,46 eV piki dodatkowo potwierdziły występowanie grup C=O w materiale hybrydowym [416]. Ponadto widmo S 2p zarejestrowane przy 168,38 eV (Rysunek 31D) wskazuje na obecność w strukturze utlenioną siarkę, pochodzącą od grup sulfonowych lignosulfonianu [419].



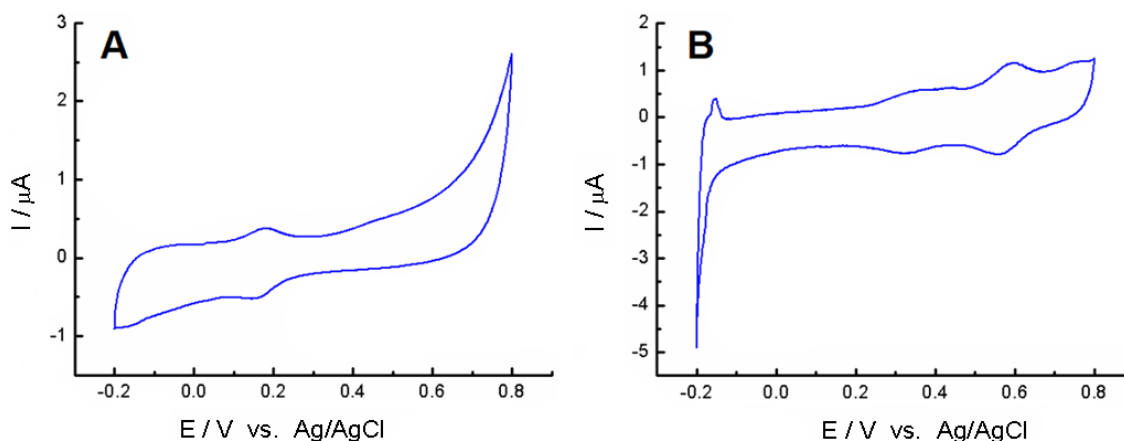
Rysunek 31. Widmo XPS zarejestrowane dla materiału hybrydowego MWCNT/LS/PtNP: (A) Pt 4f, (B) C 1s, (C) O 1s, (D) S 2p.

Obecność platyny w próbce MWCNT/LS/PtNP potwierdzono również analizą EDS. Wyniki wskazują, że dany metal szlachetny jest wykrywalny w opracowanym materiale hybrydowym, a jego średnią ilość, wyliczoną na podstawie 5 różnych punktów, szacuje się na $2,21 \pm 0,7\%$ wag.

5.2.3. Charakterystyka elektrochemiczna i aktywność katalityczna elektrody GC/MWCNT/LS/PtNP

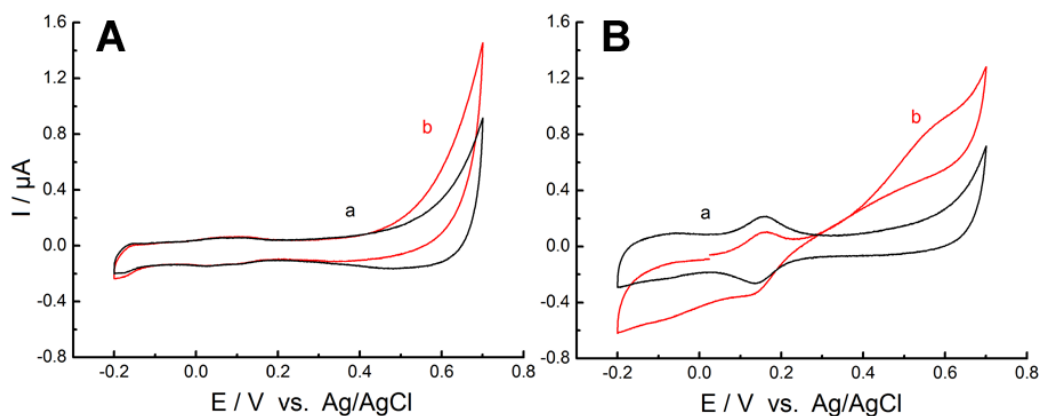
Do oceny elektroaktywności nanostruktur platynowych na wybranej elektrodzie GC/MWCNT/LS/PtNP wykorzystano voltamperometrię cykliczną (CV), a pomiary przeprowadzono w 0,05 M PB oraz 0,5 M roztworze H_2SO_4 (Rysunki 32A i 32B). Proponowana elektroda wykazuje typowe, powszechnie znane zachowanie redoks dla elektrod zawierających lignosulfonian [35,409,420,421], czyli nieodwracalne utlenianie grup metoksyfenylowych w pierwszym skanie oraz odwracalną parę redoks chinon/hydrochinon

przy $E^0 = 0,18$ V w elektrolicie obojętnym oraz przy $E^0 = 0,60$ V w elektrolicie kwaśnym [422,423]. Poza tym na CV zarejestrowanym w 0,5 M H_2SO_4 można zaobserwować dodatkowe piki adsorpcji/desorpcji wodoru przy potencjałach od -0,2 V do 0,1 V, co uważa się za zachowanie charakterystyczne dla elektrod platynowych (Rysunek 32B) [416,417].



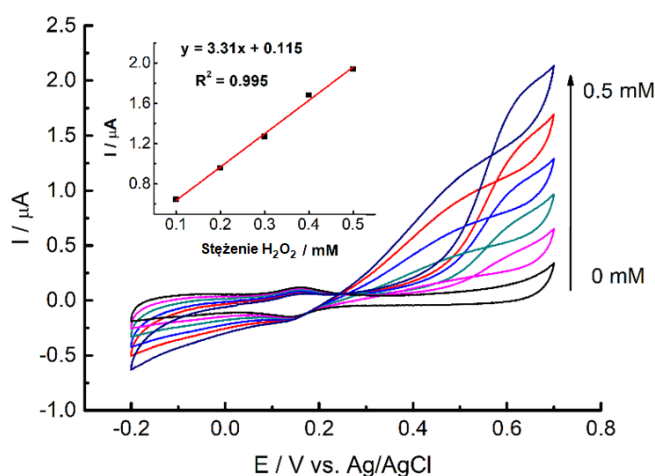
Rysunek 32. (A) Woltamperogram cykliczny GC/MWCNT/LS/PtNP zarejestrowany w 0,05 M roztworze PB. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} . (B) jak w A) zarejestrowane w 0,5 M H_2SO_4 .

Następnie wykonano badanie aktywności katalitycznej wobec H_2O_2 . Rysunki 33A i 33B przedstawiają analizę porównawczą odpowiedzi elektrochemicznej na dodatek H_2O_2 odpowiednio na elektrodzie GC/MWCNT i GC/MWCNT/LS/PtNP. Woltamperogramy, zarejestrowane w roztworze PB (0,05 M), pokazują elektrochemiczne zachowanie tych materiałów przed i po zadozowaniu 0,2 mM analitu. W przypadku GC/MWCNT dodatek H_2O_2 do elektrolitu wywołuje jedynie nieznaczny wzrost prądu anodowego począwszy od potencjału około 0,4 V (Rysunek 33A, krzywa b). Natomiast elektroda GC/MWCNT/LS/PtNP (Rysunek 33B) wykazuje znaczną aktywność elektrokatalityczną w postaci wzmocnienia prądu redukcji już przy potencjale 0,1 V. Poza tym widoczny jest również intensywny prąd utleniania, typowy dla nanocząstek platyny przy około 0,46 V [413]. Wskazuje to na niezwykle aktywność katalityczną nanocząstek platyny osadzonych na powierzchni MWCNT/LS i implikuje możliwość zastosowania wytworzonej elektrody do elektrochemicznego oznaczania nadtlenku wodoru zarówno w trybie anodowym, jak i katodowym.



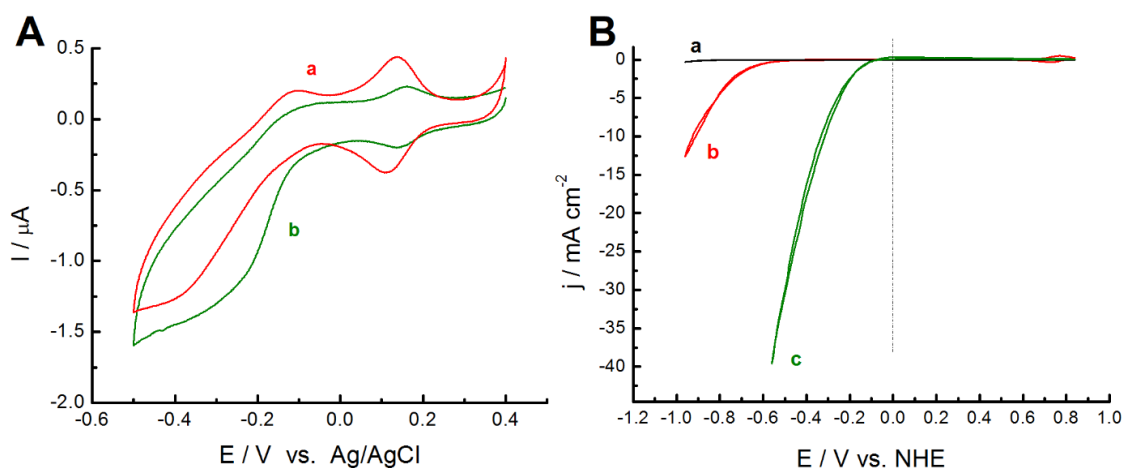
Rysunek 33. (C) Woltamperogramy cykliczne GC/MWCNT zarejestrowane w 0,05 M PB przed (a) i po dodaniu 0,2 mM H_2O_2 (b). Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} . (B) jak w (A) dla GC/MWCNT//LS/PtNP.

Zarejestrowano również cykliczne woltamperogramy dla dodatków H_2O_2 w zakresie stężeń od 0,0 do 0,5 mM (Rysunek 34). Każdy kolejny dodatek analitu skutkowało zarówno zwiększeniem fali redukcyjnej przy -0,2 V, jak i wzrostem szerokiej fali utleniania powyżej 0,40 V. Oznacza to możliwość oznaczania H_2O_2 na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PtNP przy użyciu obu polaryzacji, katodowej i anodowej. Wstawka na Rysunku 34 przedstawia krzywą kalibracyjną, będącą funkcją sygnału katalitycznego mierzonego przy 0,6 V w zależności od stężenia analitu. Dobrą liniowość obserwuje się w zakresie stężeń od 0,1 do 0,5 mM, przy współczynniku korelacji $R^2 = 0,995$.



Rysunek 34. CV zarejestrowane dla elektrody GC/MWCNT/LS/PtNP w roztworze PB (0,05 M) z kolejnymi dodatkami H_2O_2 od 0,0 do 0,5 mM. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} .

Materiał GC/MWCNT/LS/PtNP przetestowano również pod kątem redukcji tlenu w roztworze PB (Rysunek 35A). Aby porównać aktywność elektrochemiczną, eksperymenty przeprowadzono także dla GC/MWCNT/LS. Nieodwracalny pik redukcji tlenu jest rejestrowany w zakresie potencjałów od -0,1 V do -0,4 V dla obu elektrod. Natomiast obecność nanostruktur platynowych wpływa na przesunięcie redukcji tlenu w kierunku bardziej dodatnich potencjałów przy jednoczesnym wzroście prądu katodowego. Uważa się, że PtNP oddziałują z tlenem z atmosfery i wzmacniają kinetykę procesu redukcji O₂.



Rysunek 35. (A) Cykliczne woltamperogramy elektrod GC/MWCNT/LS (a) oraz GC/MWCNT/LS/PtNP (b), zarejestrowane w 0,05 M PB nasyconym powietrzem. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} . (B) Liniowe woltamperogramy wydzielania wodoru na elektrodach GC (a), GC/MWCNT/LS (b) i GC/MWCNT/LS/PtNP (c) w 0,1 M roztworze HClO_4 . Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} .

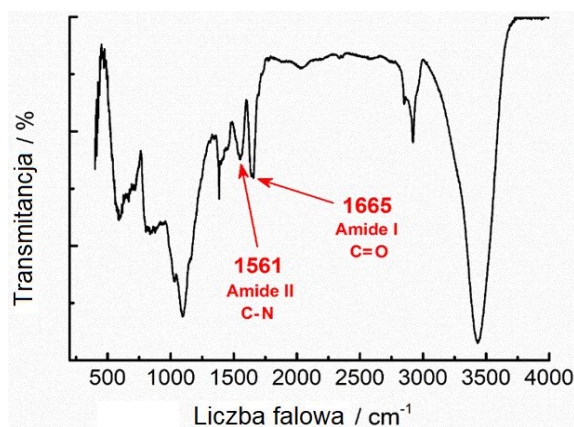
Następnie podjęto próbę zbadania procesu wydzielania wodoru w roztworze 0,01 M HClO_4 (Rysunek 35B), przed każdym pomiarem usuwając rozpuszczony tlen za pomocą gazowego azotu. W celu porównania aktywności elektrochemicznej przeprowadzono także eksperymenty z użyciem czystej elektrody GC oraz GC/MWCNT/LS. Jak widać na zarejestrowanych woltamperogramach, obecność LS i PtNP znacznie wpłynęła na nadpotencjał wydzielania wodoru, który z kolejnymi modyfikacjami elektrody przesunął się w kierunku mniej ujemnych potencjałów. W przypadku GC/MWCNT/LS/PtNP stwierdzono niskie wartości nadpotencjału, tj. -0,30 V przy -10 mA cm^{-2} oraz -0,41 V przy -20 mA cm^{-2} . Oprócz

tego prąd katodowy gwałtownie wzrósł przy bardziej ujemnych potencjałach, osiągając wartość około -40 mA cm^{-2} .

5.2.4. Potencjał aplikacyjny elektrody GC/MWCNT/LS/PtNP

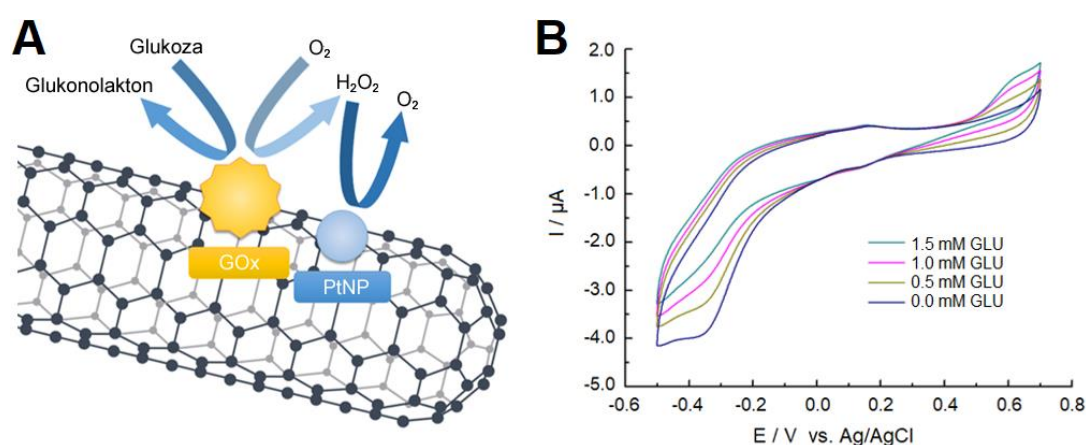
Sugerując się ogromnym potencjałem i właściwościami elektrokatalitycznymi opracowanego materiału hybrydowego, postanowiono zastosować go w roli elektrochemicznego sensora do wykrywania i oznaczania glukozy. Aby osiągnąć jak najlepsze rezultaty, podjęto próbę modyfikacji GC/MWCNT/LS/PtNP oksydazą glukozową (GOx). W tym celu przyjęto powszechnie stosowaną metodę immobilizacji za pomocą mieszaniny EDC-NHS. Elektrode zanurzano w wodnym roztworze zawierającym EDC (26 mM) i NHS (86,8 mM) na 5 godzin przy ciągłym mieszaniu. Następnie dokładnie przepłukano roztworem PB (0,05 M) i zanurzano w wodnym roztworze GOx (1 mg mL^{-1}). Tak przygotowaną elektrodę pozostawiono na noc w temperaturze 4°C , a następnego dnia przepłukano 0,05 M PB i użyto do dalszych testów oznaczania glukozy.

Aby przekonać się, że modyfikacja elektrody przez EDC-NHS i GOx przebiegła pomyślnie, zarejestrowano widmo FT-IR. Jak widać na Rysunku 36 odnotowano pik absorpcji przy 1655 cm^{-1} , charakterystyczny dla drgań rozciągających C=O amidu I, jak również złożony pik absorpcji 1552 cm^{-1} , odpowiadający drganiom rozciągającym C-N i drganiom zginającym N-H amidu II. Oba te pasma w pełni potwierdzają, że EDC-NHS z powodzeniem zakotwiczył się na powierzchni materiału hybrydowego MWCNT/LS/PtNP i umożliwił przyłączenie enzymu GOx do powstałej struktury [424,425].



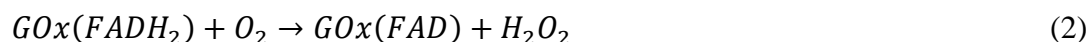
Rysunek 36. Widmo FT-IR materiału hybrydowego MWCNT/LS/PtNP/GOx, modyfikowanego przy użyciu mieszaniny EDC-NHS.

Następnie zarejestrowano cykliczne voltamperogramy dla kolejnych dodatków glukozy w zakresie stężeń od 0,0 do 1,5 mM (Rysunek 37B) na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PtNP/GOx w roztworze PB (0,05 M) i w obecności tlenu z powietrza. W trakcie dodawania glukozy odnotowano wzrost prądu anodowego przy około 0,6 V. Jednocześnie zauważono zmniejszanie się fali katodowej przy -0,3 V wraz z sukcesywnym dodawaniem glukozy. Wzrost sygnału anodowego związany jest odpowiednio z utlenianiem H₂O₂ powstającego podczas reakcji enzymatycznej, natomiast minimalizacja prądu katodowego wynika ze zużycia tlenu przez GOx (Rysunek 37A).



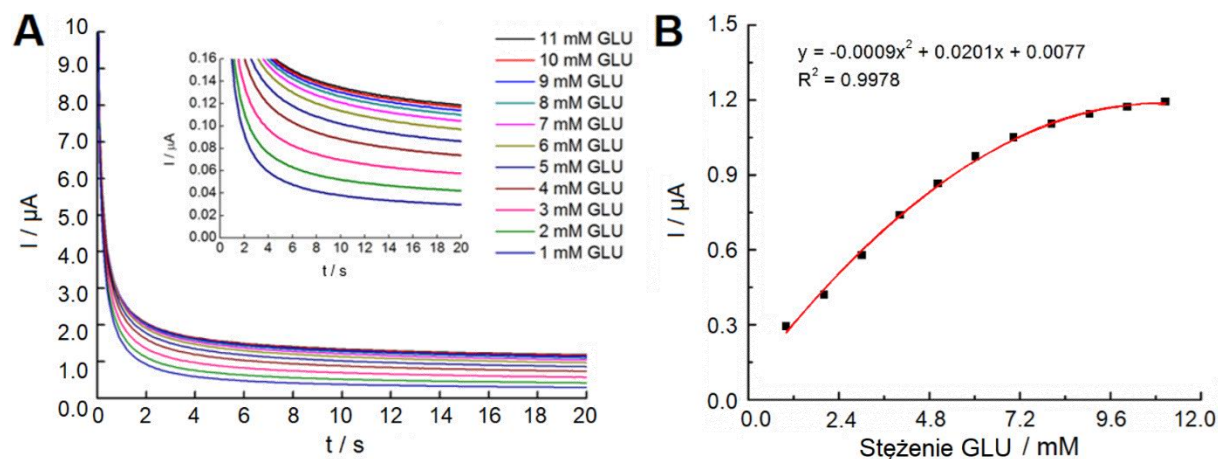
Rysunek 37. (A) Schematyczne przedstawienie procesów elektrodowych, zachodzących na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PtNP/GOx w obecności glukozy i tlenu. (B) Voltamperogramy cykliczne GC/MWCNT/LS/PtNP/GOx zarejestrowane dla kolejnych dodatków glukozy do 0,05 M roztworu PB przy szybkości skanowania 10 mV s⁻¹.

Reakcje elektrodowe pomiędzy aktywnym centrum GOx (FAD) a glukożą, a także późniejsze utlenianie H₂O₂ na PtNP, można przedstawić następującymi równaniami [111,426]:



Rysunek 38A przedstawia odpowiedź chronoamperometryczną elektrody GC/MWCNT/LS/PtNP/GOx na kolejne dodatki glukozy w zakresie stężeń od 1,0 do 11,0 mM

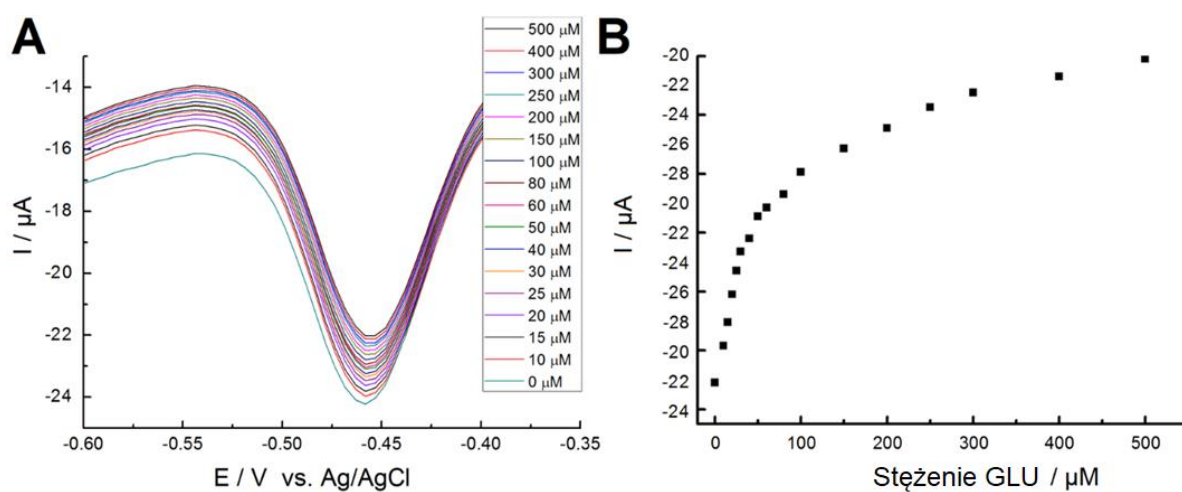
przy potencjale 0,6 V bez mieszania. Jak pokazano, wprowadzanie coraz większych porcji glukozy do układu skutkuje zwiększeniem prądu anodowego. Jednak, co jest typowe dla elektrod enzymatycznych, odpowiedź prądowa stopniowo wyrównywała się, osiągając plateau, zgodnie z przewidywaniami kinetyki Michaelis-Menten (Rysunek 38 B) [427,428]. Maksymalny prąd utleniania glukozy (I_{max}) na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PtNP/GOx można oszacować na 1,1 μ A.



Rysunek 38. (A) Chronoamperometryczna odpowiedź elektrody GC/MWCNT/LS/PtNP/GOx na kolejne dodatki glukozy w zakresie stężeń 1,0 – 11,0 mM przy przyłożonym potencjale 0,6 V. (B) Zależność prądu od stężenia glukozy w układzie.

Następnie podjęto próbę pomiaru sygnału od tlenu w zależności od stężenia dodanej glukozy. Badanie przeprowadzono za pomocą voltamperometrii pulsowej różnicowej (DPV). Zużycie tlenu przez GOx umożliwia regenerację pary redoks FAD/FADH₂ na powierzchni elektrody [111,426]. Na Rysunku 39A widać, że pik katodowy przy -0,46 V pochodzący od redukcji tlenu jest dobrze zdefiniowany, jednak zmniejsza się po wprowadzeniu glukozy. Takie zachowanie związane jest bezpośrednio ze stopniowym zużywaniem tlenu przez enzym. Zależność między prądem szczytowym a stężeniem glukozy w układzie przypomina mechanizm kinetyczny Michaelis-Menten [427,428]. Szczytowy prąd tlenu zmniejsza się znacznie wraz ze stężeniem glukozy do około 80 μ M, następnie enzym wysyca się i osiąga plateau (Rysunek 39B). Warto zauważyć, że do eksperymentu wykorzystano zakres stężeń analitu od 0,0 do 500 μ M. Tym samym udowodniono, że proponowana elektroda GC/MWCNT/LS/PtNP może zostać wykorzystana do wykrywania i/lub oznaczania zarówno

niewielkich mikromolowych ilości glukozy, jak i wielkości rzędu kilkunastu mM (zależnie od stosowanej techniki pomiaru).

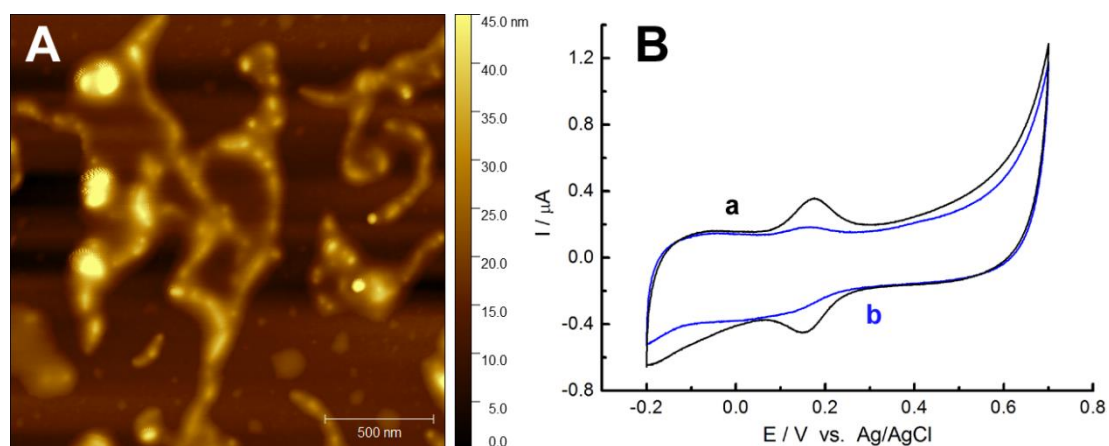


Rysunek 39. (A) Oznaczanie glukozy w zakresie 0 - 500 μM techniką DPV. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} . (B) Zależność wartości prądu od stężenia glukozy w elektrolicie.

Sugerując się ogromnym potencjałem elektrody w kierunku wykrywania glukozy, podjęto próbę dalszej modyfikacji materiału hybrydowego, w celu zwiększenia czułości i potencjalnego wykorzystania w roli sensora elektrochemicznego. W tym celu elektrodę GC/MWCNT/LS/PtNP zanurzono w roztworze polietylenoiminy PEI ($0,1 \text{ g L}^{-1}$) w buforze PB i skanowano 10 razy techniką voltamperometrii cyklicznej z szybkością 10 mV s^{-1} w zakresie potencjałów od $-0,2 \text{ V}$ do $0,7 \text{ V}$. Powszechnie wiadomo, że chinony są podatne na atak nukleofilowy amin poprzez wywołaną elektrochemicznie addycję Michaela [429,430]. Można zatem spekulować, że taki mechanizm jest prawdopodobny w przypadku elektrody GC/MWCNT/LS/PtNP, gdy skanowanie CV jest wykonywane w zakresie anodowym (od $-0,2$ do $0,7 \text{ V}$) w obecności PEI.

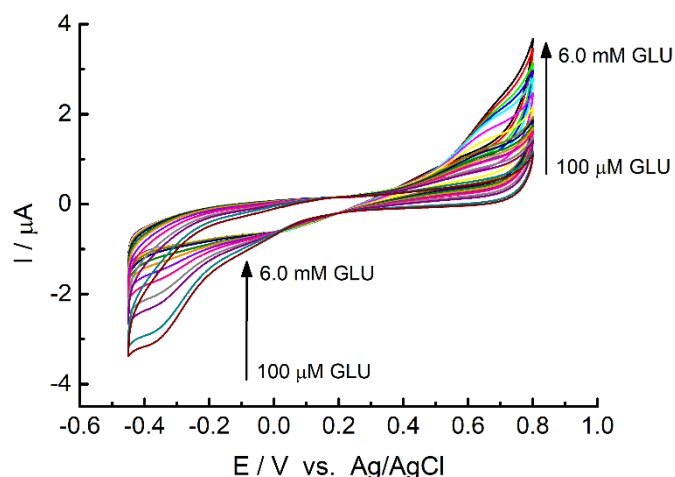
Na potwierdzenie skutecznej modyfikacji elektrody warstwą PEI zarejestrowano obrazy AFM opracowanego materiału MWCNT/LS/PtNP/PEI (Rysunek 40A). Skanowanie elektrody GC/MWCNT/LS/PtNP w roztworze PEI spowodowało skuteczne wkomponowanie polimeru do struktury z jednoczesnym zredukowaniem ilości LS na powierzchni nanorurki węglowej. Dzięki temu zabiegowi na obrazowaniu AFM znacznie bardziej widoczne są metaliczne nanocząstki Pt, a średnia szerokość pojedynczej nanorurki nie uległa dużej zmianie. Wartość wyliczona z 10 różnych punktów wynosi $20,44 \pm 5,1 \text{ nm}$. Te przypuszczenia potwierdzono

techniką woltamperometrii cyklicznej (Rysunek 40B), rejestrując CV elektrody przed (a) i po skanowaniu w roztworze PEI (b). Jak widać, sygnał od pary pików redoks chinon/hydrochinon przy $E^0 = 0,18 \text{ V}$ uległ zmniejszeniu. Można zatem stwierdzić, że modyfikacja elektrody w roztworze PEI spowodowała usunięcie nadmiaru LS z powierzchni materiału i zwiększyła dostęp do miejsc aktywnych PtNP, poprawiając jednocześnie potencjał katalityczny elektrody.



Rysunek 40. (A) Obraz AFM materiału hybrydowego MWCNT/LS/PtNP/PEI. (B) Cykliczne woltamperogramy elektrod GC/MWCNT/LS/PtNP (a) oraz GC/MWCNT/LS/PtNP/PEI (b), zarejestrowane w 0,05 M PB. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} .

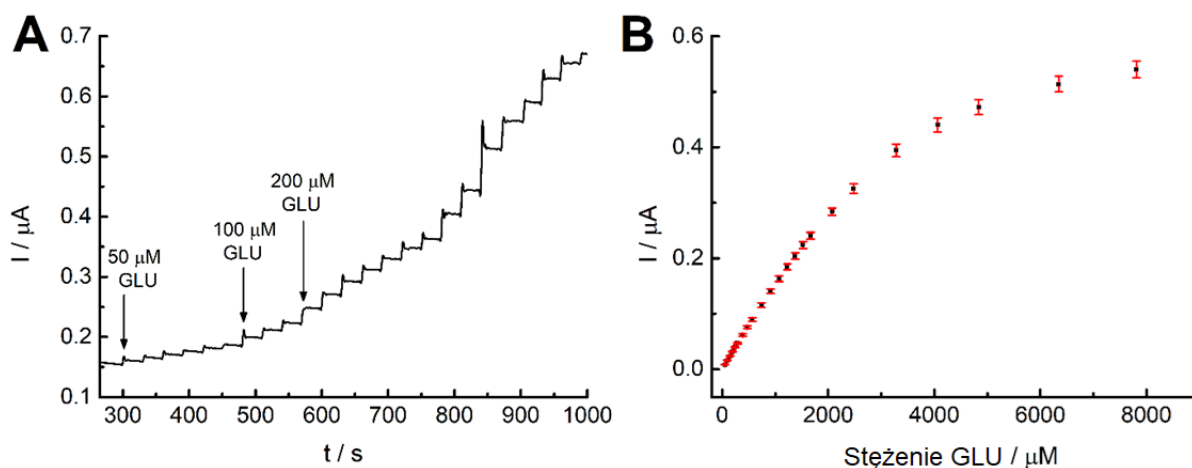
Następnie elektrodę zawierającą PEI przepłukano 0,05 M PB, zanurzono w mieszaninie $100 \mu\text{L}$ aldehydu glutarowego i $200 \mu\text{L}$ GOx, i pozostawiono na noc w temperaturze 4°C . Następnego dnia elektrodę dokładnie przepłukano roztworem PB (0,05 M) i wykorzystano do testów oznaczania glukozy. Zbadano odpowiedź prądową elektrody GC/MWCNT/LS/PtNP/PEI/GOx na kolejne dodatki analitu. CV zarejestrowano dla dodatków glukozy w zakresie stężeń od 0,1 do 6,0 mM w obecności powietrza (Rysunek 41).



Rysunek 41. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla kolejnych dodatków glukozy w zakresie stężeń od 0,1 do 6,0 mM na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PtNP/PEI/GOx w buforze PB (0,05 M) przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} .

Opracowana elektroda reaguje na obecność glukozy, potwierdzając aktywność przyłączonego enzymu GOx. Szeroki pik około 0,6 do 0,7 V, który wynika z reakcji utleniania H_2O_2 , zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia analitu. Z drugiej strony pik katodowy przy potencjale od -0,2 do -0,45 V, odpowiadający zużyciu rozpuszczonego tlenu, zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia glukozy.

Na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PtNP/PEI/GOx (z zastosowaniem wirującej elektrody GC) przeprowadzono test chronoamperometrycznego oznaczania glukozy przy ciągłym mieszaniu w szerokim zakresie stężeń od $50 \mu\text{M}$ do 10 mM (Rysunek 42A). Pomiary wykonano przy potencjale 0,6 V, w oparciu o anodowe utlenianie glukozy i jednoczesną produkcję H_2O_2 . Jak pokazano, każdy dodatek analitu powoduje wzrost prądu anodowego, a stan stacjonarny obserwuje się po około 5 sekundach. Liniowy zakres oznaczania glukozy wynosił od 50 do $1400 \mu\text{M}$ (Rysunek 42B). Otrzymane równanie regresji przedstawia się wzorem: $I_{\text{pa}} (\mu\text{A}) = (0,00015 \pm 0,000005) c (\mu\text{M}) + (0,00275 \pm 0,0002)$, ze współczynnikiem korelacji $R^2 = 0,9993$. Wartość granicy wykrywalności (LOD) obliczono z równania $\text{LOD} = (3,3 \times S_d)/b$ i określono ilościowo jako $15,67 \mu\text{M}$.



Rysunek 42. (A) Analiza chronoamperometryczna oznaczania glukozy w szerokim zakresie stężeń od 50 μM do 10 mM na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PtNP/PEI/GOx w warunkach mieszania. Potencjał operacyjny 0,6 V. (B) Zależność odpowiedzi prądu amperometrycznego od stężenia glukozy.

Nieliniową zależność odpowiedzi prądu amperometrycznego przy wyższym stężeniu glukozy można wyjaśnić mechanizmem Michaelis-Menten [111,427,428]. Wartości stałej Michaelis-Menten K_m , oznaczającej powinowactwo enzymu do substratu, a także prądu maksymalnego I_{max} , wyznaczono w oparciu o zlinearyzowaną wersję równania Michaelis-Menten, tj. wykres Lineweavera-Burka (Rysunek 43):

$$1/I = (K_m/I_{max})(1/c) + 1/I_{max} \quad (4)$$

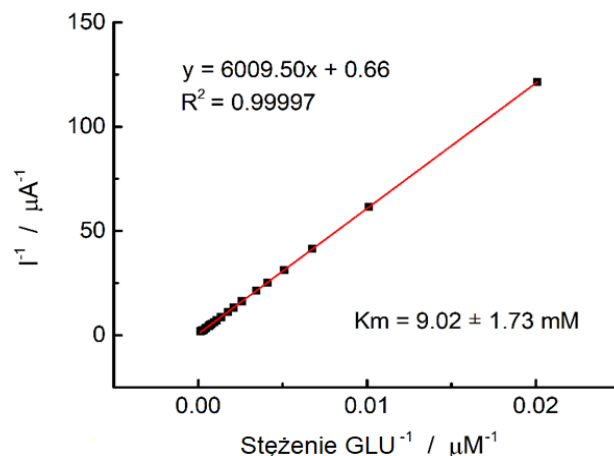
gdzie:

c - stężenie substratu,

I - wartość prądu w stanie ustalonym,

I_{max} - maksymalny prąd mierzony przy nasyceniu substratu.

K_m i I_{max} równe są odpowiednio $9,02 \pm 1,73$ mM i $1,5 \mu\text{A mM}^{-1}$. Stosunkowo niska wartość K_m jest niższa od wartości odnotowanej dla natywnego GOx z *Aspergillus niger* (27 mM) [431] i pokazuje, że opracowana elektroda wykazuje doskonałą aktywność enzymatyczną.



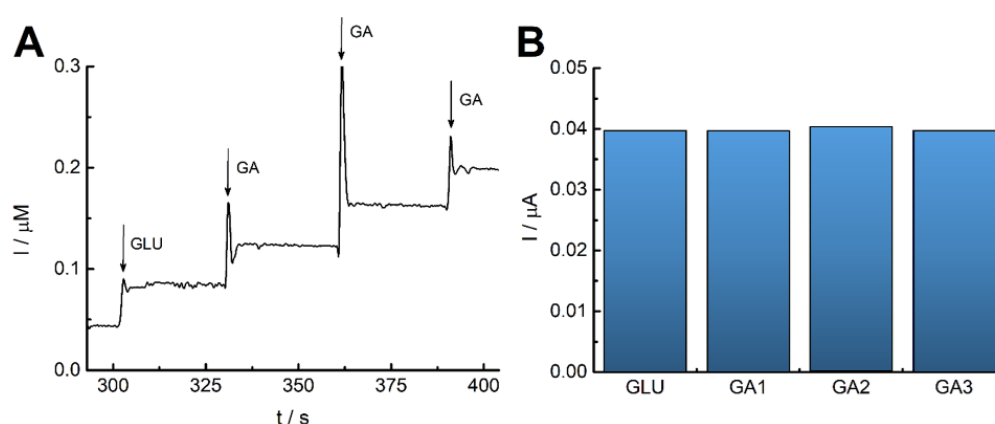
Rysunek 43. Wykres Lineweaver-Burk, prezentujący aktywność oksydazy glukozowej (GOx), unieruchomionej na elektrodzie hybrydowej GC/MWCNT/LS/PtNP/PEI.

W porównaniu do innych elektrochemicznych czujników glukozy opartych na GOx o wartościach K_m równych: 6,3 mM [432], 6,8 mM [433], 9,36 mM [434], 14,24 [435], 18,5 mM [436] i 62 mM [111], zaproponowana elektroda GC/MWCNT/LS/PtNP/PEI/GOx wydaje się być znacznie lepszą alternatywą. W Tabeli 6 zestawiono dane, dotyczące liniowości, czułości oraz LOD różnych elektrochemicznych czujników do oznaczania glukozy.

Tabela 6. Porównanie różnych sensorów elektrochemicznych do oznaczania glukozy.

Proponowana elektroda	Zakres liniowości [μM]	LOD [μM]	Czułość [$\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$]	Źródło
MWCNT/LS/PtNP/PEI/GOx	50 – 1 400	15,67	4,77	Ta praca
CPE/GOx-SiO ₂ /Lig/Fc	500 – 9 000	145	0,78	[111]
GOx _{ads} -hPG	50 – 5 000	25,0	22,70	[432]
PNE/GOD/AuNPs@PNE/Au	3 – 3 430	1,34	35,40	[433]
GOD-CHIT/PT	10 – 1 500	50,0	0,05	[435]
GOx@PEG-MnFe ₂ O ₄	1 000 – 20 000	132	1,985	[436]
PEG-MnFe ₂ O ₄	1 000 – 10 000	99,0	1,044	[436]
Nf-GOx-fMWCNTs-PPy/Pt	50 – 4 100	5,0	54,20	[437]
CH-GOx/PPy-Nf-fMWCNTs	10 – 4 700	5,0	2860,3	[438]
PtAg/MWCNTs	1 000 – 2 400	600	91,4	[439]
Fe-MWCNTs	200 – 20 000	30,0	1,75	[440]
CQDs/octahedral Cu ₂ O	20 – 4 300	8,4	298	[441]
Co@Pt NPs	1 000 – 30 000	300	2,26	[442]
PPy-NiO	1 000 – 20 000	5,77	62,87	[443]
Ni-Co	48 – 4 000	16,21	139,07	[444]

Opracowany czujnik MWCNT/LS/PtNP/PEI/GOx został wykorzystany do oznaczenia glukozy w próbkach rzeczywistych *Glucosum Anhydricum* (GA) z lokalnej apteki, metodą amperometryczną przy ciągłym mieszaniu (Rysunek 44). Wyniki oceniono na podstawie 3 kolejnych dodatków roztworu GA o stężeniu 1,5 mM. Dla porównania przygotowano laboratoryjny roztwór glukozy o tym samym stężeniu. Średnia wartość z 3 pomiarów wyniosła odpowiednio $0,04 \pm 0,0002 \mu\text{M}$. Zgodnie z Rysunkiem 44B stwierdzono identyczną zawartość glukozy w badanym roztworze GA jak w przygotowanym laboratoryjnym roztworze glukozy o tym samym stężeniu.



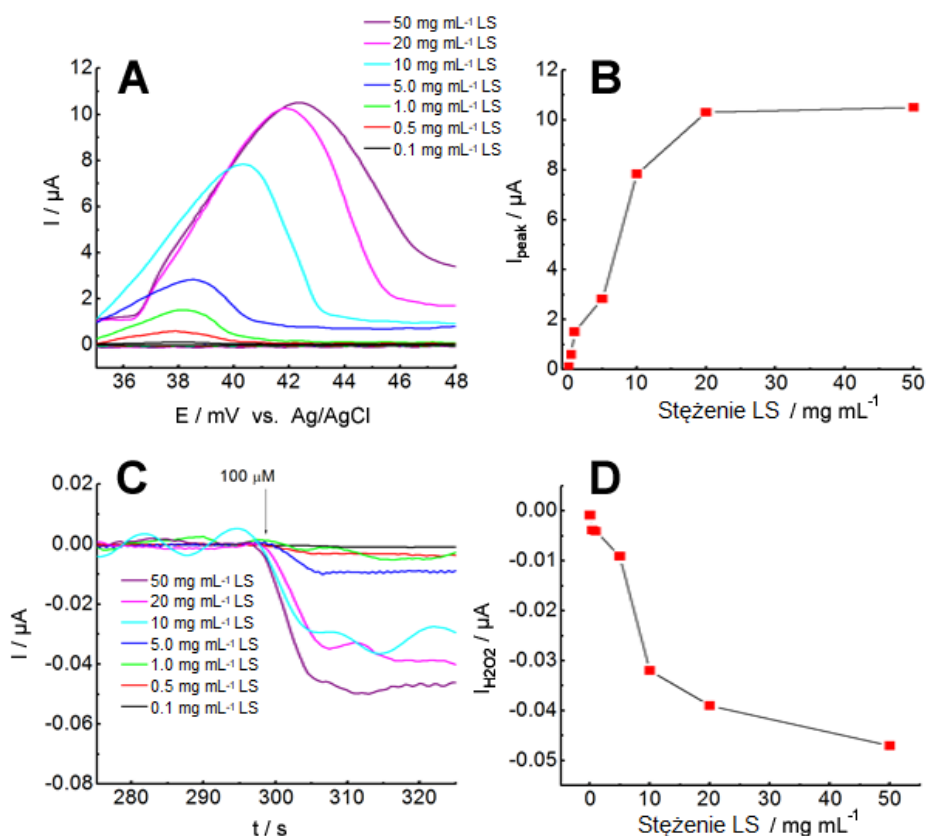
Rysunek 44. (A) Chronoamperometryczne oznaczanie glukozy na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PtNP/PEI/GOx w rzeczywistych próbkach GA w warunkach mieszania. Potencjał operacyjny 0,6 V. (B) Wyniki pomiarów glukozy w próbkach rzeczywistych.

5.3. Charakterystyka materiału hybrydowego MWCNT/LS/AgNP

5.3.1. Optymalizacja procesu syntezy MWCNT/LS/AgNP

Przeprowadzono serię syntez materiałów hybrydowych typu MWCNT/LS/AgNP, zawierających różną zawartość lignosulfonianu na powierzchni MWCNT, w celu optymalizacji wydajności elektrochemicznej materiału MWCNT/LS/AgNP (Rysunek 45). Podczas syntezy utrzymywano stałe stężenie jonów srebra (0,01 M). Zgodnie z wynikami, ilość AgNP w materiale elektrodowym zależy od zastosowanego stężenia LS. Jak pokazano na Rysunku 45A, pik anodowy pochodzący z utleniania nanocząstek srebra znacząco wzrasta wraz ze zwiększeniem stężenia LS i osiąga wartość maksymalną przy 20 mg mL^{-1} (Rysunek 45B).

Następnie przetestowano odpowiedź chronoamperometryczną elektrod na dodatek 100 μM H_2O_2 (Rysunki 45C i 45D). Zgodnie z przewidywaniami nanocząstki Ag powinny wykazywać aktywność elektrolityczną w kierunku redukcji danego analitu. Jak widać, najwyższy prąd katodowy zmierzono dla elektrod, otrzymanych przy użyciu zawiesin LS o stężeniach 10, 20 oraz 50 mg mL^{-1} . Jednak stabilność cykliczna materiałów o tak wysokiej zawartości AgNP jest bardzo słaba. Znacznie lepszą stabilność zaobserwowano dla elektrody otrzymanej przy użyciu 5,0 mg mL^{-1} .

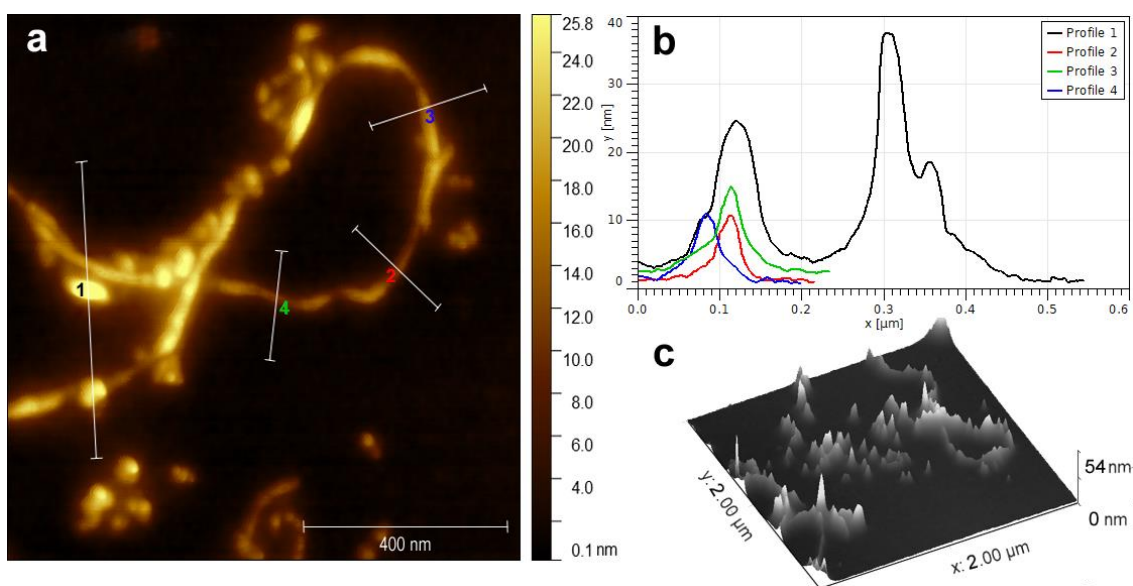


Rysunek 45. (A) Liniowe woltamperogramy elektrod GC/MWCNT/LS/AgNP, uzyskanych przy użyciu różnych stężeń LS w zakresie od 0,1 do 50 mg mL^{-1} . Szybkość skanowania 50 mV s^{-1} . (B) Szczytowe prądy anodowe dla różnych elektrod GC/MWCNT/LS/AgNP. (C) Chronoamperogramy dla elektrod GC/MWCNT/LS/AgNP zarejestrowane po dodaniu 100 μM H_2O_2 . Potencjał operacyjny -0,2 V. (D) Zależność prądu redukcyjnego od stężenia LS dla elektrod GC/MWCNT/LS/AgNP po dodaniu 100 μM H_2O_2 .

Ostatecznie do dalszych eksperymentów wybrano elektrodę przygotowaną przy użyciu $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$ LS, która charakteryzuje się wysoką stabilnością i stosunkowo dużą aktywnością elektrokatalityczną.

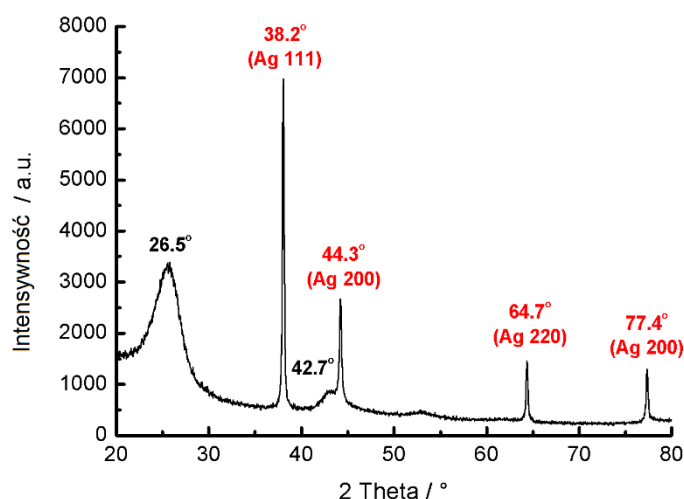
5.3.2. Charakterystyka fizykochemiczna MWCNT/LS/AgNP

Charakterystykę fizykochemiczną materiału hybrydowego MWCNT/LS/AgNP rozpoczęto od przeanalizowania jego morfologii, za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM). Na otrzymanym obrazie AFM (Rysunek 46A) z łatwością można zauważyć liczne jaśniejsze punkty, osadzone na powierzchni modyfikowanych lignosulfonianem nanorurek węglowych oraz większe pojedyncze aglomeraty. Przypuszcza się, iż są to nanometryczne struktury zredukowanego srebra. Średnia wartość szerokości przekroju pojedynczej nanorurki, wyliczona z 10 różnych punktów, wynosi $27,61 \pm 12,7 \text{ nm}$. Podobnie jak przypadku materiału dekorowanego platyną, na modelu 3D zaobserwowano zróżnicowanie powierzchni pod względem chropowatości (Rysunek 46C). Redukcja jonów srebra i jego osadzenie w postaci nanocząstek na MWCNT/LS doprowadziły do powstania wielu ostrych pików, odpowiadających strukturom metalicznym. Wszelkie obserwacje pozwalają stwierdzić, iż doszło do udanej modyfikacji powierzchni MWCNT/LS przez AgNP.



Rysunek 46. Analiza morfologii MWCNT/LS/AgNP (a) Obraz AFM z odpowiadającymi lokalizacjami przekrojów, (b) Przekrój AFM MWCNT/LS/AgNP, (c) Wizualizacja 3D MWCNT/LS/AgNP.

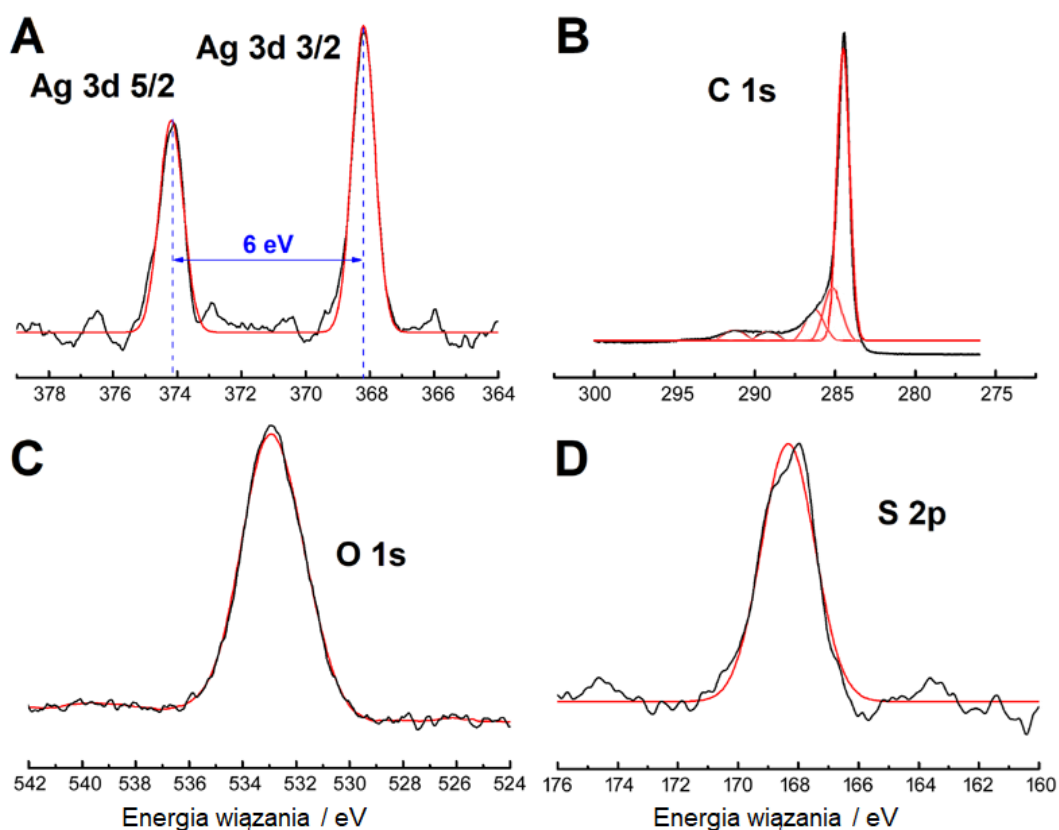
Strukturę krystaliczną materiału hybrydowego MWCNT/LS/AgNP zbadano za pomocą techniki XRD (Rysunek 47). Wyniki bezspornie potwierdziły obecność srebra w wytworzonym materiale. Na widmie można wyróżnić charakterystyczne piki przy $2\theta \approx 38,2^\circ$; $44,3^\circ$; $64,7^\circ$ oraz $77,4^\circ$. Odbicia Bragga kolejno odpowiadają płaszczyznom (111), (200), (220) i (311). Zarejestrowane wyniki dopasowano do nanocząstek srebra (FCC) i skorelowano z kartą JCPDS nr 04-0783 [445,446]. Bardzo ostre piki Ag, obserwowane na widmie, wskazują na metaliczny charakter nanocząstek. Wielkość otrzymanych krystalitów obliczono na 11,18 nm, na podstawie równania Scherrera. Pik przy $2\theta \approx 26,5^\circ$ przypisano do płaszczyzny (002), odpowiadającej heksagonalnym strukturom grafenowym na wielościennych nanorurkach węglowych. Drugi charakterystyczny pik przy $42,7^\circ$ jest również typowy dla MWCNT [415].



Rysunek 47. Widmo FT-IR zarejestrowane dla materiału hybrydowego MWCNT/LS/AgNP.

Obecność srebra w wytworzonym materiale hybrydowym potwierdzono także techniką XPS. Rysunek 48A przedstawia widmo o wysokiej rozdzielczości Ag 3d, uzyskane po przebadaniu próbki MWCNT/LS/AgNP. Wykryto dwa piki wycelowane przy 368,21 eV oraz 374,20 eV, które należą do energii wiązania elektronów Ag 3d 5/2 i 3d 3/2 [447,448]. Położenie pików oraz odstęp między nimi (6 eV) wskazują na obecność metalicznego srebra w materiale hybrydowym. Potwierdzono zatem skuteczną redukcję jonów Ag^+ na powierzchni LS, ze względu na redukujące właściwości makrocząsteczki. Przy 284,41 eV; 285,39 eV oraz 286,09 eV zarejestrowano piki, charakterystyczne dla wiązań C-C w szkieletcie węglowym i grup C-O (Rysunek 48B). Podobnie, jak w przypadku materiału hybrydowego z platyną, na widmie odnotowano również piki węgla C 1s przy 289,13 eV oraz 290,48 eV, których obecność można

skorelować odpowiednio z oddziaływaniami pomiędzy atomami Ag a grupami O-C=O oraz wzbudzeniu $\pi-\pi^*$ [418]. Jak pokazano na Rysunku 48C, odnotowano również widmo O 1s. Pik przy 533,03 eV potwierdza obecność grup C=O w analizowanym materiale [416]. Poza tym widmo S 2p zarejestrowane przy 168,04 eV (Rysunek 48D) wskazuje na występowanie utlenionej siarki, pochodzącej od grup sulfonowych [419].



Rysunek 48. Widmo XPS zarejestrowane dla materiału hybrydowego MWCNT/LS/PtNP: (A) Ag 3d, (B) C 1s, (C) O 1s, (D) S 2p.

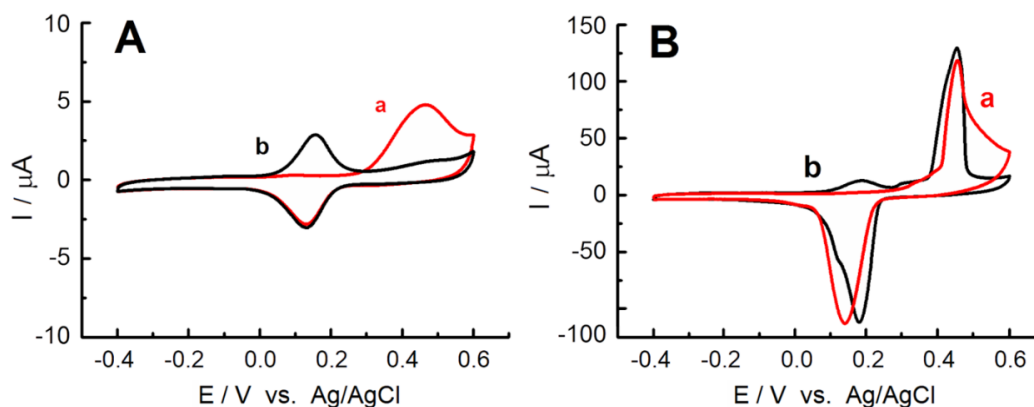
Ponadto obecność srebra w próbce MWCNT/LS/AgNP potwierdzono analizą EDS. Wyniki wskazują, że dany metal szlachetny jest wykrywalny w opracowanym materiale hybrydowym, a jego średnią ilość, wyliczoną na podstawie 5 różnych punktów, szacuje się na $2,34 \pm 0,8\%$ wag.

5.3.3. Charakterystyka elektrochemiczna GC/MWCNT/LS/AgNP

Do monitorowania zachowania redoks nanocząstek srebra w elektrodzie GC/MWCNT/LS/AgNP zastosowano voltamperometrię cykliczną. Dla porównania zarejestrowano również CV elektrody GC/MWCNT/LS. Reprezentatywne wykresy, zarejestrowane dla obu materiałów w roztworze PB (0,05 M), pokazano na Rysunkach 49A oraz 49B. Elektroda GC/MWCNT/LS wykazuje typowe zachowanie elektrochemiczne, które było wcześniej obserwowane dla elektrod opartych na LS (Rysunek 49A) [408,409]. Natomiast GC/MWCNT/LS/AgNP charakteryzuje się ostrym pikiem anodowym przy 0,42 V w skanie pierwszym (Rysunek 49B). Takie zachowanie odpowiada utlenianiu nanocząstek Ag, które następnie powoduje powstawanie osadu fosforanu srebra, zgodnie z równaniem:



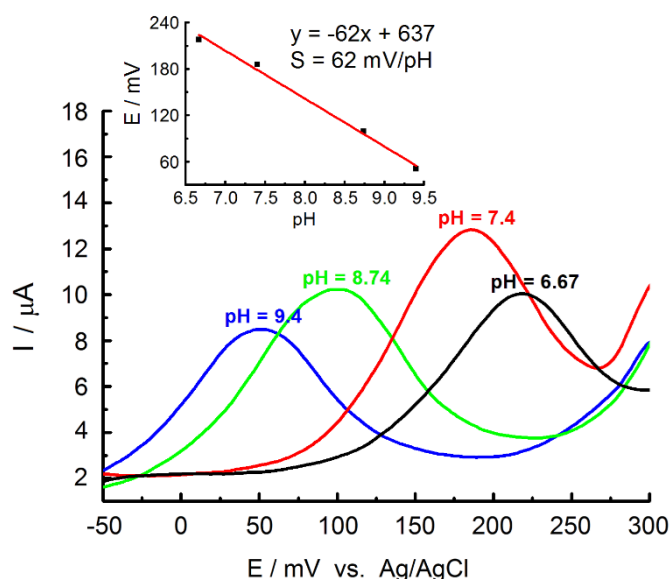
Pik częściowo pokrywa się z szeroką falą anodową (powyżej 0,50 V), pochodzącą z procesu utleniania LS. W procesie katodowym przylegające do powierzchni srebro ulega redukcji, co objawia się szczytem przy 0,18 V. W drugim skanie voltamperometrycznym można również zaobserwować procesy redoks LS.



Rysunek 49. (A) Cykliczne voltamperogramy GC/MWCNT/LS zarejestrowane w 0,05 M PB przy szybkości skanowania 50 mV s^{-1} , z zaznaczeniem pierwszego (a) i drugiego (b) skanu. (B) jak w (A) dla GC/MWCNT/LS/AgNP.

W następnym kroku zarejestrowano CV GC/MWCNT/LS/AgNP w różnych buforach PB o wartościach pH od 6,67 do 9,40. Jak widać na Rysunku 50, gdy pH wzrasta pik

lignosulfonianu przesuwają się w kierunku bardziej ujemnych wartości, z nachyleniem 60 mV pH^{-1} , co sugeruje proces elektrodowy $2\text{H}^+/2\text{e}^-$, typowy dla przejść chinon/hydrochinon. Można założyć, że ogólne procesy redoks GC/MWCNT/LS/AgNP są częściowo spowodowane przejściem między parą chinon/hydrochinon w makrocząsteczce z jednoczesnym utlenieniem/redukcją nanocząstek srebra. Tym samym CV zarejestrowane w roztworze PB potwierdziły obecność AgNP na powierzchni MWCNT/LS oraz ich aktywność elektrochemiczną.



Rysunek 50. (A) Cykliczne woltamperogramy elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP, zarejestrowane w buforach PB o różnych wartościach pH. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} . (B) Cykliczne woltamperogramy elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP, zarejestrowane w 0,1 M roztworach wodnych jodku potasu, bromku potasu oraz chlorku potasu. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} .

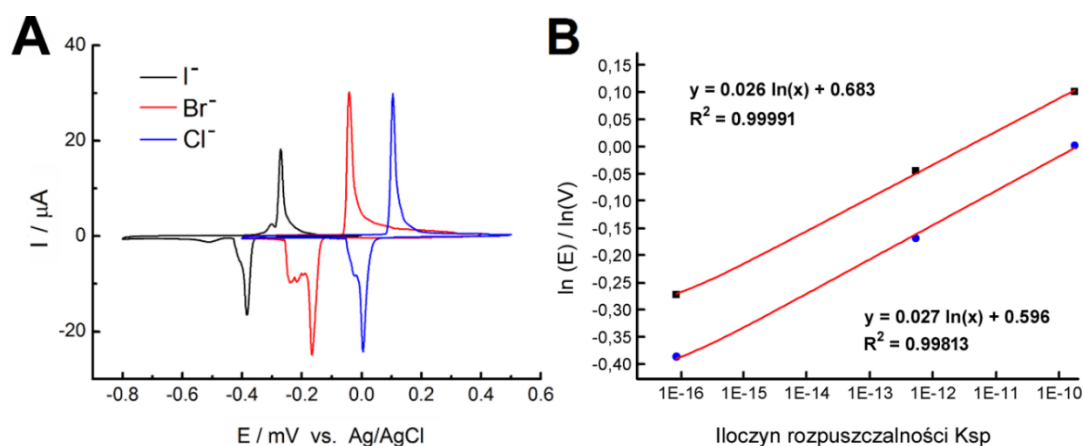
Rysunek 51A przedstawia cykliczne woltamperogramy opracowanej elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP, zarejestrowane odpowiednio w 0,1 M jodku potasu, 0,1 M bromku potasu oraz 0,1 M chlorku potasu. Na otrzymanych CV widać trzy pary dobrze zdefiniowanych pików redoks, które można przypisać powstawaniu i redukcji trzech związków srebra (odpowiednio AgI, AgBr i AgCl) [449,450]. Powszechnie wiadomo, że gdy jon halogenkowy (chlorkowy, bromkowy lub jodkowy) reaguje z atomami srebra, na powierzchni elektrody tworzy się osad halogenku srebra. Proces ten jest widoczny w postaci fali utlenienia. W trakcie

skanowania katodowego, dochodzi natomiast do redukcji osadu halogenku srebra na powierzchni elektrody, co prowadzi do generowania prądu redukcyjnego i odpowiednio wytwarzana jest fala redukcyjna. Reakcję elektrochemiczną można opisać poniższym równaniem.



gdzie:

(X = Cl⁻, Br⁻, I⁻).

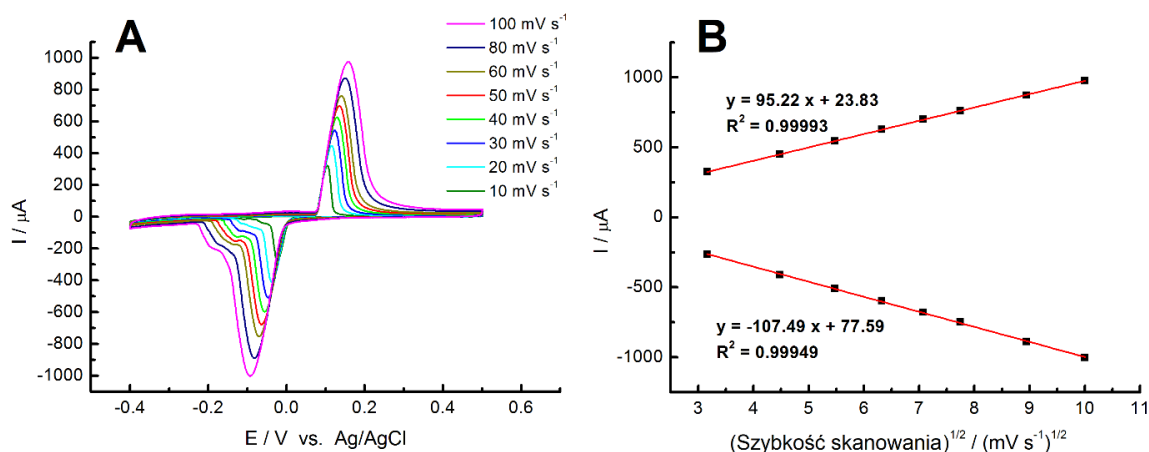


Rysunek 51. (A) Cykliczne woltamperogramy elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP, zarejestrowane w 0,1 M roztworach wodnych jodku potasu, bromku potasu oraz chlorku potasu. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} . (B) Zależność logarytmu potencjałów pików redoks w funkcji iloczynu rozpuszczalności K_{sp} .

Widoczne przesunięcie par pików redoks względem potencjałów związane jest bezpośrednio z iloczynem rozpuszczalności (K_{sp}), który określa termodynamicznie tendencję do interakcji powierzchniowych atomów srebra z anionami halogenkowymi. Różnica w tendencji do interakcji i tworzenia osadów srebra (np. AgCl, AgBr i AgI) prowadzi do przesunięcia potencjału utleniania/redukcji. Warto zauważyć, że wartości K_{sp} halogenków srebra w wodzie wynoszą odpowiednio: $1,76 \times 10^{-10}$ dla AgCl, $5,32 \times 10^{-13}$ dla AgBr oraz $8,49 \times 10^{-17}$ dla AgI [451]. Im mniejszy K_{sp} , tym silniejsza tendencja do interakcji między atomami powierzchniowymi srebra a anionami halogenkowymi. Uważa się więc, że w identycznych warunkach najłatwiej jest wytworzyć osad AgI, który wymaga najniższych wartości przyłożonego potencjału. Na Rysunku 51B widać również, że zależność potencjału pików

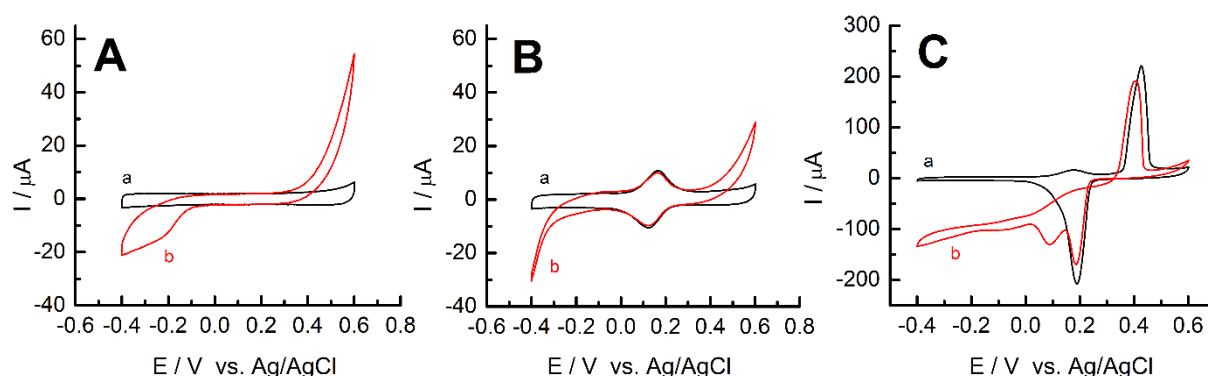
redoks jest logarytmiczną funkcją K_{sp} . Współczynnik korelacji procesu anodowego utleniania, czyli wytwarzania osadu halogenku srebra, wynosi $R^2 = 0,99991$, natomiast współczynnik korelacji katodowej redukcji warstwy halogenku srebra obliczono na $R^2 = 0,99813$. Co więcej, wartości I_{pc}/I_{pa} nie są równe jedności, prąd redukcji jest zazwyczaj mniejszy od prądu utleniania. Podczas skanowania katodowego występują także dodatkowe niewielkie piki, które nieco komplikują proces redukcji. Proces utleniania jest zatem znacznie bardziej precyzyjny.

W następnym kroku zarejestrowano woltamperogramy cykliczne elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP przy różnych szybkościach skanowania w 0,05 M roztworze NaCl. Rysunek 52A wyraźnie pokazuje, że wszystkie szczytowe prądy anodowe i katodowe wzrastają liniowo w stosunku do szybkości skanowania w zakresie 10 – 100 $mV s^{-1}$. Na Rysunku 52B przedstawiono wykres szczytowych prądów anodowych i katodowych w funkcji pierwiastka z szybkości skanowania. Równanie regresji liniowej dla szczytowego prądu anodowego określono jako $I_{pa} (\mu A) = (95,22 \pm 0,3) v^{1/2} (mV^{1/2} s^{-1/2}) + (23,83 \pm 2,2)$ ze współczynnikiem korelacji $R^2 = 0,99993$. Natomiast równanie szczytowego prądu katodowego można opisać następująco $I_{pc} (\mu A) = (-107,49 \pm 0,9) v^{1/2} (mV^{1/2} s^{-1/2}) + (77,59 \pm 6,4)$ ze współczynnikiem korelacji $R^2 = 0,99949$. Liniowy wzrost szczytowych prądów anodowych i katodowych elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP względem szybkości skanowania wskazuje, że proponowany materiał hybrydowy wykazuje właściwości elektrochemiczne typowe dla systemów cienkowarstwowych.



Rysunek 52. (A) Cykliczne woltamperogramy elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP, zarejestrowane w 0,1 M NaCl przy różnych wartościach szybkości skanowania od 10 – 100 $mV s^{-1}$. (B) Zależność szczytowych prądów anodowych i katodowych w funkcji pierwiastka z szybkości skanowania.

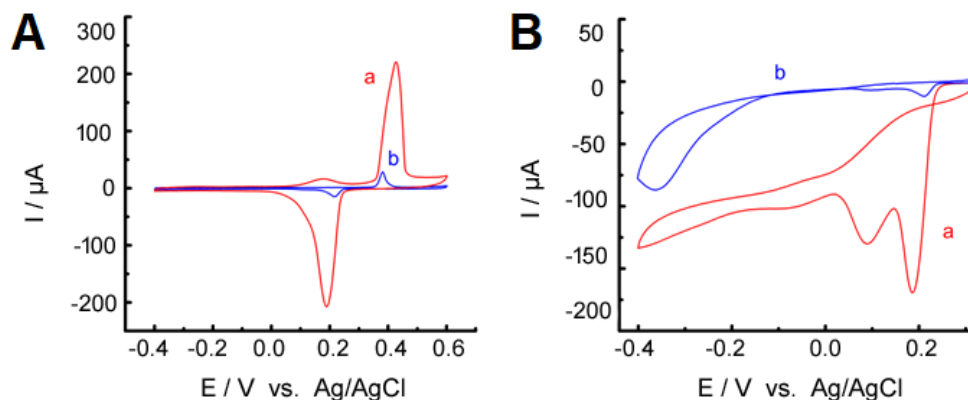
W celu uzyskania wstępnych informacji o aktywności katalitycznej elektrody w kierunku elektrodukcji nadtlenu wodoru przeprowadzono analizę porównawczą dla elektrod GC/MWCNT, GC/MWCNT/LS oraz GC/MWCNT/LS/AgNP (Rysunek 53). Testy przeprowadzono za pomocą woltamperometrii cyklicznej, w roztworze PB (0,05 M) przy braku i obecności 5 mM nadtlenu wodoru. Na CV elektrody GC/MWCNT pojawia się szeroki pik redukcji H_2O_2 przy około -0,20 V, co sugeruje poprawę kinetyki procesu w porównaniu z czystym GC [452]. GC/MWCNT/LS nie wykazał żadnej istotnej odpowiedzi na dodatek H_2O_2 (Rysunek 53B). Prąd redukcji zaczyna rosnąć przy około -0,20 V, jednak nie pojawił się żaden pik. W przeciwieństwie do tego, elektroda modyfikowana GC/MWCNT/LS/AgNP zapewnia znaczną aktywność katalityczną z przesunięciem potencjału utleniania w kierunku bardziej dodatniej wartości oraz silnym wzmocnieniem prądu redukcyjnego przy potencjale 0,10 V (Rysunek 53C). Wyniki sugerują, że AgNP włączone do matrycy MWCNT/LS czynią elektrodę materiałem zdolnym do elektrochemicznego oznaczania nadtlenu wodoru.



Rysunek 53. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w 0,05 M PB przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} przed (a) i po (b) wprowadzeniu 5 mM H_2O_2 na elektrodach (A) GC/MWCNT, (B) GC/MWCNT/LS, (C) GC/MWCNT/LS/AgNP.

Aby zweryfikować wpływ lignosulfonianu na wytwarzanie nanocząstek srebra, przeprowadziliśmy dodatkowy eksperyment kontrolny osadzania AgNP na powierzchni niemodyfikowanych MWCNT. Materiał MWCNT/AgNP przygotowano w taki sam sposób jak MWCNT/LS/AgNP, jednak bez użycia LS. Porównawcze woltamperogramy cykliczne przedstawiono na Rysunku 54. Piki redoks obecne na CV elektrody GC/MWCNT/AgNP sugerują, że srebro z powodzeniem osadziło się na powierzchni MWCNT. Ze względu na liczne grupy funkcyjne MWCNT zawierające tlen, jony srebra mogą być jednocześnie adsorbowane

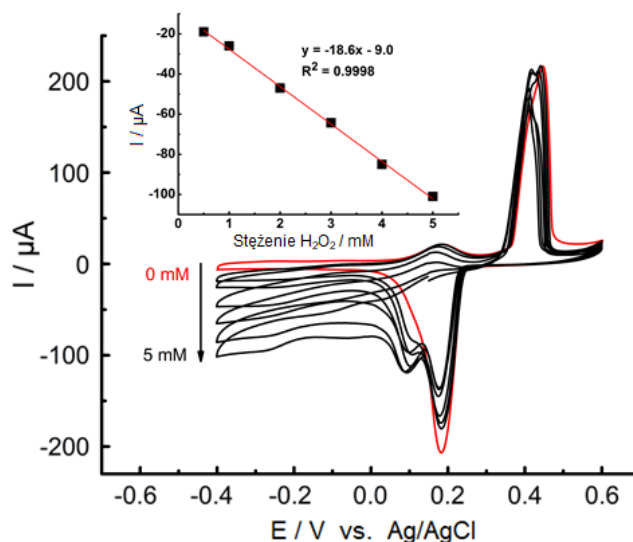
i dekorować powierzchnię nanorurek węglowych [453], jednak wydajność tego procesu jest znacznie mniejsza niż w przypadku MWCNT/LS.



Rysunek 54. (A) Cykliczne voltamperogramy elektrod GC/MWCNT/LS/AgNP (a) oraz GC/MWCNT/AgNP (b) zarejestrowane w roztworze PB (0,05 M). (B) jak w (A) w obecności 5 mM H₂O₂. Szybkość skanowania 10 mV s⁻¹.

Szczytowy ładunek anodowy dla tej samej ilości materiału jest 3 razy mniejszy dla elektrody GC/MWCNT/AgNP niż dla elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP. Prąd redukcyjny zarejestrowany przy stężeniu H₂O₂ równym 5 mM jest 4 razy wyższy w przypadku elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP niż przy zastosowaniu GC/MWCNT/AgNP. Wyniki dowodzą przewagi stosowania LS do syntezy elektrodowego materiału hybrydowego.

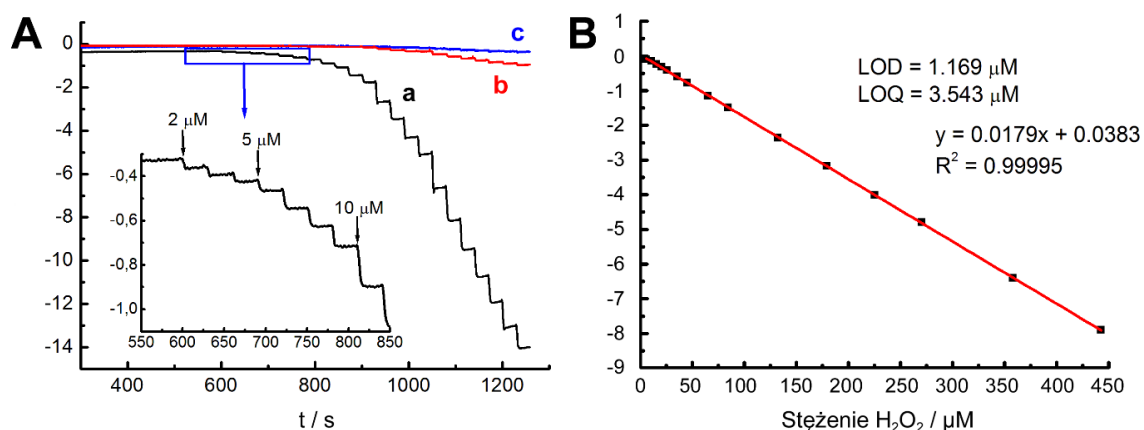
Następnie przeprowadzono analizę odpowiedzi elektrochemicznej na kolejne dodatki H₂O₂ w zakresie od 0,5 do 5 mM (Rysunek 55). Każde następne wprowadzenie analitu spowodowało znaczny wzrost fali redukcyjnej, co zasugerowało możliwość oznaczania nadtlenu wodoru na elektrodzie modyfikowanej GC/MWCNT/LS/AgNP. Wstawka na Rysunku 55 przedstawia krzywą kalibracyjną pomiędzy sygnałem katalitycznym a stężeniem H₂O₂ w układzie. Wykazano dobrą zależność liniową przy współczynniku korelacji R² = 0,9998.



Rysunek 55. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP w roztworze PB (0,05 M) z kolejnymi dodatkami H₂O₂ od 0,0 do 5,0 mM. Szybkość skanowania 10 mV s⁻¹.

5.3.4. Potencjał aplikacyjny elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP

Potencjał elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP w kierunku elektroredukcji H₂O₂ wykorzystano następnie do jego elektrochemicznego oznaczania. Rysunek 56A przedstawia odpowiedzi chronoamperometryczne na kolejne dodatki analitu do 0,05 M PB w warunkach mieszania, zarejestrowane na elektrodach GC/MWCNT/LS/AgNP, GC/MWCNT oraz GC/MWCNT/LS przy stałym potencjale -0,2 V. Pomiary zakończono po wprowadzeniu do układu 1000 μM H₂O₂. Zgodnie z przewidywaniami, największą odpowiedź uzyskano dla elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP. Każdy dodatek H₂O₂ spowodował wzrost prądu katodowego, a stan stacjonarny każdorazowo zaobserwowano po około 5 sekundach. Amperometryczny prąd odpowiedzi wykazuje liniową zależność od stężenia H₂O₂ w zakresie od 6,0 do 486 μM. Równanie regresji liniowej można zapisać jako $I_{pc} (\mu A) = (-0,0174 \pm 0,00002) c (\mu M) + (0,0383 \pm 0,00036)$ przy współczynniku korelacji $R^2 = 0,99995$.



Rysunek 56. (A) Analiza chronoamperometryczna oznaczania H_2O_2 na elektrodach (a) GC/MWCNT/LS/AgNP, (b) GC/MWCNT i (c) GC/MWCNT/LS w warunkach ciągłego mieszania. Potencjał operacyjny $-0,2 \text{ V}$. (B) Krzywa kalibracji odpowiadająca redukcji H_2O_2 na elektrodzie GC/MWCNT/LS/AgNP.

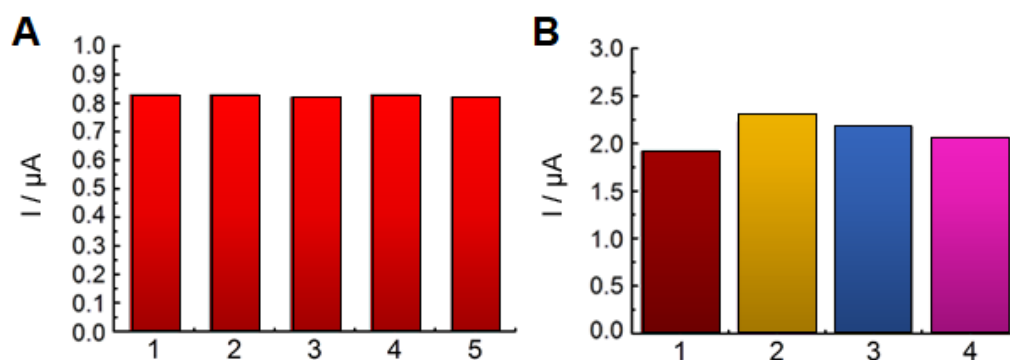
Granice wykrywalności (LOD) i granice oznaczalności (LOQ) obliczono odpowiednio z równań: $\text{LOD} = (3,3 \times \text{Sd})/b$, $\text{LOQ} = 3 \times \text{LOD}$. Wartości te wynoszą odpowiednio $\text{LOD} = 1,169 \mu\text{M}$ oraz $\text{LOQ} = 3,543 \mu\text{M}$. Czulość elektrody oszacowano na $0,0179 \mu\text{A mM}^{-1}$ ($252 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$). Wszystkie wyliczone parametry, charakteryzujące opracowany sensor są porównywalne z innymi, zaproponowanymi w literaturze systemami detekcji H_2O_2 (Tabela 7).

Tabela 7. Porównanie różnych sensorów elektrochemicznych do oznaczania nadtlenu wodoru.

Proponowana elektroda	Zakres liniowości [μM]	LOD [μM]	Czulość [$\mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$]	Źródło
MWCNT/LS/AgNP	6,0 – 486	1,17	252	Ta praca
AgNP/rGO	100 – 100 000	3,6	– ^{a)}	[454]
AgNP-TiO ₂ NW/GCE	100 – 60 000	1,7	– ^{a)}	[455]
AuP/GCE	100 – 50 000	4	– ^{a)}	[456]
Ag- ^m SBA-15	48,5 – 970 000	12	– ^{a)}	[457]
HRP/AuNP ₄	9,8 – 6 000	4,9	– ^{a)}	[458]
HbNPs/AuE	1 – 120 000	1,0	129	[459]
AgNPs/GC	5 – 50	2,0	169	[460]
AgNP _a /DNA/GC	4 – 16 000	1,7	– ^{a)}	[461]
Co ₃ N NW/TM	2,0 – 28 000	1,0	139,9	[462]
Fe ₃ N-Co ₂ N/CC	0,15 – 8 000	0,0059	2273,8	[463]
Cu ₃ N NA/CF	0,1 – 10 000	0,0089	7600	[464]
Ni-Bi/CC	0,1 – 500	0,00085	18320	[465]

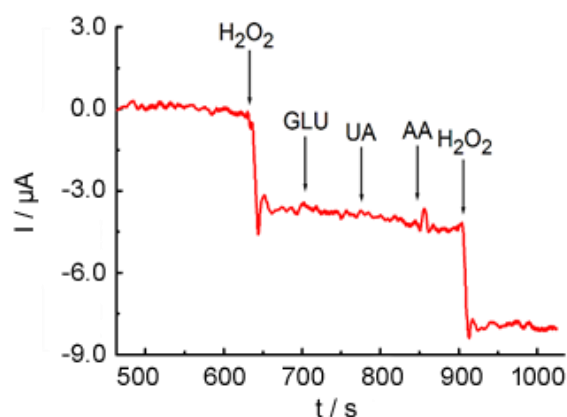
a) – brak informacji

Zaproponowany sensor przebadano także pod kątem powtarzalności i odtwarzalności wyników wobec detekcji H_2O_2 . Przeprowadzono 5 oznaczeń analitu (dodatek $50 \mu M$) dla pojedynczej elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP. Jak widać na Rysunku 57A, otrzymane wyniki były do siebie bardzo podobne. Względne odchylenie standardowe (RSD) wynosiło jedynie 0,66%. Można zatem uznać, że wszelkie różnice w pomiarach nie mają istotnego wpływu na aktywność materiału. Ponadto w podobny sposób przetestowano serię czterech różnych elektrod GC, zawierających jednakową ilość materiału elektrodowego MWCNT/LS/AgNP. Wyniki eksperymentu wskazują odpowiedź z RSD równym 6,59% podczas amperometrycznego oznaczania $100,0 \mu M H_2O_2$ (Rysunek 58B)



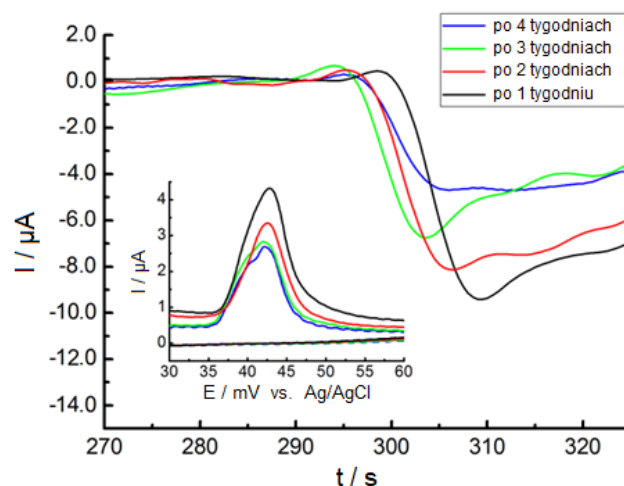
Rysunek 57. (A) Wyniki powtarzalności detekcji H_2O_2 na pojedynczej elektrodzie GC/MWCNT/LS/AgNP. (B) Wyniki odtwarzalności wobec detekcji H_2O_2 na czterech różnych elektrodach GC/MWCNT/LS/AgNP przygotowanych w ten sam sposób.

Wpływ substancji zakłócających jest kluczowym czynnikiem decydującym o efektywnym wykorzystaniu czujników elektrochemicznych. W kolejnym kroku przetestowano zatem zdolność selektywnego wykrywania H_2O_2 przez proponowany sensor GC/MWCNT/LS/AgNP, w obecności powszechnie występujących substancji zakłócających, takich jak glukoza (GLU), kwas moczowy (UA), kwas askorbinowy (AA). Selektywność mierzono techniką chronoamperometrii przy ciągłym mieszaniu, przy potencjale $-0,2 V$. Jak pokazano na Rysunku 58, prąd redukcji wzrastał znacznie po wprowadzeniu $100 \mu M H_2O_2$. Chociaż zastosowano takie samo stężenie glukozy, kwasu moczowego i kwasu askorbinowego, nie zaobserwowano mierzalnych sygnałów zakłócających. Można zatem stwierdzić, że elektroda GC/MWCNT/LS/AgNP charakteryzuje się dobrą selektywnością, a H_2O_2 można oznaczyć w obecności powszechnych substancji interferujących.



Rysunek 58. Krzywa chronoamperometryczna, zarejestrowana w 0,05 M PB podczas kolejnych dodatków 100 μM H_2O_2 , glukozy (GLU), kwasu moczowego (UA) i kwasu askorbinowego (AA) w warunkach mieszania na GC/MWCNT/LS/AgNP. Potencjał operacyjny -0,2 V.

Za niezwykle ważny parametr, opisujący sensor GC/MWCNT/LS/AgNP uznano także stabilność. Powszechnie wiadomo, że w porównaniu z innymi metalami szlachetnymi, srebro nie należy do najbardziej trwałych. Nanocząstki Ag mogą ulegać aglomeracji lub reagować z otoczeniem wytwarzając m. in. tlenki srebra [466]. Przetestowano zatem stabilność długoterminową elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP poprzez pomiar odpowiedzi chronoamperometrycznej na dodatek 200 μM H_2O_2 w różnym czasie (Rysunek 59). Elektrode przechowywano w roztworze PB w temperaturze pokojowej, gdy nie była używana. Jak widać na wykresie, sygnał amperometryczny stopniowo malał i osiągnął stabilną wartość po 3 tygodniach. Elektroda zachowała 70% początkowego prądu amperometrycznego po 4 tygodniach. 30% spadek odpowiedzi prądowej może być spowodowany spadkiem elektroaktywności AgNP podczas przechowywania w buforze PB. Aby potwierdzić to założenie, za każdym razem przed przeprowadzeniem testu amperometrycznego rejestrowano tło GC/MWCNT/LS/AgNP. Na wstawce do Rysunku 59 widać, że pik anodowy pochodzący z utleniania nanocząstek srebra zmniejszał się stopniowo po 4 tygodniach o 70% swojej początkowej wartości.



Rysunek 59. Odpowiedź chronoamperometryczna elektrody GC/MWCNT/AgNP na dodatek 200 μM H_2O_2 , zarejestrowana w roztworze PB (0,05 M) po 1, 2, 3 i 4 tygodniach przechowywania. Wstawka przedstawia CV GC/MWCNT/AgNP w roztworze czystego PB zarejestrowane po 1, 2, 3 i 4 tygodniach. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} .

Opracowany czujnik MWCNT/LS/AgNP został na koniec zastosowany do oznaczenia H_2O_2 metodą amperometryczną w rzeczywistych próbkach miodu komercyjnego. Wyniki oceniono na podstawie 3 dodatków wzorca ($10 \mu\text{M}$ H_2O_2). W Tabeli 8 przedstawiono wyniki analizy próbki. Średnia wartość z 3 pomiarów wynosi odpowiednio $55,66 \mu\text{M}$ dla Próbki 1, $67,23 \mu\text{M}$ dla Próbki 2 i $63,58 \mu\text{M}$ dla Próbki 3. W badanym miodzie stwierdzono zawartość H_2O_2 w zakresie od $41,29$ do $52,38 \mu\text{g g}^{-1}$. Wcześniej publikowane dane wskazywały, że zawartość nadtlenu wodoru w różnych rodzajach miodów może wahać się od 8 do $205 \mu\text{g g}^{-1}$ [467].

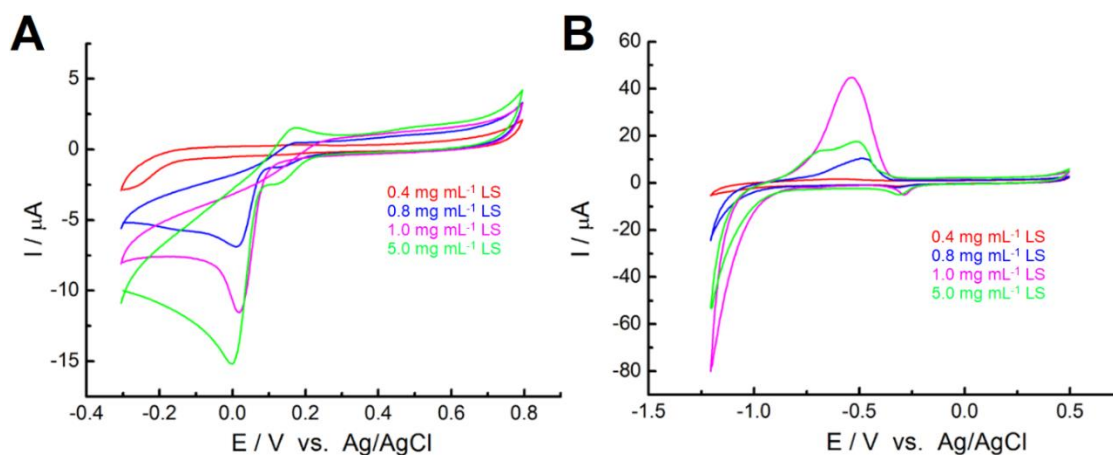
Tabela 8. Wyniki oznaczania H_2O_2 w próbkach rzeczywistych miodu.

Próbka miodu	Wykryto [μM]	Wykryto [$\mu\text{g g}^{-1}$]	RSD [%]
Próbka 1	52,99	41,29	6,67
Próbka 2	67,23	52,38	4,44
Próbka 3	63,58	49,54	4,28

5.4. Charakterystyka materiału hybrydowego MWCNT/LS/PdNP

5.4.1. Optymalizacja procesu syntezy MWCNT/LS/PdNP

Przewiduje się, że aktywność elektrokatalityczna elektrody zależy bezpośrednio od zawartości PdNP oraz ilości LS pokrywającego powierzchnię MWCNT. Podobnie, jak w przypadku poprzednich materiałów hybrydowych, przeprowadzono badania optymalizujące w celu oszacowania najbardziej odpowiednich warunków syntezy. Sugerując się poprzednimi eksperymentami, przygotowano serię próbek o różnych zawartościach LS, ograniczając zakres stężeń od 0,4 do 5,0 mg mL⁻¹, podczas gdy stężenie PdCl₂ utrzymywano na stałym poziomie (0,01 M). Po pierwsze, wpływ stężenia LS na aktywność elektrochemiczną elektrod oceniono za pomocą cyklicznych woltamperogramów zarejestrowanych w PB (0,05 M) w obecności tlenu. Badane materiały można porównać zestawiając ich zdolność do elektroredukcji tlenu. Jak widać na Rysunku 60A, przy potencjale 0,0 V rejestrowany jest wyraźny nieodwracalny pik katodowej redukcji tlenu dla elektrod zawierających stężenie LS ≥ 0,8 mg mL⁻¹. Wartość mierzonego prądu znacznie wzrasta wraz ze zwiększeniem stężenia LS, co odzwierciedla oddziaływanie między nanocząsteczkami palladu obecnymi w próbkach a O₂. Im więcej PdNP na powierzchni MWCNT/LS, tym więcej miejsc katalitycznie aktywnych, a co za tym idzie, wyższe prądy elektroredukcji tlenu.

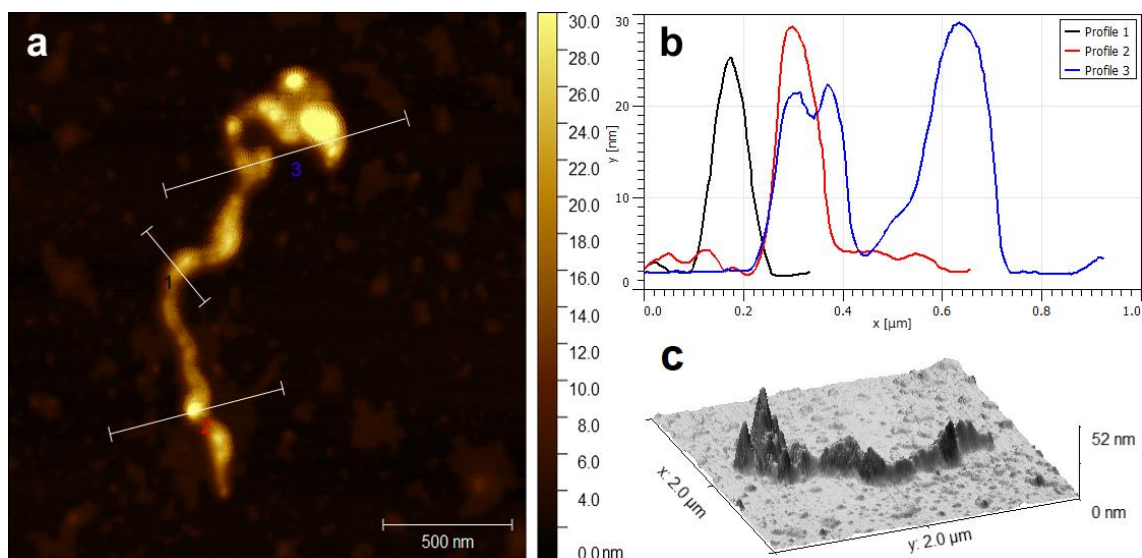


Rysunek 60. (A) Cykliczne woltamperogramy elektrod GC/MWCNT/LS/PdNP o różnych zawartościach LS, zarejestrowane w buforze PB (0,05 M) przy obecności tlenu. Szybkość skanowania 10 mV s⁻¹. (B) Cykliczne woltamperogramy zarejestrowane dla różnych elektrod GC/MWCNT/LS/PdNP w roztworze NaOH (0,1 M) przy szybkości skanowania 10 mV s⁻¹.

Następnie, w celu ostatecznego określenia optymalnego stężenia LS, zbadano proces sorpcji wodoru na przygotowanych elektrodach w 0,1 M roztworze NaOH (Rysunek 60 B). Przed każdym pomiarem rozpuszczony w elektrolicie tlen usuwano za pomocą gazowego azotu. Jak widać na zarejestrowanych CV, wraz ze wzrostem stężenia LS i jednocześnie ilości nanocząstek Pd nadpotencjał wydzielania wodoru przesuwa się w kierunku mniej ujemnych potencjałów. Oprócz tego, prąd katodowy gwałtownie wzrósł. Taka charakterystyka dotyczy materiałów o zawartości LS do 1,0 mg mL⁻¹. Większa ilość LS w próbce powoduje pogorszenie procesu sorpcji wodoru. W związku z tym, jako optymalny materiał elektrodowy, wybrano MWCNT/LS/PdNP, wytwarzany przy wykorzystaniu 1,0 mg mL⁻¹ LS.

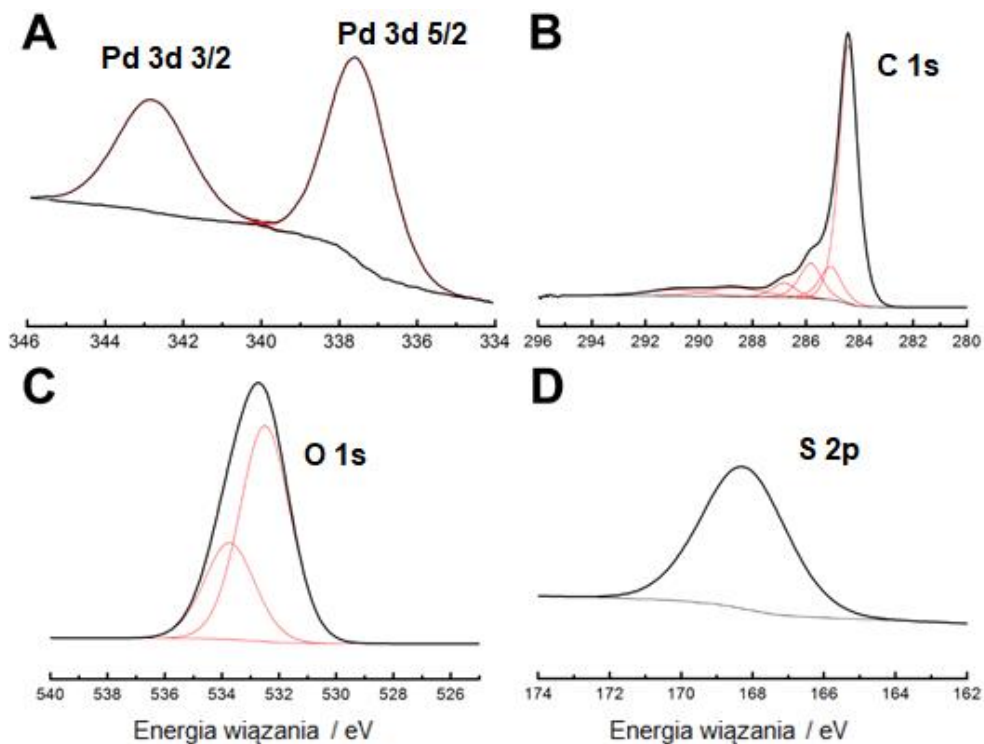
5.4.2. Charakterystyka fizykochemiczna MWCNT/LS/PdNP

Badania morfologiczne materiału MWCNT/LS/PdNP rozpoczęto mikroskopii AFM. Rysunek 61 przedstawia obraz AFM z przekrojami i wizualizacją 3D. Średnia wartość średnicy opracowanego materiału w przekroju wynosi około $22,89 \pm 7,8$ nm, co wskazuje na dobre pokrycie powierzchni MWCNT przez LS i liczne struktury Pd. Nanocząstki metalu rozmieszczone są bez wyraźnej agregacji, co sugeruje równomierne rozproszenie w macierzy MWCNT/LS. Na wizualizacji 3D (Rysunek 61C) można ponadto zaobserwować silnie chropowatą powierzchnię MWCNT/LS/PdNP. Średnia chropowatość materiału wynosi $2,62 \pm 1,21$ nm i jest znacznie wyższa niż średnia chropowatość opracowanych dotychczas materiałów. Wynika to z obecności wielu nanostruktur palladu osadzonych na MWCNT/LS w procesie redukcji.



Rysunek 61. Analiza morfologii MWCNT/LS/PdNP (a) Obraz AFM z odpowiadającymi lokalizacjami przekrojów, (b) Przekrój AFM MWCNT/LS/PdNP, (c) Wizualizacja 3D MWCNT/LS/PdNP.

Do dalszej weryfikacji struktury MWCNT/LS/PdNP zastosowano technikę XPS. Rysunek 62A przedstawia wysokiej rozdzielczości widmo Pd 3d, na którym można zaobserwować dublet pików Pd 3d $3/2$ i 3d $5/2$, zarejestrowanych przy energiach wiązania odpowiednio 342,9 eV i 337,6 eV. Ponadto odnotowano ich przesunięcie o 2,3 eV w stosunku do pozycji metalicznego palladu (335,3 eV) [468,469]. Para pików jest dość wąska, maksymalna szerokość w połowie wysokości wynosi 1,9 eV. Zarówno położenie tych dwóch pików, jak i ich charakterystyka wskazują na obecność palladu na formalnym stopniu utlenienia +2 oraz sugerują obecność kompleksu palladu w próbce [470,471]. Rysunek 62B pokazuje widmo C 1s, a główny pik przy około 284,5 eV można przypisać zhybrydyzowanym atomom węgla sp^2 obecnym w szkielecie MWCNT. Szczyt przy 285,2 eV dotyczy zaś wiązań sp^3 C–C, także typowych dla struktury nanorurek węglowych [472]. Piki przy 286,4, 287,7, 289,4 i 291,0 eV odpowiadają odpowiednio wiązaniom C–O, grupom karbonylowym C=O, grupom karboksylowym O–C=O i $\pi-\pi^*$ [418]. Rysunek 62C pokazuje rozwinięte piki O 1s przy 532,5 eV i 533,9 eV i przypisane odpowiednio grupom C=O oraz C–O–H. [473]. Ponadto w widmie zarejestrowano pik przy 168,4 eV (Rysunek 62D), który odnosi się do S 2p i wskazuje to na obecność utlenionej siarki z grupy sulfonowej, typowo dla lignosulfonianu [419].



Rysunek 62. Widmo XPS zarejestrowane dla materiału hybrydowego MWCNT/LS/PdNP: (A) Pd 3d, (B) C 1s, (C) O 1s, (D) S 2p.

Zawartość palladu w próbce MWCNT/LS/PdNP oszacowano na podstawie analizy EDS. Wyniki potwierdzają obecność danego metalu szlachetnego w opracowanym materiale hybrydowym, a jego średnią ilość, wyliczoną na podstawie 5 różnych punktów, określono na $3,62 \pm 0,9\%$ wag.

5.4.3. Charakterystyka elektrochemiczna i aktywność katalityczna elektrody GC/MWCNT/LS/PdNP

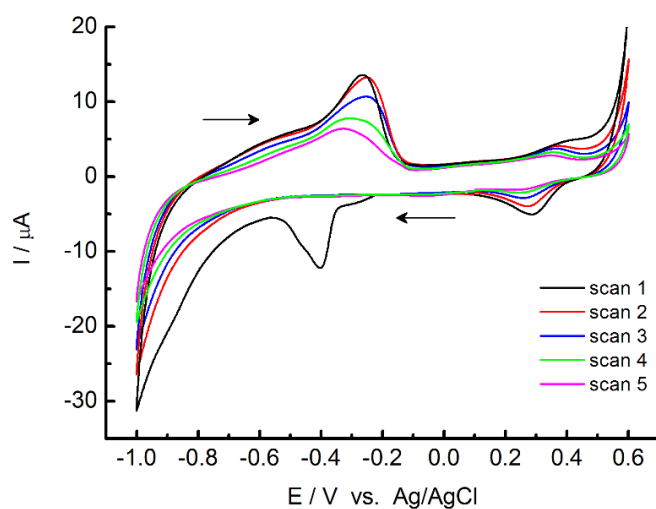
Eksperymenty elektrochemiczne materiału hybrydowego MWCNT/LS/PdNP rozpoczęto od przeanalizowania charakteru struktur palladu, jakie wykryto podczas badań morfologicznych. Wiadomo, iż możliwe jest utworzenie wiązania koordynacyjnego między jonami metali przejściowych a grupami o-chinonowymi [474-476]. Przypuszczono zatem, że makrocząsteczka LS działa jako matryca do wstępnego związania kationów metalu, ze względu na wielofunkcyjną strukturę i posiadanie różnych grup chemicznych. Mieszając

MWCNT/LS z roztworem PdCl₂ przez żądany czas, dochodzi do akumulacji Pd²⁺ na powierzchni materiału hybrydowego.

Po zakotwiczeniu Pd²⁺ i uzyskaniu MWCNT/LS-Pd²⁺, materiał przebadano na elektrodzie GC w elektrolicie 0,1 KCl techniką woltamperometrii cyklicznej (Rysunek 63). W pierwszym zarejestrowanym skanie (przebiegającym w kierunku ujemnego potencjału) zaobserwowano dobrze zdefiniowany pik katodowy przy -0,3 V. Sygnał ten jest nieodwracalny i zanika w kolejnych skanach. Taki pik można przypisać redukcji Pd²⁺, nagromadzonego w matrycy MWCNT/LS, do palladu w postaci metalicznej:

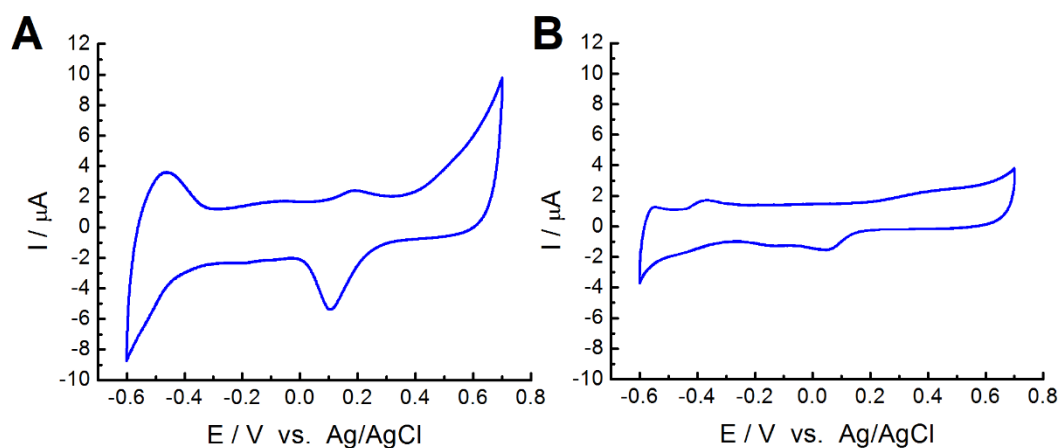


Podobny pik redukcji Pd²⁺ był obserwowany wcześniej przez Velmurugana i współautorów [477-479]. W kolejnych skanach można zaobserwować typową odpowiedź elektrochemiczną metalicznego palladu. W zakresie potencjału ujemnego sygnały redoks powstają w wyniku procesów adsorpcji/desorpcji wodoru na metalicznym palladzie [479,480]. Po skanowaniu oksydacyjnym wyraźnie zaznacza się tworzenie tlenków palladu i ich redukcja do metalicznego palladu [479-481].



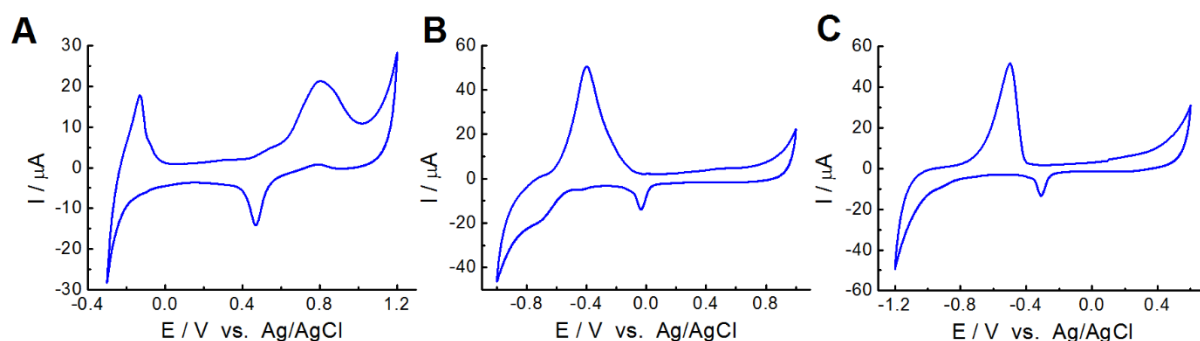
Rysunek 63. Woltamperogram cykliczny elektrody GC/MWCNT/LS/PdNP zarejestrowany w 0,1 M KCl. Szybkość skanowania 10 mV s⁻¹.

Aby zweryfikować twierdzenie, iż LS poprawia akumulację Pd^{2+} na powierzchni MWCNT, przeprowadzono porównawczy test kontrolny dla elektrod GC/MWCNT/LS/PdNP oraz GC/MWCNT/PdNP (Rysunek 64). W tym celu PdNP osadzono na powierzchni czystych MWCNT, a elektrodę przygotowano w taki sam sposób jak GC/MWCNT/LS/PdNP. Wyniki sugerują, że pokrycie powierzchni niemodyfikowanych MWCNT nanostrukturami palladu jest możliwe, najprawdopodobniej dzięki licznym grupom funkcyjnym zawierającym tlen [482,483]. Jednak znacznie wyższe prądy szczytowe obserwuje się dla GC/MWCNT/LS/PdNP, co można przypisać zwiększonej ilości chelatowanych jonów. Zatem obecny w strukturze materiału elektrodowego LS skutecznie zwiększa zdolność akumulowania Pd^{2+} .



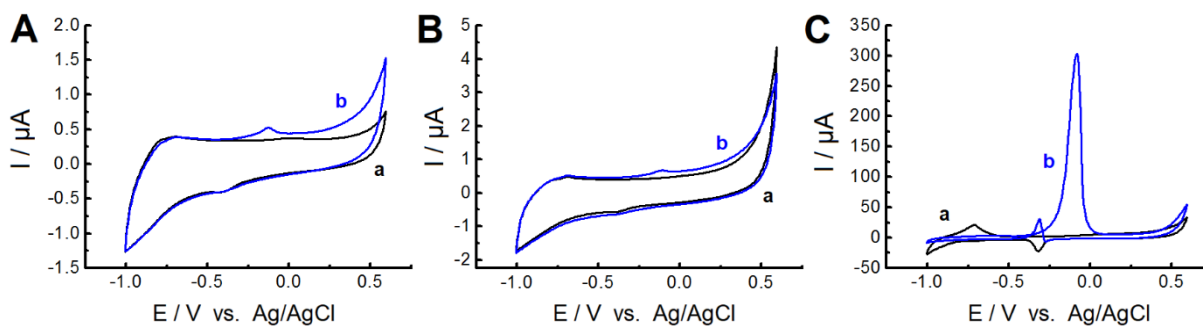
Rysunek 64. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w 0,05 M roztworze PB dla (A) GC/MWCNT/LS/PdNP i (B) GC/MWCNT/PdNP. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} .

Aby jak najdokładniej zbadać procesy elektrochemiczne na powierzchni opracowanej elektrody, pomiary przeprowadzono w trzech różnych elektrolitach: HClO_4 (0,1 M), PB (0,05 M) i NaOH (0,1 M). Zarejestrowane woltamperogramy cykliczne przedstawiono na Rysunku 65. Analizując przebieg otrzymanych CV można znaleźć typowe sygnały dla elektrod palladowych [484-486]. Obserwuje się charakterystyczne piki sorpcji wodoru. Zachodzą również specyficzne procesy redoks palladu, szczególnie widoczne w kwaśnym elektrolicie (Rysunek 65A), co najprawdopodobniej wynika z wyższego stężenia H^+ . Zarejestrowano szeroką falę tworzenia warstwy tlenku palladu przy potencjale od 0,7 V do 1,0 V, a następnie pik redukcji katodowej tlenków palladu przy około $E^0 = 0,45 \text{ V}$.



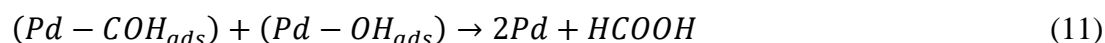
Rysunek 65. (A) CV GC/MWCNT/LS/PdNP zarejestrowane w 0,1 HClO₄. Szybkość skanowania 10 mV s⁻¹. (B) jako (A) zapisane w 0,05 PB. C) jako (A) zarejestrowano w 0,1 NaOH.

Właściwości fizykochemiczne i charakterystyka elektrochemiczna opracowanego materiału MWCNT/LS/PdNP sugerują, że może on odgrywać szczególnie ważną rolę w procesach adsorpcji i elektrooksydacji alkoholi alifatycznych. Zdecydowano zatem zbadać i porównać proces elektrotleniania metanolu w elektrolicie alkalicznym na elektrodach GC/MWCNT, GC/MWCNT/LS i GC/MWCNT/LS/PdNP. Rysunek 66 przedstawia potencjodynamiczne utlenianie metanolu w 0,1 M roztworze NaOH. Jak widać, w przypadku materiałów niezawierających palladu, nie obserwujemy dużej aktywności, mierzone prądy są bardzo niskie, a przede wszystkim nie wykazano charakterystycznego piku utleniania w procesie katodowym. Natomiast CV zarejestrowane dla GC/MWCNT/LS/PdNP są zgodne z doniesieniami literaturowymi dla katalizatorów na bazie palladu [480,484-486]. Elektrooksydację metanolu zaobserwowano jako dwa dobrze zdefiniowane piki (skanowanie w przód i w tył). Pierwszy pik odpowiada silnemu utlenianiu metanolu przy około -0,15 V. Dokładniej, proces ten dotyczy procesu utleniania świeżo zaadsorbowanych chemicznie cząsteczek metanolu. Drugi pik, widoczny w skanowaniu odwrotnym przy -0,3 V, jest głównie przypisywany usuwaniu nieutlenionych form węgla [487,488].

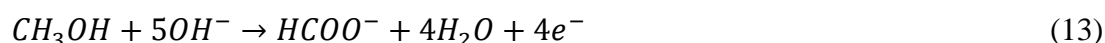


Rysunek 66. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w 0,1 M roztworze NaOH przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} przed (a) i po (b) dodaniu 500 mM MeOH na (A) GC/MWCNT, (B) GC/MWCNT/LS, (C) GC/MWCNT/LS/PdNP.

Mechanizm utleniania metanolu na elektroaktywnych nanocząstkach Pd w środowisku alkalicznym można ogólnie zapisać jako [489]:

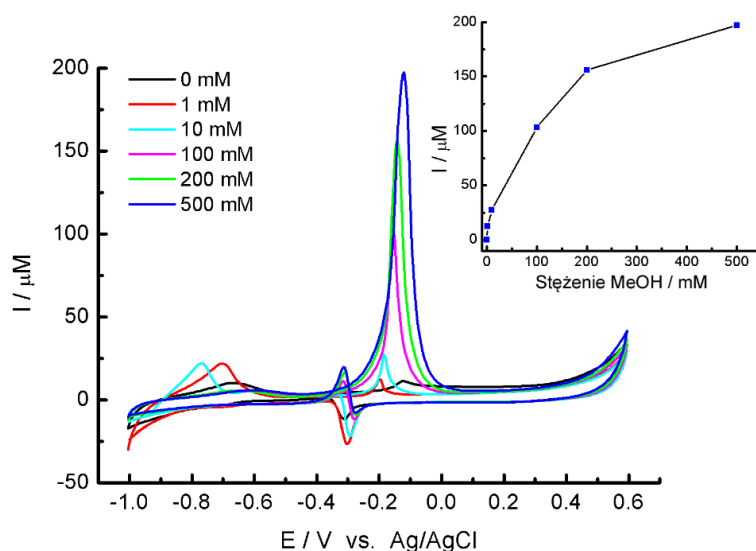


Ogólnie:



Następnie rejestrowano cykliczne woltamperogramy dla kolejnych dodatków metanolu w zakresie stężeń od 0 do 500 mM (Rysunek 67) na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PdNP. Każde zadozowanie metanolu prowadzi do wzrostu szczytowego prądu anodowego przy 0,15 V. Intensywny skok nastąpił przy stężeniu metanolu do 100 mM, a przy wyższych stężeniach był coraz mniej gwałtowny, aż do osiągnięcia plateau powyżej 500 mM (wstawka na Rysunku 67). Wynika to z faktu, że miejsca aktywne elektrody ulegają nasyceniu, proces utleniania alkoholu jest hamowany przez zaadsorbowane półprodukty reakcji, a zawartość jonów OH^- w elektrolicie spada. Ponadto skan odwrotny wykazał, że drugi pik utleniania pojawił się dopiero po wstrzyknięciu 100 mM metanolu. Wskazuje to na możliwość utlenienia pozostałości organicznych przy nieco wyższym stężeniu metanolu. Jednocześnie każde kolejne dodanie

metanolu wiąże się z niewielkim przesunięciem piku utleniania w kierunku bardziej dodatnich wartości potencjału. Zjawisko to związane jest ze wzrostem stężenia wysoko zaadsorbowanych nieutlenionych form węgla i wymaganym wyższym potencjałem ich utleniania.



Rysunek 67. Woltamperogramy cykliczne elektrody GC/MWCNT/LS/PdNP, zarejestrowane dla kolejnych dodatków metanolu w roztworze NaOH (0,1 M) przy szybkości skanowania 10 mV s⁻¹.

W kolejnym kroku postanowiono przetestować aktywność elektrokatalityczną materiału MWCNT/LS/PdNP wobec innego analitu, a konkretnie hydrazyny. Proces elektROUTLENIANIA 1,5 mM hydrazyny oceniano techniką woltamperometrii cyklicznej w 0,05 M PB w zakresie potencjałów od -0,6 V do 0,7 V. Dla porównania zarejestrowano CV dla trzech elektrod, tj. GC/MWCNT, GC/MWCNT/LS, GC/MWCNT/LS/PdNP. Na Rysunku 68 widać, że prąd tła czystych MWCNT (Rysunek 68A) jest najmniejszy i znacznie wzrasta, gdy materiał został zmodyfikowany warstwą LS (Rysunek 68B), a następnie nanocząstkami Pd (Rysunek 68C). To zachowanie można przypisać wyższej hydrofilowości zarówno MWCNT/LS, jak i MWCNT/LS/PdNP w porównaniu z niemodyfikowanymi MWCNT. Na elektrodzie GC/MWCNT proces utleniania hydrazyny widoczny jest jako wzrost fali anodowej bez charakterystycznego piku. Taki kształt krzywej wynika z zaburzonej kinetyki utleniania hydrazyny na elektrodzie GC/MWCNT. W przeciwieństwie do tego, jak pokazano na Rysunku 68B, pik utleniania hydrazyny pojawił się na elektrodzie GC/MWCNT/LS przy 0,19 V. Ujemne przesunięcie piku anodowego wynika z istnienia grup chinonowych/hydrochinonowych z LS,

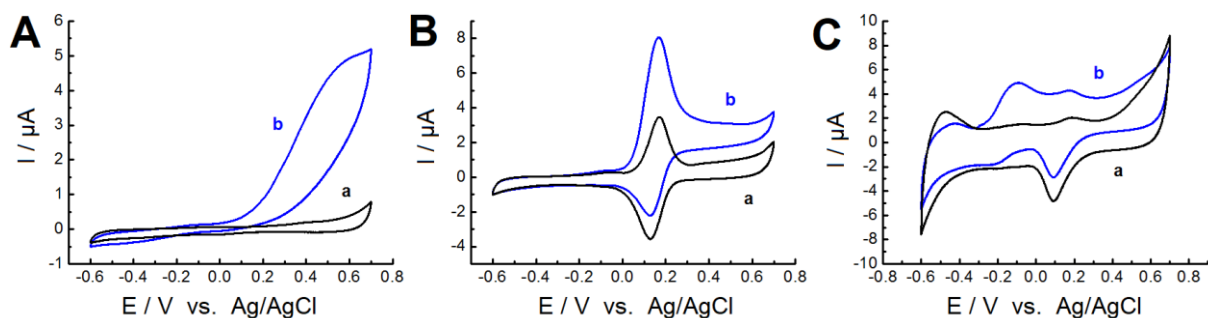
które mogą przyspieszać utlenianie hydrazyny [486]. Stąd GC/MWCNT/LS wykazuje właściwości elektrokatalityczne w kierunku jej utleniania. Natomiast na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PdNP (Rysunek 68C) w obecności hydrazyny zarejestrowano dwa piki utleniania i jeden pik redukcji, odpowiednio przy -0,09 V, 0,60 V i -0,20 V. Stwierdzono, że piki utleniania przy -0,09 V i 0,60 V odpowiadają procesom bezpośredniego utleniania hydrazyny, która może występować w dwóch postaciach (N_2H_4 i N_2H_5^+) w pH równym 7,4 [480,490]. Obie formy hydrazyny są aktywne w takim środowisku, a reakcje ich utleniania zachodzą jednocześnie [490,491]. Obserwowane na wykresie piki są zgodne z reakcjami bezpośredniego utleniania N_2H_4 i N_2H_5^+ według następujących równań:



Utlenianie N_2H_5^+ skutkuje następnie pojawianiem się piku redukcji przy -0,20 V. Miao i Compton udowodnili, że występowanie tych dwóch pików jest ze sobą ściśle powiązane. Produkt utleniania N_2H_5^+ jest czynnikiem redukującym w procesie katodowym [490]. Ten reduktor jest przypuszczalnie rodnikowym dikationem $\text{N}_2\text{H}_5^{\bullet 2+}$, powstałym w wyniku utraty pierwszego elektronu przez N_2H_5^+ zgodnie z następującym równaniem:

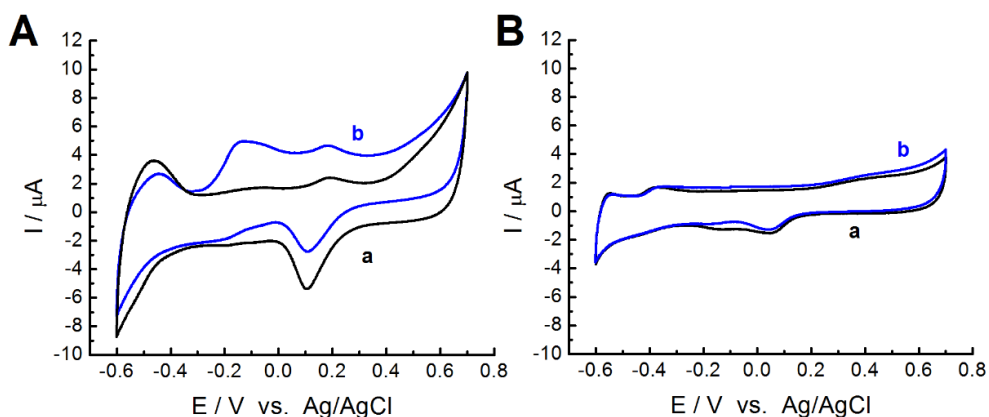


Obecność sygnału redukcyjnego dikationu rodnikowego zależy również od pH stosowanego elektrolitu. W wykorzystanym do badań roztworze PB (0,05 M) o pH = 7,4 dikation rodnikowy $\text{N}_2\text{H}_5^{\bullet 2+}$ jest stabilny, co umożliwia rejestrację piku przy -0,20 V [490]. Wyższe pH zmniejszyłoby powstawanie dikationu rodnikowego, a niższe pH skutkowałoby silną redukcją protonów na elektrodzie i wytwarzaniem gazowego wodoru, maskując jednocześnie sygnał redukcyjny $\text{N}_2\text{H}_5^{\bullet 2+}$.



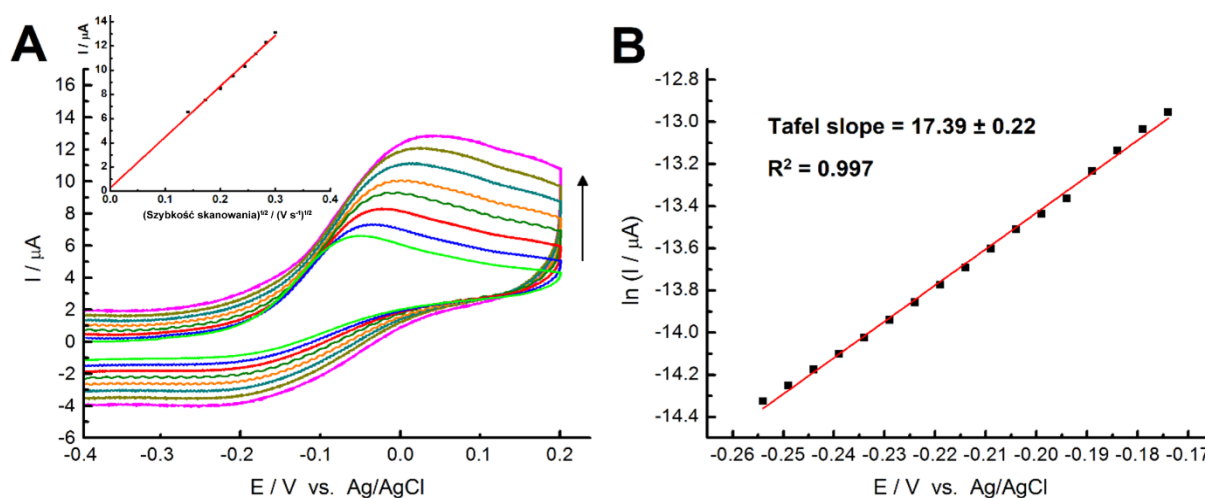
Rysunek 68. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w 0,05 M PB przed (a) i po (b) dodatku 1,5 mM N_2H_4 na elektrodach (A) GC/MWCNT, (B) GC/MWCNT/LS, (C) GC/MWCNT/LS/PdNP. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1}

Następnie przeprowadzono porównawczy eksperyment kontrolny dla materiału MWCNT/PdNP w celu określenia wpływu lignosulfonianu na aktywność elektrokatalityczną w kierunku utleniania hydrazyny. Woltamperogramy cykliczne GC/MWCNT/PdNP i GC/MWCNT/LS/PdNP rejestrowano bez i w obecności hydrazyny (Rysunek 69). Na elektrodzie GC/MWCNT/NP zachodzi sorpcja wodoru, co wskazuje na obecność palladu w materiale, ale dodatek hydrazyny spowodował tylko nieznaczny wzrost prądu utleniania. Nie odnotowano żadnego z trzech charakterystycznych pików utleniania hydrazyny. Zastosowanie LS znacząco wpływa na właściwości elektrokatalityczne MWCNT/LS/PdNP. Aktywność opracowanego materiału elektrodowego zapewnia porowata i zróżnicowana struktura, która ułatwia dyfuzję cząsteczek hydrazyny do miejsc aktywnych.



Rysunek 69. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w 0,05 M PB przed (a) i po (b) dodatku 1,5 mM N_2H_4 dla (A) GC/MWCNT/LS/PdNP i (B) GC/MWCNT/PdNP. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1}

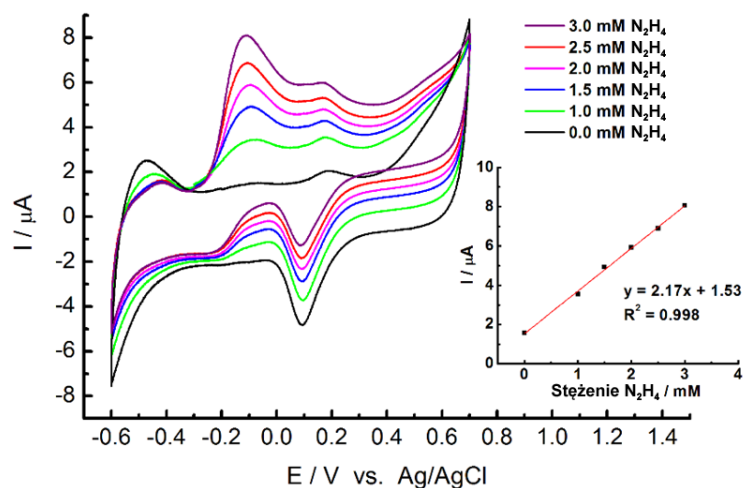
Podjęto również próbę analizy kinetyki elektrootleniania hydrazyny na prezentowanej elektrodzie GC/MWCNT/LS/PdNP. Proces badano dalej w roztworze PB (0,05 M) zawierającym 1,5 mM hydrazyny, stosując zmienną szybkość skanowania (Rysunek 70). W celu kontroli pierwszego pików bezpośredniego utleniania hydrazyny w postaci N_2H_4 rejestrowano cykliczne voltamperogramy jako funkcję szybkości skanowania, w zakresie potencjału od -0,6 do 0,2 V. Prąd szczytowy jest liniowo proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego z szybkości skanowania, co wskazuje, że proces jest kontrolowany przez dyfuzję. Następnie przeprowadzono analizę Tafela w celu uzyskania wartości współczynnika przeniesienia ładunku Butlera-Volmera. Wykres zależności logarytmu naturalnego prądu szczytowego od przyłożonego potencjału pokazano na Rysunku 70B. Należy wspomnieć, że do analizy wybrano obszar 10% ~ 30% prądu szczytowego, aby wykluczyć efekt transportu masy. Następnie wartość współczynnika β obliczono na 0,45, zgodnie z równaniem $\beta = \text{nachylenie Tafela} \times RT/F$, gdzie R to stała gazowa, T to temperatura, a F to stała Faradaya [480,49].



Rysunek 70. (A) Badanie szybkości skanowania (20 – 90 mV/s) w PB (0,05 M) z 1,5 mM hydrazyny na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PdNP. Wstawka to wykres prądu szczytowego w funkcji pierwiastka kwadratowego szybkości skanowania. (B) Analiza Tafela obszaru 10% ~ 30% pików oksydacyjnego w PB (0,05 M) z 1,5 mM hydrazyny. Szybkość skanowania 10 mV s⁻¹.

Następnie zbadano odpowiedź elektrody GC/MWCNT/LS/PdNP na różne stężenia hydrazyny (Rysunek 71). Rosnące stężenie hydrazyny w układzie powoduje stopniowy wzrost prądu szczytowego. Zależność prądu utleniania od stężenia hydrazyny jest funkcją liniową ze

współczynnikiem korelacji $R^2 = 0,998$. Uzyskane wyniki wskazują na wysoką czułość elektrody na elektrokatalityczne utlenianie hydrazyny.

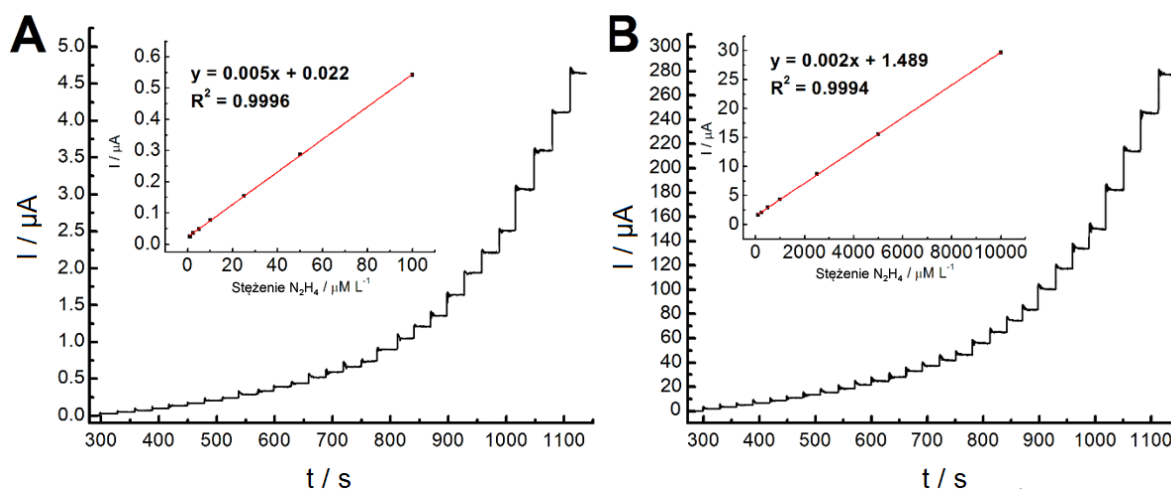


Rysunek 71. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla kolejnych dodatków hydrazyny w roztworze buforowym PB (0,05 M) przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} . Wstawka to wykres prądu szczytowego w funkcji stężenia dodanej hydrazyny.

5.4.4. Potencjał aplikacyjny elektrody GC/MWCNT/LS/PdNP

Na podstawie powyższych analiz, zdecydowano wykorzystać opracowaną elektrodę GC/MWCNT/LS/PdNP jako sensor do elektrochemicznego oznaczania hydrazyny. Wiadomo jednak, że z każdym kolejnym dodatkiem analitu utlenione produkty są stopniowo adsorbowane na powierzchni elektrody [492]. Dlatego do testów zastosowano technikę chronoamperometrii. Wirująca elektroda wyrzuca część utlenionych produktów z powierzchni materiału elektrodowego do elektrolitu i umożliwia dalszą reakcję kolejnych cząsteczek analitu. Oznaczenie przeprowadzono w zoptymalizowanych warunkach w buforze PB przy ciągłym mieszaniu (Rysunek 72). Pomiary wykonano przy potencjale 0,0 V, co zapewniło wiarygodne oznaczenie hydrazyny w procesie elektrooksydacji. W badaniu zastosowano dwa zakresy stężeń hydrazyny, 1 – 100 μM (Rysunek 72A) oraz 100 – 10000 μM (Rysunek 72B). Dla każdego stężenia wykonano kolejno cztery dodatki. W obu zakresach rejestrowana odpowiedź zmieniała się przy różnych stężeniach hydrazyny i praktycznie na całym obszarze była liniowo proporcjonalna do stężenia hydrazyny w elektrolicie. Dla pierwszego zakresu liniowego 1 – 100 $\mu\text{M L}^{-1}$ równanie regresji liniowej to $I_{\text{pa}} (\mu\text{A}) = (0,005 \pm 0,0001) c (\mu\text{M}) + (0,022 \pm 0,0013)$,

przy $R^2 = 0,9996$. LOD i LOQ określono ilościowo jako $0,81 \mu\text{M}$ oraz $2,44 \mu\text{M}$. Dla drugiego zakresu liniowego $100 - 10000 \mu\text{M L}^{-1}$ równanie regresji liniowej to $I_{\text{pa}} (\mu\text{A}) = (0,002 \pm 0,0001) c (\mu\text{M}) + (1,489 \pm 0,053)$, przy $R^2 = 0,9994$.



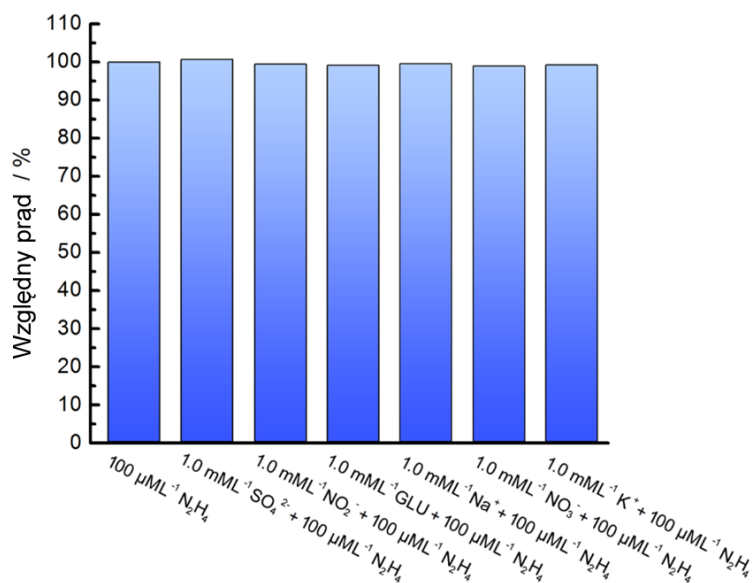
Rysunek 72. (A) Chronoamperometryczne oznaczanie hydrazyny w zakresie stężeń $1 - 100 \mu\text{M}$ na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PdNP w warunkach mieszania. Potencjał operacyjny $0,0 \text{ V}$. Wstawka jest wykresem prądu szczytowego w funkcji stężenia hydrazyny. (B) jak w (A) w zakresie stężeń $100 - 10000 \mu\text{M}$. Wstawka to wykres prądu szczytowego w funkcji stężenia hydrazyny.

Istnienie dwóch liniowych zakresów najprawdopodobniej wynika z adsorpcji produktu utleniania hydrazyny na powierzchni elektrody przy rosnących stężeniach hydrazyny, co utrudnia dalszą dyfuzję analitu [492]. Zgodnie z danymi zebranymi w Tabeli 9 dla innych czujników hydrazyny, uzyskane wartości są bardzo zadowalające. W porównaniu z poprzednio opublikowanymi elektrodami, GC/MWCNT/LS/PdNP wykazuje szerszy zakres liniowy z bardzo niską wartością LOD. Ponadto opracowana elektroda wykazuje lepszą aktywność elektrokatalityczną w kierunku wykrywania hydrazyny o niższym potencjale roboczym w elektrolicie PB. Zazwyczaj detekcję hydrazyny prowadzono przy potencjale od $0,1$ do $0,5 \text{ V}$ [492-494,496-502]. Zaletą proponowanego sensora jest również duża czułość elektrody, która wynosi $0,166 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

Tabela 9. Porównanie różnych sensorów elektrochemicznych do wykrywania hydrazyny.

Proponowana elektroda	Zakres liniowości [μM]	LOD [μM]	Źródło
GC/MWCNT/LS/PdNP	1 – 100 ; 100 – 10000	0,81	Ta praca
Pd-PEDOT@CM/GNP/GCE	1 – 100 ; 100 – 5000	0,28	[492]
Pd/MWNTs/GCE	2,5 – 700	1,0	[496]
Pd/CNF/GCE	10 – 4000	2,9	[497]
Pd/CB/GCE	5 – 500	8,8	[494]
PEDOT/Pd	0,5 – 30	0,8	[495]
AuNP-GPE	25 – 1000	3,07	[499]
PVP-AgNCs/GCE	5 – 460	1,1	[500]
Co ₃ O ₄ /GCE	50 – 1088	3,7	[501]
Au@Pd/CB-DHP/GCE	2,5 – 88	1,77	[493]
NiCo ₂ S ₄ /GCE	1,7 – 7800	0,6	[502]
CoS ₂ /IL-Gr/GCE	5 – 100 ; 100 – 400	0,39	[503]

W kolejnym kroku zbadano selektywność materiału MWCNT/LS/PdNP pod kątem wykrywania hydrazyny. Właściwości przeciwwzakłóceniami czujnika zweryfikowano dla typowych chemicznych związków zakłócających, które mogą występować w próbkach wody wodociągowej, tj. SO₄²⁻, NO₂⁻, GLU, Na⁺, NO₃⁻, K⁺. Elektrode oceniano metodą dodatku wzorca, wprowadzając 100 $\mu\text{M L}^{-1}$ hydrazyny do 1,0 mM L⁻¹ każdej substancji zakłócającej. Zarejestrowane prądy porównano z wartością prądu zarejestrowaną dla 100 $\mu\text{M L}^{-1}$ czystej hydrazyny. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w obecności 10-krotnie wyższych stężeń substancji zakłócających wykrywalność hydrazyny waha się od 98,9% do 100,5% (Rysunek 73). Zatem właściwości przeciwwzakłóceniami opracowanego sensora GC/MWCNT/LS/PdNP są bardzo dobre do wykrywania i oznaczania hydrazyny.



Rysunek 73. Wpływ związków zakłócających na detekcję hydrazyny na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PdNP.

Metodę dodatku wzorca wykorzystano również do przetestowania przydatności elektrody. Do próbek wody wodociągowej wstrzyknięto pięć różnych stężeń hydrazyny (100, 200, 300, 400 i 500 μmol L⁻¹) i zarejestrowano sygnał prądu szczytowego. Następnie stężenie wykrytej hydrazyny obliczono w oparciu o równanie regresji krzywych kalibracyjnych hydrazyny. Wyniki zestawiono w Tabeli 10. Uzyskane wyniki wahają się od 99,3 ± 1,0 do 100,5 ± 0,6% i wskazują na wysoką dokładność opracowanego czujnika elektrochemicznego.

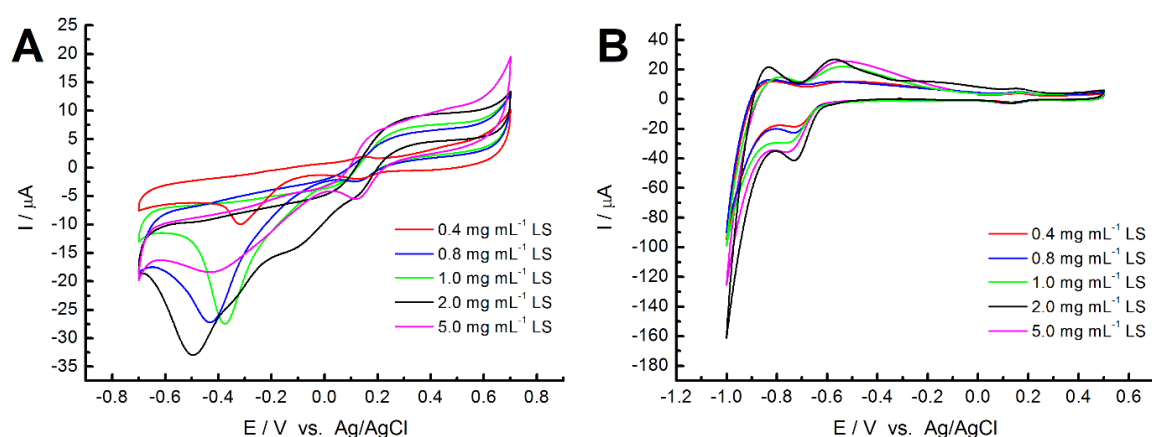
Tabela 10. Wyniki oznaczania hydrazyny w próbkach rzeczywistych wody wodociągowej.

Próbki wody wodociągowej	Dodatek N ₂ H ₄ [μM L ⁻¹]	Wykryto [μM]	Odzysk [%]
WW1	0	-	-
WW2	100	99,5 ± 0,3	99,5 ± 0,3
WW3	200	201 ± 1,2	100,5 ± 0,6
WW4	300	300,4 ± 2,7	100,1 ± 1,0
WW5	400	397,3 ± 3,1	99,3 ± 1,0
WW6	500	492 ± 3,2	98,6 ± 1,0

5.5. Charakterystyka materiału hybrydowego MWCNT/LS/RhNP

5.5.1. Optymalizacja procesu syntezy MWCNT/LS/RhNP

Jak dowiedziono w poprzednich badaniach, aktywność elektrokatalityczna elektrody zależy przede wszystkim od zawartości nanocząstek metalicznych oraz ilości LS powlekającego powierzchnię MWCNT. Przeprowadzono zatem testy optymalizacji w celu oszacowania najbardziej odpowiednich warunków proponowanej syntezy. Sugerując się poprzednimi eksperymentami i przewidywaną aktywnością RhNP w kierunku wykrywania H_2O_2 oraz sorpcji H_2 , przygotowano serię próbek o różnych zawartościach LS, ograniczając zakres stężeń od $0,4$ do $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$, podczas gdy stężenie RhCl_3 utrzymywano na stałym poziomie ($0,01 \text{ M}$). Zarejestrowano voltamperogramy cykliczne opracowanych elektrod w PB ($0,05 \text{ M}$) w obecności $1,5 \text{ mM}$ nadtlenku wodoru (Rysunek 74A). Przed każdym pomiarem rozpuszczony w elektrolicie tlen usuwano za pomocą gazowego azotu. Materiały porównano na podstawie uzyskanych sygnałów elektrodredukcji H_2O_2 . Analizując krzywe CV można stwierdzić, że generalnie elektrody wykazują tym większą aktywność względem analitu, im większa jest zawartość LS, zaś im więcej LS na powierzchni MWCNT, tym więcej RhNP i miejsc aktywnych katalitycznie. Dopiero zastosowanie zawiesiny o stężeniu $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ spowodowało pogorszenie właściwości elektrody. Szczególnie aktywna katalitycznie okazała się próbka materiału, opracowana na bazie LS o stężeniu $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$, dla której sygnał redukcji H_2O_2 był największy.

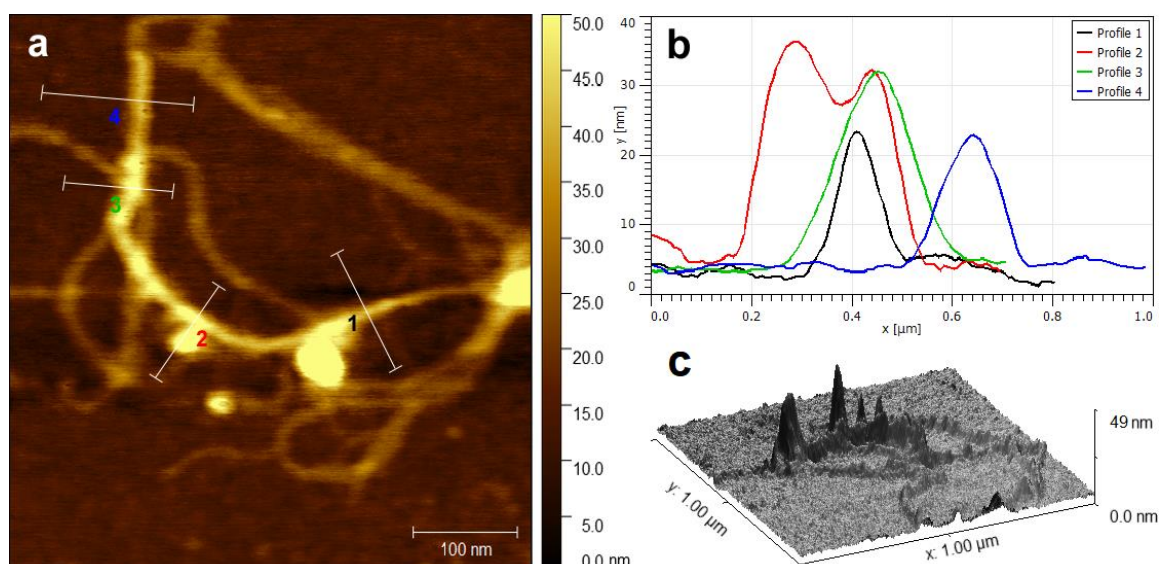


Rysunek 74. (A) Cykliczne voltamperogramy elektrod GC/MWCNT/LS/RhNP o różnych zawartościach LS, zarejestrowane w buforze PB ($0,05 \text{ M}$) z dodatkiem $1,5 \text{ mM}$ H_2O_2 . Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} . (B) Cykliczne voltamperogramy (4 skan) dla różnych elektrod GC/MWCNT/LS/RhNP w roztworze PB ($0,05 \text{ M}$) przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} .

Następnie, w celu ostatecznego określenia optymalnego stężenia LS, zbadano proces sorpcji wodoru na przygotowanych elektrodach w 0,05 M roztworze PB (Rysunek 74 B). Tlen rozpuszczony w elektrolicie każdorazowo usuwano za pomocą gazowego azotu. Analizując przebieg krzywych CV, stwierdzono iż wzrost stężenia LS i jednocześnie ilości nanocząstek Rh, zasadniczo powoduje przesunięcie nadpotencjału wydzielania wodoru w kierunku mniej ujemnych potencjałów. Zjawisko to dotyczy materiałów, wytworzonych w oparciu o zawiesiny LS o stężeniu do 2,0 mg mL⁻¹. Większa ilość LS w próbce powoduje pogorszenie procesu sorpcji wodoru. Na podstawie powyższych badań, jako optymalny materiał elektrodowy, wybrano MWCNT/LS/RhNP opracowany na bazie 2,0 mg mL⁻¹ LS.

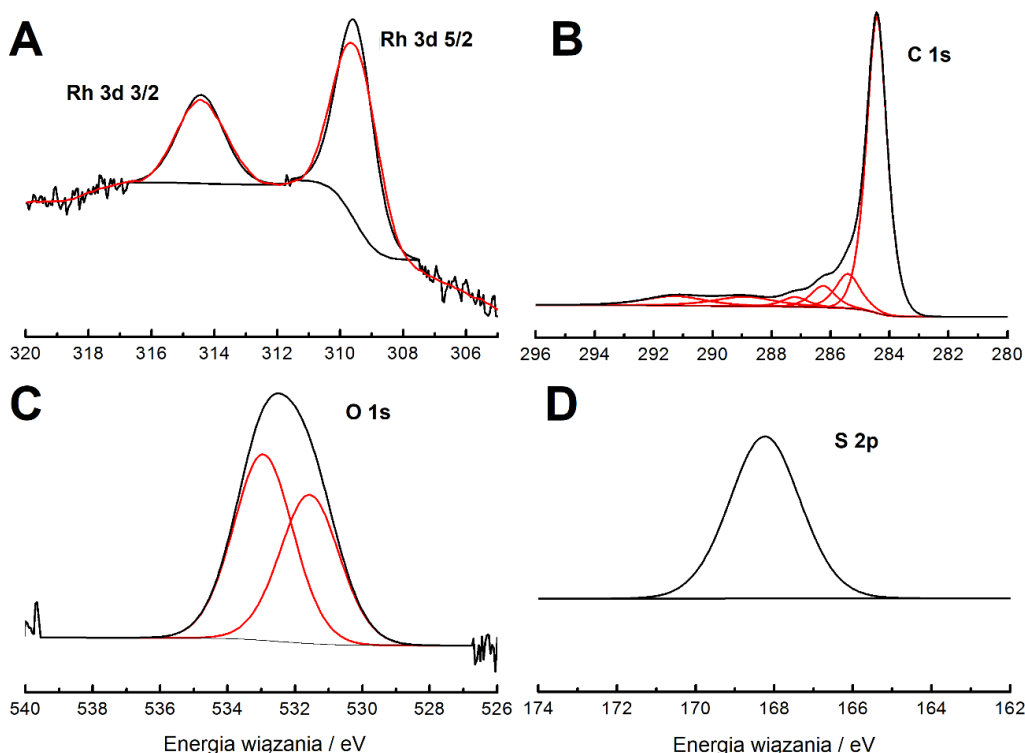
5.5.2. Charakterystyka fizykochemiczna MWCNT/LS/RhNP

Analizę właściwości fizykochemicznych materiału MWCNT/LS/RhNP rozpoczęto od mikroskopii sił atomowych. Rysunek 75 przedstawia obraz AFM z przekrojami i wizualizacją 3D. Średnia wartość przekroju badanego materiału, wyliczona z 10 różnych punktów wynosi $23,46 \pm 8,6$ nm, co wskazuje na skuteczne pokrycie powierzchni MWCNT przez LS i liczne nanostruktury Rh. Nanocząstki metalu o średnicy ≤ 50 nm rozproszone są w matrycy MWCNT/LS. Na wizualizacji 3D (Rysunek 75C) można również zaobserwować chropowatą powierzchnię MWCNT/LS/RhNP, podobnie jak w przypadku pozostałych materiałów hybrydowych dekorowanych nanocząstkami metalicznymi. Średnia chropowatość materiału hybrydowego wynosi $2,51 \pm 0,86$ nm, co dowodzi obecności wielu nanostruktur rodu zakotwiczonych na powierzchni MWCNT/LS.



Rysunek 75. Analiza morfologii MWCNT/LS/RhNP (a) Obraz AFM z odpowiadającymi lokalizacjami przekrojów, (b) Przekrój AFM MWCNT/LS/RhNP, (c) Wizualizacja 3D MWCNT/LS/RhNP.

Dalsza weryfikacja morfologii MWCNT/LS/RhNP polegała na analizie widm XPS. Rysunek 76A przedstawia wysokiej rozdzielczości widmo Rh 3d, na którym można zaobserwować dublet pików Rh 3d 3/2 i 3d 5/2, zarejestrowanych przy energiach wiązania odpowiednio 314,4 eV i 309,5 eV. Dodatkowo stwierdzono, iż piki są przesunięte o 1,9 eV w stosunku do pozycji metalicznego rodu (307,6 eV) [504,505]. Szerokość pików w połowie wysokości wynosi maksymalnie 1,7 eV. Zarówno położenie dubletu pików oraz ich charakterystyka wskazują na obecność rodu na formalnym stopniu utlenienia +3 i sugerują obecność kompleksu rodu w próbce [505, 506]. Na rysunku 76B zaprezentowano widmo C 1s. Największy widoczny pik przy około 284,5 eV przypisuje się obecności zhybrydizowanych atomów węgla sp^2 w szkielecie MWCNT, natomiast pik przy 285,4 eV wskazuje na tomy węgla sp^3 i wiązania C–C, także typowych dla MWCNT [472]. Piki przy 286,3, 287,2, 288,9 i 291,3 eV odpowiadają odpowiednio wiązaniom C–O, C=O, O–C=O oraz wzbudzeniu $\pi-\pi^*$ [418,473]. Rysunek 76C przedstawia dwa rozwinięte piki O 1s przy 531,6 eV i 533,0 eV, których obecność przypisuje się grupom C=O i C–O–H. [473]. Na widmie XPS zarejestrowano również pik przy 168,3 eV (Rysunek 76D), odpowiadający S 2p i wskazujący na występowanie utlenionej siarki z grupy sulfonowej, pochodzącej z LS [419].



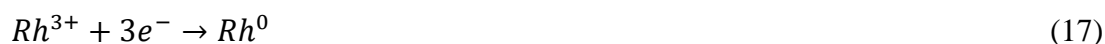
Rysunek 76. Widmo XPS zarejestrowane dla materiału hybrydowego MWCNT/LS/RhNP: (A) Rh 3d, (B) C 1s, (C) O 1s, (D) S 2p.

Ponadto obecność rodu w próbce MWCNT/LS/RhNP potwierdzono analizą EDS. Zgodnie z wynikami można stwierdzić, że metal szlachetny jest wykrywalny w opracowanym materiale hybrydowym, a jego średnia ilość, wyliczona na podstawie 5 różnych punktów, wynosi $9,63 \pm 1,94\%$ wag.

5.5.3. Charakterystyka elektrochemiczna i aktywność katalityczna elektrody GC/MWCNT/LS/RhNP

Sugerując się wynikami badań morfologicznych, wskazujących na obecność nanostruktur Rh^{3+} w opracowanym materiale MWCNT/LS/RhNP, charakterystykę elektrochemiczną rozpoczęto od zarejestrowania cyklicznego woltamperogramu w 0,05 M PB w kierunku potencjałów ujemnych (Rysunek 77). Spodziewano się, że w pierwszym skanie procesu katodowego będzie zachodzić nieodwracalna redukcja rodu do postaci metalicznej Rh^0 , podobnie jak w przypadku elektrody na bazie palladu. Zgodnie z przypuszczeniami zaobserwowano niewielki pik katodowy przy około -0,0 V. Sygnał jest nieodwracalny i nie

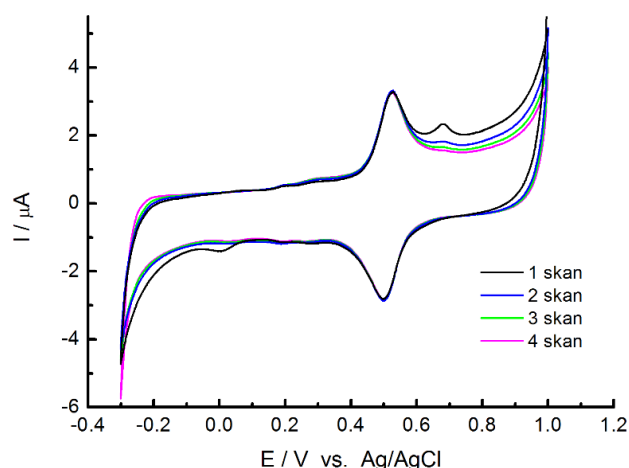
występuje w kolejnych skanach. Uznano, że pik należy przypisać elektrochemicznej redukcji Rh^{3+} , osadzonego w marmicy MWCNT/LS zgodnie z równaniem:



Podobny pik redukcji Rh^{3+} był obserwowany wcześniej przez Lazarową i Dodevską [507]. Co ciekawe, na zarejestrowanym CV widnieje także anodowy pik utlenienia przy 0,65 V. Położenie piku odpowiada procesowi elektrochemisorpcji jednej monowarstwy OH^{-} oraz powstania utlenionej formy $Rh(OH)$, zgodnie z równaniem:



W kolejnych skanach pik utlenienia stopniowo maleje, aż do całkowitego zaniku w skanie 4, a charakterystyka CV staje się typowa dla elektrod na bazie rodu.



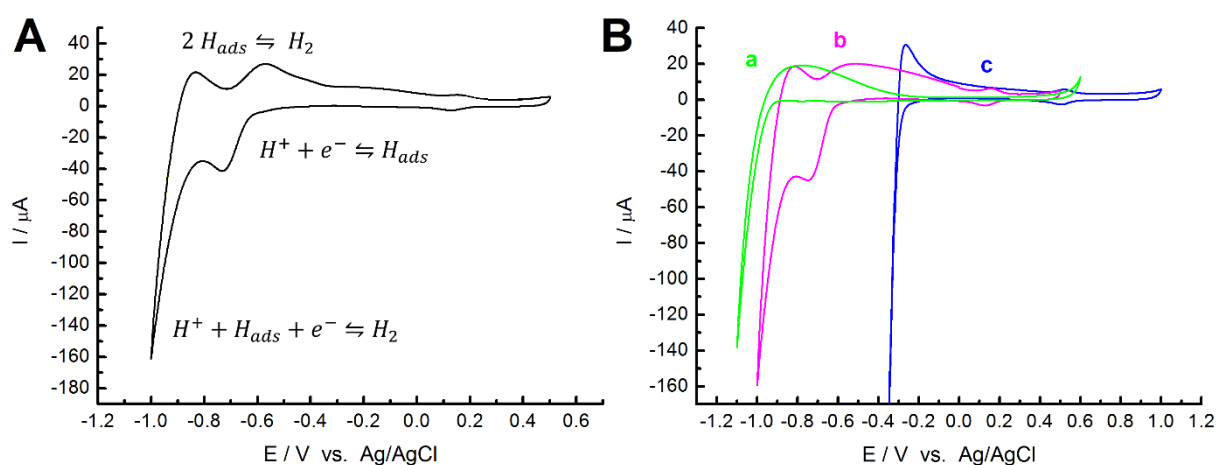
Rysunek 77. Woltamperogram cykliczny elektrody GC/MWCNT/LS/RhNP zarejestrowany w 0,1 M $HClO_4$. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} .

W kolejnym kroku przeanalizowano zachowanie elektrochemiczne elektrody GC/MWCNT/LS/RhNP za pomocą techniki woltamperometrii cyklicznej w elektrolicie obojętnym, tj. wodnym roztworze PB (0,05 M). Wyniki badań przedstawiono na Rysunku 78. Obecność rodu w materiale hybrydowym prowadzi do poszerzenia krzywej CV, co tłumaczy się zwiększeniem elektroaktywnej powierzchni elektrody pracującej przez RhNP. Jednak

największy wpływ rodu obserwuje się w procesie sorpcji wodoru. Analizując przebieg krzywej CV można zauważyć dwa charakterystyczne piki katodowe adsorpcji oraz wydzielania gazowego wodoru, odpowiednio przy -0,72 V i -1,0 V, a także dwa piki anodowe przy -0,85 V i -0,60 V, związane z desorpcją wodoru z powierzchni elektrody. Mechanizm zachodzących zmian można wyjaśnić w oparciu o poniższe równania [508-510].



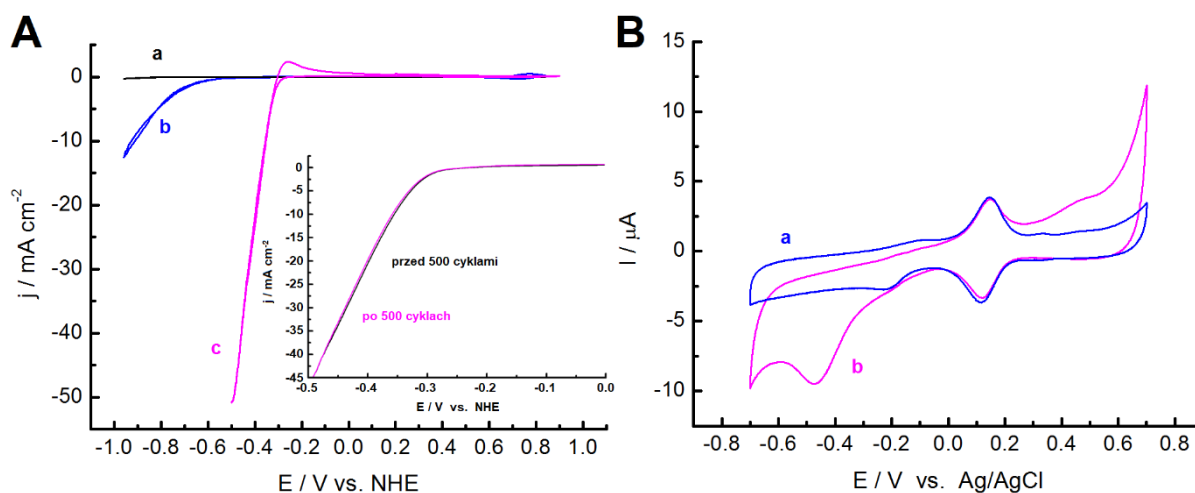
Można stwierdzić, iż opracowany materiał hybrydowy na bazie rodu wykazuje znakomitą aktywność względem reakcji adsorpcji/desorpcji wodoru. W kolejnym kroku zbadano zachowanie elektrody względem zmiany pH. W tym celu zarejestrowano woltamperogramy cykliczne w trzech różnych elektrolitach, tj. kwaśnym (0,1 M HClO₄), obojętnym (0,05 M PB) oraz alkalicznym (0,1 M NaOH). Jak widać na Rysunku 78B, największą aktywność w kierunku wydzielania wodoru obserwuje się w elektrolicie kwaśnym.



Rysunek 78. (A) Woltamperogram cykliczny elektrody GC/MWCNT/LS/RhNP zarejestrowany w 0,05 M PB z zaznaczeniem reakcji sorpcji wodoru. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} . (B) Woltamperogramy cykliczne elektrody GC/MWCNT/LS/RhNP zarejestrowane w trzech różnych elektrolitach: zasadowym (a), obojętnym (b) oraz kwaśnym (c). Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} .

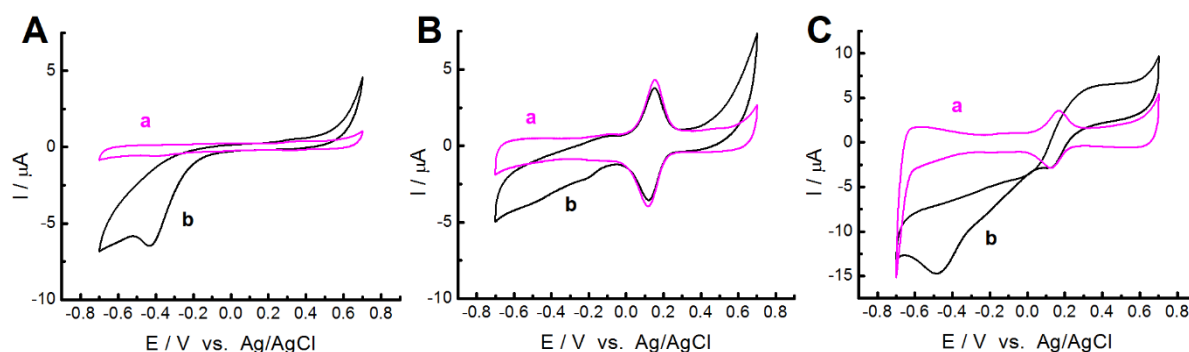
Następnie przeprowadzono eksperyment porównawczy i zbadano proces wydzielania wodoru w roztworze 0,1 M HClO₄ na elektrodach GC, GC/MWCNT/LS oraz GC/MWCNT/LS/RhNP (Rysunek 79A). Jak widać, modyfikacja elektrody GC zarówno przez lignosulfonian, jak i nanocząstki rodu, spowodowała znaczne zmiany nadpotencjału wydzielania wodoru. Im bardziej zróżnicowana powierzchnia elektrody, tym większe przesunięcie w kierunku mniej ujemnych potencjałów. Dla proponowanej elektrody GC/MWCNT/LS/RhNP zaobserwowano niskie wartości nadpotencjału, między innymi 0,35 V przy 10 mA cm⁻² oraz 0,39 V przy 20 mA cm⁻². Ponadto prąd katodowy gwałtownie wzrósł przy bardziej ujemnych potencjałach, osiągając wartość około 51 mA cm⁻². Sprawdzono również trwałość elektrody GC/MWCNT/LS/RhNP jako katalizatora procesu wydzielania wodoru. Zarejestrowano zachowanie elektrody przed oraz po 500 cyklach nieustającego skanowania. Na wstawce Rysunku 79A można zauważyć, że przy gęstości prądu -10 mA cm⁻² nadpotencjał katalizatora zarówno przed skanowaniem jak i po 500 cyklach wynosił 0,35 V. Opracowany materiał hybrydowy okazuje się więc niezwykle trwałym katalizatorem oraz silnie związanym z powierzchnią elektrody. Długi proces skanowania nie spowodował pogorszenia właściwości ani zniszczenia katalizatora.

Materiał MWCNT/LS/RhNP przeanalizowano także pod kątem elektroredukcji tlenu w 0,05 M PB (Rysunek 79B). W tym celu zarejestrowano porównawcze woltamperogramy cykliczne dla elektrod GC/MWCNT/LS oraz GC/MWCNT/LS/RhNP. W przypadku elektrody bez RhNP zarejestrowano niewielki pik redukcji tlenu w zakresie potencjałów od -0,1 V do -0,3 V. Natomiast w przypadku elektrody GC/MWCNT/LS/RhNP dobrze zdefiniowany pik redukcji obserwuje się w zakresie potencjałów od -0,3 V do -0,6 V [510-512]. Obecność nanostrukturalnego rodu wpływa zatem na przesunięcie redukcji tlenu w kierunku bardziej ujemnych potencjałów przy jednoczesnym znacznym wzroście prądu katodowego. Co więcej, w procesie anodowym można zauważyć szeroki pik w zakresie potencjałów 0,4 – 0,6 V, pochodzący od utlenienia metalicznego rodu do postaci Rh(OH).



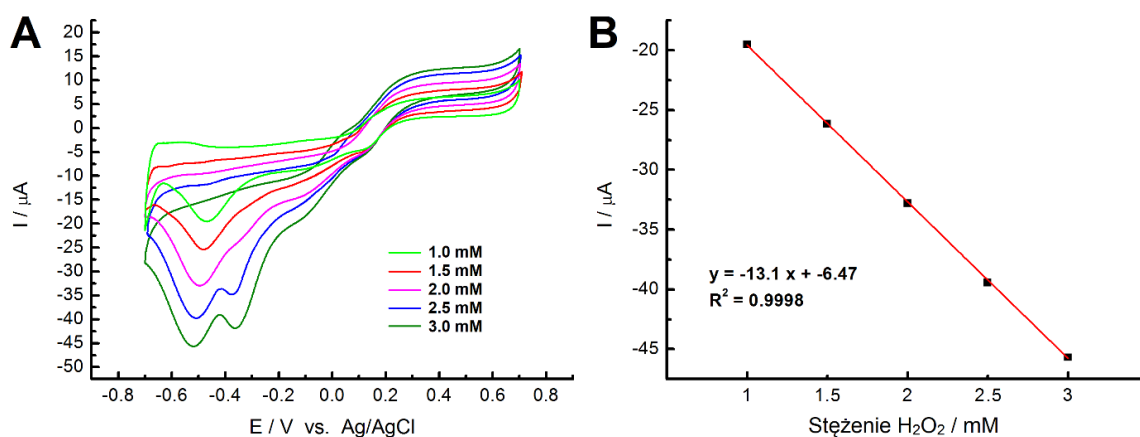
Rysunek 79. (A) Cykliczne voltamperogramy wydzielania wodoru na elektrodach GC (a), GC/MWCNT/LS (b) i GC/MWCNT/LS/RhNP (c) w 0,1 M roztworze HClO₄. Szybkość skanowania 10 mV s⁻¹. Wstawka to CV porównawcze elektrody przed i po 500 cyklach procesu wydzielania wodoru. Szybkość skanowania 10 mV s⁻¹. (B) Cykliczne voltamperogramy elektrod GC/MWCNT/LS (a) oraz GC/MWCNT/LS/RhNP (b), zarejestrowane w 0,05 M PB nasyconym powietrzem. Szybkość skanowania 10 mV s⁻¹.

Właściwości fizykochemiczne i charakterystyka nanocząstek rodu sugerują, że materiał elektrodowy MWCNT/LS/RhNP może wykazywać właściwości katalityczne w kierunku redukcji nadtlenu wodoru. Podjęto zatem próbę przeanalizowania procesu elektroredukcji H₂O₂ rejestrując porównawcze voltamperogramy cykliczne w elektrolicie obojętnym (0,05 M PB) na elektrodach GC/MWCNT, GC/MWCNT/LS i GC/MWCNT/LS/RhNP (Rysunek 80). Jak widać, w przypadku materiałów bez nanostruktur rodu nie obserwuje się dużej aktywności, mierzone prądy szczytowe są dość niskie. Nie odnotowano żadnej istotnej odpowiedzi na dodatek 1,5 mM H₂O₂. Natomiast CV zarejestrowane na elektrodzie GC/MWCNT/LS/RhNP są zgodne z doniesieniami literaturowymi dla katalizatorów na bazie rodu [507,510]. Elektroredukcję nadtlenu wodoru zaobserwowano jako szeroki pik przy około -0,45 V. Uważa się, że włączenie RhNP do matrycy MWCNT/LS czyni materiał hybrydowy zdolnym do elektrochemicznego wykrywania nadtlenu wodoru.



Rysunek 80. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w 0,05 M PB przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} przed (a) i po (b) wprowadzeniu 1,5 mM H_2O_2 na elektrodach (A) GC/MWCNT, (B) GC/MWCNT/LS, (C) CG/MWCNT/LS/RhNP.

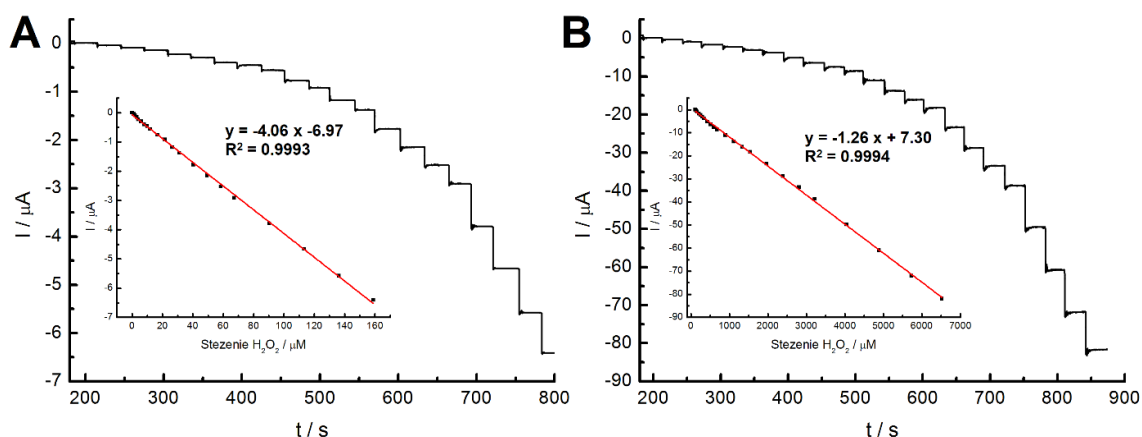
Dlatego w następnym kroku zarejestrowano cykliczne woltamperogramy w 0,05 M PB dla kolejnych dodatków H_2O_2 w zakresie stężeń 1,0 – 3,0 mM (Rysunek 81) na proponowanej elektrodzie GC/MWCNT/LS/RhNP przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} . Każde wprowadzenie nadtlenu wodoru do elektrolitu prowadzi do wzrostu szczytowego prądu katodowego przy -0,45 V. Co więcej, rosnące stężenie H_2O_2 powoduje niewielkie i stopniowe przesunięcie piku w kierunku bardziej ujemnych potencjałów (-0,53 V przy 3,0 mM H_2O_2). Wykazano bardzo dobrą zależność liniową przy współczynniku korelacji $R^2 = 0,9998$. Można zatem stwierdzić, że materiał hybrydowy na bazie RhNP wykazuje doskonałą czułość w procesie elektroredukcji H_2O_2 w szerokim zakresie stężeń i może zostać wykorzystany jako potencjalny sensor do jego oznaczania.



Rysunek 81. (A) Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla kolejnych dodatków H_2O_2 w roztworze buforowym PB (0,05 M) na elektrodzie GC/MWCNT/LS/RhNP przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} . (B) Wykres prądu szczytowego w funkcji stężenia H_2O_2 .

5.5.4. Potencjał aplikacyjny elektrody GC/MWCNT/LS/RhNP

Wyniki powyższych eksperymentów, wpłynęły na decyzję o zastosowaniu elektrody GC/MWCNT/LS/RhNP jako sensora do elektrochemicznego oznaczania nadtlenu wodoru. W tym celu do badań zastosowano technikę chronoamperometrii, a oznaczanie H_2O_2 przeprowadzono w zoptymalizowanych warunkach w 0,05 M PB przy ciągłym mieszaniu. Ze względu na przesunięcie piku redukcji względem potencjałów ze wzrastającym stężeniem nadtlenu wodoru, w badaniu zastosowano dwa zakresy stężeń i odpowiadające im potencjały operacyjne, tj. $-0,45\text{ V}$ dla $1 - 160\ \mu\text{M}$ (Rysunek 82A) oraz $-0,50\text{ V}$ dla $100 - 6500\ \mu\text{M}$ (Rysunek 82B). Takie podejście pozwoliło na uzyskanie wiarygodnych wyników w procesie elektroredukcji. W obu zakresach stężeń rejestrowana odpowiedź zwiększała się z kolejnymi dodatkami analitu i w całym obszarze była liniowo proporcjonalna do stężenia H_2O_2 w elektrolicie. Dla pierwszego zakresu liniowego $1 - 160\ \mu\text{M L}^{-1}$ równanie regresji liniowej to $I_{pc}\ (\mu\text{A}) = (-4,06 \pm 2,829) c\ (\mu\text{M}) + (-6,97 \pm 1,742)$, przy $R^2 = 0,9993$. LOD i LOQ określono ilościowo jako $0,81\ \mu\text{M}$ oraz $2,46\ \mu\text{M}$. Dla drugiego zakresu liniowego $100 - 6500\ \mu\text{M L}^{-1}$ równanie regresji liniowej to $I_{pc}\ (\mu\text{A}) = (-1,26 \pm 6,637) c\ (\mu\text{M}) + (7,29 \pm 1,701)$, przy $R^2 = 0,9994$.



Rysunek 82. (A) Chronoamperometryczne oznaczanie nadtlenu wodoru w zakresie stężeń 1 – 160 μM na elektrodzie GC/MWCNT/LS/RhNP w warunkach mieszania. Potencjał operacyjny - 0,45 V. Wstawka jest wykresem prądu szczytowego w funkcji stężenia nadtlenu wodoru. (B) jak w (A) w zakresie stężeń 100 – 6500 μM . Potencjał operacyjny -0,50 V. Wstawka to wykres prądu szczytowego w funkcji stężenia nadtlenu wodoru.

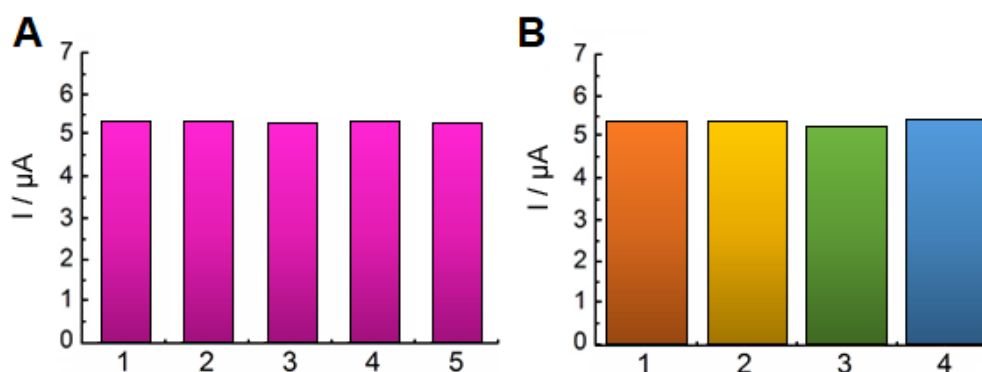
Granice wykrywalności (LOD) i granice oznaczalności (LOQ) obliczono odpowiednio z równań: $\text{LOD} = (3,3 \times \text{Sd})/b$, $\text{LOQ} = 3 \times \text{LOD}$. Wartości te wynoszą odpowiednio $\text{LOD} = 0,812 \mu\text{M}$ oraz $\text{LOQ} = 2,461 \mu\text{M}$. Natomiast czułość elektrody określono na $129 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Wszystkie powyższe parametry, charakteryzujące opracowany sensor można zestawić z innymi, proponowanymi w literaturze układami do detekcji H_2O_2 (Tabela 11). Zgodnie z zebranymi danymi, proponowany sensor przedstawia się bardzo zadowalająco.

Tabela 11. Porównanie sensorów elektrochemicznych do oznaczania nadtlenu wodoru.

Proponowana elektroda	Zakres liniowości [μM]	LOD [μM]	Czułość [$\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$]	Źródło
MWCNT/LS/RhNP	1 – 6 500	0,812	129	Ta praca
AuP/GCE	100 – 50 000	4	- ^{a)}	[456]
HRP/AuNP ₄	9,8 – 6 000	4,9	- ^{a)}	[458]
HbNPs/AuE	1 – 120 000	1,0	129	[459]
Co ₃ N NW/TM	2,0 – 28 000	1,0	139.9	[462]
Rh/GC	10 – 55 000	4	377	[507]
FePt/Go	30 – 500	22	- ^{a)}	[513]
Rh/poli(styrene-g-oleic amid)/horseradish peroxidase	50 – 126 000	44	57	[514]
Ni ₂ P NA/TM	1 – 20 000	0,2	690.7	[515]

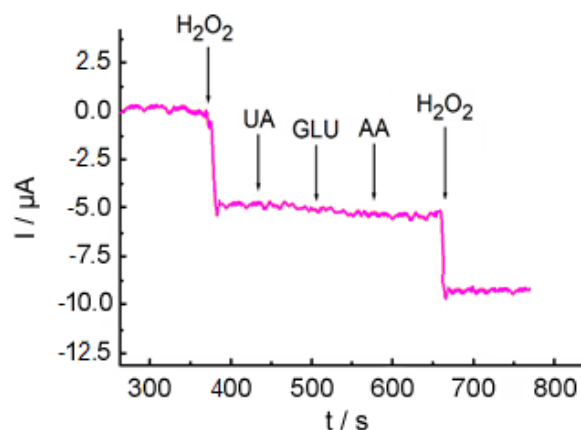
a) – brak informacji

Badany sensor przeanalizowano również w kierunku powtarzalności i odtwarzalności wobec detekcji H_2O_2 (Rysunek 83). Przeprowadzono 5 jednakowych oznaczeń analitu na pojedynczej elektrodzie GC/MWCNT/LS/RhNP, dodając do elektrolitu $100 \mu M$ nadtlenu wodoru. Na Rysunku 83A zaprezentowano otrzymane wyniki. Jak widać, uzyskane sygnały były do siebie bardzo zbliżone. Względne odchylenie standardowe (RSD) określono na $0,59\%$. Można stwierdzić, że jakiegokolwiek różnice w pomiarach nie wywierają istotnego wpływu na aktywność materiału. Ponadto w podobny sposób przetestowano serię czterech różnych elektrod GC/MWCNT/LS/RhNP. Wyniki wskazują, że RSD równe jest $4,24\%$ podczas chronoamperometrycznego oznaczania $100 \mu M H_2O_2$.



Rysunek 83. (A) Wyniki powtarzalności detekcji $100 \mu M H_2O_2$ na pojedynczej elektrodzie GC/MWCNT/LS/RhNP. (B) Wyniki odtwarzalności wobec detekcji $100 \mu M H_2O_2$ na czterech różnych elektrodach GC/MWCNT/LS/RhNP przygotowanych w ten sam sposób.

Następnie zbadano selektywność materiału MWCNT/LS/RhNP pod kątem wykrywania nadtlenu wodoru. Zweryfikowano wpływ substancji zakłócających na zdolność selektywnego wykrywania $100 \mu M H_2O_2$ (Rysunek 84) Elektrode oceniano metodą dodatku wzorca wobec dodatku $500 \mu M$ powszechnie występujących substancji zakłócających, takich jak kwas askorbinowy (AA), glukoza (GLU) oraz kwas moczowy (UA). Sygnały prądu szczytowego zarejestrowano przy potencjale $-0,45 V$. Nie zaobserwowano żadnych mierzalnych sygnałów zakłócających. Uznano zatem, iż elektroda GC/MWCNT/LS/RhNP wykazuje bardzo dobrą selektywność, a H_2O_2 można oznaczyć w obecności powszechnych substancji interferujących.



Rysunek 84. Krzywa chronoamperometryczna, zarejestrowana w 0,05 M PB podczas kolejnych dodatków 100 μM H_2O_2 , kwasu moczowego (UA), glukozy (GLU) oraz kwasu askorbinowego (AA) w warunkach mieszania na GC/MWCNT/LS/RhNP. Potencjał operacyjny -0,45 V.

Podobnie metodą dodatku wzorca przeanalizowano również przydatność elektrody do oznaczania H_2O_2 w próbkach rzeczywistych. W tym celu do 5 fiolek z wodą wodociągową wstrzyknięto pięć różnych stężeń nadtlenku wodoru (kolejno 100, 200, 300, 400 i 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$) i zarejestrowano sygnał szczytowego prądu katodowego przy potencjale -0,45 V. Następnie stężenie wykrytego H_2O_2 wyliczono w oparciu o równanie regresji krzywych kalibracyjnych. Wyniki zestawiono w Tabeli 12. Dane wahają się od $99,5 \pm 0,7\%$ do $100,4 \pm 0,8\%$ i wskazują na dużą dokładność opracowanego czujnika elektrochemicznego w procesie elektroredukcji nadtlenku wodoru.

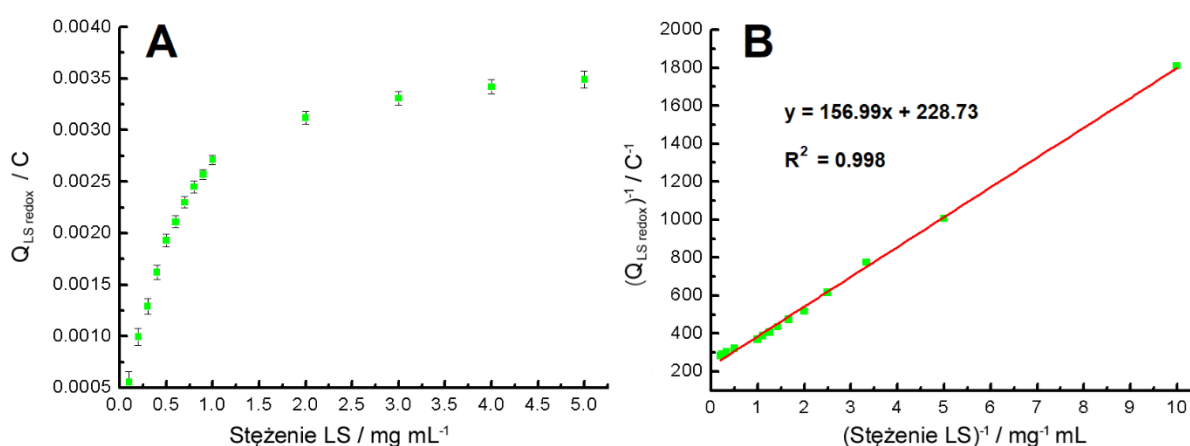
Tabela 12. Wyniki oznaczania nadtlenku wodoru w próbkach wody wodociągowej.

Próbki wody wodociągowej	Dodatek H_2O_2 [$\mu\text{M L}^{-1}$]	Wykryto [μM]	Odzysk [%]
WW1	0	-	-
WW2	100	$99,5 \pm 0,7$	$99,5 \pm 0,7$
WW3	200	$200,8 \pm 1,6$	$100,4 \pm 0,8$
WW4	300	$300,3 \pm 2,9$	$100,1 \pm 0,9$
WW5	400	$398,4 \pm 3,8$	$99,6 \pm 1,0$
WW6	500	$497,5 \pm 4,8$	$99,5 \pm 1,0$

6. Dyskusja wyników

Budowa chemiczna lignin, opierająca się przede wszystkim na występowaniu tzw. jednostek C9 oraz ich modyfikacji grupami $-OCH_3$, determinuje wiele ciekawych i niezwykle cennych właściwości w kontekście opracowywania zaawansowanych materiałów hybrydowych. Ze względu na aromatyczno – alifatyczny charakter makrocząsteczki, możliwe jest zastosowanie jej jako składnika wielofunkcyjnego.

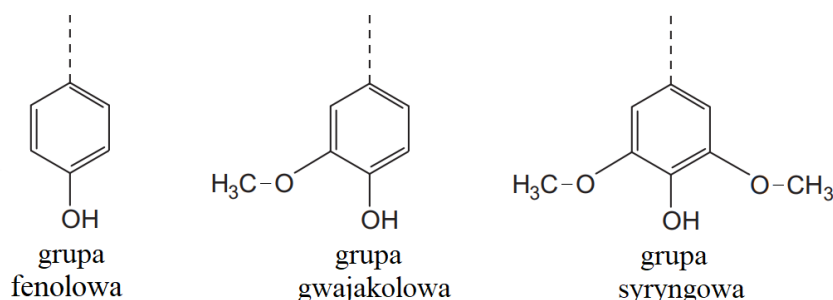
Po pierwsze, dzięki obecności licznych grup aromatycznych, ligniny wykazują cechy typowego adsorbentu i są zdolne do adsorpcji na wielu zdefiniowanych powierzchniach, na przykład graficie, co zostało do tej pory wielokrotnie przedstawione przez Milczarka i jego zespół badawczy [409,420,421]. Ponadto lignosulfoniany zapewniają lepszą dyspersję materiałów węglowych w objętości rozpuszczalnika, zapobiegając nadmiernej agregacji i utrzymując pojedyncze nanorurki węglowe w stanie rozproszonym przez wiele tygodni [91,92]. Podobne zjawiska można zaobserwować analizując wyniki niniejszej pracy. Przebieg krzywej zależności ładunku pary pików redoks lignosulfonianu w funkcji stężenia lignosulfonianu zastosowanego do syntezy materiału MWCNT/LS, przypomina swoim kształtem izotermę Langmuira (Rysunek 85). Taka charakterystyka pozwala sądzić, że proces adsorpcji LS na powierzchni MWCNT zachodzi w sposób kontrolowany, a powstała warstwa jest homogeniczna.



Rysunek 85. (A) Ładunek pików redoks LS mierzony dla różnych próbek MWCNT/LS w funkcji stężenia LS zastosowanego do syntezy (zakres stężeń od 0,1 do 20,0 mg mL⁻¹). (B) Zależność odwrotności ładunku pików redoks do odwrotności stężenia LS.

Mając jednak na uwadze chemię lignin oraz rozmiar makrocząsteczki, uważa się, iż pokrycie adsorbentu w rzeczywistości nie musi być jednowarstwowe. Uzyskane sygnały, zgodne z założeniami izotermy Langmuira, najprawdopodobniej wynikają z transportu elektronów pomiędzy powierzchnią elektrody GC a nanorurkami węglowymi i pokrywającą je monowarstwą lignosulfonianu, bez dalszego ruchu elektronów w głąb kolejnych warstw LS. Za dodatkowe potwierdzenie owych spekulacji uznaje się również widmo FT-IR materiału MWCNT/LS (Rysunek 25), ukazujące duże zróżnicowanie struktury, z wyszczególnieniem sygnałów od wiązań S=O.

Kolejnym czynnikiem, wpływającym na wykorzystanie lignosulfonianu jako komponentu materiału elektrodowego, są właściwości elektrochemiczne lignin. Obserwowana przez wielu badaczy aktywność redoks [111,409], wynika z obecnych w strukturze makrocząsteczki modyfikowanych grup fenolowych, konkretnie grup gwajakolowych (zawierających jedną grupę metoksyłową w pozycji C-3) i syryngowych (zawierających dwie grupy metoksyłowe w pozycjach C-3 i C-5).

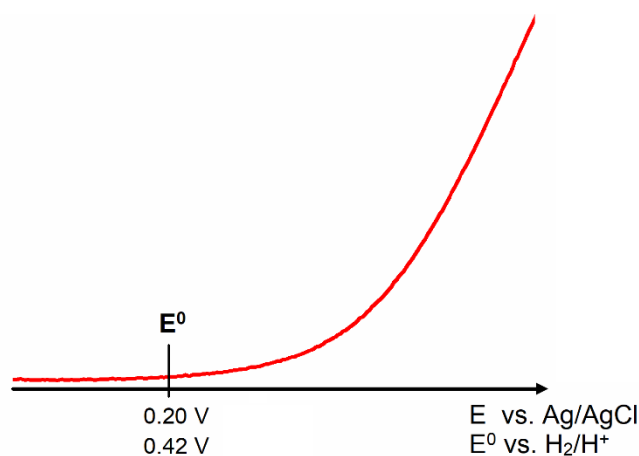


Rysunek 86. Funkcyjne grupy aryłowe obecne w strukturze makrocząsteczki ligniny. Na podstawie – [3].

Nieodwracalne utlenienie grupy gwajakolowej prowadzi do dalszych odwracalnych reakcji utlenienia i redukcji pary chinon/hydrochinon (Rysunek 23A). Zdolność do przenoszenia elektronu przez biopolimer niejednokrotnie poprawia właściwości katalityczne różnych elektrod, w tym katalizatorów oraz sensorów.

Inną, nie mniej ważną cechą lignin, przemawiającą za ich wyborem podczas syntezy materiałów hybrydowych, jest wykazywanie właściwości redukujących. Doniesienia literaturowe wskazują jasno, iż lignosulfoniany mogą pełnić funkcję reduktora w reakcji z jonami metali, doprowadzając do otrzymania nanocząstek metalicznych z roztworów ich soli

[91,92]. Wyjaśnieniem tego zjawiska jest termodynamika reakcji, tj. potencjały formalne danych układów redoks. Zgodnie z powszechną wiedzą, układy charakteryzujące się niższym potencjałem formalnym wykazują właściwości redukujące względem układów o wyższych potencjałach formalnych. Mimo, iż wartość potencjału formalnego LS nie jest znana, można przypuszczać, iż będzie ona zgodna z potencjałem utlenienia grup gwajakolowych. Podczas skanowania woltamperometrycznego względem elektrody chlorosrebrowej, moment utlenienia gwajakolu na osi potencjałów oszacowano na $\sim 0,20$ V. Natomiast uwzględniając potencjał formalny układu $\text{Ag}/\text{AgCl} = 0,22$ V, przeliczono i założono, że wartość E^0 lignosulfonianu należy przyjąć jako $\sim 0,42$ V.



Rysunek 87. Fragment Rysunku 23A – wycinek I skanu woltamperometrycznego elektrody modyfikowanej MWCNT/LS w 0,05 M PB. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} .

Dla porównania, w Tabeli 13 zebrano potencjały formalne układów, występujących w solach metali szlachetnych, używanych do syntezy materiałów hybrydowych. Zestawiając dane tabelaryczne, a także wyniki analizy morfologicznej wszystkich opracowanych kompozytów, można zauważyć pewne tendencje.

Tabela 13. Potencjały formalne układów redoks.

Układ redoks	Potencjał formalny E ⁰ [V]
$PtCl_6^{2-} + 2e^- \leftrightarrow PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	0,68 ^{a)}
$PtCl_4^{2-} + 2e^- \leftrightarrow Pt_s + 4Cl^-$	0,755 ^{a)}
$Pt^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pt_s$	1,18
$Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag_s$	0,7996 ^{a)}
$PdCl_6^{4-} + 2e^- \leftrightarrow Pd_s + 6Cl^-$	0,615 ^{a)}
$Pd^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pd_s$	0,915
$RhCl_6^{3-} + 3e^- \leftrightarrow Rh_s + 6Cl^-$	0,44 ^{a)}
$Rh^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Rh_s$	0,76

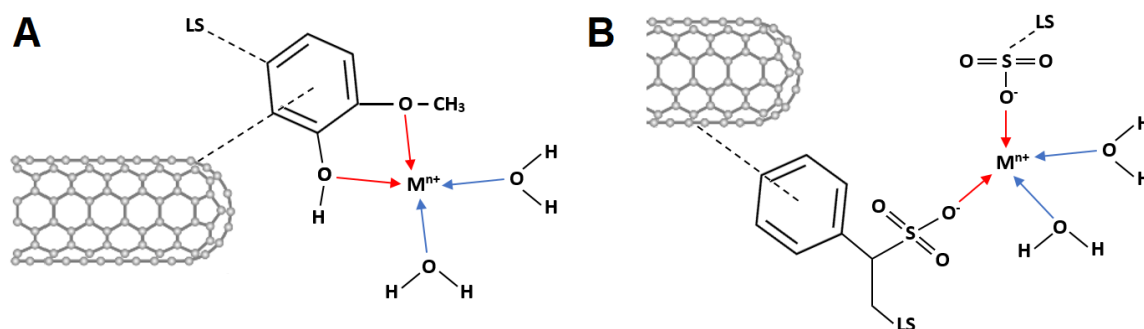
a) – potencjały formalne układów stosowanych do syntezy

Pierwszą zależnością, jaką należy podkreślić, jest znaczne obniżenie wartości potencjału formalnego wskutek związania jonu metalu szlachetnego z jonami chlorkowymi do postaci kompleksu. Silne wiązania pomiędzy atomem centralnym a ligandami utrudniają redukcję do postaci metalicznej, powodując tym samym przesunięcie na osi potencjałów o około 0,3 V. Zatem aby móc porównywać potencjały formalne redoks układów LS i metali szlachetnych, należy uwzględnić postać jonów danego metalu w soli wyjściowej. W przypadku wodnych roztworów soli platyny (H_2PtCl_6) oraz srebra ($AgNO_3$) wartości potencjałów formalnych okazały się wystarczająco wyższe niż potencjał formalny LS, aby ten mógł skutecznie zredukować jony $PtCl_6^{2-}$ oraz Ag^+ do postaci metalicznej. Jako potwierdzenie tej tezy można przyjąć widma XRD (Rysunki 30 i 47) i XPS (Rysunki 31 i 48), zarejestrowane dla obu materiałów, które bezsprzecznie wskazują na krystaliczne i zredukowane postaci Pt^0 oraz Ag^0 .

Inaczej wygląda sytuacja w przypadku wykorzystania jonów $PdCl_6^{4-}$ i $RhCl_6^{3-}$. Na drodze reakcji z lignosulfonianem nie dochodzi do całkowitej redukcji metalu, ale redukcji częściowej. Wartości potencjałów formalnych pozwalają jedynie na wyodrębnienie jonów Pd^{2+} oraz Rh^{3+} z kompleksów chlorkowych, a następnie połączenie z LS wiązaniami koordynacyjnymi (Rysunek 88). Dopiero późniejsze skanowanie elektrody w zakresie katodowym doprowadza do ostatecznego zredukowania utlenionych form Pd^{2+} i Rh^{3+} na drodze reakcji elektrochemicznej. Dla potwierdzenia tych spekulacji należałoby przywołać charakterystykę fizykochemiczną owych materiałów hybrydowych, w tym widma XPS (Rysunki 62 i 76) obrazujące sygnały od utlenionych postaci palladu i rodu, brak widm XRD

wskazujących na krystaliczność metali, a także krzywe CV (Rysunki 63 i 77) przedstawiające proces katodowej redukcji jonów na elektrodzie GC.

Właściwości kompleksujące lignosulfonianów w stosunku do jonów metalicznych są powszechnie znane, natomiast doniesienia literaturowe na ten temat ograniczają się do metali położonych wyżej w układzie okresowym niż te, badane w pracy. Szczególnie kompleksy lignosulfonianów z jonami miedzi lub żelaza dostępne są komercyjnie, jako ekologiczne nawozy wspomagające prawidłowy rozwój drzew owocowych [516,517].



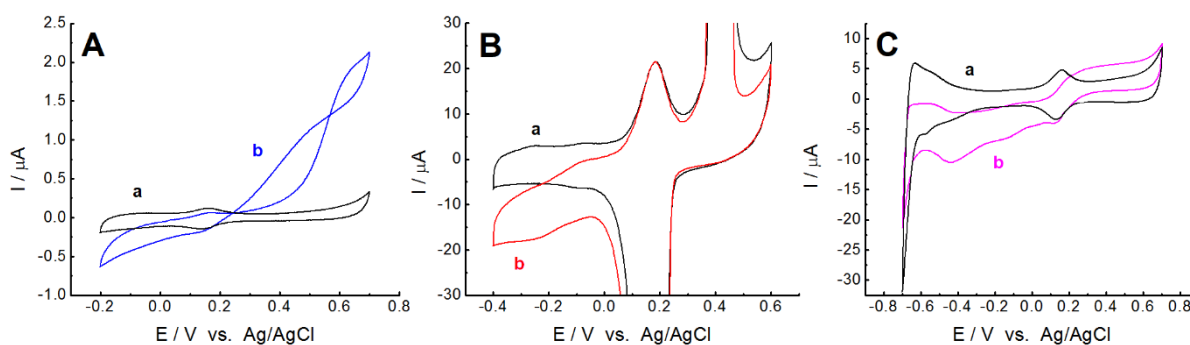
Rysunek 88. *Prawdopodobne struktury chemiczne kompleksów lignosulfonianu z jonami metali o niższych potencjałach formalnych, powstałe na drodze redukcji metalicznych kompleksów chlorkowych przez MWCNT/LS.*

Nie należy pomijać faktu, iż na proces syntezy materiałów hybrydowych wpływa również trudna do oszacowania kinetyka reakcji. W niniejszej pracy założono stały czas procesu, niezależnie od rodzaju wykorzystywanej soli metalu szlachetnego. Kontakt jonów metalicznych z MWCNT/LS w każdym przypadku pozostawał taki sam i trwał 48 h (punkt 4.3). Parametr ten mógłby okazać się kluczowy w kwestii formowania zredukowanych nanocząstek metalu, szczególnie w przypadku niższych wartości potencjałów formalnych metalu bądź jego kompleksów. Niewątpliwie jest to kwestia wymagająca rozstrzygnięcia w toku kolejnych prac badawczych.

Niemniej zastosowanie lignosulfonianu jako środka redukującego i stabilizującego nanocząstki metaliczne, oraz spoiwa łączącego te struktury z nanorurkami węglowymi, jest działaniem zgodnym z zasadami zielonej chemii. Zakłada nie tylko wykorzystanie surowca odnawialnego i odpadu poprodukcyjnego, ale też znacznie ogranicza ilość wszelkich

dotychczasowych substancji chemicznych, między innymi toksycznych rozpuszczalników, czy reduktorów.

Wszystkie materiały hybrydowe opracowane w ramach niniejszej pracy doktorskiej okazały się skutecznymi sensorami do wykrywania i/lub oznaczania różnych istotnych związków chemicznych, w tym produktu wielu reakcji enzymatycznych – nadtlenku wodoru, a także niebezpiecznej dla środowiska hydrazyny. Porównując przebieg krzywych CV, zarejestrowanych dla elektrod GC/MWCNT/LS/PtNP, GC/MWCNT/LS/AgNP oraz GC/MWCNT/LS/RhNP (Rysunek 89) można zauważyć, że aktywność elektrokatalityczna każdej z nich wobec 0,5 mM nadtlenku wodoru jest inna. Materiał na bazie nanocząstek platyny wykazuje właściwości utleniające H_2O_2 w zakresie anodowym, natomiast materiały opracowane w oparciu o struktury srebra i rodu dają znacznie lepszy sygnał w zakresie katodowym podczas procesu redukcji H_2O_2 . Aktywność w reżimie katodowym powinna zapewnić elektrodom zdecydowanie niższą czułość na wszelkie substancje interferujące, ze względu na zachodzące w nim procesy redukcyjne.



Rysunek 89. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w 0,05 M PB przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} przed (a) i po (b) wprowadzeniu 0,5 mM H_2O_2 na elektrodach (A) GC/MWCNT/LS/PtNP, (B) GC/MWCNT/LS/AgNP, (C) GC/MWCNT/LS/RhNP.

Zależnie od zastosowanej elektrody odnotowano następujące wartości szczytowych prądów anodowych lub katodowych: $I_{pa} = 1,7 \mu\text{A}$ dla GC/MWCNT/LS/PtNP, $I_{pc} = 16,8 \mu\text{A}$ dla GC/MWCNT/LS/AgNP oraz $I_{pc} = 11,4 \mu\text{A}$ dla GC/MWCNT/LS/RhNP. Na podstawie powyższych danych, a także wartości nachylenia krzywych kalibracyjnych zależności prądu w funkcji stężenia analitu (Rysunki 34, 55, 81), można uznać, że najbardziej czułym w kierunku oznaczania H_2O_2 okazał się być materiał elektrodowy opracowany na bazie nanocząstek srebra.

Wynik ten wydaje się być w pełni zgodny z tendencją, obserwowaną w doniesieniach literaturowych na przestrzeni wielu lat. Zgodnie z wyszukiwaniami w bazie danych Scopus [17], dotyczącymi sensorów do oznaczania nadtlenu wodoru i uwzględniającymi słowa kluczowe „hydrogen peroxide”, „detection” oraz nazwę konkretnego metalu, największa ilość prac naukowych, tj. 1103, zakłada wykorzystanie srebra jako składnika elektrody modyfikowanej. 1066 dokumentów przewiduje w tym celu platynę, natomiast rod – jedynie 56 (choć w tym przypadku niewielka ilość artykułów naukowych może wynikać również z bardzo wysokiej ceny samego metalu, którą szacuje się na 453,33 \$ za 1 gram) [518].

7. Wnioski

1. Lignosulfoniany są efektywnym materiałem łączącym nanostruktury metali szlachetnych z wielościennymi nanorurkami węglowymi.
2. Właściwości redukujące lignosulfonianów pozwalają na syntezę stabilnych nanocząstek platyny i srebra, bez konieczności redukcji elektrochemicznej.
3. Jony Pd^{2+} i Rh^{3+} są kompleksowane makrocząsteczkami lignosulfonianu i mogą być zredukowane do postaci metalicznej przy katodowej polaryzacji elektrody, na którą są nałożone w formie hybrydy kompleksu i wielościennych nanorurek węglowych.
4. Opracowane trójskładnikowe materiały hybrydowe typu nanorurka węglowa / lignosulfonian / nanocząstka metaliczna są efektywnymi katalizatorami reakcji elektrochemicznych, szczególnie elektrochemicznej redukcji bądź utlenienia nadtlenu wodoru.
5. Działanie katalityczne otrzymanych materiałów w stosunku do nadtlenu wodoru obserwuje się zarówno w reżimach katodowych, jak i anodowych.
6. Materiały hybrydowe, zawierające nanocząstki platyny oraz rodu, wykazywały również dużą efektywność w elektrochemicznym wydzielaniu i późniejszej sorpcji wodoru.
7. Materiały wykazujące aktywność elektrochemiczną w stosunku do nadtlenu wodoru mogą być wykorzystane jako platforma do immobilizacji enzymów typu oksydaz, co udowodniono na przykładzie hybrydy z nanocząstkami platyny.

LITERATURA

- [1] Liu, Q., Luo, L., Zheng, L. (2018). Lignins: biosynthesis and biological functions in plants. *International journal of molecular sciences*, 19 (2), 335.
- [2] Calvo-Flores, F. G., Dobado, J. A. (2010). Lignin as renewable raw material. *ChemSusChem*, 3 (11), 1227-1235.
- [3] Tribot, A., Amer, G., Alio, M. A., de Baynast, H., Delattre, C., Pons, A., Mathias, J.-D., Callois, J.-M., Vial, C., Michaud, P., Dussap, C. G. (2019). Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material. *European Polymer Journal*, 112, 228-240.
- [4] Huang, J., Fu, S., Gan, L. (2019). Structure and characteristics of lignin. *Lignin chemistry and applications*, 25-50.
- [5] Mahmood, Z., Yameen, M., Jahangeer, M., Riaz, M., Ghaffar, A., Javid, I. (2018). Lignin as natural antioxidant capacity. *Lignin-trends and applications*, 10, 181-205.
- [6] Alejandro, S., Lee, Y., Tohge, T., Sudre, D., Osorio, S., Park, J., Bovet, L., Lee, Y., Geldner, N., Fernie, A. R., Martinoia, E. (2012). AtABCG29 is a monolignol transporter involved in lignin biosynthesis. *Current Biology*, 22 (13), 1207-1212.
- [7] Schuetz, M., Benske, A., Smith, R. A., Watanabe, Y., Tobimatsu, Y., Ralph, J., Demura, T., Ellis, B., Samuels, A. L. (2014). Laccases direct lignification in the discrete secondary cell wall domains of protoxylem. *Plant physiology*, 166 (2), 798-807.
- [8] Miao, Y. C., Liu, C. J. (2010). ATP-binding cassette-like transporters are involved in the transport of lignin precursors across plasma and vacuolar membranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107 (52), 22728-22733.
- [9] Becker, J., Wittmann, C. (2019). A field of dreams: Lignin valorization into chemicals, materials, fuels, and health-care products. *Biotechnology advances*, 37 (6), 107360.
- [10] Nasrullah, A., Bhat, A. H., Khan, A. S., Ajab, H. (2017). Comprehensive approach on the structure, production, processing, and application of lignin. [W:] *Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Materials*, Woodhead Publishing, 165-178.
- [11] Huang, J., Fu, S., Gan, L. (2019). Structure and characteristics of lignin. *Lignin chemistry and applications*, 25-50.
- [12] Wang, J. P., Matthews, M. L., Williams, C. M., Shi, R., Yang, C., Tunlaya-Anukit, S., Chen, H.-C., Li, Q., Liu, J., Lin, C.-Y., Naik, P., Sun, Y.-H., Loziuk, P. L., Yeh, T.-F., Kim, H., Gjersing, E., Shollenberger, T., Shuford, C. M., Song, J., Miller, Z., Huang Y.-Y., Edmunds C. W., Liu, B., Sun, Y., Lin, Y.-C. J., Li, W., Chen, H., Peszlen, I., Ducoste, J. J., Ralph, J., Chang, H.-M., Muddiman, D. C., Davis, M. F., Smith C., Isik, F., Sederoff, R., Chiang, V. L. (2018). Improving wood properties for wood utilization through multi-omics integration in lignin biosynthesis. *Nature communications*, 9 (1), 1-16.
- [13] Souza, R. E., Gomes, F. J. B., Brito, E. O., Costa Lelis, R. C. (2020). A review on lignin sources and uses. *J. Appl. Biotechnol. Bioeng*, 7 (3), 100.
- [14] Haile, A., Gelebo, G. G., Tesfaye, T., Mengie, W., Mebrate, M. A., Abuhay, A., Limeneh, D. Y. (2021). Pulp and paper mill wastes: utilizations and prospects for high value-added biomaterials. *Bioresources and Bioprocessing*, 8 (1), 1-22.

- [15] Wen, J. L., Sun, S. L., Xue, B. L., Sun, R. C. (2013). Recent advances in characterization of lignin polymer by solution-state nuclear magnetic resonance (NMR) methodology. *Materials*, 6 (1), 359-391.
- [16] McCarthy, J. L., Islam, A. (2000). Lignin chemistry, technology, and utilization: a brief history. [W:] *Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives*, American Chemical Society, 2-99.
- [17] <https://www.scopus.com/search/form.uri?display=basic&zone=header&origin=searchbasic#basic> (dostęp: 05.07.2022).
- [18] Katahira, R., Elder, T. J., Beckham, G. T. (2018). A brief introduction to lignin structure. [W:] *Lignin Valorization: Emerging Approaches*, Royal Society of Chemistry, 1-20.
- [19] Jędrzejczak, P., Collins, M. N., Jesionowski, T., Klapiszewski, Ł. (2021). The role of lignin and lignin-based materials in sustainable construction—a comprehensive review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 187, 624-650.
- [20] Ľudmila, H., Michal, J., Andrea, Š., Aleš, H. (2015). Lignin, potential products and their market value. *Wood Res*, 60 (6), 973-986.
- [21] Smolarski, N. (2012). High-value opportunities for lignin: unlocking its potential. *Frost & Sullivan*, 1, 1-15.
- [22] Vishtal, A. G., Kraslawski, A. (2011). Challenges in industrial applications of technical lignins. *BioResources*, 6 (3), 3547-3568.
- [23] Torres, L. A. Z., Woiciechowski, A. L., de Andrade Tanobe, V. O., Karp, S. G., Lorenci, L. C. G., Faulds, C., Soccol, C. R. (2020). Lignin as a potential source of high-added value compounds: A review. *Journal of Cleaner Production*, 263, 121499.
- [24] Demuner, I. F., Colodette, J. L., Demuner, A. J., Jardim, C. M. (2019). Biorefinery review: Wide-reaching products through kraft lignin, *BioRes*. 14 (3), 7543-7581.
- [25] Christopher, L. P. (2013). Integrated forest biorefineries: current state and development potential. *Integrated forest biorefineries: challenges and opportunities*, 1-66.
- [26] Hu, J., Zhang, Q., Lee, D. J. (2018). Kraft lignin biorefinery: A perspective. *Bioresource Technology*, 247, 1181-1183.
- [27] Mahmood, N., Yuan, Z., Schmidt, J., Xu, C. C. (2016). Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 317-329.
- [28] Mondal, A. K., Qin, C., Ragauskas, A. J., Ni, Y., Huang, F. (2020). Preparation and characterization of various kraft lignins and impact on their pyrolysis behaviors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59 (8), 3310-3320.
- [29] Doherty, W. O., Mousavioun, P., Fellows, C. M. (2011). Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Industrial crops and products*, 33 (2), 259-276.
- [30] Li, T., Takkellapati, S. (2018). The current and emerging sources of technical lignins and their applications. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 12 (5), 756-787.
- [31] Zhu, W., Theliander, H. (2015). Precipitation of lignin from softwood black liquor: an investigation of the equilibrium and molecular properties of lignin. *BioResources*, 10 (1), 1696-1714.
- [32] Vishtal, A., Kraslawski, A. (2011). Challenges in industrial applications of technical lignins, *BioRes*. 6 (3), 3547-3568.

- [33] Park, S. Y., Kim, J. Y., Youn, H. J., Choi, J. W. (2018). Fractionation of lignin macromolecules by sequential organic solvents systems and their characterization for further valuable applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 793-802.
- [34] Hu, K. X., Zeng, G. M., Zhang, H. C. (2011). Study on Preparation of Dissolving Grade Pulp and its Kinetics of Prehydrolysis. [W:] *Advanced Materials Research*, 233. Trans Tech Publications Ltd, 1479-1484.
- [35] Laurichesse, S., Avérous, L. (2014). Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in polymer science*, 39 (7), 1266-1290.
- [36] Aro, T., Fatehi, P. (2017). Production and application of lignosulfonates and sulfonated lignin. *ChemSusChem*, 10 (9), 1861-1877.
- [37] <https://www.borregaard.com/> (dostęp: 06.07.2022)
- [38] Matsushita, Y. (2015). Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties. *Journal of Wood Science*, 61 (3), 230-250.
- [39] Calvo-Flores, F. G., Dobado, J. A., Isac-García, J., Martín-Martínez, F. J. (2015). *Lignin and lignans as renewable raw materials: chemistry, technology and applications*. John Wiley & Sons.
- [40] Gomes, F. , Santos, F. , Colodette, J. , Demuner, I. and Batalha, L. (2014) Literature Review on Biorefinery Processes Integrated to the Pulp Industry. *Natural Resources*, 5, 419-432.
- [41] Holm, A., Niklasson, R. (2018). *The effect on wood components during soda pulping; Pretreatment and pulping of forest residues in a biorefinery concept*.
- [42] Heitner, C., Dimmel, D., Schmidt, J. (2016). *Lignin and lignans: advances in chemistry*. CRC press.
- [43] Vaidya, A. A., Murton, K. D., Smith, D. A., Dedual, G. (2022). A review on organosolv pretreatment of softwood with a focus on enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-16.
- [44] Nitsos, C., Rova, U., Christakopoulos, P. (2017). Organosolv fractionation of softwood biomass for biofuel and biorefinery applications. *Energies*, 11 (1), 50.
- [45] Bernal-Lugo, I., Jacinto-Hernandez, C., Gimeno, M., Montiel, C. C., Rivero-Cruz, F., Velasco, O. (2019). Highly efficient single-step pretreatment to remove lignin and hemicellulose from softwood. *BioResources*, 14 (2), 3567-3577.
- [46] Wang, Y. Y., Meng, X., Pu, Y., J. Ragauskas, A. (2020). Recent advances in the application of functionalized lignin in value-added polymeric materials. *Polymers*, 12 (10), 2277.
- [47] Rębiś, T. (2014), *Elektroaktywne kompozyty z udziałem lignosulfonianów*.
- [48] Moreno, A., Sipponen, M. H. (2020). Lignin-based smart materials: a roadmap to processing and synthesis for current and future applications. *Materials Horizons*, 7 (9), 2237-2257.
- [49] Saito, T., Perkins, J. H., Jackson, D. C., Trammel, N. E., Hunt, M. A., Naskar, A. K. (2013). Development of lignin-based polyurethane thermoplastics. *RSC Adv*, 3, 21832-21840.

- [50] Saito, T., Brown, R. H., Hunt, M. A., Pickel, D. L., Pickel, J. M., Messman, J. M., Baker, F. S., Keller, M., Naskar, A. K. (2012). Turning renewable resources into value-added polymer: development of lignin-based thermoplastic. *Green Chemistry*, 14 (12), 3295-3303.
- [51] Tan, S., Liu, D., Qian, Y., Wang, J., Huang, J., Yi, C., Qiu, X., Qin, Y. (2019). Towards better UV-blocking and antioxidant performance of varnish via additives based on lignin and its colloids. *Holzforschung*, 73 (5), 485-491.
- [52] Hasan, A., Fatehi, P. (2018). Stability of kaolin dispersion in the presence of lignin-acrylamide polymer. *Applied Clay Science*, 158, 72-82.
- [53] Collins, M. N., Nechifor, M., Tanasă, F., Zănoagă, M., McLoughlin, A., Strózyk, M. A., Culebras, M., Teacă, C. A. (2019). Valorization of lignin in polymer and composite systems for advanced engineering applications—a review. *International journal of biological macromolecules*, 131, 828-849.
- [54] Witzler, M., Alzagameem, A., Bergs, M., El Khaldi-Hansen, B., Klein, S. E., Hielscher, D., Kamm, B., Kreyenschmidt, J., Tobiasch, E., Schulze, M. (2018). Lignin-derived biomaterials for drug release and tissue engineering. *Molecules*, 23 (8), 1885.
- [55] Niu, N., Ma, Z., He, F., Li, S., Li, J., Liu, S., Yang, P. (2017). Preparation of carbon dots for cellular imaging by the molecular aggregation of cellulolytic enzyme lignin. *Langmuir*, 33 (23), 5786-5795.
- [56] Zhang, X., Liu, W., Liu, W., Qiu, X. (2020). High performance PVA/lignin nanocomposite films with excellent water vapor barrier and UV-shielding properties. *International journal of biological macromolecules*, 142, 551-558.
- [57] Xing, Q., Buono, P., Ruch, D., Dubois, P., Wu, L., Wang, W. J. (2019). Biodegradable UV-blocking films through core-shell lignin-melanin nanoparticles in poly (butylene adipate-co-terephthalate). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (4), 4147-4157.
- [58] Liu, L., Qian, M., Song, P. A., Huang, G., Yu, Y., Fu, S. (2016). Fabrication of green lignin-based flame retardants for enhancing the thermal and fire retardancy properties of polypropylene/wood composites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (4), 2422-2431.
- [59] Zhang, J., Fleury, E., Chen, Y., Brook, M. A. (2015). Flame retardant lignin-based silicone composites. *RSC advances*, 5 (126), 103907-103914.
- [60] Wang, C., Kelley, S. S., Venditti, R. A. (2016). Lignin-based thermoplastic materials. *ChemSusChem*, 9 (8), 770-783.
- [61] Laurichesse, S., Avérous, L. (2014). Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in polymer science*, 39 (7), 1266-1290.
- [62] Figueiredo, P., Lintinen, K., Hirvonen, J. T., Kostianen, M. A., Santos, H. A. (2018). Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*, 93, 233-269.
- [63] Huang, K., Ma, S., Wang, S., Li, Q., Wu, Z., Liu, J., Liu, R., Zhu, J. (2019). Sustainable valorization of lignin with levulinic acid and its application in polyimine thermosets. *Green Chemistry*, 21 (18), 4964-4970.
- [64] Duval, A., Avérous, L. (2020). Mild and controlled lignin methylation with trimethyl phosphate: towards a precise control of lignin functionality. *Green Chemistry*, 22 (5), 1671-1680.

- [65] Zieglowski, M., Trosien, S., Rohrer, J., Mehlhase, S., Weber, S., Bartels, K., Siegert, G., Trellenkamp, T., Albe, K., Biesalski, M. (2019). Reactivity of isocyanate-functionalized lignins: A key factor for the preparation of lignin-based polyurethanes. *Frontiers in chemistry*, 7, 562.
- [66] Jiao, G. J., Peng, P., Sun, S. L., Geng, Z. C., She, D. (2019). Amination of biorefinery technical lignin by Mannich reaction for preparing highly efficient nitrogen fertilizer. *International journal of biological macromolecules*, 127, 544-554.
- [67] Gioia, C., Lo Re, G., Lawoko, M., Berglund, L. (2018). Tunable thermosetting epoxies based on fractionated and well-characterized lignins. *Journal of the American Chemical Society*, 140 (11), 4054-4061.
- [68] Yu, G., Li, B., Wang, H., Liu, C., Mu, X. (2013). Preparation of concrete superplasticizer by oxidation-sulfomethylation of sodium lignosulfonate. *BioResources*, 8 (1), 1055-1063.
- [69] Klapiszewski, Ł., Klapiszewska, I., Ślosarczyk, A., Jesionowski, T. (2019). Lignin-based hybrid admixtures and their role in cement composite fabrication. *Molecules*, 24 (19), 3544.
- [70] Ślosarczyk, A., Klapiszewska, I., Jędrzejczak, P., Klapiszewski, Ł., Jesionowski, T. (2020). Biopolymer-based hybrids as effective admixtures for cement composites. *Polymers*, 12 (5), 1180.
- [71] Zhang, R., Gao, L., Duan, W., Hu, W., Du, W., Gu, X., Zhang, J., Chen, G. (2019). The application of ferric chloride-lignin sulfonate as shale inhibitor in water-based drilling fluid. *Molecules*, 24 (23), 4331.
- [72] Colombo, S. M., Zhang, Z., Wong, D. F., Yuan, Z. (2020). Hydrolysis lignin as a multifunctional additive in Atlantic salmon feed improves fish growth performance and pellet quality and shifts gut microbiome. *Aquaculture Nutrition*, 26 (4), 1353-1368.
- [73] Yiamsawas, D., Baier, G., Thines, E., Landfester, K., Wurm, F. R. (2014). Biodegradable lignin nanocontainers. *RSC advances*, 4 (23), 11661-11663.
- [74] Schutyser, W., Renders, A. T., Van den Bosch, S., Koelewijn, S. F., Beckham, G. T., Sels, B. F. (2018). Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chemical Society Reviews*, 47 (3), 852-908.
- [75] Becker, J., Wittmann, C. (2019). A field of dreams: Lignin valorization into chemicals, materials, fuels, and health-care products. *Biotechnology advances*, 37 (6), 107360.
- [76] Budnyak, T. M., Slabon, A., Sipponen, M. H. (2020). Lignin–inorganic interfaces: chemistry and applications from adsorbents to catalysts and energy storage materials. *ChemSusChem*, 13 (17), 4344-4355.
- [77] Ray, P. Z., Shipley, H. J. (2015). Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review. *RSC Advances*, 5 (38), 29885-29907.
- [78] Gupta, S. S., Bhattacharyya, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. *Advances in colloid and interface science*, 162 (1-2), 39-58.
- [79] Budnyak, T. M., Aminzadeh, S., Pylypchuk, I. V., Riazanova, A. V., Tertykh, V. A., Lindström, M. E., Sevastyanova, O. (2018). Peculiarities of synthesis and properties of lignin–silica nanocomposites prepared by Sol-Gel method. *Nanomaterials*, 8 (11), 950.

- [80] Klapiszewski, Ł., Bartczak, P., Wysokowski, M., Jankowska, M., Kabat, K., Jesionowski, T. (2015). Silica conjugated with kraft lignin and its use as a novel 'green' sorbent for hazardous metal ions removal. *Chemical engineering journal*, 260, 684-693.
- [81] Budnyak, T. M., Pylypchuk, I. V., Lindström, M. E., Sevastyanova, O. (2019). Electrostatic deposition of the oxidized kraft lignin onto the surface of aminosilicas: thermal and structural characteristics of hybrid materials. *ACS omega*, 4 (27), 22530-22539.
- [82] Xiong, W., Yang, D., Zhong, R., Li, Y., Zhou, H., Qiu, X. (2015). Preparation of lignin-based silica composite submicron particles from alkali lignin and sodium silicate in aqueous solution using a direct precipitation method. *Industrial Crops and Products*, 74, 285-292.
- [83] Wang, G., Liu, Q., Chang, M., Jang, J., Sui, W., Si, C., Ni, Y. (2019). Novel Fe₃O₄@lignosulfonate/phenolic core-shell microspheres for highly efficient removal of cationic dyes from aqueous solution. *Industrial Crops and Products*, 127, 110-118.
- [84] Gao, Y., Yue, Q., Gao, B., Sun, Y., Wang, W., Li, Q., Wang, Y. (2013). Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni (II) adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 217, 345-353.
- [85] Hassan, A. F., Abdel-Mohsen, A. M., Fouda, M. M. (2014). Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydrate polymers*, 102, 192-198.
- [86] Ciesielczyk, F., Bartczak, P., Klapiszewski, Ł., Jesionowski, T. (2017). Treatment of model and galvanic waste solutions of copper (II) ions using a lignin/inorganic oxide hybrid as an effective sorbent. *Journal of hazardous materials*, 328, 150-159.
- [87] Klapiszewski, Ł., Siwińska-Stefańska, K., Kołodyńska, D. (2017). Development of lignin based multifunctional hybrid materials for Cu (II) and Cd (II) removal from the aqueous system. *Chemical Engineering Journal*, 330, 518-530.
- [88] Li, F., Wang, X., Yuan, T., Sun, R. (2016). A lignosulfonate-modified graphene hydrogel with ultrahigh adsorption capacity for Pb (II) removal. *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (30), 11888-11896.
- [89] Xiao, S., Tan, Y., Xu, J., Xiong, C., Wang, X., Su, S. (2014). Lignosulfonate as dispersant for layered double hydroxide in nitrile-butadiene rubber composites. *Applied clay science*, 97, 91-95.
- [90] Wang, Y., Wang, X., Ding, Y., Zhou, Z., Hao, C., Zhou, S. (2018). Novel sodium lignosulphonate assisted synthesis of well dispersed Fe₃O₄ microspheres for efficient adsorption of copper (II). *Powder Technology*, 325, 597-605.
- [91] Milczarek, G., Rębiś, T., Fabiańska, J. (2013). One-step synthesis of lignosulfonate-stabilized silver nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105, 335-341.
- [92] Modrzejewska-Sikorska, A., Konował, E., Cichy, A., Nowicki, M., Jesionowski, T., Milczarek, G. (2017). The effect of silver salts and lignosulfonates in the synthesis of lignosulfonate-stabilized silver nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 240, 80-86.
- [93] Wang, Y., Shim, M. S., Levinson, N. S., Sung, H. W., Xia, Y. (2014). Stimuli-responsive materials for controlled release of theranostic agents. *Advanced functional materials*, 24 (27), 4206-4220.

- [94] Mura, S., Nicolas, J., Couvreur, P. (2013). Stimuli-responsive nanocarriers for drug delivery. *Nature materials*, 12 (11), 991-1003.
- [95] Wei, M., Gao, Y., Li, X., Serpe, M. J. (2017). Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polymer Chemistry*, 8 (1), 127-143.
- [96] Sipponen, M. H., Lange, H., Crestini, C., Henn, A., Österberg, M. (2019). Lignin for nano-and microscaled carrier systems: Applications, trends, and challenges. *ChemSusChem*, 12 (10), 2039-2054.
- [97] Österberg, M., Sipponen, M. H., Mattos, B. D., Rojas, O. J. (2020). Spherical lignin particles: a review on their sustainability and applications. *Green Chemistry*, 22 (9), 2712-2733.
- [98] Jin, C., Song, W., Liu, T., Xin, J., Hiscox, W. C., Zhang, J., Liu, G., Kong, Z. (2018). Temperature and pH responsive hydrogels using methacrylated lignosulfonate cross-linker: Synthesis, characterization, and properties. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (2), 1763-1771.
- [99] Zerpa, A., Pakzad, L., Fatehi, P. (2018). Hardwood kraft lignin-based hydrogels: production and performance. *ACS omega*, 3 (7), 8233-8242.
- [100] Dai, L., Li, Y., Kong, F., Liu, K., Si, C., Ni, Y. (2019). Lignin-based nanoparticles stabilized pickering emulsion for stability improvement and thermal-controlled release of trans-resveratrol. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (15), 13497-13504.
- [101] Sipponen, M. H., Lange, H., Ago, M., Crestini, C. (2018). Understanding lignin aggregation processes. A case study: budesonide entrapment and stimuli controlled release from lignin nanoparticles. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 6 (7), 9342-9351.
- [102] Alqahtani, M. S., Alqahtani, A., Al-Thabit, A., Roni, M., Syed, R. (2019). Novel lignin nanoparticles for oral drug delivery. *Journal of Materials Chemistry B*, 7 (28), 4461-4473.
- [103] Chen, N., Dempere, L. A., Tong, Z. (2016). Synthesis of pH-responsive lignin-based nanocapsules for controlled release of hydrophobic molecules. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (10), 5204-5211.
- [104] Zhao, J., Zheng, D., Tao, Y., Li, Y., Wang, L., Liu, J., He, J., Lei, J. (2020). Self-assembled pH-responsive polymeric nanoparticles based on lignin-histidine conjugate with small particle size for efficient delivery of anti-tumor drugs. *Biochemical Engineering Journal*, 156, 107526.
- [105] Pishnamazi, M., Hafizi, H., Shirazian, S., Culebras, M., Walker, G. M., Collins, M. N. (2019). Design of controlled release system for paracetamol based on modified lignin. *Polymers*, 11 (6), 1059.
- [106] Cheng, L., Deng, B., Luo, W., Nie, S., Liu, X., Yin, Y., Liu, S., Wu, Z., Zhan, P., Chen, J. (2020). pH-responsive lignin-based nanomicelles for oral drug delivery. *Journal of agricultural and food chemistry*, 68 (18), 5249-5258.
- [107] Kai, D., Tan, M. J., Chee, P. L., Chua, Y. K., Yap, Y. L., Loh, X. J. (2016). Towards lignin-based functional materials in a sustainable world. *Green Chemistry*, 18 (5), 1175-1200.
- [108] Zhai, L. (2013). Stimuli-responsive polymer films. *Chemical Society Reviews*, 42 (17), 7148-7160.

- [109] Lendlein, A., Gould, O. E. (2019). Reprogrammable recovery and actuation behaviour of shape-memory polymers. *Nature Reviews Materials*, 4 (2), 116-133.
- [110] Cerrutti, B. M., Moraes, M. L., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V. (2015). Lignin as immobilization matrix for HIV p17 peptide used in immunosensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 71, 420-426.
- [111] Jędrzak, A., Rębiś, T., Kłapiszewski, Ł., Zdarta, J., Milczarek, G., Jesionowski, T. (2018). Carbon paste electrode based on functional GOx/silica-lignin system to prepare an amperometric glucose biosensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 256, 176-185.
- [112] Jędrzak, A., Rębiś, T., Nowicki, M., Synoradzki, K., Mrówczyński, R., Jesionowski, T. (2018). Polydopamine grafted on an advanced Fe₃O₄/lignin hybrid material and its evaluation in biosensing. *Applied Surface Science*, 455, 455-464.
- [113] Lu, L., Liu, B., Zhao, Z., Ma, C., Luo, P., Liu, C., Xie, G. (2012). Ultrasensitive electrochemical immunosensor for HE4 based on rolling circle amplification. *Biosensors and Bioelectronics*, 33 (1), 216-221.
- [114] Kheiri, F., Sabzi, R. E., Jannatdoust, E., Shojaeefar, E., Sedghi, H. (2011). A novel amperometric immunosensor based on acetone-extracted propolis for the detection of the HIV-1 p24 antigen. *Biosensors and Bioelectronics*, 26 (11), 4457-4463.
- [115] Gan, N., Du, X., Cao, Y., Hu, F., Li, T., Jiang, Q. (2013). An ultrasensitive electrochemical immunosensor for HIV p24 based on Fe₃O₄@ SiO₂ nanomagnetic probes and nanogold colloid-labeled enzyme-antibody copolymer as signal tag. *Materials*, 6 (4), 1255-1269.
- [116] Zhang, Z., Cong, Y., Huang, Y., Du, X. (2019). Nanomaterials-based electrochemical immunosensors. *Micromachines*, 10 (6), 397.
- [117] Zhou, M., Shang, L., Li, B., Huang, L., Dong, S. (2008). Highly ordered mesoporous carbons as electrode material for the construction of electrochemical dehydrogenase-and oxidase-based biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 24 (3), 442-447.
- [118] Turkmen, E., Bas, S. Z., Gulce, H., Yildiz, S. (2014). Glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in electropolymerized poly (o-phenylenediamine) film on platinum nanoparticles-polyvinylferrocenium modified electrode. *Electrochimica Acta*, 123, 93-102.
- [119] Şenel, M. (2015). Simple method for preparing glucose biosensor based on in-situ polypyrrole cross-linked chitosan/glucose oxidase/gold bionanocomposite film. *Materials Science and Engineering: C*, 48, 287-293.
- [120] Molaei, M. J. (2020). Principles, mechanisms, and application of carbon quantum dots in sensors: a review. *Analytical Methods*, 12 (10), 1266-1287.
- [121] Zhang, B., Liu, Y., Ren, M., Li, W., Zhang, X., Vajtai, R., Ajayan, P. M., Tour, J. M., Wang, L. (2019). Sustainable Synthesis of Bright Green Fluorescent Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots from Alkali Lignin. *ChemSusChem*, 12 (18), 4202-4210.
- [122] Zhu, S., Meng, Q., Wang, L., Zhang, J., Song, Y., Jin, H., Zhang, K., Sun, H., Wang, H., Yang, B. (2013). Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging. *Angewandte Chemie*, 125 (14), 4045-4049.
- [123] Zhai, X., Zhang, P., Liu, C., Bai, T., Li, W., Dai, L., Liu, W. (2012). Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis. *Chemical communications*, 48 (64), 7955-7957.

- [124] Song, J., Zhao, L., Wang, Y., Xue, Y., Deng, Y., Zhao, X., Li, Q. (2018). Carbon quantum dots prepared with chitosan for synthesis of CQDs/AuNPs for iodine ions detection. *Nanomaterials*, 8 (12), 1043.
- [125] Chen, W., Hu, C., Yang, Y., Cui, J., Liu, Y. (2016). Rapid synthesis of carbon dots by hydrothermal treatment of lignin. *Materials*, 9 (3), 184.
- [126] Rai, S., Singh, B. K., Bhartiya, P., Singh, A., Kumar, H., Dutta, P. K., Mehrotra, G. K. (2017). Lignin derived reduced fluorescence carbon dots with theranostic approaches: nano-drug-carrier and bioimaging. *Journal of Luminescence*, 190, 492-503.
- [127] Shi, Y., Liu, X., Wang, M., Huang, J., Jiang, X., Pang, J., Xu, F., Zhang, X. (2019). Synthesis of N-doped carbon quantum dots from bio-waste lignin for selective irons detection and cellular imaging. *International journal of biological macromolecules*, 128, 537-545.
- [128] Khan, Z. M., Rahman, R. S., Islam, S., Zulfeqar, M. (2019). Hydrothermal treatment of red lentils for the synthesis of fluorescent carbon quantum dots and its application for sensing Fe³⁺. *Optical Materials*, 91, 386-395.
- [129] Ding, Z., Li, F., Wen, J., Wang, X., Sun, R. (2018). Gram-scale synthesis of single-crystalline graphene quantum dots derived from lignin biomass. *Green chemistry*, 20 (6), 1383-1390.
- [130] Arumugam, N., Kim, J. (2018). Synthesis of carbon quantum dots from Broccoli and their ability to detect silver ions. *Materials Letters*, 219, 37-40.
- [131] Faria, F. A., Evtuguin, D. V., Rudnitskaya, A., Gomes, M. T., Oliveira, J. A., Graça, M. P. F., Costa, L. C. (2012). Lignin-based polyurethane doped with carbon nanotubes for sensor applications. *Polymer international*, 61 (5), 788-794.
- [132] Rudnitskaya, A., Evtuguin, D. V., Costa, L. C., Graça, M. P. F., Fernandes, A. J., Correia, M. R. P., Gomes, M. T. S. R., Oliveira, J. A. B. P. (2013). Potentiometric chemical sensors from lignin-poly (propylene oxide) copolymers doped by carbon nanotubes. *Analyst*, 138 (2), 501-508.
- [133] Zia, K. M., Bhatti, H. N., Bhatti, I. A. (2007). Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *Reactive and functional polymers*, 67 (8), 675-692.
- [134] Xue, Y., Liang, W., Li, Y., Wu, Y., Peng, X., Qiu, X., Liu, J., Sun, R. (2016). Fluorescent pH-sensing probe based on biorefinery wood lignosulfonate and its application in human cancer cell bioimaging. *Journal of agricultural and food chemistry*, 64 (51), 9592-9600.
- [135] Ho-Yin, T. S. E., Cheng, S. C., Yeung, C. S., Lau, C. Y., Wong, W. H., Dong, C., Leu, S. Y. (2019). Development of a waste-derived lignin-porphyrin bio-polymer with enhanced photoluminescence at high water fraction with wide pH range and heavy metal sensitivity investigations. *Green Chemistry*, 21 (6), 1319-1329.
- [136] Xue, Y., Qiu, X., Liu, Z., Li, Y. (2018). Facile and efficient synthesis of silver nanoparticles based on biorefinery wood lignin and its application as the optical sensor. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (6), 7695-7703.
- [137] Kaushik, M., Moores, A. (2016). Nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis. *Green Chemistry*, 18 (3), 622-637.

- [138] Rycenga, M., Cogley, C. M., Zeng, J., Li, W., Moran, C. H., Zhang, Q., Qin, D., Xia, Y. (2011). Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chemical reviews*, 111 (6), 3669-3712.
- [139] Shen, Z., Luo, Y., Wang, Q., Wang, X., Sun, R. (2014). High-value utilization of lignin to synthesize Ag nanoparticles with detection capacity for Hg²⁺. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (18), 16147-16155.
- [140] Nasir, S., Hussein, M. Z., Zainal, Z., Yusof, N. A. (2018). Carbon-based nanomaterials/allotropes: A glimpse of their synthesis, properties and some applications. *Materials*, 11 (2), 295.
- [141] Zhang, Y., Yin, Q. Z. (2012). Carbon and other light element contents in the Earth's core based on first-principles molecular dynamics. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109 (48), 19579-19583.
- [142] Titirici, M. M. (2013). *Sustainable carbon materials from hydrothermal processes*. John Wiley & Sons.
- [143] Dai, L., Chang, D. W., Baek, J. B., Lu, W. (2012). Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage. *small*, 8 (8), 1130-1166.
- [144] Takamura, T. (2009). Carbon. [W:] *Chemistry, Electrochemistry, and Electrochemical Applications*. Elsevier B.V., 709-743.
- [145] Pang, J., Bachmatiuk, A., Ibrahim, I., Fu, L., Placha, D., Martynkova, G. S., Trzebicka, B., Gemming, T., Eckert, J., Rummeli, M. H. (2016). CVD growth of 1D and 2D sp² carbon nanomaterials. *Journal of materials science*, 51 (2), 640-667.
- [146] Inagaki, M. (2016). Introduction. [W:] *Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization*. Elsevier Inc., 1-6.
- [147] Inagaki, M., Kang, F. (2014). *Materials science and engineering of carbon: fundamentals*. Butterworth-Heinemann.
- [148] Sartori, A. F. (2016). *Heteroepitaxial boron-doped diamond: from synthesis to application*.
- [149] Kidalov, S. V., Shakhov, F. M. (2009). Thermal conductivity of diamond composites. *Materials*, 2 (4), 2467-2495.
- [150] Wu, Y., Lin, Y. M., Bol, A. A., Jenkins, K. A., Xia, F., Farmer, D. B., Zhu, Y., Avouris, P. (2011). High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon. *Nature*, 472 (7341), 74-78.
- [151] Shatskiy, A., Yamazaki, D., Morard, G., Cooray, T., Matsuzaki, T., Higo, Y., Funakoshi, K., Sumiya, H., Ito, E., Katsura, T. (2009). Boron-doped diamond heater and its application to large-volume, high-pressure, and high-temperature experiments. *Review of Scientific Instruments*, 80 (2), 023907.
- [152] Falcao, E. H., Wudl, F. (2007). Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 82 (6), 524-531.
- [153] Eaton-Magaña, S., Shigley, J. E., Breeding, C. M. (2017). Observations on HPHT-grown synthetic diamonds: a review. *Gems & Gemology*, 53 (3), 262-284.
- [154] Schwander, M., Partes, K. (2011). A review of diamond synthesis by CVD processes. *Diamond and related materials*, 20 (9), 1287-1301.

- [155] Nemanich, R. J., Carlisle, J. A., Hirata, A., Haenen, K. (2014). CVD diamond—Research, applications, and challenges. *Mrs Bulletin*, 39 (6), 490-494.
- [156] Conly, A. G. (2017). Mining carbon to decrease the carbon footprint. *Scientia*, 112, 17-20.
- [157] Wen, Y., He, K., Zhu, Y., Han, F., Xu, Y., Matsuda, I., Ishii, Y., Cumings, J., Wang, C. (2014). Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries. *Nature communications*, 5 (1), 1-10.
- [158] Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S., Bhowmick, A. K. (2011). A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Progress in polymer science*, 36 (5), 638-670.
- [159] Aversa, R. (2018). Nanodiamond for structural biomimetic scaffolds. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 6 (04), 6.
- [160] Baer, W. (2020). Chunky graphite in ferritic spheroidal graphite cast iron: formation, prevention, characterization, impact on properties: an overview. *International Journal of Metalcasting*, 14 (2), 454-488.
- [161] Adham, K., Bowes, G. (2018). Natural graphite purification through chlorination in fluidized bed reactor. [W:] *Extraction*. Springer, 2505-2512.
- [162] Georgakilas, V., Perman, J. A., Tucek, J., Zboril, R. (2015). Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. *Chemical reviews*, 115 (11), 4744-4822.
- [163] Shanbogh, P. P., Sundaram, N. G. (2015). Fullerenes revisited. *Resonance*, 20 (2), 123-135.
- [164] <https://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene> (dostęp: 21.07.2022)
- [165] Gharbi, N., Pressac, M., Hadchouel, M., Szwarc, H., Wilson, S. R., Moussa, F. (2005). [60] Fullerene is a powerful antioxidant in vivo with no acute or subacute toxicity. *Nano Letters*, 5 (12), 2578-2585.
- [166] Cai, X., Jia, H., Liu, Z., Hou, B., Luo, C., Feng, Z., Li, W., Liu, J. (2008). Polyhydroxylated fullerene derivative C60 (OH) 24 prevents mitochondrial dysfunction and oxidative damage in an MPP⁺-induced cellular model of Parkinson's disease. *Journal of neuroscience research*, 86 (16), 3622-3634.
- [167] Bonifazi, D., Enger, O., Diederich, F. (2007). Supramolecular [60] fullerene chemistry on surfaces. *Chemical Society Reviews*, 36 (2), 390-414.
- [168] Kim, J. Y., Lee, K., Coates, N. E., Moses, D., Nguyen, T. Q., Dante, M., Heeger, A. J. (2007). Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. *Science*, 317 (5835), 222-225.
- [169] Günes, S., Neugebauer, H., Sariciftci, N. S. (2007). Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chemical reviews*, 107 (4), 1324-1338.
- [170] Murayama, H., Tomonoh, S., Alford, J. M., Karpuk, M. E. (2005). Fullerene production in tons and more: from science to industry. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 12 (1-2), 1-9.
- [171] Anctil, A., Babbitt, C. W., Raffaele, R. P., Landi, B. J. (2011). Material and energy intensity of fullerene production. *Environmental science & technology*, 45 (6), 2353-2359.

- [172] Mojica, M., Alonso, J. A., Méndez, F. (2013). Synthesis of fullerenes. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 26 (7), 526-539.
- [173] Choudhary, V., Singh, B. P., Mathur, R. B. (2013). Carbon nanotubes and their composites. *Syntheses and applications of carbon nanotubes and their composites*, (9), 193-222.
- [174] Kim, Y. A., Muramatsu, H., Hayashi, T., Endo, M., Terrones, M., Dresselhaus, M. S. (2006). Fabrication of high-purity, double-walled carbon nanotube buckypaper. *Chemical Vapor Deposition*, 12 (6), 327-330.
- [175] Negri, V., Pacheco-Torres, J., Calle, D., López-Larrubia, P. (2020). Carbon nanotubes in biomedicine. *Surface-modified Nanobiomaterials for Electrochemical and Biomedicine Applications*, 177-217.
- [176] Dumitrica, T., Hua, M., Yakobson, B. I. (2006). Symmetry-, time-, and temperature-dependent strength of carbon nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103 (16), 6105-6109.
- [177] Huang, J. Y., Chen, S., Wang, Z. Q., Kempa, K., Wang, Y. M., Jo, S. H., Chen, G., Dresselhaus, M. S., Ren, Z. F. (2006). Superplastic carbon nanotubes. *Nature*, 439 (7074), 281-281.
- [178] Ding, F., Jiao, K., Lin, Y., Yakobson, B. I. (2007). How evaporating carbon nanotubes retain their perfection?. *Nano letters*, 7 (3), 681-684.
- [179] Hong, S., Myung, S. (2007). A flexible approach to mobility. *Nature nanotechnology*, 2 (4), 207-208.
- [180] Gao, B., Chen, Y. F., Fuhrer, M. S., Glatli, D. C., Bachtold, A. (2005). Four-point resistance of individual single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 95 (19), 196802.
- [181] Krishna, S. C., Supriya, N., Jha, A. K., Pant, B., Sharma, S. C., George, K. M. (2012). Thermal Conductivity of Cu-Cr-Zr-Ti Alloy in the Temperature Range of 300–873 K. *International Scholarly Research Notices*, 2012.
- [182] Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V., Kizek, R. (2011). Methods for carbon nanotubes synthesis. *Journal of Materials Chemistry*, 21 (40), 15872-15884.
- [183] Szabó, A., Perri, C., Csató, A., Giordano, G., Vuono, D., Nagy, J. B. (2010). Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials. *Materials*, 3 (5), 3092-3140.
- [184] Liu, Z., Jiao, L., Yao, Y., Xian, X., Zhang, J. (2010). Aligned, ultralong single-walled carbon nanotubes: from synthesis, sorting, to electronic devices. *Advanced materials*, 22 (21), 2285-2310.
- [185] Lim, S., Luo, Z., Shen, Z., Lin, J. (2010). Plasma-assisted synthesis of carbon nanotubes. *Nanoscale research letters*, 5 (9), 1377-1386.
- [186] Artyukhov, V. I., Penev, E. S., Yakobson, B. I. (2014). Why nanotubes grow chiral. *Nature Communications*, 5 (1), 1-6.
- [187] Ding, F., Harutyunyan, A. R., Yakobson, B. I. (2009). Dislocation theory of chirality-controlled nanotube growth. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106 (8), 2506-2509.
- [188] Wu, H. C., Chang, X., Liu, L., Zhao, F., Zhao, Y. (2010). Chemistry of carbon nanotubes in biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry*, 20 (6), 1036-1052.

- [189] Britz, D. A., Khlobystov, A. N. (2006). Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes. *Chemical Society Reviews*, 35 (7), 637-659.
- [190] Campo, J., Piao, Y., Lam, S., Stafford, C. M., Streit, J. K., Simpson, J. R., Hight Walker, A. R., Fagan, J. A. (2016). Enhancing single-wall carbon nanotube properties through controlled endohedral filling. *Nanoscale Horizons*, 1 (4), 317-324.
- [191] Li, J., Yap, S. Q., Chin, C. F., Tian, Q., Yoong, S. L., Pastorin, G., Ang, W. H. (2012). Platinum (IV) prodrugs entrapped within multiwalled carbon nanotubes: selective release by chemical reduction and hydrophobicity reversal. *Chemical Science*, 3 (6), 2083-2087.
- [192] Jeon, I. Y., Chang, D. W., Kumar, N. A., Baek, J. B. (2011). Functionalization of carbon nanotubes. *Carbon nanotubes-polymer nanocomposites*, 6, 91-110.
- [193] Jha, N., Ramesh, P., Bekyarova, E., Tian, X., Wang, F., Itkis, M. E., Haddon, R. C. (2013). Functionalized single-walled carbon nanotube-based fuel cell benchmarked against US DOE 2017 technical targets. *Scientific reports*, 3 (1), 1-7.
- [194] Mbayachi, V. B., Ndayiragije, E., Sammani, T., Taj, S., Mbuta, E. R. (2021). Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. *Results in Chemistry*, 3, 100163.
- [195] Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y. S. (2010). Synthesis of graphene and its applications: a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35 (1), 52-71.
- [196] Huang, B., Wang, Q., Li, Y., Zhang, M., Wei, X. (2015). Preparation and characterisation of graphene. *Materials Research Innovations*, 19 (9), S9-344.
- [197] Dasari Shareena, T. P., McShan, D., Dasmahapatra, A. K., Tchounwou, P. B. (2018). A review on graphene-based nanomaterials in biomedical applications and risks in environment and health. *Nano-micro letters*, 10 (3), 1-34.
- [198] Khan, W., Sharma, R., Saini, P. (2016). Carbon nanotube-based polymer composites: synthesis, properties and applications. [W:] *Carbon Nanotubes-Current Progress of their Polymer Composites*. IntechOpen, 1-45.
- [199] Trivedi, S., Lobo, K., Matte, H. R. (2019). Synthesis, properties, and applications of graphene. [W:] *Fundamentals and Sensing Applications of 2D Materials*. Woodhead Publishing, 25-90.
- [200] Zhang, S., Wang, H., Liu, J., Bao, C. (2020). Measuring the specific surface area of monolayer graphene oxide in water. *Materials Letters*, 261, 127098.
- [201] Wang, N., Samani, M. K., Li, H., Dong, L., Zhang, Z., Su, P., Chen, S., Chen, J., Huang, S., Yuan, G., Liu, J. (2018). Tailoring the thermal and mechanical properties of graphene film by structural engineering. *Small*, 14 (29), 1801346.
- [202] Sajibul, M., Bhuyan, A., Uddin, M. N., Islam, M. M., Bipasha, F. A., Hossain, S. S. (2016). Synthesis of graphene. *International Nano Letters*, 6 (2), 65.
- [203] Shinohara, H., Tiwari, A. (2015). *Graphene: an introduction to the fundamentals and industrial applications*. John Wiley & Sons.
- [204] Mathew, T., Sree, R. A., Aishwarya, S., Kounaina, K., Patil, A. G., Satapathy, P., Hudeda, S. P., More, S. S., Muthuchelivan, K., Kumar, T. N., Raghu, A. V., Reddy, K. R., Zameer, F. (2020). Graphene-based functional nanomaterials for biomedical and bioanalysis applications. *FlatChem*, 23, 100184.

- [205] Mbayachi, V. B., Ndayiragije, E., Sammani, T., Taj, S., Mbuta, E. R. (2021). Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. *Results in Chemistry*, 3, 100163.
- [206] Randviir, E. P., Brownson, D. A., Banks, C. E. (2014). A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*, 17 (9), 426-432.
- [207] Enoki, T., & Ando, T. (2019). *Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene*. CRC Press.
- [208] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., Ruoff, R. S. (2009). Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *science*, 324 (5932), 1312-1314.
- [209] Park, S., Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology*, 4 (4), 217-224.
- [210] Huang, J. Y., Ding, F., Yakobson, B. I., Lu, P., Qi, L., Li, J. (2009). In situ observation of graphene sublimation and multi-layer edge reconstructions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106 (25), 10103-10108.
- [211] Edwards, R. S., Coleman, K. S. (2013). Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, 5 (1), 38-51.
- [212] Van Noorden, R. (2012). Production: Beyond sticky tape. *Nature*, 483 (7389), S32-S33.
- [213] Casiraghi, C., Hartschuh, A., Lidorikis, E., Qian, H., Harutyunyan, H., Gokus, T., Novoselov, K. S., Ferrari, A. C. (2007). Rayleigh imaging of graphene and graphene layers. *Nano letters*, 7 (9), 2711-2717.
- [214] Liang, X., Chang, A. S., Zhang, Y., Harteneck, B. D., Choo, H., Olynick, D. L., Cabrini, S. (2009). Electrostatic force assisted exfoliation of prepatterned few-layer graphenes into device sites. *Nano letters*, 9 (1), 467-472.
- [215] Prakash, H., Chandra, N., Prakash, R. (2007). Effect of decoherence on fidelity in teleportation using entangled coherent states. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 40 (8), 1613.
- [216] Liang, X., Fu, Z., Chou, S. Y. (2007). Graphene transistors fabricated via transfer-printing in device active-areas on large wafer. *Nano letters*, 7 (12), 3840-3844.
- [217] Su, C. Y., Lu, A. Y., Xu, Y., Chen, F. R., Khlobystov, A. N., Li, L. J. (2011). High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation. *ACS nano*, 5 (3), 2332-2339.
- [218] Liu, F., Wang, C., Sui, X., Riaz, M. A., Xu, M., Wei, L., Chen, Y. (2019). Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential. *Carbon Energy*, 1 (2), 173-199.
- [219] Yang, S., Lohe, M. R., Müllen, K., Feng, X. (2016). New-generation graphene from electrochemical approaches: production and applications. *Advanced Materials*, 28 (29), 6213-6221.
- [220] Luheng, W., Tianhuai, D., Peng, W. (2009). Influence of carbon black concentration on piezoresistivity for carbon-black-filled silicone rubber composite. *Carbon*, 47 (14), 3151-3157.
- [221] Brownson, D. A., Banks, C. E. (2012). The electrochemistry of CVD graphene: progress and prospects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (23), 8264-8281.
- [222] Brownson, D. A., Banks, C. E. (2011). CVD graphene electrochemistry: the role of graphitic islands. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (35), 15825-15828.

- [223] Yavari, F., Chen, Z., Thomas, A. V., Ren, W., Cheng, H. M., Koratkar, N. (2011). High sensitivity gas detection using a macroscopic three-dimensional graphene foam network. *Scientific reports*, 1 (1), 1-5.
- [224] Seekaew, Y., Phokharatkul, D., Wisitsoraat, A., Wongchoosuk, C. (2017). Highly sensitive and selective room-temperature NO₂ gas sensor based on bilayer transferred chemical vapor deposited graphene. *Applied Surface Science*, 404, 357-363.
- [225] An, H., Lee, W. J., Jung, J. (2011). Graphene synthesis on Fe foil using thermal CVD. *Current Applied Physics*, 11 (4), S81-S85.
- [226] Ghaemi, F., Abdullah, L. C., Tahir, P. M., Yunus, R. (2016). Synthesis of different layers of graphene on stainless steel using the CVD method. *Nanoscale research letters*, 11 (1), 1-6.
- [227] Cheng, L., Yun, K., Lucero, A., Huang, J., Meng, X., Lian, G., Nam, H.-S., Wallace, R. M., Kim, M., Venugopal, A., Colombo, L., Kim, J. (2015). Low temperature synthesis of graphite on Ni films using inductively coupled plasma enhanced CVD. *Journal of Materials Chemistry C*, 3 (20), 5192-5198.
- [228] Li, M., Liu, D., Wei, D., Song, X., Wei, D., Wee, A. T. S. (2016). Controllable synthesis of graphene by plasma-enhanced chemical vapor deposition and its related applications. *Advanced Science*, 3 (11), 1600003.
- [229] Tzeng, Y., Chen, W. L., Wu, C., Lo, J. Y., Li, C. Y. (2013). The synthesis of graphene nanowalls on a diamond film on a silicon substrate by direct-current plasma chemical vapor deposition. *Carbon*, 53, 120-129.
- [230] Woehrl, N., Ochedowski, O., Gottlieb, S., Shibasaki, K., Schulz, S. (2014). Plasma-enhanced chemical vapor deposition of graphene on copper substrates. *AIP Advances*, 4 (4), 047128.
- [231] Yang, C., Bi, H., Wan, D., Huang, F., Xie, X., Jiang, M. (2013). Direct PECVD growth of vertically erected graphene walls on dielectric substrates as excellent multifunctional electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (3), 770-775.
- [232] Okigawa, Y., Kato, R., Yamada, T., Ishihara, M., Hasegawa, M. (2015). Electrical properties and domain sizes of graphene films synthesized by microwave plasma treatment under a low carbon concentration. *Carbon*, 82, 60-66.
- [233] Munoz, R., Gómez-Aleixandre, C. (2013). Review of CVD synthesis of graphene. *Chemical Vapor Deposition*, 19 (10-11-12), 297-322.
- [234] Hibino, H., Kageshima, H., Nagase, M. (2010). Graphene growth on silicon carbide. *NTT Technical Review*, 8 (8).
- [235] Juang, Z. Y., Wu, C. Y., Lo, C. W., Chen, W. Y., Huang, C. F., Hwang, J. C., Chen, F.-R., Leou, K.-C., Tsai, C. H. (2009). Synthesis of graphene on silicon carbide substrates at low temperature. *Carbon*, 47 (8), 2026-2031.
- [236] Bashir, A., Mehvish, A., Khalil, M. (2021). Advanced Carbon Materials for Sustainable and Emerging Applications. [W:] *21st Century Advanced Carbon Materials for Engineering Applications - A Comprehensive Handbook*. IntechOpen, 1-130.
- [237] Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., Young, R. J. (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 90, 75-127.

- [238] Obodo, R. M., Ahmad, I., Ezema, F. I. (2019). Introductory chapter: graphene and its applications. [W:] *Graphene and Its Derivatives - Synthesis and Applications*. Intechopen.
- [239] Wu, S., Qureshi, T., Wang, G. (2021). Application of graphene in fiber-reinforced cementitious composites: A review. *Energies*, 14 (15), 4614.
- [240] Yazik, M. M., Sultan, M. T. H., Mazlan, N., Talib, A. A., Naveen, J., Shah, A. U. M., Safri, S. N. A. (2020). Effect of hybrid multi-walled carbon nanotube and montmorillonite nanoclay content on mechanical properties of shape memory epoxy nanocomposite. *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (3), 6085-6100.
- [241] Hanif, W. W., Risby, M. S., Noor, M. M. (2015). Influence of carbon nanotube inclusion on the fracture toughness and ballistic resistance of twaron/epoxy composite panels. *Procedia Engineering*, 114, 118-123.
- [242] Chen, Q., Mangadlao, J. D., Wallat, J., De Leon, A., Pokorski, J. K., Advincula, R. C. (2017). 3D printing biocompatible polyurethane/poly (lactic acid)/graphene oxide nanocomposites: anisotropic properties. *ACS applied materials & interfaces*, 9 (4), 4015-4023.
- [243] Jakus, A. E., Shah, R. N. (2017). Multi and mixed 3 D-printing of graphene-hydroxyapatite hybrid materials for complex tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 105 (1), 274-283.
- [244] Wang, W., Chen, S. J., Sagoe-Crentsil, K., Duan, W. (2022). Graphene oxide-reinforced thin shells for high-performance, lightweight cement composites. *Composites Part B: Engineering*, 235, 109796.
- [245] Hu, Y., Peng, L. M., Xiang, L., Zhang, H. (2020). Flexible integrated circuits based on carbon nanotubes. *Accounts of Materials Research*, 1 (1), 88-99.
- [246] Tang, J., Cao, Q., Tulevski, G., Jenkins, K. A., Nela, L., Farmer, D. B., Han, S. J. (2018). Flexible CMOS integrated circuits based on carbon nanotubes with sub-10 ns stage delays. *Nature Electronics*, 1 (3), 191-196.
- [247] Park, D. W., Ness, J. P., Brodnick, S. K., Esquibel, C., Novello, J., Atry, F., Baek, D.-H., Kim, H., Bong, J., Swanson, K. I., Suminski, A. J., Otto, K. J., Pashaie, R., Williams, J. C., Ma, Z. (2018). Electrical neural stimulation and simultaneous in vivo monitoring with transparent graphene electrode arrays implanted in GCaMP6f mice. *ACS nano*, 12 (1), 148-157.
- [248] Safari, J., Zarnegar, Z. (2014). Advanced drug delivery systems: Nanotechnology of health design A review. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18 (2), 85-99.
- [249] Tiwari, H., Karki, N., Pal, M., Basak, S., Verma, R. K., Bal, R., Kandpal, N. D., Bisht, G., Sahoo, N. G. (2019). Functionalized graphene oxide as a nanocarrier for dual drug delivery applications: The synergistic effect of quercetin and gefitinib against ovarian cancer cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 178, 452-459.
- [250] Wang, Z., Colombi Ciacchi, L., Wei, G. (2017). Recent advances in the synthesis of graphene-based nanomaterials for controlled drug delivery. *Applied Sciences*, 7 (11), 1175.
- [251] Liu, J., Cui, L., Losic, D. (2013). Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications. *Acta biomaterialia*, 9 (12), 9243-9257.

- [252] Wang, H., Sun, D., Zhao, N., Yang, X., Shi, Y., Li, J., Su, Z., Wei, G. (2014). Thermo-sensitive graphene oxide–polymer nanoparticle hybrids: synthesis, characterization, biocompatibility and drug delivery. *Journal of Materials Chemistry B*, 2 (10), 1362-1370.
- [253] Yin, T., Liu, J., Zhao, Z., Zhao, Y., Dong, L., Yang, M., Zhou, J., Huo, M. (2017). Redox sensitive hyaluronic acid-decorated graphene oxide for photothermally controlled tumor-cytoplasm-selective rapid drug delivery. *Advanced Functional Materials*, 27 (14), 1604620.
- [254] Kaur, J., Gill, G. S., Jeet, K. (2019). Applications of carbon nanotubes in drug delivery: A comprehensive review. *Characterization and biology of nanomaterials for drug delivery*, 113-135.
- [255] Koh, B., Park, S. B., Yoon, E., Yoo, H. M., Lee, D., Heo, J. N., Ahn, S. (2019). α V β 3-targeted delivery of camptothecin-encapsulated carbon nanotube-cyclic RGD in 2D and 3D cancer cell culture. *Journal of pharmaceutical sciences*, 108 (11), 3704-3712.
- [256] Dellinger, A., Zhou, Z., Connor, J., Madhankumar, A. B., Pamujula, S., Sayes, C. M., Kepley, C. L. (2013). Application of fullerenes in nanomedicine: an update. *Nanomedicine*, 8 (7), 1191-1208.
- [257] Piotrovskiy, L. B., Litasova, E. V., Dumpis, M. A., Nikolaev, D. N., Yakovleva, E. E., Dravolina, O. A., Beshpalov, A. Y. (2016, May). Enhanced brain penetration of hexamethonium in complexes with derivatives of fullerene C60. [W:] *Doklady Biochemistry and Biophysics*, 468, 173-175.
- [258] Wei, Q. (2018). *Advanced Carbon-Based Materials for Energy Storage and Conversion Applications*.
- [259] Wu, M., Liao, J., Yu, L., Lv, R., Li, P., Sun, W., Tan, R., Duan, X., Zhang, L., Li, F., Kim, J., Shin, K. H., Park, H. S., Zhang, W., Guo, Z., Wang, H., Tang, Y., Gorgolis, G., Galiotis, C., Ma, J. (2020). 2020 Roadmap on carbon materials for energy storage and conversion. *Chemistry – An Asian Journal*, 15 (7), 995-1013.
- [260] Shan, C., Yen, H. J., Wu, K., Lin, Q., Zhou, M., Guo, X., Wu, D., Zhang, H., Wu, G., Wang, H. L. (2017). Functionalized fullerenes for highly efficient lithium ion storage: Structure-property-performance correlation with energy implications. *Nano Energy*, 40, 327-335.
- [261] Wang, L., Guo, W., Lu, P., Zhang, T., Hou, F., Liang, J. (2019). A flexible and boron-doped carbon nanotube film for high-performance Li storage. *Frontiers in chemistry*, 7, 832.
- [262] Zhang, H., Wang, Y., Zhao, W., Zou, M., Chen, Y., Yang, L., Xu, L., Wu, H., Cao, A. (2017). MOF-derived ZnO nanoparticles covered by N-doped carbon layers and hybridized on carbon nanotubes for lithium-ion battery anodes. *ACS applied materials & interfaces*, 9 (43), 37813-37822.
- [263] Shi, Z., Yang, Y., Huang, Y., Yue, H., Cao, Z., Dong, H., Yin, Y., Yang, S. (2019). Organic Alkali Metal Salt Derived Three-Dimensional N-Doped Porous Carbon/Carbon Nanotubes Composites with Superior Li–S Battery Performance. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (4), 3995-4003.
- [264] Hanif, S., Iqbal, N., Shi, X., Noor, T., Ali, G., Kannan, A. M. (2020). NiCo–N-doped carbon nanotubes based cathode catalyst for alkaline membrane fuel cell. *Renewable Energy*, 154, 508-516.

- [265] Pham, C. V., Britton, B., Böhm, T., Holdcroft, S., Thiele, S. (2018). Doped, Defect-Enriched Carbon Nanotubes as an Efficient Oxygen Reduction Catalyst for Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *Advanced materials interfaces*, 5 (12), 1800184.
- [266] Wen, X., Duan, Z., Bai, L., Guan, J. (2019). Atomic scandium and nitrogen-codoped graphene for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 431, 265-273.
- [267] Song, C., Yun, J., Keum, K., Jeong, Y. R., Park, H., Lee, H., Lee, G., Oh, S. Y., Ha, J. S. (2019). High performance wire-type supercapacitor with Ppy/CNT-ionic liquid/AuNP/carbon fiber electrode and ionic liquid based electrolyte. *Carbon*, 144, 639-648.
- [268] Peng, Y., Yu, M., Zhao, L., Ji, X., He, T., Liu, Y., Tan, Y., Zhao, X., Wu, J., Niu, X., Ran, F. (2021). 3D layered nanostructure of vanadium nitrides quantum Dots@ Graphene anode materials via In-Situ redox reaction strategy. *Chemical Engineering Journal*, 417, 129267.
- [269] Ahmed, S., Ahmed, A., Rafat, M. (2018). Supercapacitor performance of activated carbon derived from rotten carrot in aqueous, organic and ionic liquid based electrolytes. *Journal of Saudi Chemical Society*, 22 (8), 993-1002.
- [270] Nela, L., Tang, J., Cao, Q., Tulevski, G., Han, S. J. (2018). Large-area high-performance flexible pressure sensor with carbon nanotube active matrix for electronic skin. *Nano letters*, 18 (3), 2054-2059.
- [271] Choi, H. Y., Shin, E. J., Lee, S. H. (2022). Design and evaluation of 3D-printed auxetic structures coated by CWPU/graphene as strain sensor. *Scientific Reports*, 12 (1), 1-15.
- [272] Kim, J. Y., Ji, S., Jung, S., Ryu, B. H., Kim, H. S., Lee, S. S., Choi, Y., Jeong, S. (2017). 3D printable composite dough for stretchable, ultrasensitive and body-patchable strain sensors. *Nanoscale*, 9 (31), 11035-11046.
- [273] Ma, D., Su, Y., Tian, T., Yin, H., Huo, T., Shao, F., Yang, Z., Hu, N., Zhang, Y. (2020). Highly sensitive room-temperature NO₂ gas sensors based on three-dimensional multiwalled carbon nanotube networks on SiO₂ nanospheres. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (37), 13915-13923.
- [274] Al-Diabat, A. M., Algadri, N. A., Ahmed, N. M., Abuelsamen, A., Bidier, S. A. (2021). A high-sensitivity hydrogen gas sensor based on carbon nanotubes fabricated on SiO₂ substrate. *Nanocomposites*, 7 (1), 172-183.
- [275] Sahatiya, P., Puttapati, S. K., Srikanth, V. V., Badhulika, S. (2016). Graphene-based wearable temperature sensor and infrared photodetector on a flexible polyimide substrate. *Flexible and Printed Electronics*, 1 (2), 025006.
- [276] Zhao, B., Sivasankar, V. S., Dasgupta, A., Das, S. (2021). Ultrathin and ultrasensitive printed carbon nanotube-based temperature sensors capable of repeated uses on surfaces of widely varying curvatures and wettabilities. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (8), 10257-10270.
- [277] Mishra, R. K., Sempionatto, J. R., Li, Z., Brown, C., Galdino, N. M., Shah, R., Liu, S., Hubble, L. J., Bagot, K., Tapert, S., Wang, J. (2020). Simultaneous detection of salivary Δ^9 -tetrahydrocannabinol and alcohol using a wearable electrochemical ring sensor. *Talanta*, 211, 120757.

- [278] Goud, K. Y., Moonla, C., Mishra, R. K., Yu, C., Narayan, R., Litvan, I., Wang, J. (2019). Wearable electrochemical microneedle sensor for continuous monitoring of levodopa: toward Parkinson management. *ACS sensors*, 4 (8), 2196-2204.
- [279] Barfidokht, A., Mishra, R. K., Seenivasan, R., Liu, S., Hubble, L. J., Wang, J., Hall, D. A. (2019). Wearable electrochemical glove-based sensor for rapid and on-site detection of fentanyl. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 296, 126422.
- [280] Sharafeldin, M., Bishop, G. W., Bhakta, S., El-Sawy, A., Suib, S. L., Rusling, J. F. (2017). Fe₃O₄ nanoparticles on graphene oxide sheets for isolation and ultrasensitive amperometric detection of cancer biomarker proteins. *Biosensors and Bioelectronics*, 91, 359-366.
- [281] Habibullah, G., Viktorova, J., Ruml, T. (2021). Current Strategies for Noble Metal Nanoparticle Synthesis. *Nanoscale Research Letters*, 16 (1), 1-12.
- [282] Balcerzak, M. (2006). Noble metals, analytical chemistry of. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*. John Wiley & Sons.
- [283] Zhang, Z., Wang, H., Chen, Z., Wang, X., Choo, J., Chen, L. (2018). Plasmonic colorimetric sensors based on etching and growth of noble metal nanoparticles: Strategies and applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 114, 52-65.
- [284] Du, R., Jin, X., Hübner, R., Fan, X., Hu, Y., Eychmüller, A. (2020). Engineering self-supported noble metal foams toward electrocatalysis and beyond. *Advanced Energy Materials*, 10 (11), 1901945.
- [285] Slepíčka, P., Slepíčková Kasálková, N., Siegel, J., Kolská, Z., Švorčík, V. (2019). Methods of gold and silver nanoparticles preparation. *Materials*, 13 (1), 1.
- [286] Rosarin, F. S., Mirunalini, S. (2011). Noble metallic nanoparticles with novel biomedical properties. *J. Bioanal. Biomed*, 3 (4), 85-91.
- [287] Conde, J., Doria, G., Baptista, P. (2012). Noble metal nanoparticles applications in cancer. *Journal of drug delivery*, 2012, 1-12.
- [288] Dauthal, P., Mukhopadhyay, M. (2016). Noble metal nanoparticles: plant-mediated synthesis, mechanistic aspects of synthesis, and applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (36), 9557-9577.
- [289] Hernández-Díaz, J. A., Garza-García, J. J., Zamudio-Ojeda, A., León-Morales, J. M., López-Velázquez, J. C., García-Morales, S. (2021). Plant-mediated synthesis of nanoparticles and their antimicrobial activity against phytopathogens. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 101 (4), 1270-1287.
- [290] Košević, M. G., Zarić, M. M., Stopić, S. R., Stevanović, J. S., Weirich, T. E., Friedrich, B. G., Panić, V. V. (2019). Structural and electrochemical properties of nesting and core/shell Pt/TiO₂ spherical particles synthesized by ultrasonic spray pyrolysis. *Metals*, 10 (1), 11.
- [291] Lusker, K. L., Li, J. R., Garno, J. C. (2011). Nanostructures of functionalized gold nanoparticles prepared by particle lithography with organosilanes. *Langmuir*, 27 (21), 13269-13275.
- [292] Yu, X., Pham, J. T., Subramani, C., Creran, B., Yeh, Y. C., Du, K., Patra, D., Miranda, O. R., Crosby, A. J., Rotello, V. M. (2012). Direct patterning of engineered ionic gold nanoparticles via nanoimprint lithography. *Advanced Materials*, 24 (47), 6330-6334.

- [293] Abedini, A., Daud, A. R., Abdul Hamid, M. A., Kamil Othman, N., Saion, E. (2013). A review on radiation-induced nucleation and growth of colloidal metallic nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 8 (1), 1-10.
- [294] Irvani, S., Korbekandi, H., Mirmohammadi, S. V., Zolfaghari, B. (2014). Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research in pharmaceutical sciences*, 9 (6), 385.
- [295] Mirzaei, A., Neri, G. (2016). Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 237, 749-775.
- [296] Medici, S., Peana, M., Nurchi, V. M., Lachowicz, J. I., Crisponi, G., Zoroddu, M. A. (2015). Noble metals in medicine: Latest advances. *Coordination Chemistry Reviews*, 284, 329-350.
- [297] Hasan, S. (2015). A review on nanoparticles: their synthesis and types. *Res. J. Recent Sci*, 2277, 2502.
- [298] Booth, S. G., Uehara, A., Chang, S. Y., Mosselmans, J. F. W., Schroeder, S. L., Dryfe, R. A. (2015). Gold deposition at a free-standing liquid/liquid interface: evidence for the formation of Au (I) by microfocus X-ray spectroscopy (μ XRF and μ XAFS) and cyclic voltammetry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (29), 16785-16792.
- [299] Ramimoghadam, D., Bagheri, S., Abd Hamid, S. B. (2014). Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368, 207-229.
- [300] Noman, M. T., Petru, M., Militký, J., Azeem, M., Ashraf, M. A. (2019). One-pot sonochemical synthesis of ZnO nanoparticles for photocatalytic applications, modelling and optimization. *Materials*, 13 (1), 14.
- [301] Balachandramohan, J., Sivasankar, T., Sivakumar, M. (2020). Facile sonochemical synthesis of Ag₂O-guar gum nanocomposite as a visible light photocatalyst for the organic transformation reactions. *Journal of hazardous materials*, 385, 121621.
- [302] Sharma, D., Kanchi, S., Bisetty, K. (2019). Biogenic synthesis of nanoparticles: a review. *Arabian journal of chemistry*, 12 (8), 3576-3600.
- [303] Ahmad, S., Munir, S., Zeb, N., Ullah, A., Khan, B., Ali, J., Bilal, M., Omer, M., Alamzeb, M., Salman, S. M., Ali, S. (2019). Green nanotechnology: A review on green synthesis of silver nanoparticles — An ecofriendly approach. *International journal of nanomedicine*, 14, 5087.
- [304] Park, S. I., Quan, Y. J., Kim, S. H., Kim, H., Kim, S., Chun, D. M., Lee, C. S., Taya, M., Chu, W.-S., Ahn, S. H. (2016). A review on fabrication processes for electrochromic devices. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 3 (4), 397-421.
- [305] Nguyen, M. T., Yonezawa, T. (2018). Sputtering onto a liquid: interesting physical preparation method for multi-metallic nanoparticles. *Science and Technology of Advanced Materials*, 19 (1), 883-898.
- [306] Wender, H., Migowski, P., Feil, A. F., Teixeira, S. R., Dupont, J. (2013). Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates: Recent advances and future trends. *Coordination Chemistry Reviews*, 257 (17-18), 2468-2483.

- [307] Park, S., Kwon, J., Lim, J., Shin, W., Lee, Y., Lee, H., Kim, H.-J., Han, S., Yeo, J., Ko, S. H., Hong, S. (2018). Micropatterning of metal nanoparticle ink by laser-induced thermocapillary flow. *Nanomaterials*, 8 (9), 645.
- [308] Azharuddin, M., Zhu, G. H., Das, D., Ozgur, E., Uzun, L., Turner, A. P., Patra, H. K. (2019). A repertoire of biomedical applications of noble metal nanoparticles. *Chemical Communications*, 55 (49), 6964-6996.
- [309] Yesildag, C., Ouyang, Z., Zhang, Z., Lensen, M. C. (2019). Micro-patterning of PEG-based hydrogels with gold nanoparticles using a reactive micro-contact-printing approach. *Frontiers in Chemistry*, 6, 667.
- [310] Xu, C., De, S., Balu, A. M., Ojeda, M., Luque, R. (2015). Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications. *Chemical communications*, 51 (31), 6698-6713.
- [311] Schreyer, H., Eckert, R., Immohr, S., de Bellis, J., Felderhoff, M., Schüth, F. (2019). Milling down to nanometers: a general process for the direct dry synthesis of supported metal catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 58 (33), 11262-11265.
- [312] Blázquez, J. S., Ipus, J. J., Moreno-Ramírez, L. M., Álvarez-Gómez, J. M., Sánchez-Jiménez, D., Lozano-Pérez, S., Franco, V., Conde, A. (2017). Ball milling as a way to produce magnetic and magnetocaloric materials: a review. *Journal of Materials Science*, 52 (20), 11834-11850.
- [313] Korshed, P., Li, L., Ngo, D. T., Wang, T. (2018). Effect of storage conditions on the long-term stability of bactericidal effects for laser generated silver nanoparticles. *Nanomaterials*, 8 (4), 218.
- [314] Korshed, P., Li, L., Liu, Z., Wang, T. (2016). The molecular mechanisms of the antibacterial effect of picosecond laser generated silver nanoparticles and their toxicity to human cells. *PLoS One*, 11 (8), e0160078.
- [315] Sportelli, M. C., Izzi, M., Volpe, A., Clemente, M., Picca, R. A., Ancona, A., Lugarà, P. M., Palazzo, G., Cioffi, N. (2018). The pros and cons of the use of laser ablation synthesis for the production of silver nano-antimicrobials. *Antibiotics*, 7 (3), 67.
- [316] Nunes, D., Pimentel, A., Santos, L., Barquinha, P., Pereira, L., Fortunato, E., Martins, R. (2019). Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures. *Metal Oxide Nanostructures*, 40, 21-57.
- [317] Odularu, A. T. (2018). Metal nanoparticles: thermal decomposition, biomedical applications to cancer treatment, and future perspectives. *Bioinorganic chemistry and applications*, 2018, 1-6.
- [318] De Souza, C. D., Nogueira, B. R., Rostelato, M. E. C. (2019). Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction. *Journal of Alloys and Compounds*, 798, 714-740.
- [319] Jeyaraj, M., Gurunathan, S., Qasim, M., Kang, M. H., Kim, J. H. (2019). A comprehensive review on the synthesis, characterization, and biomedical application of platinum nanoparticles. *Nanomaterials*, 9 (12), 1719.
- [320] Kang, H., Buchman, J. T., Rodriguez, R. S., Ring, H. L., He, J., Bantz, K. C., Haynes, C. L. (2018). Stabilization of silver and gold nanoparticles: preservation and improvement of plasmonic functionalities. *Chemical reviews*, 119 (1), 664-699.

- [321] Tyagi, H., Kushwaha, A., Kumar, A., Aslam, M. (2016). A facile pH controlled citrate-based reduction method for gold nanoparticle synthesis at room temperature. *Nanoscale research letters*, 11 (1), 1-11.
- [322] Agnihotri, S., Mukherji, S., Mukherji, S. (2014). Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. *Rsc Advances*, 4 (8), 3974-3983.
- [323] Salabat, A., Mirhoseini, F. (2018). A novel and simple microemulsion method for synthesis of biocompatible functionalized gold nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 268, 849-853.
- [324] Tojo, C., Buceta, D., López-Quintela, M. A. (2018). Slowing down kinetics in microemulsions for nanosegregation control: a simulation study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 (34), 20006-20018.
- [325] Yanilkin, V. V., Gul'naz, R. N., Kokorekin, V. A. (2018). Mediated electrochemical synthesis of metal nanoparticles. *Russian Chemical Reviews*, 87 (11), 1080.
- [326] Li, C., Sato, T., Yamauchi, Y. (2013). Electrochemical synthesis of one-dimensional mesoporous Pt nanorods using the assembly of surfactant micelles in confined space. *Angewandte Chemie*, 125 (31), 8208-8211.
- [327] Kuntiyi, O. I., Kytsya, A. R., Mertsalo, I. P., Mazur, A. S., Zozula, G. I., Bazylyak, L. I., Topchak, R. V. (2019). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles by reversible current in solutions of sodium polyacrylate. *Colloid and Polymer Science*, 297 (5), 689-695.
- [328] Zou, C. E., Yang, B., Bin, D., Wang, J., Li, S., Yang, P., Wang, C., Shiraishi, Y., Du, Y. (2017). Electrochemical synthesis of gold nanoparticles decorated flower-like graphene for high sensitivity detection of nitrite. *Journal of colloid and interface science*, 488, 135-141.
- [329] Kokel, A., Schäfer, C., Török, B. (2018). Microwave-assisted reactions in green chemistry. [W:] *Encyclopedia of sustainability science and technology*. Springer, 1-40.
- [330] Gangrade, D., Lad, S. D., Mehta, A. L. (2015). Overview on microwave synthesis- Important tool for green Chemistry. *International Journal of Research in Pharmacy & Science*, 5 (2), 37-42.
- [331] Siddiqi, K. S., Husen, A., Rao, R. A. (2018). A review on biosynthesis of silver nanoparticles and their biocidal properties. *Journal of nanobiotechnology*, 16 (1), 1-28.
- [332] Balakumaran, M. D., Ramachandran, R., Balashanmugam, P., Mukeshkumar, D. J., Kalaichelvan, P. T. (2016). Mycosynthesis of silver and gold nanoparticles: optimization, characterization and antimicrobial activity against human pathogens. *Microbiological research*, 182, 8-20.
- [333] Velgosova, O., Čižmarová, E., Málek, J., Kavuličova, J. (2017). Effect of storage conditions on long-term stability of Ag nanoparticles formed via green synthesis. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 24 (10), 1177-1182.
- [334] Lee, K. X., Shameli, K., Yew, Y. P., Teow, S. Y., Jahangirian, H., Rafiee-Moghaddam, R., Webster, T. J. (2020). Recent developments in the facile bio-synthesis of gold nanoparticles (AuNPs) and their biomedical applications. *International journal of nanomedicine*, 15, 275.

- [335] Balashanmugam, P., Kalaichelvan, P. T. (2015). Biosynthesis characterization of silver nanoparticles using *Cassia roxburghii* DC. aqueous extract, and coated on cotton cloth for effective antibacterial activity. *International journal of nanomedicine*, 10 (Suppl 1), 87.
- [336] Kumar, V., Singh, D. K., Mohan, S., Hasan, S. H. (2016). Photo-induced biosynthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of *Erigeron bonariensis* and its catalytic activity against Acridine Orange. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 155, 39-50.
- [337] Yaqoob, S. B., Adnan, R., Rameez Khan, R. M., Rashid, M. (2020). Gold, silver, and palladium nanoparticles: a chemical tool for biomedical applications. *Frontiers in chemistry*, 8, 376.
- [338] Dekker, F., Kool, L., Bunschoten, A., Velders, A. H., Saggiomo, V. (2021). Syntheses of gold and silver dichroic nanoparticles; looking at the *Lycurgus cup* colors. *Chemistry Teacher International*, 3 (1), 20190011.
- [339] <https://www.agorahistory.com/lycurgus-cup> (dostęp: 25.08.2022).
- [340] Ramalingam, V. (2019). Multifunctionality of gold nanoparticles: Plausible and convincing properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 271, 101989.
- [341] Hu, X., Zhang, Y., Ding, T., Liu, J., Zhao, H. (2020). Multifunctional gold nanoparticles: a novel nanomaterial for various medical applications and biological activities. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8, 990.
- [342] Díaz, C. R., Lafuente-Gómez, N., Coutinho, C., Pardo, D., Alarcón-Iniesta, H., López-Valls, M., Coloma, R., Milán-Rois, P., Domenech, M., Abreu, M., Cantón, R., Galán, J. C., Bocanegra, R., Campos, L. A., Miranda, R., Castellanos, M., Somoza, Á. (2022). Development of colorimetric sensors based on gold nanoparticles for SARS-CoV-2 RdRp, E and S genes detection. *Talanta*, 243, 123393.
- [343] Ratnarathorn, N., Chailapakul, O., Dungchai, W. (2015). Highly sensitive colorimetric detection of lead using maleic acid functionalized gold nanoparticles. *Talanta*, 132, 613-618.
- [344] Simon, T., Shellaiah, M., Steffi, P., Sun, K. W., Ko, F. H. (2018). Development of extremely stable dual functionalized gold nanoparticles for effective colorimetric detection of clenbuterol and ractopamine in human urine samples. *Analytica Chimica Acta*, 1023, 96-104.
- [345] Shahmirifard, S. A., Ghaedi, M., Razmi, Z., Hajati, S. (2018). A simple ultrasensitive electrochemical sensor for simultaneous determination of gallic acid and uric acid in human urine and fruit juices based on zirconia-choline chloride-gold nanoparticles-modified carbon paste electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 114, 30-36.
- [346] Imanparast, A., Bakhshizadeh, M., Salek, R., Sazgarnia, A. (2018). Pegylated hollow gold-mitoxantrone nanoparticles combining photodynamic therapy and chemotherapy of cancer cells. *Photodiagnosis and photodynamic therapy*, 23, 295-305.
- [347] Falahati, M., Attar, F., Sharifi, M., Saboury, A. A., Salihi, A., Aziz, F. M., Kostova, I., Burda, C., Prielcel, P., Lopez-Sanchez, J. A., Laurent, S., Hooshmand, N., El-Sayed, M. A. (2020). Gold nanomaterials as key suppliers in biological and chemical sensing, catalysis, and medicine. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 1864 (1), 129435.

- [348] Singh, R. K., Kurian, A. G., Patel, K. D., Mandakhbayar, N., Lee, N. H., Knowles, J. C., Lee, J.-H., Kim, H. W. (2020). Label-free fluorescent mesoporous bioglass for drug delivery, optical triple-mode imaging, and photothermal/photodynamic synergistic cancer therapy. *ACS Applied Bio Materials*, 3 (4), 2218-2229.
- [349] Wójcik, M., Lewandowski, W., Król, M., Pawłowski, K., Mieczkowski, J., Lechowski, R., Zabielska, K. (2015). Enhancing anti-tumor efficacy of Doxorubicin by non-covalent conjugation to gold nanoparticles—in vitro studies on feline fibrosarcoma cell lines. *PLoS One*, 10 (4), e0124955.
- [350] Ferrari, E., Barbero, F., Busquets-Fité, M., Franz-Wachtel, M., Köhler, H. R., Puentes, V., Kemmerling, B. (2021). Growth-Promoting Gold Nanoparticles Decrease Stress Responses in Arabidopsis Seedlings. *Nanomaterials*, 11 (12), 3161.
- [351] Thakur, R. K., Dhirta, B., Shirkot, P. (2018). Studies on effect of gold nanoparticles on *Meloidogyne incognita* and tomato plants growth and development. *BioRxiv*, 428144.
- [352] Likus, W., Bajor, G., Siemianowicz, K. (2013). Nanosilver-does it have only one face?. *Acta biochimica polonica*, 60 (4).
- [353] Agnihotri, S., Mukherji, S., Mukherji, S. (2014). Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. *Rsc Advances*, 4 (8), 3974-3983.
- [354] Kujda, M., Oćwieja, M., Adamczyk, Z., Bocheńska, O., Braś, G., Kozik, A., Bielańska, A., Barbasz, J. (2015). Charge stabilized silver nanoparticles applied as antibacterial agents. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15 (5), 3574-3583.
- [355] Meng, M., He, H., Xiao, J., Zhao, P., Xie, J., Lu, Z. (2016). Controllable in situ synthesis of silver nanoparticles on multilayered film-coated silk fibers for antibacterial application. *Journal of colloid and interface science*, 461, 369-375.
- [356] Galatage, S. T., Hebalkar, A. S., Dhobale, S. V., Mali, O. R., Kumbhar, P. S., Nikade, S. V., Killedar, S. G. (2021). Silver nanoparticles: properties, synthesis, characterization, applications and future trends. *Silver micro-nanoparticles-properties, synthesis, characterization, and applications*. London: IntechOpen, 61-80.
- [357] Zhang, X. F., Liu, Z. G., Shen, W., Gurunathan, S. (2016). Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. *International journal of molecular sciences*, 17 (9), 1534.
- [358] Yuan, Y. G., Zhang, S., Hwang, J. Y., Kong, I. K. (2018). Silver nanoparticles potentiates cytotoxicity and apoptotic potential of camptothecin in human cervical cancer cells. *Oxidative medicine and cellular longevity*, 2018, 1-21.
- [359] Bouafia, A., Laouini, S. E., Ahmed, A. S., Soldatov, A. V., Algarni, H., Feng Chong, K., Ali, G. A. (2021). The recent progress on silver nanoparticles: Synthesis and electronic applications. *Nanomaterials*, 11 (9), 2318.
- [360] Shen, W., Zhang, X., Huang, Q., Xu, Q., Song, W. (2014). Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet printed flexible electronics with high conductivity. *Nanoscale*, 6 (3), 1622-1628.
- [361] Mo, L., Guo, Z., Wang, Z., Yang, L., Fang, Y., Xin, Z., Li, X., Chen, Y., Cao, M., Zhang, Q., Li, L. (2019). Nano-silver ink of high conductivity and low sintering temperature for paper electronics. *Nanoscale research letters*, 14 (1), 1-11.

- [362] Zhang, Z., Shen, W., Xue, J., Liu, Y., Liu, Y., Yan, P., Liu, J., Tang, J. (2018). Recent advances in synthetic methods and applications of silver nanostructures. *Nanoscale Research Letters*, 13 (1), 1-18.
- [363] Saadmim, F., Forhad, T., Sikder, A., Ghann, W., M Ali, M., Sitther, V., Ahammad, A. J. S., Subhan, A., Uddin, J. (2020). Enhancing the performance of dye sensitized solar cells using silver nanoparticles modified photoanode. *Molecules*, 25 (17), 4021.
- [364] Shen, W., Tang, J., Yang, R., Cong, H., Bao, X., Wang, Y., Wang, X., Huang, Z., Liu, J., Huang, L., Jiao, J., Xu, Q., Chen, W., Belfiore, L. A. (2014). Enhanced efficiency of polymer solar cells by incorporated Ag-SiO₂ core-shell nanoparticles in the active layer. *RSC Advances*, 4 (9), 4379-4386.
- [365] Zhang, L., Li, L. (2016). Colorimetric detection of hydrogen peroxide using silver nanoparticles with three different morphologies. *Analytical Methods*, 8 (37), 6691-6695.
- [366] Srikhao, N., Kasemsiri, P., Lorwanishpaisarn, N., Okhawilai, M. (2021). Green synthesis of silver nanoparticles using sugarcane leaves extract for colorimetric detection of ammonia and hydrogen peroxide. *Research on Chemical Intermediates*, 47 (3), 1269-1283.
- [367] Maduraiveeran, G., Kundu, M., Sasidharan, M. (2018). Electrochemical detection of hydrogen peroxide based on silver nanoparticles via amplified electron transfer process. *Journal of materials science*, 53 (11), 8328-8338.
- [368] Ghiaci, M., Tghizadeh, M., Ensafi, A. A., Zandi-Atashbar, N., Rezaei, B. (2016). Silver nanoparticles decorated anchored type ligands as new electrochemical sensors for glucose detection. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 39-45.
- [369] Gautam, A., Guleria, P., Kumar, V. (2020). Platinum nanoparticles: synthesis strategies and applications. *Nanoarchitectonics*, 70-86.
- [370] Choi, G., Kim, E., Park, E., Lee, J. H. (2017). A cost-effective chemiluminescent biosensor capable of early diagnosing cancer using a combination of magnetic beads and platinum nanoparticles. *Talanta*, 162, 38-45.
- [371] Holton, O. T., Stevenson, J. W. (2013). The role of platinum in proton exchange membrane fuel cells. *Platinum Metals Review*, 57 (4), 259-271.
- [372] Garlyyev, B., Kratzl, K., Rück, M., Michalička, J., Fichtner, J., Macak, J. M., Kratky, T., Günther, S., Cokoja, M., Bandarenka, A. S., Gagliardi, A., Fischer, R. A. (2019). Optimizing the size of platinum nanoparticles for enhanced mass activity in the electrochemical oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 58 (28), 9596-9600.
- [373] Gupta, C., Maheshwari, P. H., Dhakate, S. R. (2016). Development of multiwalled carbon nanotubes platinum nanocomposite as efficient PEM fuel cell catalyst. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 5 (1), 1-11.
- [374] Jeong, H., Kim, J. (2016). Insights into the electrooxidation mechanism of formic acid on Pt layers on Au examined by electrochemical SERS. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (42), 24271-24278.
- [375] Song, B. B., Zhen, Y. F., Yin, H. Y., Song, X. C. (2019). Electrochemical sensor based on platinum nanoparticles modified graphite-like carbon nitride for detection of phenol. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 19 (7), 4020-4025.

- [376] Zhai, D., Liu, B., Shi, Y., Pan, L., Wang, Y., Li, W., Zhang, R., Yu, G. (2013). Highly sensitive glucose sensor based on Pt nanoparticle/polyaniline hydrogel heterostructures. *ACS nano*, 7 (4), 3540-3546.
- [377] Wada, Y., Akiyama, T., Harada, K., Honma, T., Naka, H., Saito, S., Arisawa, M. (2021). Preparation of a platinum nanoparticle catalyst located near photocatalyst titanium oxide and its catalytic activity to convert benzyl alcohols to the corresponding ethers. *RSC advances*, 11 (36), 22230-22237.
- [378] Uzak, D., Atiroğlu, A., Atiroğlu, V., Çakiroğlu, B., Özacar, M. (2020). Reduced Graphene Oxide/Pt Nanoparticles/Zn-MOF-74 Nanomaterial for a Glucose Biosensor Construction. *Electroanalysis*, 32 (3), 510-519.
- [379] Wang, B., Wen, X., Chiou, P. Y., Maidment, N. T. (2019). Pt Nanoparticle-modified Carbon Fiber Microelectrode for Selective Electrochemical Sensing of Hydrogen Peroxide. *Electroanalysis*, 31 (9), 1641-1645.
- [380] Yin, T., Wang, Z., Li, X., Li, Y., Bian, K., Cao, W., He, Y., Liu, H., Niu, K., Gao, D. (2017). Biologically inspired self-assembly of bacitracin-based platinum nanoparticles with anti-tumor effects. *New Journal of Chemistry*, 41 (8), 2941-2948.
- [381] Bharathan, S., Sundaramoorthy, N. S., Chandrasekaran, H., Rangappa, G., ArunKumar, G., Subramanian, S. B., Veerappan, A., Nagarajan, S. (2019). Sub lethal levels of platinum nanoparticle cures plasmid and in combination with carbapenem, curtails carbapenem resistant Escherichia coli. *Scientific reports*, 9 (1), 1-13.
- [382] Jawaid, P., Rehman, M. U., Hassan, M. A., Zhao, Q. L., Li, P., Miyamoto, Y., Misawa, M., Ogawa, R., Shimizu, T., Kondo, T. (2016). Effect of platinum nanoparticles on cell death induced by ultrasound in human lymphoma U937 cells. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31, 206-215.
- [383] Jeyaraj, M., Gurunathan, S., Qasim, M., Kang, M. H., Kim, J. H. (2019). A comprehensive review on the synthesis, characterization, and biomedical application of platinum nanoparticles. *Nanomaterials*, 9 (12), 1719.
- [384] Yin, Z., Chi, M., Zhu, Q., Ma, D., Sun, J., Bao, X. (2013). Supported bimetallic PdAu nanoparticles with superior electrocatalytic activity towards methanol oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (32), 9157-9163.
- [385] Cui, C. H., Yu, J. W., Li, H. H., Gao, M. R., Liang, H. W., Yu, S. H. (2011). Remarkable enhancement of electrocatalytic activity by tuning the interface of Pd–Au bimetallic nanoparticle tubes. *ACS nano*, 5 (5), 4211-4218.
- [386] Qin, Y. H., Li, Y., Lv, R. L., Wang, T. L., Wang, W. G., Wang, C. W. (2014). Pd-Au/C catalysts with different alloying degrees for ethanol oxidation in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 144, 50-55.
- [387] Adams, B. D., Asmussen, R. M., Ostrom, C. K., Chen, A. (2014). Synthesis and comparative study of nanoporous palladium-based bimetallic catalysts for formic acid oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (51), 29903-29910.
- [388] Mansor, M., Timmiati, S. N., Zainoodin, A. M., Pa'ad, K. M., Lim, K. L. (2021). Investigation of palladium-mesostructured silica nanoparticles (Pd-MSN) as anode electrocatalyst for alkaline direct methanol fuel cell. *Chemical Physics Letters*, 785, 139125.

- [389] Li, S., Guan, A., Wang, H., Yan, Y., Huang, H., Jing, C., Zhang, L., Zhang, L., Zheng, G. (2022). Hybrid palladium nanoparticles and nickel single atom catalysts for efficient electrocatalytic ethanol oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 10 (11), 6129-6133.
- [390] Chen, A., Ostrom, C. (2015). Palladium-based nanomaterials: synthesis and electrochemical applications. *Chemical Reviews*, 115 (21), 11999-12044.
- [391] Huang, Y. X., Liu, X. W., Sun, X. F., Sheng, G. P., Zhang, Y. Y., Yan, G. M., Wang, S.-G., Xu, A.-W., Yu, H. Q. (2011). A new cathodic electrode deposit with palladium nanoparticles for cost-effective hydrogen production in a microbial electrolysis cell. *international journal of hydrogen energy*, 36 (4), 2773-2776.
- [392] Mukherjee, A., Gnaim, M., Tov, I. S., Hargreaves, L., Hayon, J., Shluger, A., Rosenwaks, Y. (2021). Ultrasensitive hydrogen detection by electrostatically formed silicon nanowire decorated by palladium nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 346, 130509.
- [393] Promsuwan, K., Soleh, A., Saisahas, K., Saichanapan, J., Thiangchanya, A., Phonchai, A., Limbut, W. (2021). Micro-colloidal catalyst of palladium nanoparticles on polyaniline-coated carbon microspheres for a non-enzymatic hydrogen peroxide sensor. *Microchemical Journal*, 171, 106785.
- [394] Li, Z. H., Zhao, X. L., Jiang, X. C., Wu, Y. H., Chen, C., Zhu, Z. G., Marty, J.-L., Chen, Q. S. (2018). An enhanced Nonenzymatic Electrochemical Glucose Sensor Based on Copper-Palladium Nanoparticles Modified Glassy Carbon Electrodes. *Electroanalysis*, 30 (8), 1811-1819.
- [395] Phan, T. T. V., Hoang, G., Nguyen, T. P., Kim, H. H., Mondal, S., Manivasagan, P., Moorthy, M. S., Lee, K. D., Junghwan, O. (2019). Chitosan as a stabilizer and size-control agent for synthesis of porous flower-shaped palladium nanoparticles and their applications on photo-based therapies. *Carbohydrate polymers*, 205, 340-352.
- [396] Attar, A., Altikatoglu Yapaoz, M. (2018). Biosynthesis of palladium nanoparticles using Diospyros kaki leaf extract and determination of antibacterial efficacy. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 48 (7), 629-634.
- [397] Dumas, A., Couvreur, P. (2015). Palladium: a future key player in the nanomedical field?. *Chemical Science*, 6 (4), 2153-2157.
- [398] Zhang, Y., Su, X., Li, L., Qi, H., Yang, C., Liu, W., Pan, X., Liu, X., Yang, X., Huang, Y., Zhang, T. (2020). Ru/TiO₂ catalysts with size-dependent metal/support interaction for tunable reactivity in Fischer–Tropsch synthesis. *ACS Catalysis*, 10 (21), 12967-12975.
- [399] Aitbekova, A., Wu, L., Wrasman, C. J., Boubnov, A., Hoffman, A. S., Goodman, E. D., Bare, S. R., Cargnello, M. (2018). Low-temperature restructuring of CeO₂-supported Ru nanoparticles determines selectivity in CO₂ catalytic reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 140 (42), 13736-13745.
- [400] Chandra, D., Inoue, Y., Sasase, M., Kitano, M., Bhaumik, A., Kamata, K., Hosono, H., Hara, M. (2018). A high performance catalyst of shape-specific ruthenium nanoparticles for production of primary amines by reductive amination of carbonyl compounds. *Chemical science*, 9 (27), 5949-5956.
- [401] Wang, Y., Kapteijn, F., Makkee, M. (2018). NO_x reduction in the Di-Air system over noble metal promoted ceria. *Applied Catalysis B: Environmental*, 231, 200-212.

- [402] Fernández, G., Pleixats, R. (2020). Rhodium nanoparticles stabilized by peg-tagged imidazolium salts as recyclable catalysts for the hydrosilylation of internal alkynes and the reduction of nitroarenes. *Catalysts*, 10 (10), 1195.
- [403] Zheng, H., Li, H., Luo, L., Zhao, Z., Henkelman, G. (2021). Factors that influence hydrogen binding at metal-atop sites. *The Journal of Chemical Physics*, 155 (2), 024703.
- [404] Molefe, T., Forbes, R. P., Coville, N. J. (2021). Osmium@ Hollow carbon spheres as Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Catalysis Letters*, 151 (3), 875-887.
- [405] Nechifor, G., Păncescu, F. M., Grosu, A. R., Albu, P. C., Oprea, O., Tanczos, S. K., Bangău, C., Grosu, V.-A., Pîrțac, A., Nechifor, A. C. (2021). Osmium Nanoparticles-Polypropylene Hollow Fiber Membranes Applied in Redox Processes. *Nanomaterials*, 11 (10), 2526.
- [406] Esteban, R. M., Schütte, K., Brandt, P., Marquardt, D., Meyer, H., Beckert, F., Mülhaupt, R., Kölling, H., Janiak, C. (2015). Iridium@ graphene composite nanomaterials synthesized in ionic liquid as re-usable catalysts for solvent-free hydrogenation of benzene and cyclohexene. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2, 11-18.
- [407] Li, S., Xu, Y., Chen, Y., Li, W., Lin, L., Li, M., Deng, Y., Wang, X., Ge, B., Yang, C., Yao, S., Xie, J., Li, Y., Ma, D. (2017). Tuning the selectivity of catalytic carbon dioxide hydrogenation over iridium/cerium oxide catalysts with a strong metal–support interaction. *Angewandte Chemie*, 129 (36), 10901-10905.
- [408] Jeong, Y., Kim, J., Lee, G. W. (2010). Optimizing functionalization of multiwalled carbon nanotubes using sodium lignosulfonate. *Colloid and Polymer Science*, 288 (1), 1-6.
- [409] Rebiś, T., Milczarek, G. (2016). A comparative study on the preparation of redox active bioorganic thin films based on lignosulfonate and conducting polymers. *Electrochimica Acta*, 204, 108-117.
- [410] Kumar, K. V., Gadipelli, S., Wood, B., Ramisetty, K. A., Stewart, A. A., Howard, C. A., Brett, D. J. L., Rodriguez-Reinoso, F. (2019). Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (17), 10104-10137.
- [411] U. Agarwal, R. Atalla (2010). Vibrational spectroscopy. [W:] *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*. CRC Press, 103–136.
- [412] Nandanwar, R., Haldar, A., Chaudhari, A., Ekhe, J. (2016). Adsorptive Removal of Malachite Green Using the Coke Obtained from Pyrolysis of Industrial Waste Lignin. *J. Chem. Biol. Phys. Sci*, 666, 958-969.
- [413] Yang, H., Wang, Z., Zhou, Q., Xu, C., Hou, J. (2019). Nanoporous platinum-copper flowers for non-enzymatic sensitive detection of hydrogen peroxide and glucose at near-neutral pH values. *Microchimica Acta*, 186 (9), 1-9.
- [414] Bhalothia, D., Huang, T. H., Chou, P. H., Wang, K. W., Chen, T. Y. (2020). Promoting formic acid oxidation performance of Pd nanoparticles via Pt and Ru atom mediated surface engineering. *RSC advances*, 10 (29), 17302-17310.
- [415] Ingham, B., Toney, M. F. (2014). X-ray diffraction for characterizing metallic films. [W:] *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications*. Woodhead Publishing, 3-38.

- [416] Singh, B., Murad, L., Laffir, F., Dickinson, C., Dempsey, E. (2011). Pt based nanocomposites (mono/bi/tri-metallic) decorated using different carbon supports for methanol electro-oxidation in acidic and basic media. *Nanoscale*, 3 (8), 3334-3349.
- [417] Hafez, I. H., Berber, M. R., Fujigaya, T., Nakashima, N. (2014). Enhancement of platinum mass activity on the surface of polymer-wrapped carbon nanotube-based fuel cell electrocatalysts. *Scientific reports*, 4 (1), 1-8.
- [418] Yin, X., Li, Q., Wang, H., Yang, W., Zhou, X., Zhang, H., Lyu, W. (2021). Enhancing the reinforcing efficiency in CNT nanocomposites via the development of pyrene-based active dispersants. *RSC advances*, 11 (39), 23892-23900.
- [419] Siow, K. S., Britcher, L., Kumar, S., Griesser, H. J. (2018). XPS study of sulfur and phosphorus compounds with different oxidation states. *Sains Malaysiana*, 47 (8), 1913-1922.
- [420] Milczarek, G., Inganäs, O. (2012). Renewable cathode materials from biopolymer/conjugated polymer interpenetrating networks. *Science*, 335 (6075), 1468-1471.
- [421] Milczarek, G. (2009). Lignosulfonate-modified electrodes: electrochemical properties and electrocatalysis of NADH oxidation. *Langmuir*, 25 (17), 10345-10353.
- [422] Quan, M., Sanchez, D., Wasylkiw, M. F., Smith, D. K. (2007). Voltammetry of quinones in unbuffered aqueous solution: reassessing the roles of proton transfer and hydrogen bonding in the aqueous electrochemistry of quinones. *Journal of the American Chemical Society*, 129 (42), 12847-12856.
- [423] Farfour, N., Chbihi, M. E. M., Takky, D., Eddahaoui, K., Benmokhtar, S. (2013). Catalytic oxidation of methanol on Pt/X (X= CaTP, NaTP) electrodes in sulfuric acid solution. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 2 (4), 595-606.
- [424] Uc-Cayetano, E. G., Ordóñez, L. C., Cauch-Rodríguez, J. V., Avilés, F. (2016). Enhancement of electrochemical glucose sensing by using multiwall carbon nanotubes decorated with iron oxide nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci*, 11, 6356-6369.
- [425] Zhou, L., Jiang, Y., Gao, J., Zhao, X., Ma, L. (2012). Graphene oxide as a matrix for the immobilization of glucose oxidase. *Applied biochemistry and biotechnology*, 168 (6), 1635-1642.
- [426] Kornecki, J. F., Carballares, D., Tardioli, P. W., Rodrigues, R. C., Berenguer-Murcia, Á., Alcántara, A. R., Fernandez-Lafuente, R. (2020). Enzyme production of D-gluconic acid and glucose oxidase: successful tales of cascade reactions. *Catalysis Science & Technology*, 10 (17), 5740-5771.
- [427] Ibrahim, M. A., Al-Sharif, M. A., Keshk, A. A., (2017). A Novel Biosensor for Determination of Glucose Based on MWCNTs/ZrO₂-Pt Nanocomposite. *Advances in Materials*, 6 (5), 66-72.
- [428] Wen, Z., Ci, S., Li, J. (2009). Pt nanoparticles inserting in carbon nanotube arrays: nanocomposites for glucose biosensors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (31), 13482-13487.
- [429] Zhu, Y., Li, Z., Chen, J. (2019). Applications of lignin-derived catalysts for green synthesis. *Green Energy & Environment*, 4 (3), 210-244.

- [430] Tarabanko, V. E., Tarabanko, N. (2017). Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects. *International journal of molecular sciences*, 18 (11), 2421.
- [431] Bhatti, H. N., Madeeha, M., Asgher, M., Batool, N. (2006). Purification and thermodynamic characterization of glucose oxidase from a newly isolated strain of *Aspergillus niger*. *Canadian journal of microbiology*, 52 (6), 519-524.
- [432] Du Toit, H., Di Lorenzo, M. (2014). Glucose oxidase directly immobilized onto highly porous gold electrodes for sensing and fuel cell applications. *Electrochimica Acta*, 138, 86-92.
- [433] Liu, Y., Nan, X., Shi, W., Liu, X., He, Z., Sun, Y., Ge, D. (2019). A glucose biosensor based on the immobilization of glucose oxidase and Au nanocomposites with polynorepinephrine. *RSC advances*, 9 (29), 16439-16446.
- [434] Özbek, M. A., Yaşar, A., Çete, S., Er, E., Erk, N. (2021). A novel biosensor based on graphene/platinum nanoparticles/Nafion composites for determination of glucose. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 25 (5), 1601-1610.
- [435] Ang, L. F., Por, L. Y., Yam, M. F. (2015). Development of an amperometric-based glucose biosensor to measure the glucose content of fruit. *PloS one*, 10 (3), e0111859.
- [436] Monunith, A., Rajan, A., Sahu, N. K. (2020). Comparative study of enzymatic and non-enzymatic detection of glucose using manganese ferrite nanoparticles. *Materials Research Express*, 7 (9), 094001.
- [437] Shrestha, B. K., Ahmad, R., Shrestha, S., Park, C. H., Kim, C. S. (2017). Globular shaped polypyrrole doped well-dispersed functionalized multiwall carbon nanotubes/nafion composite for enzymatic glucose biosensor application. *Scientific reports*, 7 (1), 1-13.
- [438] Shrestha, B. K., Ahmad, R., Mousa, H. M., Kim, I. G., Kim, J. I., Neupane, M. P., Park, C. H., Kim, C. S. (2016). High-performance glucose biosensor based on chitosan-glucose oxidase immobilized polypyrrole/Nafion/functionalized multi-walled carbon nanotubes bio-nanohybrid film. *Journal of colloid and interface science*, 482, 39-47.
- [439] Lin, K. C., Yang, C. Y., Chen, S. M. (2015). Fabrication of a nonenzymatic glucose sensor based on multi-walled carbon nanotubes decorated with platinum and silver hybrid composite. *Int. J. Electrochem. Sci*, 10, 3726-3737.
- [440] Prasad, R., Bhat, B. R. (2015). Multi-wall carbon nanotube–NiO nanoparticle composite as enzyme-free electrochemical glucose sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220, 81-90.
- [441] Li, Y., Zhong, Y., Zhang, Y., Weng, W., Li, S. (2015). Carbon quantum dots/octahedral Cu₂O nanocomposites for non-enzymatic glucose and hydrogen peroxide amperometric sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 206, 735-743.
- [442] Mei, H., Wu, W., Yu, B., Li, Y., Wu, H., Wang, S., Xia, Q. (2015). Non-enzymatic sensing of glucose at neutral pH values using a glassy carbon electrode modified with carbon supported Co@ Pt core-shell nanoparticles. *Microchimica Acta*, 182 (11), 1869-1875.
- [443] Marimuthu, T., Mohamad, S., Alias, Y. (2015). Needle-like polypyrrole–NiO composite for non-enzymatic detection of glucose. *Synthetic Metals*, 207, 35-41.

- [444] Wang, L., Lu, X., Wen, C., Xie, Y., Miao, L., Chen, S., Li, H., Li, P., Song, Y. (2015). One-step synthesis of Pt–NiO nanoplate array/reduced graphene oxide nanocomposites for nonenzymatic glucose sensing. *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2), 608-616.
- [445] Vanaja, M., Annadurai, G. (2013). Coleus aromaticus leaf extract mediated synthesis of silver nanoparticles and its bactericidal activity. *Applied nanoscience*, 3 (3), 217-223.
- [446] Agasti, N., Kaushik, N. K. (2014). One pot synthesis of crystalline silver nanoparticles. *American Journal of Nanomaterials*, 2 (1), 4-7.
- [447] Kim, S. H., Choi, W. I., Kim, K. H., Yang, D. J., Heo, S., Yun, D. J. (2016). Nanoscale chemical and electrical stabilities of graphene-covered silver nanowire networks for transparent conducting electrodes. *Scientific reports*, 6 (1), 1-12.
- [448] Sharma, R., Dhillon, A., Kumar, D. (2018). Mentha-stabilized silver nanoparticles for high-performance colorimetric detection of Al (III) in aqueous systems. *Scientific reports*, 8 (1), 1-13.
- [449] Qin, X., Wang, H., Miao, Z., Wang, X., Fang, Y., Chen, Q., Shao, X. (2011). Synthesis of silver nanowires and their applications in the electrochemical detection of halide. *Talanta*, 84 (3), 673-678.
- [450] Qin, X., Miao, Z., Du, X., Chen, Q. (2016). Electrocatalytic Activation of Silver Nanowires-modified Pt Electrode by Cyclic Voltammetry in Comparison with Differential Pulse Voltammetry in Halide Determination. *Electroanalysis*, 28 (3), 555-561.
- [451] Kimura, R., Tsuboi, A., Nakamura, K., Kobayashi, N. (2018). Effects of silver halide complexes on optical and electrochemical properties of silver deposition-based electrochromic device. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 177, 128-133.
- [452] Kim, K. T., Jin, S. H., Chang, S. C., Park, D. S. (2013). Green synthesis of platinum nanoparticles by electroreduction of a K₂PtCl₆ solid-state precursor and its electrocatalytic effects on H₂O₂ reduction. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34 (12), 3835-3839.
- [453] Xin, F., Li, L. (2011). Decoration of carbon nanotubes with silver nanoparticles for advanced CNT/polymer nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42 (8), 961-967.
- [454] Li, Q., Qin, X., Luo, Y., Lu, W., Chang, G., Asiri, A. M., Al-Youbi, Q. L., Sun, X. (2012). One-pot synthesis of Ag nanoparticles/reduced graphene oxide nanocomposites and their application for nonenzymatic H₂O₂ detection. *Electrochimica acta*, 83, 283-287.
- [455] Qin, X., Lu, W., Luo, Y., Chang, G., Asiri, A. M., Al-Youbi, A. O., Sun, X. (2012). Green photocatalytic synthesis of Ag nanoparticle-decorated TiO₂ nanowires for nonenzymatic amperometric H₂O₂ detection. *Electrochimica acta*, 74, 275-279.
- [456] Ning, R., Lu, W., Zhang, Y., Qin, X., Luo, Y., Hu, J., Asiri, A. M., Al-Youbi, A. O., Sun, X. (2012). A novel strategy to synthesize Au nanoplates and their application for enzymeless H₂O₂ detection. *Electrochimica Acta*, 60, 13-16.
- [457] Lin, D. H., Jiang, Y. X., Wang, Y., Sun, S. G. (2008). Silver nanoparticles confined in SBA-15 mesoporous silica and the application as a sensor for detecting hydrogen peroxide. *Journal of Nanomaterials*, 2008.

- [458] Li, W. T., Wang, M. H., Li, Y. J., Sun, Y., Li, J. C. (2011). Linker-free layer-by-layer self-assembly of gold nanoparticle multilayer films for direct electron transfer of horseradish peroxidase and H₂O₂ detection. *Electrochimica acta*, 56 (20), 6919-6924.
- [459] Narwal, V., Yadav, N., Thakur, M., Pundir, C. S. (2017). An amperometric H₂O₂ biosensor based on hemoglobin nanoparticles immobilized on to a gold electrode. *Bioscience Reports*, 37 (4).
- [460] Welch, C. M., Banks, C. E., Simm, A. O., Compton, R. G. (2005). Silver nanoparticle assemblies supported on glassy-carbon electrodes for the electro-analytical detection of hydrogen peroxide. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382 (1), 12-21.
- [461] Cui, K., Song, Y., Yao, Y., Huang, Z., Wang, L. (2008). A novel hydrogen peroxide sensor based on Ag nanoparticles electrodeposited on DNA-networks modified glassy carbon electrode. *Electrochemistry communications*, 10 (4), 663-667.
- [462] Xie, F., Cao, X., Qu, F., Asiri, A. M., Sun, X. (2018). Cobalt nitride nanowire array as an efficient electrochemical sensor for glucose and H₂O₂ detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, 1254-1261.
- [463] Zhou, D., Cao, X., Wang, Z., Hao, S., Hou, X., Qu, F., Du, G., Asiri, A. M., Zheng, C., Sun, X. (2017). Fe₃N-Co₂N nanowires array: a non-noble-metal bifunctional catalyst electrode for high-performance glucose oxidation and H₂O₂ reduction toward non-enzymatic sensing applications. *Chemistry—A European Journal*, 23 (22), 5214-5218.
- [464] Wang, Z., Cao, X., Liu, D., Hao, S., Kong, R., Du, G., Asiri, A. M., Sun, X. (2017). Copper-nitride nanowires array: an efficient dual-functional catalyst electrode for sensitive and selective non-enzymatic glucose and hydrogen peroxide sensing. *Chemistry—A European Journal*, 23 (21), 4986-4989.
- [465] Wang, Z., Xie, F., Liu, Z., Du, G., Asiri, A. M., Sun, X. (2017). High-performance non-enzyme hydrogen peroxide detection in neutral solution: using a nickel borate nanoarray as a 3D electrochemical sensor. *Chemistry—A European Journal*, 23 (64), 16179-16183.
- [466] Valenti, L. E., Giacomelli, C. E. (2017). Stability of silver nanoparticles: agglomeration and oxidation in biological relevant conditions. *Journal of Nanoparticle Research*, 19 (5), 1-9.
- [467] Brudzynski, K., Abubaker, K., St-Martin, L., Castle, A. (2011). Re-examining the role of hydrogen peroxide in bacteriostatic and bactericidal activities of honey. *Frontiers in microbiology*, 2, 213.
- [468] García-Trenco, A., Regoutz, A., White, E. R., Payne, D. J., Shaffer, M. S., Williams, C. K. (2018). PdIn intermetallic nanoparticles for the hydrogenation of CO₂ to methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 220, 9-18.
- [469] Xue, N., Yu, R. J., Yuan, C. Z., Xie, X., Jiang, Y. F., Zhou, H. Y., Cheang, T.-Y., Xu, A. W. (2017). In situ redox deposition of palladium nanoparticles on oxygen-deficient tungsten oxide as efficient hydrogenation catalysts. *RSC advances*, 7 (4), 2351-2357.
- [470] Sun, S., Dummer, N. F., Bere, T., Barnes, A. J., Shaw, G., Douthwaite, M., Pattison, S., Lewis, R. J., Richards, N., Morgan, D. J., Hutchings, G. J. (2022). Selective oxidation of methane to methanol and methyl hydroperoxide over palladium modified MoO₃ photocatalyst under ambient conditions. *Catalysis Science & Technology*, 12, 3727-3736.

- [471] Enneimyy, M., Le Drian, C., Ghimbeu, C. M., Becht, J. M. (2018). Reusable magnetic Pd x Co y nanoalloys confined in mesoporous carbons for green Suzuki–Miyaura reactions. *RSC advances*, 8 (31), 17176-17182.
- [472] Lesiak, B., Kövér, L., Tóth, J., Zemek, J., Jiricek, P., Kromka, A., Rangama, N. (2018). C sp²/sp³ hybridisations in carbon nanomaterials – XPS and (X)AES study. *Applied Surface Science.*, 452, 223-231.
- [473] Qi, X., Sun, E., Lü, W., Li, S., Yang, B., Zhang, R., Cao, W. (2019). Dynamic characteristics of defect dipoles in Mn-doped 0.24 Pb (In 1/2 Nb 1/2) O₃–0.47 Pb (Mg 1/3 Nb 2/3) O₃–0.29 PbTiO₃ single crystal. *CrystEngComm*, 21 (2), 348-355.
- [474] Martyanov, K., Kuropatov, V. (2018). Functionalized o-Quinones: Concepts, Achievements and Prospects. *Inorganics*, 6 (2), 48.
- [475] Pierpont, C. G. (2001). Unique properties of transition metal quinone complexes of the MQ₃ series. *Coordination Chemistry Reviews*, 219, 415-433.
- [476] Kharisov, B. I., Méndez-Rojas, M. A., Garnovskii, A. D., Ivakhnenko, E. P., Ortiz-Méndez, U. (2002). Coordination chemistry of o-quinone complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 55 (7), 745-770.
- [477] Velmurugan, M., Thirumalraj, B., Chen, S. M., Al-Hemaid, F. M., Ali, M. A., Elshikh, M. S. (2017). Development of electrochemical sensor for the determination of palladium ions (Pd²⁺) using flexible screen printed un-modified carbon electrode. *Journal of Colloid and Interface Science*, 485, 123-128.
- [478] Karuppiyah, C., Velmurugan, M., Chen, S. M., Devasenathipathy, R., Karthik, R., Wang, S. F. (2016). Electrochemical activation of graphite nanosheets decorated with palladium nanoparticles for high performance amperometric hydrazine sensor. *Electroanalysis*, 28 (4), 808-816.
- [479] Wen, C., Li, Z., Cao, C., Wang, Y., Guo, P., Zhao, X. S. (2016). Structural evolution of palladium nanoparticles and their electrocatalytic activity toward ethanol oxidation in alkaline solution. *RSC advances*, 6 (94), 91991-91998.
- [480] Miao, R., Yang, M., Compton, R. G. (2021). The electro-oxidation of hydrazine with palladium nanoparticle modified electrodes: dissecting chemical and physical effects: catalysis, surface roughness, or porosity?. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12 (28), 6661-6666.
- [481] Wang, J., Wang, Z., Zhao, D., Xu, C. (2014). Facile fabrication of nanoporous PdFe alloy for nonenzymatic electrochemical sensing of hydrogen peroxide and glucose. *Analytica chimica acta*, 832, 34-43.
- [482] McConnell, C., Kanakaraj, S. N., Dugre, J., Malik, R., Zhang, G., Haase, M. R., Hsieh, Y.-Y., Fang, Y., Mast, D., Shanov, V. (2019). Hydrogen sensors based on flexible carbon nanotube-palladium composite sheets integrated with ripstop fabric. *ACS omega*, 5 (1), 487-497.
- [483] Daoush, W. M., Imae, T. (2012). Syntheses and characterizations of multiwalled carbon nanotubes-supported palladium nanocomposites. *Journal of Materials Research*, 27 (13), 1680-1687.
- [484] Hubkowska, K., Soszko, M., Symonowicz, M., Łukaszewski, M., Czerwiński, A. (2017). Electrochemical behavior of a Pd thin film electrode in concentrated alkaline media. *Electrocatalysis*, 8 (4), 295-300.

- [485] Amorim, F. M., Crisafulli, R., Linares, J. J. (2022). An Alkaline-Acid Glycerol Electrochemical Reformer for Simultaneous Production of Hydrogen and Electricity. *Nanomaterials*, 12 (8), 1315.
- [486] Swetha, P., Devi, K. S. S., Kumar, A. S. (2014). In-situ trapping and confining of highly redox active quinoline quinones on MWCNT modified glassy carbon electrode and its selective electrocatalytic oxidation and sensing of hydrazine. *Electrochimica Acta*, 147, 62-72.
- [487] Su, Y. Z., Zhang, M. Z., Liu, X. B., Li, Z. Y., Zhu, X. C., Xu, C. W., Jiang, S. P. (2012). Development of Au promoted Pd/C electrocatalysts for methanol, ethanol and isopropanol oxidation in alkaline medium. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7 (5), 4158-4170.
- [488] Bahuleyan, B. K. (2022). Electrochemical Deposition of Highly Catalytically Active Palladium Nanoparticles-Application to Methanol Fuel Cell Anodes and its Kinetic Studies. *Yanbu Journal of Engineering and Science*, 19 (1), 36-41.
- [489] Song, Y., Zhang, X., Yang, S., Wei, X., Sun, Z. (2016). Electrocatalytic performance for methanol oxidation on nanoporous Pd/NiO composites prepared by one-step dealloying. *Fuel*, 181, 269-276.
- [490] Miao, R., Compton, R. G. (2021). Mechanism of hydrazine oxidation at Palladium electrodes: Long-lived radical di-cation formation. *Electrochimica Acta*, 388, 138655.
- [491] Miao, R., Compton, R. G. (2021). The electro-oxidation of hydrazine: a self-inhibiting reaction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12 (6), 1601-1605.
- [492] Promsuwan, K., Thongtawat, J., Limbut, W. (2020). Porous palladium-poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-coated carbon microspheres/graphene nanoplatelet-modified electrode for flow-based-amperometric hydrazine sensor. *Microchimica Acta*, 187 (9), 1-10.
- [493] Deroco, P. B., Melo, I. G., Silva, L. S., Eguiluz, K. I., Salazar-Banda, G. R., Fatibello-Filho, O. (2018). Carbon black supported Au-Pd core-shell nanoparticles within a dihexadecylphosphate film for the development of hydrazine electrochemical sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 256, 535-542.
- [494] Panchompoo, J., Aldous, L., Downing, C., Crossley, A., Compton, R. G. (2011). Facile synthesis of Pd nanoparticle modified carbon black for electroanalysis: application to the detection of hydrazine. *Electroanalysis*, 23 (7), 1568-1578.
- [495] Kondratiev, V. V., Babkova, T. A., Tolstopjatova, E. G. (2013). PEDOT-supported Pd nanoparticles as a catalyst for hydrazine oxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17 (6), 1621-1630.
- [496] Rajkumar, M., Hong, C. P., Chen, S. M. (2013). Electrochemical synthesis of palladium nano urchins decorated multi walled carbon nanotubes for electrocatalytic oxidation of hydrazine and reduction of hydrogen peroxide. *Int. J. Electrochem. Sci*, 8 (4), 5262-5274.
- [497] Zhao, J., Zhu, M., Zheng, M., Tang, Y., Chen, Y., Lu, T. (2011). Electrocatalytic oxidation and detection of hydrazine at carbon nanotube-supported palladium nanoparticles in strong acidic solution conditions. *Electrochimica Acta*, 56 (13), 4930-4936.
- [498] Zhang, H., Huang, J., Hou, H., You, T. (2009). Electrochemical detection of hydrazine based on electrospun palladium nanoparticle/carbon nanofibers. *Electroanalysis: An*

- [499] Aziz, M. A., Kawde, A. N. (2013). Gold nanoparticle-modified graphite pencil electrode for the high-sensitivity detection of hydrazine. *Talanta*, 115, 214-221.
- [500] Wang, Y., Yang, X., Bai, J., Jiang, X., Fan, G. (2013). High sensitivity hydrogen peroxide and hydrazine sensor based on silver nanocubes with rich {100} facets as an enhanced electrochemical sensing platform. *Biosensors and Bioelectronics*, 43, 180-185.
- [501] Zhou, T., Lu, P., Zhang, Z., Wang, Q., Umar, A. (2016). Perforated Co₃O₄ nanoneedles assembled in chrysanthemum-like Co₃O₄ structures for ultra-high sensitive hydrazine chemical sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 235, 457-465.
- [502] Duan, C., Dong, Y., Sheng, Q., Zheng, J. (2019). A high-performance non-enzymatic electrochemical hydrazine sensor based on NiCo₂S₄ porous sphere. *Talanta*, 198, 23-29.
- [503] Luan, F., Zhang, S., Chen, D., Zheng, K., Zhuang, X. (2018). CoS₂-decorated ionic liquid-functionalized graphene as a novel hydrazine electrochemical sensor. *Talanta*, 182, 529-535.
- [504] Chen, Y., Liu, D., Yu, Y. (2017). Insights into the ligand effects of rhodium catalysts toward reductive carbonylation of methanol to ethanol. *RSC advances*, 7 (79), 49875-49882.
- [505] Kibis, L. S., Stadnichenko, A. I., Koscheev, S. V., Zaikovskii, V. I., Boronin, A. I. (2016). XPS study of nanostructured rhodium oxide film comprising Rh⁴⁺ species. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (34), 19142-19150.
- [506] Wang, J., Yu, Z., Wang, L., Wang, B., Liu, F., Liang, X., Sun, P., Yan, X., Chuai, X., Lu, G. (2017). Improvement of NO₂ sensing characteristic for mixed potential type gas sensor based on YSZ and Rh/Co₃ V₂O₈ sensing electrode. *RSC Advances*, 7 (78), 49440-49445.
- [507] Lazarova, Y. L., Dodevska, T. M. (2018). Amperometric sensing of hydrogen peroxide using glassy carbon electrode modified with rhodium. *Food Science and Applied Biotechnology*, 1 (1), 63-69.
- [508] Lasia, A. (2019). Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction. *international journal of hydrogen energy*, 44 (36), 19484-19518.
- [509] Zhang, L., Liu, L., Wang, H., Shen, H., Cheng, Q., Yan, C., Park, S. (2017). Electrodeposition of rhodium nanowires arrays and their morphology-dependent hydrogen evolution activity. *Nanomaterials*, 7 (5), 103.
- [510] Samet Kilic, M., Korkut, S., Hazer, B. (2017). Novel Enzymatic Rhodium Modified Poly (styrene-g-oleic amide) Film Electrode for Hydrogen Peroxide Detection. *Electroanalysis*, 29 (10), 2377-2384.
- [511] Cao, D., Wieckowski, A., Inukai, J., Alonso-Vante, N. (2006). Oxygen reduction reaction on ruthenium and rhodium nanoparticles modified with selenium and sulfur. *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (5), A869.
- [512] Bondue, C. J., Reinsberg, P., Abd-El-Latif, A. A., Baltruschat, H. (2015). Oxygen reduction and oxygen evolution in DMSO based electrolytes: The role of the electrocatalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (38), 25593-25606.
- [513] Chen, M., Yang, B., Zhu, J., Liu, H., Zhang, X., Zheng, X., Liu, Q. (2018). FePt nanoparticles-decorated graphene oxide nanosheets as enhanced peroxidase mimics for sensitive response to H₂O₂. *Materials Science and Engineering: C*, 90, 610-620.

- [514] Samet Kilic, M., Korkut, S., Hazer, B. (2017). Novel Enzymatic Rhodium Modified Poly (styrene-g-oleic amide) Film Electrode for Hydrogen Peroxide Detection. *Electroanalysis*, 29 (10), 2377-2384.
- [515] Xiong, X., You, C., Cao, X., Pang, L., Kong, R., Sun, X. (2017). Ni₂P nanosheets array as a novel electrochemical catalyst electrode for non-enzymatic H₂O₂ sensing. *Electrochimica Acta*, 253, 517-521.
- [516] Hippler, F. W. R., Boaretto, R. M., Teixeira, L. A. J., Quaggio, J. A., Mattos-Jr, D. D. (2018). Copper supply and fruit yield of young Citrus trees: fertiliser sources and application methods. *Bragantia*, 77, 365-371.
- [517] <https://www.douglasplanthealth.com/msdsandlabels> (dostęp: 25.09.2022)
- [518] <https://www.moneymetals.com/rhodium-price> (dostęp: 25.09.2022)

STRESZCZENIE

Lignosulfoniany to pochodne naturalnego polimeru (ligniny), stanowiące produkt uboczny w procesie produkcji papieru. Usuwanie odpadów ligninowych, powstających w ilości milionów ton rocznie, jest jednym z najbardziej uciążliwych problemów przemysłu celulozowo-papierniczego. Istotne jest zatem poszukiwanie bezpośredniego zastosowania tych materiałów, co wiąże się z licznymi badaniami, mającymi na celu poprawę ich właściwości fizykochemicznych.

Wyniki licznych analiz dowodzą, że lignosulfoniany są efektywnymi stabilizatorami nanocząstek metali szlachetnych, a także dobrym czynnikiem dyspergującym nanorurki węglowe w elektrolitach wodnych. Jednocześnie funkcjonalizacja powierzchni nanorurek węglowych prowadzi do znaczących zmian ich właściwości fizykochemicznych, elektrochemicznych oraz katalitycznych.

Podjęto zatem próbę opracowania oryginalnej procedury syntezy trójfunkcyjnych materiałów hybrydowych typu nanorurka węglowa / lignosulfonian / nanocząstka metaliczna, potencjalnych katalizatorów wybranych reakcji elektrodowych, zarówno katodowych jak i anodowych. Wytworzone elektrody zostały przebadane pod kątem właściwości elektrokatalitycznych oraz hipotetycznych zastosowań jako czujniki elektrochemiczne rozmaitych związków chemicznych, m.in. glukozy, nadtlenku wodoru i hydrazyny. Udowodniono, że otrzymane trójskładnikowe hybrydy zawierające nanocząstki srebra, platyny, palladu i rodu są aktywne elektrochemicznie, szczególnie w elektrokatalitycznym utlenianiu oraz redukcji nadtlenku wodoru i mogą stanowić bazę dla taniej produkcji elektrochemicznych sensorów.

SPIS OZNACZEŃ

AA – kwas askorbinowy

AFM – mikroskopia sił atomowych

Ag/AgCl – elektroda chlorosrebrowa

AgNP – nanocząstki srebra

b – współczynnik kierunkowy prostej

c – stężenie

CV – woltamperogram cykliczny

E – potencjał

E^0 – potencjał formalny układu redoks

$E^{0'}$ – potencjał standardowy elektrody

EDC – chlorowodorek N-(3-dimetyloaminopropyl)-N'-etylokarbodiimidu

F – stała Faradaya

FT-IR – Spektroskopia fourierowska w podczerwieni

GA – *Glucosum Anhydricum*

GC – elektroda z węgla szklanego

GLU – D (+) – glukoza

GOx – oksydaza glukozowa

I – prąd

I_{max} – maksymalny prąd mierzony przy nasyceniu substratu

I_{pa} – szczytowy prąd anodowy

I_{pc} – szczytowy prąd katodowy

K_m – stała Michaelis-Menten

LOD – granica wykrywalności

LOQ – granica oznaczalności

LS – lignosulfonian

MeOH – metanol

MWCNT – wielościenne nanorurki węglowe

NHE – elektroda wodorowa

NHS – N-hydroksysukcynoimid

NMNP – nanocząstki metalu szlachetnego

PB – bufor fosforanowy

PdNP – nanocząstki palladu

PEI – polietylenoiminy

PtNP – nanocząstki platyny

R – stała gazowa

RhNP – nanocząstki rodru

RSD – względne odchylenie standardowe

Sd – odchylenie standardowe ślepych próbek

t – czas

T – temperatura

TGA – analiza termograwimetryczna

UA – kwas moczowy

v – szybkość skanowania

WW – woda wodociągowa

XPS – rentgenowska spektrometria fotoelektronów

XRD – dyfrakcja rentgenowska

β – współczynnik przeniesienia ładunku Butlera-Volmera

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Występowanie ligniny w naturze. Udział procentowy ligniny w zależności od gatunku i rodzaju rośliny. Na podstawie – [9].....	12
Rysunek 2. Model struktury chemicznej ligniny z drewna świerku zaprezentowany przez Adlera w 1977 roku [16].....	14
Rysunek 3. Wzory strukturalne trzech głównych monomerów ligniny i funkcyjnych grup aryłowych wchodzących w skład cząsteczki ligniny. Na podstawie – [3].....	16
Rysunek 4. Typy wiązań międzyjednostkowych, występujące w strukturze ligniny [11].....	18
Rysunek 5. Przykładowe modele struktury chemicznej ligniny z drzewa iglastego (A) oraz z drzewa liściastego (B) [2].....	19
Rysunek 6. Uproszczony schemat reakcji rozszczepienia wiązań β -O-4 w cząsteczce ligniny w procesie kraft [30].....	21
Rysunek 7. Reakcje zachodzące podczas kwaśnego roztwarzania siarczynowego. Proces rozszczepienia wiązania α -eterowego i dalsze sulfonowanie (A). Alternatywna reakcja kondensacji (B) [38].....	23
Rysunek 8. Reakcje zachodzące podczas obojętnego roztwarzania siarczynowego [38].....	24
Rysunek 9. Schemat procesu izolowania lignin Organosolv z nieдрzewnej biomasy lignocelulozowej. Na podstawie – [44].....	26
Rysunek 10. Klasyfikacja materiałów węglowych na podstawie charakteru wiązań węgiel – węgiel występujących w ich strukturze. Na podstawie – [147].....	39
Rysunek 11. Struktura diamentu: atomy węgla o hybrydyzacji orbitali walencyjnych typu sp^3 (A), diamentowa komórka elementarna (B), struktura czworościenna, w której każdy atom jest otoczony czterema równoodległymi sąsiadami (C) [148].....	41
Rysunek 12. Diagram fazowy węgla, gdzie „A” oznacza region wysokociśnieniowej syntezy wysokotemperaturowej (HPHT), „B” oznacza region katalizowanej syntezy HPHT, a „C” oznacza region metastabilnego chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD). Granica między diamentem a grafitem znajduje się w punkcie $P(\text{GPa}) = 1,26 + 0,0025 \times T (\text{K})$. Na podstawie – [148].....	43
Rysunek 13. Struktura grafitu: atomy węgla o hybrydyzacji orbitali walencyjnych typu sp^2 (A), układ atomów węgla w warstwy grafenowe z zaznaczeniem wiązań kowalencyjnych i	

<i>międzywarstwowych sił van der Waalsa (B), możliwe konfiguracje warstw grafenowych (C). Na podstawie – [159,160].</i>	45
Rysunek 14. <i>Proces formowania krystalicznej struktury grafitu podczas podgrzewania w wysokiej temperaturze, przedstawiony dla węgla podatnego na grafityzację i węgla niepodatnego na grafityzację. Na podstawie – [144].</i>	46
Rysunek 15. <i>Model przestrzenny cząsteczki C₆₀ z zaznaczeniem wiązania 66 oraz wiązania 56 (A). Diagram Schlegela ściętego dwudziestościanu dla cząsteczki C₆₀, z pięciokątem jako podstawą. Na podstawie – [163,164].</i>	48
Rysunek 16. <i>Przykładowe reakcje addycji, charakterystyczne dla cząsteczki C₆₀ [162].</i>	49
Rysunek 17. <i>Struktura nanorurek węglowych z uwzględnieniem chiralności: krzeselkowa, skrętna oraz zygzakowata. Na podstawie – [175].</i>	51
Rysunek 18. <i>Halogenowanie przy użyciu fluoru i dalsza funkcjonalizacja nanorurek węglowych [175].</i>	56
Rysunek 19. <i>Struktura siatki grafenowej krzeselkowej, z zaznaczeniem dwuatomowej komórki elementarnej (prostokąt przerywany), wektorów jednostkowych a_1 i a_2 oraz odległości R_1, R_2 i R_3 między atomem węgla w sieci i jego trzema najbliższymi sąsiadami. [198].</i>	57
Rysunek 20. <i>Schemat wzrostu grafenu wytwarzanego metodą CVD z CH₄ na katalizatorach Ni oraz Cu. Na podstawie – [233].</i>	60
Rysunek 21. <i>Schematyczne przedstawienie metod otrzymywania nanocząstek: podejście odgórne „top-down” (duże fragmenty rozdrabniane na coraz mniejsze cząstki) oraz podejście oddolne „bottom-up” (prekursor molekularny wyrastający do postaci nanocząstek) [289].</i> ..	73
Rysunek 22. <i>Kielich Likurga z IV wieku n.e. barwiony nanocząstkami złota, jako przykład dichroizmu [339].</i>	79
Rysunek 23. (A) <i>Woltamperogram cykliczny GC/MWCNT/LS zarejestrowany w 0,05 M roztworze PB, prezentujący typowe zachowanie elektrody na bazie LS, gdzie I_{pA} – pik anodowy pierwszego procesu nieodwracalnego utlenienia grupy gwajakolowej, I_{pC} – pik katodowy odwracalnej redukcji chinonu do postaci hydrochinonu, I_{pA} – pik anodowy odwracalnego utlenienia hydrochinonu do postaci chinonu. Szybkość skanowania 10 mV s⁻¹. (B) <i>Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w 0,05 M PB dla różnych elektrod GC/MWCNT/LS, przygotowanych na bazie zawiesin LS o stężeniach: 0,2 mg mL⁻¹; 2,0 mg mL⁻¹ oraz 4,0 mg mL⁻¹. Szybkość skanowania 10 mV s⁻¹.</i>.....</i>	98

Rysunek 24. Ładunek pików redoks mierzony dla różnych próbek MWCNT/LS w funkcji stężenia LS (zakres stężeń od 0,1 do 20,0 mg mL ⁻¹).	99
Rysunek 25. (A) Widmo FT-IR zarejestrowane dla materiału hybrydowego MWCNT/LS. (B) jak w (A) dla LS (a) oraz dla MWCNT (b).	101
Rysunek 26. (A) Analiza morfologii MWCNT: (a) obraz AFM z odpowiadającymi lokalizacjami przekrojów, (b) przekrój AFM MWCNT. (B) Analiza morfologii MWCNT/LS: (a) obraz AFM z odpowiadającymi lokalizacjami przekrojów, (b) przekrój AFM MWCNT/LS.	102
Rysunek 27. (A) Krzywa termogravimetryczna (linia a) oraz pierwsza pochodna TGA (linia b) próbki MWCNT. (B) jak w (A) dla próbki MWCNT/LS. (C) jak w (A) dla próbki LS.....	103
Rysunek 28. (A) Cykliczne woltamperogramy elektrod GC/MWCNT/LS/PtNP, uzyskane przy użyciu różnych stężeń LS w zakresie od 0,2 do 20 mg mL ⁻¹ , zarejestrowane w buforze PB przy szybkości skanowania 10 mV s ⁻¹ . (B) Cykliczne woltamperogramy, zarejestrowane dla różnych elektrod GC/MWCNT/LS/PtNP w roztworze PB (0,05 M) z dodatkiem 0,5 mM H ₂ O ₂ . (C) Cykliczne woltamperogramy elektrod GC/MWCNT/LS/PtNP z różnymi objętościami nakropionego materiału elektrodowego przed dodaniem H ₂ O ₂ i (D) po dodaniu 0,2 mM H ₂ O ₂ . Wstawka (D): zależność prądu odpowiedzi na dodatek H ₂ O ₂ w funkcji objętości materiału elektrodowego na elektrodzie GC. Szybkość skanowania 10 mV s ⁻¹	104
Rysunek 29. Analiza morfologii MWCNT/LS/PtNP (a) Obraz AFM z odpowiadającymi lokalizacjami przekrojów, (b) Przekrój AFM MWCNT/LS/PtNP, (c) Wizualizacja 3D MWCNT/LS/PtNP.....	106
Rysunek 30. Dyfraktogram rentgenowski materiału hybrydowego MWCNT/LS/PtNP ze wskazaniem charakterystycznych pików wielościennych nanorurek węglowych i metalicznej platyny.	107
Rysunek 31. Widmo XPS zarejestrowane dla materiału hybrydowego MWCNT/LS/PtNP: (A) Pt 4f, (B) C 1s, (C) O 1s, (D) S 2p.....	108
Rysunek 32. (A) Woltamperogram cykliczny GC/MWCNT/LS/PtNP zarejestrowany w 0,05 M roztworze PB. Szybkość skanowania 10 mV s ⁻¹ . (B) jak w A) zarejestrowane w 0,5 M H ₂ SO ₄	109
Rysunek 33. (C) Woltamperogramy cykliczne GC/MWCNT zarejestrowane w 0,05 M PB przed (a) i po dodaniu 0,2 mM H ₂ O ₂ (b). Szybkość skanowania 10 mV s ⁻¹ . (B) jak w (A) dla GC/MWCNT//LS/PtNP.....	110

- Rysunek 34.** CV zarejestrowane dla elektrody GC/MWCNT/LS/PtNP w roztworze PB (0,05 M) z kolejnymi dodatkami H_2O_2 od 0,0 do 0,5 mM. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} 110
- Rysunek 35.** (A) Cykliczne woltamperogramy elektrod GC/MWCNT/LS (a) oraz GC/MWCNT/LS/PtNP (b), zarejestrowane w 0,05 M PB nasyconym powietrzem. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} . (B) Liniowe woltamperogramy wydzielenia wodoru na elektrodach GC (a), GC/MWCNT/LS (b) i GC/MWCNT/LS/PtNP (c) w 0,1 M roztworze $HClO_4$. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} 111
- Rysunek 36.** Widmo FT-IR materiału hybrydowego MWCNT/LS/PtNP/GOx, modyfikowanego przy użyciu mieszaniny EDC-NHS. 112
- Rysunek 37.** (A) Schematyczne przedstawienie procesów elektrodowych, zachodzących na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PtNP/GOx w obecności glukozy i tlenu. (B) Woltamperogramy cykliczne GC/MWCNT/LS/PtNP/GOx zarejestrowane dla kolejnych dodatków glukozy do 0,05 M roztworu PB przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} 113
- Rysunek 38.** (A) Chronoamperometryczna odpowiedź elektrody GC/MWCNT/LS/PtNP/GOx na kolejne dodatki glukozy w zakresie stężeń 1,0 – 11,0 mM przy przyłożonym potencjale 0,6 V. (B) Zależność prądu od stężenia glukozy w układzie. 114
- Rysunek 39.** (A) Oznaczanie glukozy w zakresie 0 - 500 μM techniką DPV. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} . (B) Zależność wartości prądu od stężenia glukozy w elektrolicie. .. 115
- Rysunek 40.** (A) Obraz AFM materiału hybrydowego MWCNT/LS/PtNP/PEI. (B) Cykliczne woltamperogramy elektrod GC/MWCNT/LS/PtNP (a) oraz GC/MWCNT/LS/PtNP/PEI (b), zarejestrowane w 0,05 M PB. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} 116
- Rysunek 41.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla kolejnych dodatków glukozy w zakresie stężeń od 0,1 do 6,0 mM na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PtNP/PEI/GOx w buforze PB (0,05 M) przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} 117
- Rysunek 42.** (A) Analiza chronoamperometryczna oznaczania glukozy w szerokim zakresie stężeń od 50 μM do 10 mM na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PtNP/PEI/GOx w warunkach mieszania. Potencjał operacyjny 0,6 V. (B) Zależność odpowiedzi prądu amperometrycznego od stężenia glukozy..... 118
- Rysunek 43.** Wykres Lineweaver-Burk, prezentujący aktywność oksydazy glukozowej (GOx), unieruchomionej na elektrodzie hybrydowej GC/MWCNT/LS/PtNP/PEI. 119

- Rysunek 44.** (A) Chronoamperometryczne oznaczanie glukozy na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PtNP/PEI/GOx w rzeczywistych próbkach GA w warunkach mieszania. Potencjał operacyjny 0,6 V. (B) Wyniki pomiarów glukozy w próbkach rzeczywistych. 120
- Rysunek 45.** (A) Liniowe woltamperogramy elektrod GC/MWCNT/LS/AgNP, uzyskanych przy użyciu różnych stężeń LS w zakresie od 0,1 do 50 mg mL⁻¹. Szybkość skanowania 50 mV s⁻¹. (B) Szczytowe prądy anodowe dla różnych elektrod GC/MWCNT/LS/AgNP. (C) Chronoamperogramy dla elektrod GC/MWCNT/LS/AgNP zarejestrowane po dodaniu 100 μM H₂O₂. Potencjał operacyjny -0,2 V. (D) Zależność prądu redukcyjnego od stężenia LS dla elektrod GC/MWCNT/LS/AgNP po dodaniu 100 μM H₂O₂. 121
- Rysunek 46.** Analiza morfologii MWCNT/LS/AgNP (a) Obraz AFM z odpowiadającymi lokalizacjami przekrojów, (b) Przekrój AFM MWCNT/LS/AgNP, (c) Wizualizacja 3D MWCNT/LS/AgNP. 122
- Rysunek 47.** Widmo FT-IR zarejestrowane dla materiału hybrydowego MWCNT/LS/AgNP. 123
- Rysunek 48.** Widmo XPS zarejestrowane dla materiału hybrydowego MWCNT/LS/PtNP: (A) Ag 3d, (B) C 1s, (C) O 1s, (D) S 2p. 124
- Rysunek 49.** (A) Cykliczne woltamperogramy GC/MWCNT/LS zarejestrowane w 0,05 M PB przy szybkości skanowania 50 mV s⁻¹, z zaznaczeniem pierwszego (a) i drugiego (b) skanu. (B) jak w (A) dla GC/MWCNT/LS/AgNP. 125
- Rysunek 50.** (A) Cykliczne woltamperogramy elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP, zarejestrowane w buforach PB o różnych wartościach pH. Szybkość skanowania 10 mV s⁻¹. (B) Cykliczne woltamperogramy elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP, zarejestrowane w 0,1 M roztworach wodnych jodku potasu, bromku potasu oraz chlorku potasu. Szybkość skanowania 10 mV s⁻¹. 126
- Rysunek 51.** (A) Cykliczne woltamperogramy elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP, zarejestrowane w 0,1 M roztworach wodnych jodku potasu, bromku potasu oraz chlorku potasu. Szybkość skanowania 10 mV s⁻¹. (B) Zależność logarytmu potencjałów pików redoks w funkcji iloczynu rozpuszczalności K_{sp}. 127
- Rysunek 52.** (A) Cykliczne woltamperogramy elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP, zarejestrowane w 0,1 M NaCl przy różnych wartościach szybkości skanowania od 10 – 100 mV

s^{-1} . (B) Zależność szczytowych prądów anodowych i katodowych w funkcji pierwiastka z szybkości skanowania..... 128

Rysunek 53. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w 0,05 M PB przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} przed (a) i po (b) wprowadzeniu 5 mM H_2O_2 na elektrodach (A) GC/MWCNT, (B) GC/MWCNT/LS, (C) GC/MWCNT/LS/AgNP. 129

Rysunek 54. (A) Cykliczne woltamperogramy elektrod GC/MWCNT/LS/AgNP (a) oraz GC/MWCNT/AgNP (b) zarejestrowane w roztworze PB (0,05 M). (B) jak w (A) w obecności 5 mM H_2O_2 . Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} 130

Rysunek 55. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla elektrody GC/MWCNT/LS/AgNP w roztworze PB (0,05 M) z kolejnymi dodatkami H_2O_2 od 0,0 do 5,0 mM. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} 131

Rysunek 56. (A) Analiza chronoamperometryczna oznaczania H_2O_2 na elektrodach (a) GC/MWCNT/LS/AgNP, (b) GC/MWCNT i (c) GC/MWCNT/LS w warunkach ciągłego mieszania. Potencjał operacyjny -0,2 V. (B) Krzywa kalibracji odpowiadająca redukcji H_2O_2 na elektrodzie GC/MWCNT/LS/AgNP. 132

Rysunek 57. (A) Wyniki powtarzalności detekcji H_2O_2 na pojedynczej elektrodzie GC/MWCNT/LS/AgNP. (B) Wyniki odtwarzalności wobec detekcji H_2O_2 na czterech różnych elektrodach GC/MWCNT/LS/AgNP przygotowanych w ten sam sposób. 133

Rysunek 58. Krzywa chronoamperometryczna, zarejestrowana w 0,05 M PB podczas kolejnych dodatków $100\text{ }\mu\text{M H}_2\text{O}_2$, glukozy (GLU), kwasu moczowego (UA) i kwasu askorbinowego (AA) w warunkach mieszania na GC/MWCNT/LS/AgNP. Potencjał operacyjny -0,2 V..... 134

Rysunek 59. Odpowiedź chronoamperometryczna elektrody GC/MWCNT/AgNP na dodatek $200\text{ }\mu\text{M H}_2\text{O}_2$, zarejestrowana w roztworze PB (0,05 M) po 1, 2, 3 i 4 tygodniach przechowywania. Wstawka przedstawia CV GC/MWCNT/AgNP w roztworze czystego PB zarejestrowane po 1, 2, 3 i 4 tygodniach. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} 135

Rysunek 60. (A) Cykliczne woltamperogramy elektrod GC/MWCNT/LS/PdNP o różnych zawartościach LS, zarejestrowane w buforze PB (0,05 M) przy obecności tlenu. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} . (B) Cykliczne woltamperogramy zarejestrowane dla różnych elektrod GC/MWCNT/LS/PdNP w roztworze NaOH (0,1 M) przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} .. 136

Rysunek 61. Analiza morfologii MWCNT/LS/PdNP (a) Obraz AFM z odpowiadającymi lokalizacjami przekrojów, (b) Przekrój AFM MWCNT/LS/PdNP, (c) Wizualizacja 3D MWCNT/LS/PdNP.....	138
Rysunek 62. Widmo XPS zarejestrowane dla materiału hybrydowego MWCNT/LS/PdNP: (A) Pd 3d, (B) C 1s, (C) O 1s, (D) S 2p.....	139
Rysunek 63. Woltamperogram cykliczny elektrody GC/MWCNT/LS/PdNP zarejestrowany w 0,1 M KCl. Szybkość skanowania 10 mV s ⁻¹	140
Rysunek 64. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w 0,05 M roztworze PB dla (A) GC/MWCNT/LS/PdNP i (B) GC/MWCNT/PdNP. Szybkość skanowania 10 mV s ⁻¹	141
Rysunek 65. (A) CV GC/MWCNT/LS/PdNP zarejestrowane w 0,1 HClO ₄ . Szybkość skanowania 10 mV s ⁻¹ . (B) jako (A) zapisane w 0,05 PB. C) jako A) zarejestrowano w 0,1 NaOH.	142
Rysunek 66. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w 0,1 M roztworze NaOH przy szybkości skanowania 10 mV s ⁻¹ przed (a) i po (b) dodaniu 500 mM MeOH na (A) GC/MWCNT, (B) GC/MWCNT/LS, (C) GC/MWCNT/LS/PdNP.	143
Rysunek 67. Woltamperogramy cykliczne elektrody GC/MWCNT/LS/PdNP, zarejestrowane dla kolejnych dodatków metanolu w roztworze NaOH (0,1 M) przy szybkości skanowania 10 mV s ⁻¹	144
Rysunek 68. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w 0,05 M PB przed (a) i po (b) dodatku 1,5 mM N ₂ H ₄ na elektrodach (A) GC/MWCNT, (B) GC/MWCNT/LS, (C) GC/MWCNT/LS/PdNP. Szybkość skanowania 10 mV s ⁻¹	146
Rysunek 69. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w 0,05 M PB przed (a) i po (b) dodatku 1,5 mM N ₂ H ₄ dla (A) GC/MWCNT/LS/PdNP i (B) GC/MWCNT/PdNP. Szybkość skanowania 10 mV s ⁻¹	146
Rysunek 70. (A) Badanie szybkości skanowania (20 – 90 mV/s) w PB (0,05 M) z 1,5 mM hydrazyny na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PdNP. Wstawka to wykres prądu szczytowego w funkcji pierwiastka kwadratowego szybkości skanowania. (B) Analiza Tafela obszaru 10% ~ 30% piku oksydacyjnego w PB (0,05 M) z 1,5 mM hydrazyny. Szybkość skanowania 10 mV s ⁻¹	147

- Rysunek 71.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla kolejnych dodatków hydrazyny w roztworze buforowym PB (0,05 M) przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} . Wstawka to wykres prądu szczytowego w funkcji stężenia dodanej hydrazyny. 148
- Rysunek 72.** (A) Chronoamperometryczne oznaczanie hydrazyny w zakresie stężeń $1 - 100 \mu\text{M}$ na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PdNP w warunkach mieszania. Potencjał operacyjny $0,0 \text{ V}$. Wstawka jest wykresem prądu szczytowego w funkcji stężenia hydrazyny. (B) jak w (A) w zakresie stężeń $100 - 10000 \mu\text{M}$. Wstawka to wykres prądu szczytowego w funkcji stężenia hydrazyny. 149
- Rysunek 73.** Wpływ związków zakłócających na detekcję hydrazyny na elektrodzie GC/MWCNT/LS/PdNP. 151
- Rysunek 74.** (A) Cykliczne woltamperogramy elektrod GC/MWCNT/LS/RhNP o różnych zawartościach LS, zarejestrowane w buforze PB (0,05 M) z dodatkiem $1,5 \text{ mM H}_2\text{O}_2$. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} . (B) Cykliczne woltamperogramy (4 skan) dla różnych elektrod GC/MWCNT/LS/RhNP w roztworze PB (0,05 M) przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} 152
- Rysunek 75.** Analiza morfologii MWCNT/LS/RhNP (a) Obraz AFM z odpowiadającymi lokalizacjami przekrojów, (b) Przekrój AFM MWCNT/LS/RhNP, (c) Wizualizacja 3D MWCNT/LS/RhNP. 154
- Rysunek 76.** Widmo XPS zarejestrowane dla materiału hybrydowego MWCNT/LS/RhNP: (A) Rh 3d, (B) C 1s, (C) O 1s, (D) S 2p. 155
- Rysunek 77.** Woltamperogram cykliczny elektrody GC/MWCNT/LS/RhNP zarejestrowany w $0,1 \text{ M HClO}_4$. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} 156
- Rysunek 78.** (A) Woltamperogram cykliczny elektrody GC/MWCNT/LS/RhNP zarejestrowany w $0,05 \text{ M PB}$ z zaznaczeniem reakcji sorpcji wodoru. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} . (B) Woltamperogramy cykliczne elektrody GC/MWCNT/LS/RhNP zarejestrowane w trzech różnych elektrolitach: zasadowym (a), obojętnym (b) oraz kwaśnym (c). Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} 157
- Rysunek 79.** (A) Cykliczne woltamperogramy wydzielania wodoru na elektrodach GC (a), GC/MWCNT/LS (b) i GC/MWCNT/LS/RhNP (c) w $0,1 \text{ M}$ roztworze HClO_4 . Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} . Wstawka to CV porównawcze elektrody przed i po 500 cyklach procesu wydzielania wodoru. Szybkość skanowania 10 mV s^{-1} . (B) Cykliczne woltamperogramy elektrod

<i>GC/MWCNT/LS (a) oraz GC/MWCNT/LS/RhNP (b), zarejestrowane w 0,05 M PB nasyconym powietrzem. Szybkość skanowania 10 mV s⁻¹.....</i>	159
Rysunek 80. <i>Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w 0,05 M PB przy szybkości skanowania 10 mV s⁻¹ przed (a) i po (b) wprowadzeniu 1,5 mM H₂O₂ na elektrodach (A) GC/MWCNT, (B) GC/MWCNT/LS, (C) CG/MWCNT/LS/RhNP.</i>	160
Rysunek 81. <i>(A) Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla kolejnych dodatków H₂O₂ w roztworze buforowym PB (0,05 M) na elektrodzie GC/MWCNT/LS/RhNP przy szybkości skanowania 10 mV s⁻¹. (B) Wykres prądu szczytowego w funkcji stężenia H₂O₂.....</i>	161
Rysunek 82. <i>(A) Chronoamperometryczne oznaczanie nadtlenu wodoru w zakresie stężeń 1 – 160 μM na elektrodzie GC/MWCNT/LS/RhNP w warunkach mieszania. Potencjał operacyjny - 0,45 V. Wstawka jest wykresem prądu szczytowego w funkcji stężenia nadtlenu wodoru. (B) jak w (A) w zakresie stężeń 100 – 6500 μM. Potencjał operacyjny -0,50 V. Wstawka to wykres prądu szczytowego w funkcji stężenia nadtlenu wodoru.</i>	162
Rysunek 83. <i>(A) Wyniki powtarzalności detekcji 100 μM H₂O₂ na pojedynczej elektrodzie GC/MWCNT/LS/RhNP. (B) Wyniki odtwarzalności wobec detekcji 100 μM H₂O₂ na czterech różnych elektrodach GC/MWCNT/LS/RhNP przygotowanych w ten sam sposób.</i>	163
Rysunek 84. <i>Krzywa chronoamperometryczna, zarejestrowana w 0,05 M PB podczas kolejnych dodatków 100 μM H₂O₂, kwasu moczowego (UA), glukozy (GLU) oraz kwasu askorbinowego (AA) w warunkach mieszania na GC/MWCNT/LS/RhNP. Potencjał operacyjny -0,45 V.</i>	164
Rysunek 85. <i>(A) Ładunek pików redoks LS mierzony dla różnych próbek MWCNT/LS w funkcji stężenia LS zastosowanego do syntezy (zakres stężeń od 0,1 do 20,0 mg mL⁻¹). (B) Zależność odwrotności ładunku pików redoks do odwrotności stężenia LS.</i>	165
Rysunek 86. <i>Funkcyjne grupy aryłowe obecne w strukturze makrocząsteczki ligniny. Na podstawie – [3].....</i>	166
Rysunek 87. <i>Fragment Rysunku 23A – wycinek I skanu woltamperometrycznego elektrody modyfikowanej MWCNT/LS w 0,05 M PB. Szybkość skanowania 10 mV s⁻¹.....</i>	167
Rysunek 88. <i>Prawdopodobne struktury chemiczne kompleksów lignosulfonianu z jonami metali o niższych potencjałach formalnych, powstałe na drodze redukcji metalicznych kompleksów chlorkowych przez MWCNT/LS.</i>	169

Rysunek 89. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w 0,05 M PB przy szybkości skanowania 10 mV s^{-1} przed (a) i po (b) wprowadzeniu 0,5 mM H_2O_2 na elektrodach (A) GC/MWCNT/LS/PtNP, (B) GC/MWCNT/LS/AgNP, (C) CG/MWCNT/LS/RhNP..... 170

DOROBEK NAUKOWY

Publikacje

- **Plócienniczak, P.**, Rębiś, T., Leda, A., Milczarek, G. (2022). Lignosulfonate-assisted synthesis of platinum nanoparticles deposited on multi-walled carbon nanotubes for biosensing of glucose. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 210, 112222.
- **Plócienniczak, P.**, Rębiś, T., Nowicki, M., Milczarek, G. (2021). A green approach for hybrid material preparation based on carbon nanotubes/lignosulfonate decorated with silver nanostructures for electrocatalytic sensing of H₂O₂. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 880, 114896.
- Rębiś, T., Niemczak, M., **Plócienniczak, P.**, Pernak, J., Milczarek, G. (2021). Voltammetric sensor based on long alkyl chain tetraalkylammonium ionic liquids comprising ascorbate anion for determination of nitrite. *Microchimica Acta*, 188(2), 1-10.
- **Plócienniczak, P.**, Rębiś, T., Milczarek, G. (2020). Materiał elektrodowy do oznaczania glukozy na bazie struktur platyny osadzonych na nanorurkach węglowych modyfikowanych lignosulfonianami. [W:] *Poszerzamy horyzonty: monografia, t. 17*, red. Małgorzata Bogusz, Monika Wojcieszak, Piotr Rachwał, Mateusz Weiland Network Solutions, 312-321.
- **Plócienniczak, P.**, Rębiś, T., Leda, A., Milczarek, G. (2022). Lignosulfonate-assisted in situ deposition of palladium nanoparticles on carbon nanotubes for the electrocatalytic sensing of hydrazine. *Journal of Electroanalytical Chemistry (w recenzji)*.

Udział w konferencjach naukowych

- **Plócienniczak, P.**, Leda, A., Rębiś, T., Milczarek, G., *Elektrodowy materiał hybrydowy na bazie nanocząstek palladu do oznaczania hydrazyny*. 64 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Lublin, Polska, 11-16.09.2022 – poster
- **Plócienniczak, P.**, Leda, A., Rębiś, T., Milczarek, G., *Materiał elektrodowy typu nanorurka węglowa / lignosulfonian / nanocząstka palladu do oznaczania metanolu*. 64 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Lublin, Polska, 11-16.09.2022 – poster

- Leda, A., **Płócienniczak, P.**, Rębiś, T., Milczarek, G., *Charakterystyka elektrochemiczna układu hybrydowego: GC/MWCNT/I-AP*. 64 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Lublin, Polska, 11-16.09.2022 – poster
- Leda, A., **Płócienniczak, P.**, Rębiś, T., Milczarek, G., *Materiał hybrydowy typu MWCNT/I-AP jako matryca sensora NADH*. 64 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Lublin, Polska, 11-16.09.2022 – poster
- Leda, A., Rębiś, T., **Płócienniczak, P.**, Milczarek, G., *Hybrid system based on platinum nanostructures as an effective electrocatalyst for hydrazine oxidation reaction*. National Scientific Conference „Knowledge – Key to Success”, 6th Edition, on-line, 22.01.2022 – poster
- Leda, A., **Płócienniczak, P.**, Rębiś, T., Milczarek, G., *Nanocząstki platyny wykorzystane w reakcji elektrokatalitycznego utleniania formaldehydu*. II Ogólnopolska Studencka Konferencja Naukowa „Blżej Chemii”, on-line, 08-09.01.2022 – poster
- Leda, A., Rębiś, T., **Płócienniczak, P.**, Milczarek, G., *Optymalizacja układów hybrydowych, na bazie ligniny i nanostruktur platyny oraz palladu, ze względu na stężenie lignosulfonianu*. XVIII Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, on-line, 04-05.12.2021
- Leda, A., Rębiś, T., **Płócienniczak, P.**, Milczarek, G., *Hybrid conductive materials based on lignosulfonates and nano-particles of noble metals with increased electrocatalytic properties*. National Scientific Conference „e-Factory of Science”, 6th Edition, on-line, 20.11.2021
- Leda, A., **Płócienniczak, P.**, Rębiś, T., Milczarek, G., *Materiał hybrydowy typu MWCNT/LS/NPd zastosowany w kierunku utleniania substancji niebezpiecznych*. IV Edycja Studenckiej Konferencji Nauk Ścisłych im. prof. Antoniego Hoborskiego, on-line, 15.11.2021
- **Płócienniczak, P.**, Rębiś, T., Leda, A., Milczarek, G., *Synteza hybrydowych materiałów elektrodowych z wykorzystaniem lignosulfonianów i cząstek metali szlachetnych*. XVII KONFERENCJA ELEKTROANALIZA W TEORII I PRAKTYCE, on-line, 19-20.11.2020
- **Płócienniczak, P.**, Rębiś, T., Leda, A., Milczarek, G., *Właściwości elektrokatalityczne nowego materiału elektrodowego na bazie nanostruktur*

platyny. XVII KONFERENCJA ELEKTROANALIZA W TEORII I PRAKTYCE, on-line, 19-20.11.2020 – poster

- **Płócienniczak, P.**, Rębiś, T., Milczarek, G., *Synteza hybrydowych materiałów elektrodowych z wykorzystaniem lignosulfonianów*. I Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, on-line, 26-27.09.2020
- **Płócienniczak, P.**, Rębiś, T., Milczarek, G., *Materiał elektrodowy do oznaczania glukozy na bazie struktur platyny osadzonych na nanorurkach węglowych modyfikowanych lignosulfoninami*. Ogólnopolska Konferencja Interdyscyplinarna „Omnibus”, Kraków, Polska, 06-07.02.2020
- **Płócienniczak, P.**, Rębiś, T., Milczarek, G., *Materiał elektrodowy do oznaczania H_2O_2 na bazie nanostruktur srebra osadzonych na nanorurkach węglowych modyfikowanych lignosulfonianami*. 62 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa, Polska, 02-06.09.2019 – poster
- **Płócienniczak, P.**, Rębiś, T., Milczarek, G., *Elektropolimeryzacja wybranych lignosulfonianów na jednościennych i wielościennych nanorurkach węglowych*. 62 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa, Polska, 02-06.09.2019 – poster
- Rębiś, T., **Płócienniczak, P.**, Milczarek, G., *Wytwarzanie i badania elektrochemiczne nowych elektrod modyfikowanych L-askorbinianem i chlorkiem behenylotrimetyloamoniowym do oznaczania azotanów (III)*. 62 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa, Polska, 02-06.09.2019 – poster
- Rębiś, T., **Płócienniczak, P.**, Milczarek, G., *Badanie procesu elektropolimeryzacji lignosulfonianów na nanorurkach węglowych zawierających aminowe i karboksylowe grupy funkcyjne*. 62 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa, Polska, 02-06.09.2019 – poster
- **Płócienniczak, P.**, Rębiś, T., Milczarek, G., *Elektropolimeryzacja lignosulfonianów na nanorurkach węglowych*. Analiza zagadnienia, Analiza Wyników - Wystąpienie Młodego Naukowca, Łódź, Polska, 23.05.2019 – poster
- **Płócienniczak, P.**, Rębiś, T., Milczarek, G., *Dekorowanie nanorurek węglowych nanostrukturami srebra*. Analiza zagadnienia, Analiza Wyników - Wystąpienie Młodego Naukowca, Łódź, Polska, 23.05.2019