



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

OTDK DOLGOZAT

**Elektrokémiai funkcionálizálás hatása grafén-oxid
diszperziók kolloidstabilitására**

KÉSZÍTETTE:

Maklári Cintia

Vegyész MSc

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Szabó Tamás

egyetemi adjunktus

Nagy Péter

PhD hallgató

Szeged

2024.

TARTALMI ÖSSZEFOGLALÓ

Az elmúlt évek egyik népszerű kutatási témája a különböző módosított szén alapú nanorészecskék alkalmazásainak lehetőségei. Kísérleti munkám során vizes közegű elektrokémiai-, illetve foszfát-csoportokkal módosított grafén-oxid diszperziók kolloidstabilitását vizsgáltam, dinamikus fényszórás méréssel. Emellett, a két különböző típusú grafén-oxid nanorészecske kémiai- és nanoszerkezetét térképeztem fel, rezgési-, forgási spektroszkópiát, valamint röntgendiffrakciót felhasználva, annak érdekében, hogy ez alapján részletesen magyarázhassam a kolloidstabilitás felületkémiai okait.

A tapasztalatok alapján kijelenthető, hogy mindkét anyag esetében a grafitszerű multiréteges szénvázon grafit-oxidra jellemző funkcionalitások voltak jelen. Az elektrokémiai szintetizált-, valamint a foszfát-só tartalmú elektrolitból való előállítással nyert grafén-oxidok kémiai funkcionálizálhatóak voltak. A két anyag különböző mértékű kémiai módosítást szenvedett. A dinamikus fényszórásméréssel végzett kolloidstabilitásra vonatkozó kísérletek eredménye jó egyezést mutatott a szerkezetvizsgálatok eredményeivel. A szóban forgó grafén anyagok, az elvégzett kísérletek alapján, alkalmasak lehetnek elektrokémiai felhasználásra (például kompozit előállítás), amely esetben a kolloid tulajdonságok ismerete praktikus információként szolgálhat. A kapott eredmények alapján érdemes lehet a mintákkal egyéb vizsgálatokat is elvégezni.

Kulcsszavak: *módosított grafén-oxid, kritikus koaguláltató koncentráció, kolloidstabilitás, nanorészecskék, réteges anyagok*

TARTALOMJEGYZÉK

Tartalmi összefoglaló	2
1. Bevezetés	4
2. Célkitűzések	5
3. Irodalmi áttekintés	7
3.1. A szén nanoszerkezetek és felhasználásuk	7
3.2. A GO általános jellemzése	8
3.3. A GO előállítási módjai	10
3.4. A rGO előállítási módjai.....	11
3.5. A GO és a rGO felhasználási lehetőségei.....	12
3.6. A GO elektrokémiai felhasználása Li elemek anódjaként	13
3.7. A GO vizes közegű diszperzióinak jellemzése	15
3.8. Kolloidstabilitás.....	16
3.9. A kritikus koaguláltató koncentráció meghatározása	17
4. Kísérleti rész.....	19
4.1. Mintaelőkészítés	19
4.2. Alkalmazott vizsgálati módszerek és műszerek	21
4.2.1. Dinamikus fényszórásmérés (DLS)	21
4.2.2. Röntgendiffraktometria (XRD).....	22
4.2.3. Infravörös spektroszkópia (IR)	23
4.2.4. Raman-spektroszkópia.....	24
5. A kísérleti eredmények bemutatása, értékelése.....	25
5.1.Kolloidstabilitásra vonatkozó mérések.....	25
5.1.1. Optimális részecske-koncentráció meghatározása.....	25
5.1.2. Sófüggés és CCC meghatározás	27
5.1.3. Összehasonlítás	31
5.2. Anyagszerkezeti vizsgálatok	32
5.2.1. Röntgendiffraktometria (XRD).....	32
5.2.2. Infravörös spektroszkópia (IR)	33
5.2.3. Raman-spektroszkópia.....	35
6. Összefoglalás.....	38
Irodalomjegyzék.....	39
Köszönetnyilvánítás	44

1. BEVEZETÉS

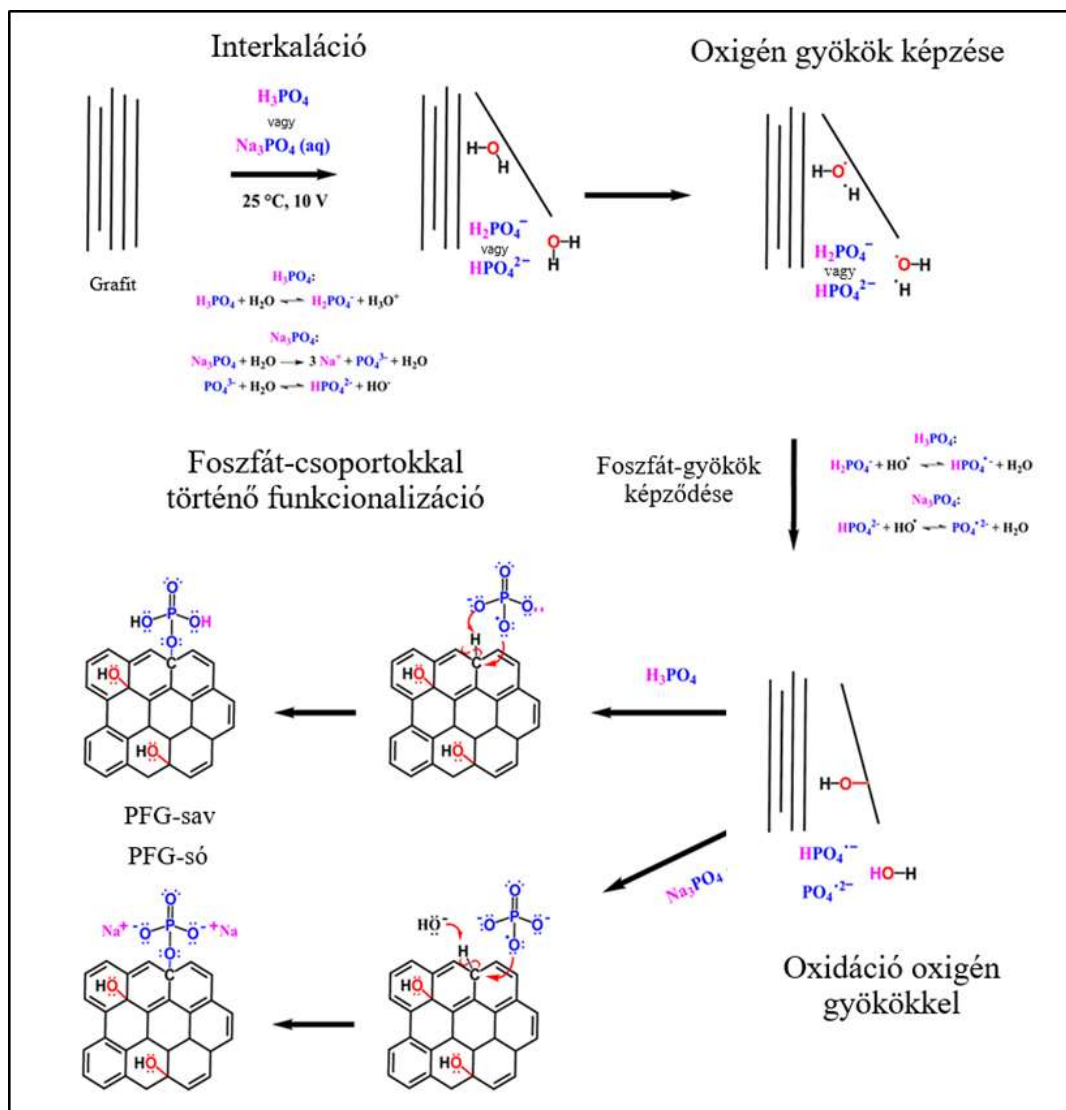
Manapság egyre nagyobb teret kapnak a megújuló energiaforrások és a környezetbarát megoldások. A globális energiaigény növekedésével napjaink egyik számottevő problémájává nőtte ki magát az előállított energia fenntartható tárolása, melyhez elengedhetetlen a megfelelő és magas teljesítményű energiatároló eszközök kifejlesztése.

A szén számos megjelenési formájával és változatos fizikai kémiai sajátágaival már a kezdetektől fogva nagy érdeklődésnek örvend a nanotechnológiával és elektronikával foglalkozó kutatók körében.

A nemrég felfedezett grafén, a grafit egy atomréteg vastagságú, sp^2 kondenzált gyűrűs szerkezetű része, ami kiemelkedő mechanikai-, optikai-, elektronikai-, valamint termikus tulajdonságokkal rendelkezik. Számos kutatás foglalkozik a grafén nanolemezek, mint potenciális elektrokémiai tárolóeszközök alkalmazásainak tanulmányozásával. A grafitból nagyon nehezen lehet rendezett, elektromosan vezető grafén vékonyréteget előállítani. A legkorszerűbb és legkörnyezetbarátabb szintézismódszer az elektrokémiai exfoliáció [1].

Az exfoliált grafént sokszor kémiai felületmódosításnak vetik alá, melynek célja az exfoliált rétegek újbóli összetapadásának megakadályozása. A nanolemezek kémiai funkcionálására használt heteroatomok közül (az elektrokémiai energiatárolók kifejlesztése szempontjából), a kiváló elektrondonáló képességgel rendelkező foszfortartalmú funkciós csoportok az egyik legígéretesebbek [2].

Edgar H. Ramírez-Soria és munkatársai olyan foszfát-csoportokkal felületmódosított grafén előállításával és a szintézismódszer kidolgozásával foglalkoznak, melyeket később környezetbarát energiatároló eszközökben használhatnak. A csoport a grafit anódos exfoliációjával, vizes közegű H_3PO_4 és Na_3PO_4 elektrolitoldatokat felhasználva állított elő foszfát-csoportokkal funkcionalizált grafén-oxidot. Az alkalmazott szintézis lejátszódásának mechanizmusa az **1. ábrán** látható.



1. ábra A grafén-oxid foszfát-csoportokkal történő funkcionálálása, (magyarra fordított) [3]

Az újonnan szintetizált anyagok elektrokémiai és egyéb területeken történő felhasználásának egyik elengedhetetlen feltétele az anyag szerkezetének, illetve a termodinamikai- és kinetikai stabilitására vonatkozó körülmények ismerete. A dolgozatom készítése során Edgar H. Ramírez-Soria és munkatársai [3] által előállított vizes közegű, elektrokémiaileg módosított grafén-oxid diszperziók kolloidstabilitását és anyagszerkezeti tulajdonságait vizsgáltam.

2. CÉLKITŰZÉSEK

A kísérleti munkám egyik célkitűzése a vizes közegű foszfát-csoportokkal módosított grafén-oxid (továbbiakban PGO), valamint az elektrokémiaileg módosított grafén-oxid (továbbiakban EGO) NaCl-ra vonatkoztatott kritikus koaguláltató koncentrációjának (CCC), továbbá a minták polidiszperzitási indexének meghatározása volt a $\text{pH}=7\pm 0,2$ tartományban. Az erre vonatkozó kísérleteimet dinamikus fényszórásmérés segítségével végeztem el.

A munkám másik célja a kapott anyagok kémiai- és nanoszerkezetének feltérképezése volt, melyhez többféle módszert alkalmaztam. A röntgendiffraktometriás vizsgálattal mindkét anyag esetében a kristályszerkezet meghatározását szerettem volna elvégezni. Ez ismeretében az előállítás során fellépő grafit-exfoliáció hatásfokának összehasonlítása lehetséges a két anyagra, illetve irodalmi adatokra vonatkoztatva. Így az alkalmazott szintézismódszer hatékonysága is jellemezhető. Infravörös spektroszkópiával a felületen található funkciócsoportok felderítése volt a célom. Raman-spektroszkópia alkalmazásával az anyagok oxidáltsági fokának meghatározását terveztem elvégezni. Az általam felvett diffraktogramot és spektrumokat, valamint az ezekből kikövetkeztethető kémiai információkat össze szerettem volna vetni irodalmi értékekkel. Az összehasonlítást alapul véve kideríthető, hogy felhasználás szempontjából előnyösebb tulajdonságokkal rendelkeznek-e az általam vizsgált anyagok, illetve indokolt-e további kísérletek elvégzése.

A szerkezetvizsgálat eredményeinek ismeretében további célom volt, hogy valamilyen összefüggést találjak a kolloidstabilitás és az anyagszerkezet között.

3. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

3.1. A szén nanoszerkezetek és felhasználásuk

A periódusos rendszerben számos olyan elemet találhatunk, melynek több allotróp módosulatát is megkülönböztethetjük. Az allotrópia az a jelenség, amely során bizonyos elemek külső körülmények hatására más-más kristályszerkezetben létezhetnek. A szerkezeti változatosság miatt az egyes allotróp módosulatok esetenként mind fizikai, mind kémiai tulajdonságaikban eltéréseket mutathatnak egymástól. A jelenség egyik legismertebb képviselője a szén, melynek bizonyos szabályos módosulatait, a gyémántot és a grafitot, már az ókorban is használták. A módosulatok változatos fizikai és kémiai sajátosságainak oka, a szén atomok különböző térbeli elrendeződése miatt kialakuló eltérő elektronszerkezet.

A grafit normál körülmények között a szén legstabilabb módosulata, ami sp^2 hibridizált szén atomokat tartalmaz. A hexagonális rétegeket csupán gyenge van der Waals-kölcsönhatások tartják össze, ebből ered az anyag puhasága és flexibilitása. Ezen előnyös tulajdonságai miatt kitűnő kenőanyag, illetve mindezek által alkalmas legnépszerűbb felhasználására, ceruzákban. Delokalizált elektronfelhőjének köszönhetően kiváló hő- és elektromos vezető; szárazelemekben elektródként, az acélgyártásban ötvözőként, kémiai folyamatokban katalizátorként, atomerőművekben moderátorként alkalmazzák.

A grafit mellett érdemes megemlíteni a gyémántot, amely ipari felhasználással is bír keménysége miatt. A nagy fajlagos felületű aktív szén víz- és gáztisztításra, valamint katalizátorhordozóként alkalmazzák. A részlegesen rendezett szénatomok térszerkezetének köszönhetően megkülönböztetünk „hard carbon”, valamint „soft carbon” anyagokat [4] [5].

A további szén allotrópok közül először 1985-ben a fulleréneket, majd később a grafént azonosították. A felfedezésnek azért tulajdoníthatunk nagy jelentőséget, mert ezek szerkezeti egységei is a nanométeres mérettartományba esnek. Az ilyen nanoszerkezetek megismerése és vizsgálata napjaink egyik legmeghatározóbb kutatási témáit jelentik, mivel új orvosi műszerek, valamint a félvezető alapú mikroelektronika újabb eszközei fejleszthetők ki ezekből [6].

A grafén a nanotechnológia egyik legígéretesebb alapanyaga, ami a grafit egy atomréteg vastagságú, sp^2 kondenzált gyűrűs szerkezetű része. Legjobb tulajdonságai közé tartozik, hogy ultrakönnyű, illetve kétdimenziós szerkezete miatt különböző módokon, viszonylag egyszerűen előállítható. A jövőben ötvözőként, az építőiparban, az elektronikában, de gyakorlatilag bármelyik ipari szektorban nagy jelentőséggel bírhat majd [7] [8].

A fullerének a szén olyan allotróp módosulatai, amelyek páros számú sp^2 hibridizált szén atomot tartalmaznak. A fulleréneket a gyógyászatban legtöbbször nanoszenzorokként vagy

antioxidánsokként, míg a vegyiparban katalizátorként, illetve kémiai karakterizálás során alkalmazzák. A szén nanocsövek grafén lapok feltekeredésével keletkeznek. Ha a feltekeredés egy bizonyos α szögben történik, ún. szén nanokúp alakul ki. A szén nanocsövek és nanokúpok felhasználása igen sokrétű, legjelentősebb azonban a nagymértékű biokompatibilitásuk miatt bioszenzorokként, valamint idegsejtek modellezésében való alkalmazásuk. Mind a szén nanocsövek, mind a szén nanoszálak, amelyek több szén nanokúpból alakulnak ki, kis sűrűségük következtében kiváló kompozitanyagoknak tekinthetők, melyek az anyag strapabíróságát növelik [9].

A szén nanokompozitok közül a legnépszerűbb felhasználásnak a grafén és a redukált grafén-oxid polimerekkel képzett nanokompozitjai örvendenek. Ezek, illetve a belőlük hőkezeléssel vagy redukcióval előállított változataik, számos területen alkalmazhatóak. Legfőbb felhasználási területük az elektronikában, azon belül is a Li elemek és nagy kapacitású kondenzátorok elektródjának gyártásában van. Mindez annak az eredménye, hogy általában nagyon jól vezetik az elektromos áramot, jó termikus stabilitással és gázvisszatartó képességgel rendelkeznek. A lamellák közé polimereken kívül szervesetlen nanorészecskék is beépülhetnek. Az így képződött nanokompozitok nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, ezáltal katalizátorként vagy adszorbensként is fel lehet őket használni [10] [11].

3.2. A GO általános jellemzése

A grafén-oxid (továbbiakban: GO) a grafit erélyes oxidációjával előállítható, nem sztöchiometrikus, réteges szerkezetű szervesetlen vegyület. Grafit származéknak tekinthető, ugyanis az előállítása során a grafit lamellás szerkezetét alkotó párhuzamos síkok az oxidációt követően részlegesen megmaradnak, de nagy részük a lapok mentén a funkcionálisítás miatt szétválak, azaz exfoliálódik. A lapok között lévő rétegtávolságok az inhomogén eloszlásban beépülő funkciós csoportok hatására különböző arányban változnak [12].

Az inhomogenitás mértékét az exfoliáció is befolyásolja. A grafitban a grafén lamellákat gyenge, van der Waals-kölcsönhatások tartják össze. A lapok közötti kötéstávolság 0,341 nm. Az exfoliáció következtében a kölcsönhatások megszűnnek, a lapokat összetartó kötések közül néhány (delamináció) vagy az összes felszakad. Az exfoliáció többféle módon elvégezhető, a különböző módszerek különböző anyagi minőséggel rendelkező terméket eredményeznek [13].

Az exfoliáció, ultrahangozás hatására is végbemegy a grafit esetén, mértéke függ a kezelés időtartamától, a diszperzió közeg fajtájától, a használt ultrahang-teljesítménytől és a grafén nanolapok kémiai szerkezetétől is. Az irodalom szerint az ultrahangos kezelés idejének vagy

erejének növelésével az exfoliáció és a diszpergálás mértéke növelhető, azonban ez a C atomok eloszlásbeli rendezetlenségének-, illetve a fragmentációfok növekedését eredményezi.

A grafénnal szemben, a grafén-oxidra nem jellemző az exfoliáció, ultrahangos kezelés hatására a lapok különböző helyeken széttöredeznek. Ennek oka, hogy az előállítás során alkalmazott oxidációs eljárás következtében különböző hibahelyek alakulnak ki a GO szerkezetében. Habár a GO szerkezetileg hasonló a grafithoz, azonban a rétegek közé, azok szén atomjaival kovalens kötéseket kialakítva, oxigént tartalmazó funkciós csoportok interkalálódnak. A beékelődés miatt a grafít π -elektronrendszere megbomlik. Az így kialakult hibahelyeknél az összetartó kölcsönhatások mértéke jóval kisebb, vagyis ezek a kötések sokkal könnyebben felszakíthatók az ultrahangos kezelés folyamán [14].

Az interkaláció további következménye az optikai tulajdonságok megváltozása. Míg a grafít jellemzően szürke, a GO oxidáltsági állapotától függően változó árnyalatú barnásabb színű, a redukált grafít-oxid (továbbiakban: rGO) fekete. A π -elektronrendszer felbomlásával az elektromos vezetőképesség nagymértékben csökken.

A grafén lapok kizárólag sp^2 hibridállapotban lévő szén atomokat tartalmaznak, ezáltal eltekintve a felületükön található mikroszkópikus redőzöttségtől, simának tekinthetők. A grafénnal ellentétben, a GO rétegekben tetragonális sp^3 hibridállapotú szén atomok vannak. Az inhomogén eloszlásban beépülő oxigént tartalmazó csoportok okozta deformitás, az exfoliáció, illetve az alapvetően más hibridállapotú szén atomok miatt, a GO lap felülete atomi szinten nem tekinthető egyenletesnek. A hibahelyek karakterisztikája és száma nagymértékben befolyásolja a GO minta fizikai- és kémiai tulajdonságait. Raman-spektroszkópia segítségével a rácsban található hibahelyek feltérképezhetők, ezáltal irányított funkcionálisítás lehetséges. A grafén anyagokban három jellemző hibahelytípus létezik:

- 1.) ahol az oxidáció következtében atomok hiányoznak a rácspontokból, így üregek keletkeznek („vacancy-like defects”);
- 2.) ahol az sp^2 helyett sp^3 állapotú atomok helyezkednek el (sp^3 típusú hiba);
- 3.) valamint az élek vagy teraszok, amelyek a lapok határát jelentik („boundary-type defect”).

A vizsgálatok során a hibahelyek kialakulását 3 okra vezették vissza:

1. „Hopping defects”, amit a C-C kötések deformációja idézett elő.
2. „On-site defects”, a C atomokhoz kötött síkból kilépő atomok miatt jön létre.
3. Töltéssel rendelkező szennyeződések jelenléte a rácsban [15].

A már említett inhomogén beépülés miatt a GO termodinamikailag kevésbé stabil, viszont interkalációs vegyülethez képest jóval nagyobb stabilitást mutat. Az instabilitás bizonyítéka, hogy habár hónapok vagy évek alatt, a GO színe UV- és látható fény hatására is sötétedik. A

jelenség magyarázata lehet, hogy az anyag fény hatására fotokémiai degradációt szenved. A GO típusától függően viszonylag alacsony hőmérsékleten (130°C környékén) CO, CO₂, H₂O, valamint ún. turbosztraktikus szén képződése közben lassan bomlik. Magasabb hőmérsékleten deflagráció, vagyis vulkánkitörésszerű robbanásos átalakulás is lehetséges. Az oxigéntartalmú funkciók csoportok távozásának köszönhetően a rétegek közötti tér megnő.

A GO termodinamikailag stabil kolloidokat képez vizes közegben, mely tulajdonsága miatt előszeretettel használják oldatokban történő makroszkópikus szerkezetek előállítására. A GO felületén található hidrogént tartalmazó csoportok protolitikus disszociációja következtében savas karakterű kationcserélőként is alkalmazható [16].

3.3. A GO előállítási módjai

Már egy 1855-ben íródott közlemény is említi a GO szintézisét, melyet egy francia tudós, Brodie végzett. A kísérletet meglehetősen drágává és veszélyessé tette, hogy az oxidatív közeg nagymennyiségű NaClO₃ füstölő salétromsavas oldata volt, mely nehezen kontrollálható és robbanásveszélyes reakciót eredményezett. Valószínűleg a kockázatos és költséges eljárás, illetve a GO kihasználatlansága miatt csak sokkal később kezdtek el egyéb előállítási módszereket kidolgozni.

A legjobbnak a Hummers-Offeman féle szintézis ígérkezett, melynek lényege, hogy NaNO₃ és KMnO₄ sót alkalmazva tömény kénsavas közegben az oxidációs folyamat három lépésen keresztül megy végbe. Először egy grafit interkalációs vegyület képződik, jellemzően grafit-nitrát és/vagy grafit-szulfát. A beékelődés következtében a grafit rétegei eltávolodnak egymástól, lehetőséget biztosítva a második lépésben bekövetkező oxidációra. Az oxidációt az eltávolodott rétegek közötti ún. rétegeközi térbe bejutott permanganát ionok valósítják meg. A harmadik lépés a hidrolízis, mely során a rétegeközi térbe bekerülő víz molekulák hidrolizálják az ott lévő anionokat. A két előállítási módszert összevetve kijelenthető tehát, hogy a GO képződéséhez savas közeg és erős oxidálószer jelenlétét kell biztosítani. Az eljárás hátulütője, hogy néhány esetben S, Cl, valamint a permanganát ion redukciója során keletkező oldhatatlan MnO₂ szennyeződés maradhat a termékben, melyek eltávolítása igen bonyolult folyamat [12].

A Hummers-Offeman féle eljárást alkalmazva az oxidációs idő és oxidálószer koncentrációja függvényében az oxidáció határfoka, valamint a képződő GO részecskék mérete változtatható. Minél hosszabb ideig tart az oxidáció és minél több oxidálószer alkalmazunk a GO lapok mérete annál kisebb lesz, ami számos fizikai és kémiai tulajdonságot befolyásol. A lapok méretének csökkenésével csökken a termikus stabilitás, a bomlási hőmérséklet kisebb lesz, ami az exfoliáció miatt bekövetkező hibahelyek számának a növekedésére vezethető

vissza. UV-vis spektroszkópia segítségével kimutatták továbbá, hogy az abszorpciós csúcsok helyeinek értéke – az abszorbeált fény hullámhossza nanométerben kifejezve – az oxidáltsági fok növekedésével csökken. A röntgendiffraktometriás mérések alapján arra az eredményre jutottak, hogy a több ideig oxidált GO lapok szerkezete esetén a rétegesség megszűnik a lapok kis mérete miatt [14].

Mióta a GO piaci értéke megnőtt, rengetegen foglalkoznak a szintézismódszerek kifejlesztésével, optimalizálásával, amit a hőmérséklet-, illetve az oxidálószer változtatásával igyekeznek elérni. Marcano és társai például, oxidáló ágensként a kevésbé korrozív foszforsavat alkalmazták a GO in situ előállítására. Az eljárás ígéretesnek mondható, hiszen így a reakció során mérgező anyag nem szabadul fel. Az ilyen módon előállított GO szerkezetileg szabályos, magas oxidációsfokkal rendelkezik, azonban a szintézis nagy mennyiségű vegyszerigénye miatt igen költséges. Másik nagy hatásfokkal rendelkező eljárást sikerült megvalósítani Shennek és munkatársainak, akik benzoil-peroxidot alkalmaztak oxidálószerként. A reakció érdekessége, hogy 110 ° C-on nagyon gyorsan, 10 perc alatt végbemegy. A benzoil-peroxid termodinamikai instabilitása miatt azonban rendkívül robbanásveszélyes, valamint a magas reakcióhőmérséklet biztosítása következtében nagyon drága eljárás.

A grafit elektrokémiai oxidációjával is előállítható GO, azonban ilyen esetekben a termék tulajdonságai nagymértékű eltéréseket mutatnak a hagyományos úton előállított termékekéhez képest. Ez a fajta szintézismód, a kémiai úton végzett oxidációs eljárásokkal szemben, sokkal kontrollálhatóbb. Azáltal, hogy a felhasznált reagensek mennyisége jóval kevesebb, a módszer sokkal környezetbarátabb és gazdaságosabb is. A reakcióban résztvevő elektrolittól függően az így szintetizált GO kevesebb hibahelyet tartalmaz a Hummers-Offeman eljárással készült GO-hoz képest. Jellemzően kevesebb a C atomokhoz kapcsolódó oxigéntartalmú funkciós csoport, az oxidáció és az exfoliáció határfoka kisebb [17]. Fontos előny viszont, hogy különböző potenciálok mellett a különböző elektrolitokkal az oxigénen felül más funkciós csoportok elhelyezésére is van lehetőség (foszfát, halogének, aminok stb.) [18].

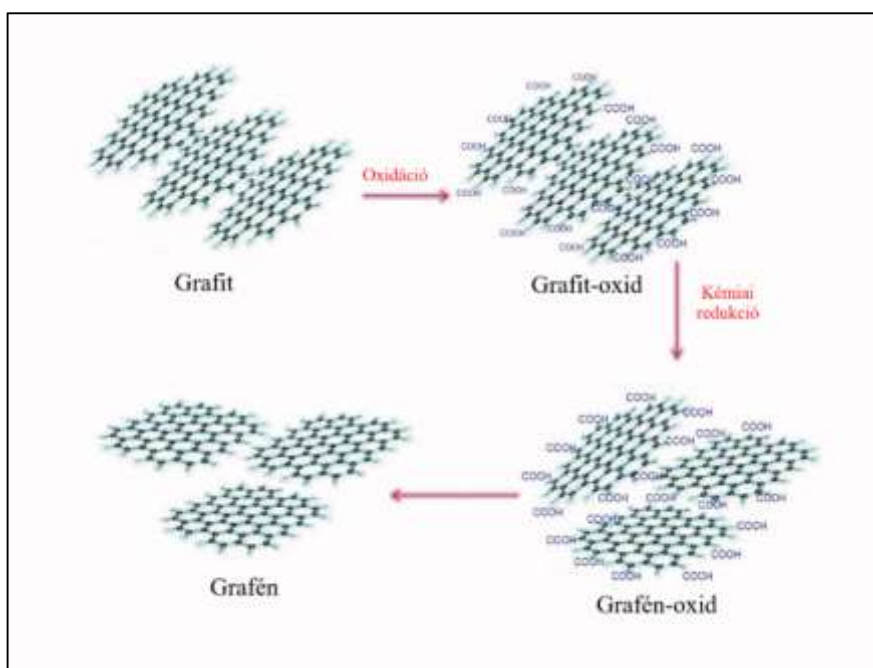
3.4. A rGO előállítási módjai

A redukált GO (rGO) előállítása többféle módon történhet: mikrohullámokkal, ion besugárzással, termikusan, kémiai-, illetve elektrokémiai redukcióval. A reakció típusának megfelelően a termék elektromos-, szerkezeti-, fizikai- és morfológiai tulajdonságai változnak.

A termikus redukció kb. 1000 ° C-on argon vagy nitrogén atmoszférában történik. Habár ezzel az eljárással nyerhető a legmagasabb C/O atomarányú termék, a folyamat során a kapott

rGO szerkezeti- és elektrokémiai tulajdonságai nagymértékben megváltoznak, leginkább az amorf szénhez hasonló végtermék keletkezik. A magas hőmérséklet miatt, az így képződött rGO felületén repedések keletkeznek, fajlagos felülete megnő; a GO-hoz képest jóval kisebb oxigén tartalma miatt jobb vezetőképességre tesz szert.

A kémiai redukciót, ami a legelterjedtebb eljárás, többféle redukálószerrel végzik, például N_2H_4 , $NaBH_4$, $LiAlH_4$. Csak néhány reakciómechanizmus ismeretes, ezáltal irányítottan, adott oxigéntartalmú csoportok redukciója még nem lehetséges. A folyamat végterméke általában szennyeződések tartalmaz, amelyek befolyásolják az anyag vezetését, elektrokémiai aktivitását. A redukció során nagy mennyiségű hidrofób grafénanyag válik ki, amit el kell választani a terméktől [19] [20].



2. ábra A grafít, a grafén és a GO szerkezetbeli különbségeinek szemléltetése
(magyarra fordított) [21]

3.5. A GO és a rGO felhasználási lehetőségei

A GO és a rGO leginkább az elektronikával kapcsolatos kutatásokban kerül felhasználásra. Az egyik legfontosabb alkalmazásuk Li elemekben történik, ahol az anód szerepét töltik be, illetve belőlük állítanak elő szintén anódként használatos pirolitikus szenet. GO-t és rGO-t anódként kötve, az elem élettartama és kapacitása is nagyobb, mint grafít esetén lenne. Nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, ezáltal különösen alkalmasak elektród alapanyagnak elemekben és bizonyos típusú kondenzátorokban, üzemanyagcellákban.

Másik fontosabb kutatási irány például a grafén alapú térhatású tranzisztor (field effect transistor-FET), amiben a félvezető rGO-ból készül, mivel a benne lévő hibahelyeknek köszönhetően p-típusú félvezetőként viselkedik. A FET egy olyan típusú tranzisztor, mely elektromos mezővel biztosítja és szabályozza a félvezetőre eső áram erősségét. A gyógyászatban is használható bioszenzorként katekolamin molekulák detektálására. A glükóz-oxidázzal módosított GO, elektródként alkalmazva megfelelőnek bizonyult glükóz azonosítására használt szenzorokban is. Mind a GO, mind az rGO fluoreszcens tulajdonságokkal rendelkezik, fluoreszcens-alapú bioszenzorokban is felhasználhatók, ezáltal könnyebben és hamarabb észlelhetők lennének a rákos megbetegedések.

A GO másik jelentős elektronikai ipari alkalmazása az áttetsző vezető filmrétegek (transparent conductive films-TCF) gyártásában mutatkozik meg. A TCF-ek alapanyagul szolgálnak napelemek bevonatában, kémiai szenzorokban, érintőképernyőkben, illetve LEDekben. A hidrofobizált GO nagy mennyiségű apoláris szerves vegyület megkötésére képes. Nagy adszorpciós képességét kihasználva, a környezetvédelemben felhasználható lehet. GO membránok segítségével a tengervíz sótalanítására is lehetőség nyílik.

Azáltal, hogy a GO könnyedén funkcionálizálható nagyon sok polimerrel, rengetegféle nanokompozit fontos komponense lehet. A GO nagymértékben hozzájárul a polimerek előnyös tulajdonságainak javításához. A GO/polimer nanokompozitok termodinamikailag kiemelkedően stabilak, továbbá gázvisszatartó képességgel is rendelkeznek, így tűzálló anyagok, védőruhák, szigetelő burkolatok gyártásánál alapanyagul szolgálhatnak [12] [16].

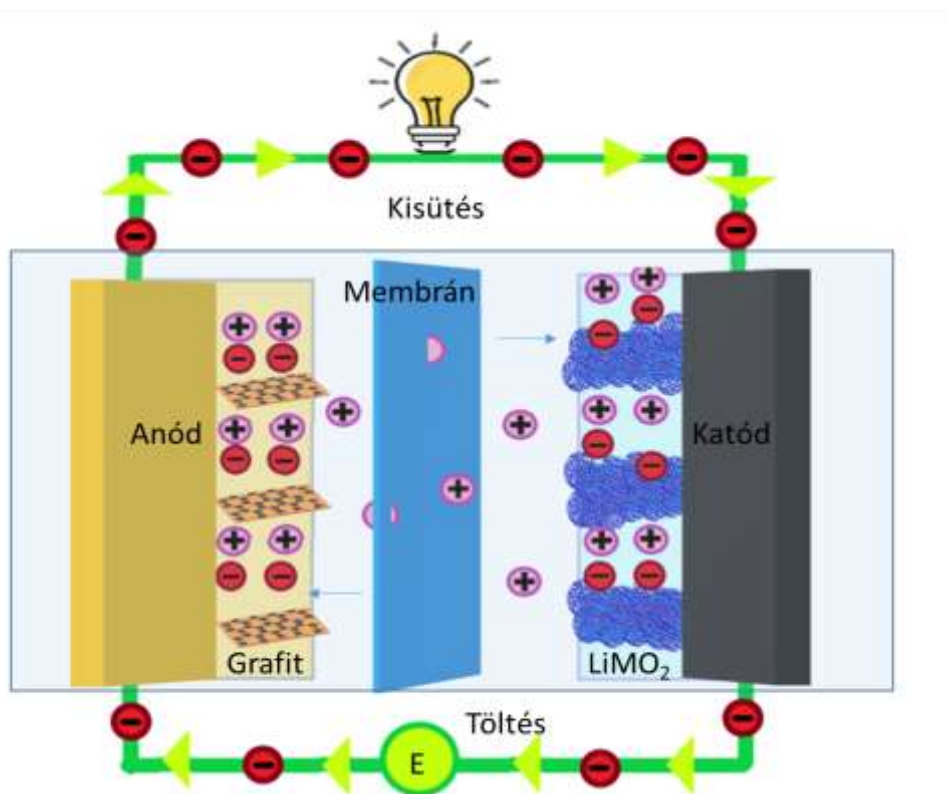
3.6. A GO elektrokémiai felhasználása Li elemek anódjaként

A GO elektrokémiai felhasználása szempontjából a legjelentősebb és leggyorsabban fejlődő terület az előző alfejezetben említett, Li elemekben történő alkalmazás. Ezen oknál fogva célszerűnek láttam, hogy ezt a témakört egy külön alfejezetben részletesebben tárgyaljam.

Egy mindennapokban használatos Li elem legfőbb részei:

- Katód: általában LiCoO_2 , LiFePO_4 vagy más lítium-oxid vegyület.
- Anód: napjainkban legtöbbször még grafitot alkalmaznak, de egyre elterjedtebbé válik a Si és a GO használata.
- Elektrolit: lehet Li-ionokat vezető folyadék vagy gél, ami általában valamilyen szerves oldószerben oldott lítiumsókat tartalmaz.
- A félcellák elválasztásához valamilyen mikroporózus szemi-permeábilis membrán a használatos, amin keresztül a Li-ionok könnyedén átjutnak.

Működési mechanizmusukat tekintve két fő fázis különíthető el: töltés és kisütés (3.ábra). A töltés során egy külső áramforrás, lítium-ionok kilépését indukálja a katódból. A kilépő ionok az elektroliton át az anódba jutnak, ahol beépülnek annak rétegeibe. A beépüléssel párhuzamosan elektronok lépnek ki az anódból és a külső áramkörön keresztül a katódra jutnak. Kisütéskor az anód rétegeibe interkalálódott lítium-ionok az elektroliton keresztül visszavándorolnak a katódra. Az elektronok eközben a külső áramkörben áramlanak, ez szolgáltatja a felhasználható energiát [22].



3. ábra Egy kereskedelmi forgalomban lévő Li elem részeinek és működésének sematikus rajza, [23] hivatkozásban található rajz alapján

A Li elemek működését több paraméter is befolyásolja, melyek közül a legmeghatározóbb az anód és a katód anyaga. Az ilyen eszközök egyik hibája, hogy a lítium-ionok nagy reakcióképessége miatt túlfeszültség, túlmelegedés vagy mechanikai sérülés következtében könnyen tűzveszélyessé válhatnak. A kutatások fő célja a stabilabb anyagok alkalmazásának, gyorsabb töltési képesség, nagyobb teljesítmény, hosszabb élettartam és a környezetbarát megoldások kifejlesztésének elérése.

A GO több szempontból is előnyösebb lehet anódként való alkalmazást tekintve, mint a tiszta grafén. A grafénnal szemben a GO, oxigén-tartalmú csoportjainak köszönhetően, jól oldódik vízben és egyéb poláris oldószerekben, ami nagymértékben megkönnyíti az elem, valamint a filmek, gélek előállítását. Ugyanezen oxigént tartalmazó funkciós csoportok miatt a

felület polaritása nagyobb lehet, ami elősegítheti az elektrolitban található ionokkal való kölcsönhatást, így javítva az energiatárolási teljesítményt. A GO lapok sokkal vékonyabbak, illetve sokkal nagyobb felület/térfogat aránnyal rendelkeznek, ezáltal nagyobb aktív elektródfelületre tehetünk szert. A GO lapok rétegtávolsága nagyobb, mint grafit vagy grafén esetén, ezáltal az ionok interkalációja könnyebben és gyorsabban végbe mehet.

A GO legnagyobb előnye a grafittal szemben a módosíthatósága. A grafén felülete kémiaiilag inertebb, ezáltal nehezebben funkcionálizálható. A GO kémiaiilag és fizikailag is könnyedén módosítható, vagyis vezetőképessége és egyéb mechanikai tulajdonságai egyszerűen változtathatók. Felületén található funkciós csoportjai miatt más anyagokkal történő integrációja is lehetséges, az energiatárolási kapacitása és a ciklusélettartama növelhető [24] [25].

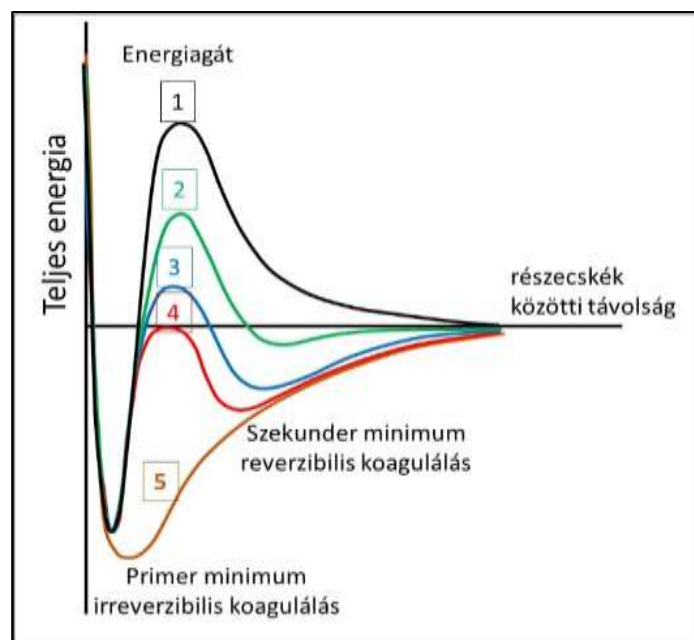
3.7. A GO vizes közegű diszperzióinak jellemzése

Azokat az anyagi rendszereket, melyekben az egyik, kisebb mennyiségben jelenlévő komponens a másikban széteszlatva van jelen, diszperz rendszereknek nevezzük. Ezeken belül a széteszlatott komponenst diszpergált anyagnak, míg a folytonos mátrixot diszperziós közegnek hívjuk. Egy diszperz rendszer jellemzésére a diszperzitásfokot használjuk, amely megadja a diszperz rész széteszlatottségának mértékét. Attól függően, hogy a diszpergált anyag összefüggő vázat képez vagy a részecskék egymástól függetlenül vannak jelen a diszperziós közegben, megkülönböztetünk koherens, illetve a második esetben inkoherens rendszereket.

A GO a felületén található funkciós csoportok miatt poláris oldószerekben, így vízben is valamilyen szinten oldódik. Vizes közegben a GO lamellái részecske-koncentráció függvényében máshogy viselkednek. Kis részecske-koncentráció esetén a lamellák hidrodinamikai önállósággal rendelkeznek, függetlenek egymástól, tehát a rendszer inkoherens. A részecske-koncentráció növelésével az aggregáció nagyobb valószínűséggel megy végbe, mint a kis részecske-koncentráció esetén, ami a hidrodinamikai sugár növekedését eredményezi. Nagyobb részecske-koncentrációknál gélképződés tapasztalható, vagyis ilyenkor a rendszer koherensnek tekinthető. A GO-ban található különböző funkciós csoportok miatt a vegyület hidrophil, tehát vizes diszperziókban stabilnak mondható bizonyos körülmények között. Mivel a GO olyan hidrogént tartalmazó csoportokkal is rendelkezik, amik vizes közegben protolitikus disszociációra is képesek, a diszperziók savas karakterűek. A disszociációs folyamatok reverzibilis mivolta miatt kijelenthető tehát, hogy a GO diszperzió stabilitását nagymértékben befolyásolja a részecskék mérete és töltésállapota mellett a pH is [26].

3.8. Kolloidstabilitás

A DLVO-elmélet (4. ábra) segítségével a vizes közegű kolloid szuszpenziókban található részecskék viselkedése modellezhető, egy kolloid rendszer kinetikai stabilitása elektrolittal szemben megadható. Az elmélet szerint azonos töltésű kolloid részecskék között mindig fellép egy diszperziós erők miatt kialakuló vonzó és egy elektrosztatikus taszító erő. Ezek együttes hatása határozza meg a koagulálás sebességét, vagyis a rendszer kolloidstabilitásának mértékét. Két gömb alakú részecske közötti vonzási potenciál, az az érték, ami akkor hat, ha két r sugarú részecske megközelíti egymást és a köztük lévő taszító potenciál elhanyagolható. Ha ismerjük a vonzást és a taszítást leíró potenciálfüggvényt, az eredő potenciálfüggvény ezek kombinációjával megadható. A kolloid rendszer akkor tekinthető stabilnak, ha a teljes energiát leíró függvénynek maximuma van és ennek értéke nagyobb vagy egyenlő $10 k_B T$ -vel, ahol k_B a Boltzmann-állandó, T pedig a termodinamikai hőmérséklet [27].



4. ábra Kolloid részecskék közeledésekor kialakuló potenciális energiaváltozás különböző elektrolit koncentrációk esetén [27]

A koaguláció sebessége alapján lehet gyors és lassú, amit az ütközések gyakorisága határoz meg. A hatékony ütközési-gyakoriságot a részecskék közötti kölcsönhatások befolyásolják. Minél nagyobb a részecskéket körülvevő elektromos kettősréteg mérete, annál nagyobb mértékben fog érvényesülni a részecskék közötti elektrosztatikus taszítás. A részecskék ilyenkor csak nagyon ritkán ütköznek és tapadnak össze egymással, ez a lassú koaguláció. A híg elektrolitoldat következtében lejárásodó kisszámú ütközések miatt a koaguláció nem, vagy csak sok idő elteltével valósul meg, tehát a rendszer stabilnak tekinthető.

Nagy elektrolit-koncentrációk esetén az elektromos kettősréteg, a megnövekedett töltéskonzentráció miatt összeszűkül, ami a stabilitás csökkenéséhez vezet. Egy bizonyos elektrolit-koncentráció fölött az összes ütközés koagulációt eredményez, ez a gyors koaguláció szakasza. A kritikus koaguláltató koncentráció (**CCC**) értéke azzal a legkisebb elektrolitoldat-koncentrációval egyezik meg, melyen az összes ütközés koagulációt eredményez [28].

A felületen töltéssel rendelkező funkciós csoportot tartalmazó részecskék, így a GO is, elektromos kettősréteggel rendelkezik. Amikor a töltéshordozó kolloid részecske az oldaton belül elmozdul, például elektromos tér hatására elektroforézis esetén, a lokális tér deformációt szenved. A kettősréteg polarizációjának eredményeképpen a részecske az elektromos tér erő irányítottságának megfelelően migrálni kezd a kettősréteggel együtt. A hasadási sík (kettősréteg határa) és a diszperziós közeg között fellépő potenciál különbsége az elektrokinetika potenciál (**ζ -potenciál**). A ζ -potenciál az egyetlen olyan mérhető mennyiség, amely a kettősréteget kialakító felületi potenciálról közvetlen információval szolgálhat. A diszperzióban mért elektroforetikus vándorlási sebesség és az adott elektromos erőterben a töltéshordozó részecskék időegység alatti elmozdulása, valamint az elektromos erőter egységnyi potenciálesésére vonatkoztatott elektroforetikus mobilitásból a ζ -potenciál számítható [26].

3.9. A kritikus koaguláltató koncentráció meghatározása

A CCC a diszperziók jellemzésének egyik kulcsparamétere. A felhasználásával megadhatók a diszperzió kolloidstabilitására vonatkozó korlátok. A Schulze-Hardy szabály szerint a CCC fordított arányosságot mutat az ellenion vegyértékének hatodik hatványával. Ez a tapasztalati összefüggés levezethető a DLVO-elmélet és az ellenionok adszorpciója alapján.

Az irodalomban a legelterjedtebb és legrégebb óta alkalmazott módszer szerint a CCC megadása egyenesek illesztésével történik. A diszperzió kolloidstabilitása kifejezhető az ún. lassítási tényezővel (***stability ratio-W***), ami a diffúziókontrollált aggregáció látszólagos sebességi együtthatójának és a lassú koaguláció látszólagos sebességi együtthatójának hányadosa. Minél jobban közelít *W* értéke az egyhez, annál instabilabb a diszperzió, annál kevesebb ütközés is koagulációhoz vezet. Kísérleti eredmények alapján, azt találták, hogy $\lg W$ értéke az elektrolitoldat koncentrációjának logaritmusával lineáris kapcsolatban van:

$$1. \quad \lg(W) = \text{tengelymetszet} - \text{meredekség} \cdot \lg(c_{\text{elektrolit}})$$

Az egyenletből következik, hogy a kísérleti adatokból felvett $\lg(W)$ - $\lg(c)$ függvények esetén a lassú- és a gyors koaguláció szakaszára illesztett egyenesek metszéspontjából a CCC meghatározható [27].

Mint már korábban említettem, a CCC-t nagymértékben befolyásolja a kolloid részecskék mérete és alakja is. Ezen oknál fogva egy másik módszer is elterjedőben van, ami a Smoluchowski-modellből kiindulva, szintén W felhasználásával igyekszik megadni a CCC értékét. A Smoluchowski-egyenlet a kolloid részecskék valamilyen közegben történő Brown-mozgása következtében történő ütközését írja le.

$$2. \quad \frac{d}{dt}(r^2) = 2D$$

Az egyenletben r^2 az átlagos részecske-elmozdulás négyzete, D pedig az ún. diffúziós együttható, ami függ többek között a közeg viszkozitásától és a részecskék méretétől. Az összefüggés azt mondja ki, hogy egy kolloid részecske átlagos elmozdulás-négyzetének az időbeli változása megegyezik a diffúziós együttható kétszeresével. Az idő függvényében történő koaguláció mértéke egy adott közeg paramétereinek ismeretében megbecsülhető [29].

Gömb alakú részecskék esetén az egyes r hidrodinamikai sugárral rendelkező részecskék ütközésekor, két összetapadt részecske hidrodinamikai sugara $2r$ lesz. A különböző sókoncentrációk melletti koagulációk látszólagos sebességi együtthatója (k_{app}), a részecskeméret-idő függvény meredekségével adható meg ebben az esetben. A függvények dinamikus fényszórásméréssel felvehetők. W ismeretében a CCC számítható a következő képlettel:

$$3. \quad W = 1 + \left(\frac{CCC}{c_{s\acute{o}}} \right)^{\beta}$$

Az összefüggésben $c_{s\acute{o}}$ az elektrolitoldat moláris sókoncentrációja, β a lassú aggregációs szakaszra vonatkozó értékekből számolható, a következő kifejezéssel [30]:

$$4. \quad \beta = \frac{d \lg (1/W)}{d \lg (c_{s\acute{o}})}$$

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1. Mintaelőkészítés

A méréseim során két vizes közegű mintát vizsgáltam, melyek közül az egyikben elektrokémiaiilag módosított grafén-oxid (EGO), a másikban foszfát-csoportokkal módosított grafén-oxid (PGO) diszperziói voltak.

Az EGO előállítása grafit anódos oxidációjával történt. Az eljárás két lépésben zajlott: a grafit anód interkalációja tömény kénsavas oldatban játszódott le, az oxidáció és a delamináció ugyanezen oldat hígabb változatában. Ehhez egy $25 \times 50 \text{ mm}^2$ grafit lapot használtak munkaelektrodként és platinafóliát ellenpólusként. Az alkalmazott feszültség +3V volt. Az elektrolízis során a grafitlap kissé megduzzadt és kékes árnyalat jelent meg, ami a szulfát ionok beágyazódására utalt. Az expandációt követően az anyagot vízzel mosták, majd vákuumban szárították. Az így előállított oxidált grafént mérsékelt hőmérsékleten hidrogén-peroxidos kémiai kezelésnek vetették alá, majd vízzel mosták és szárították [31].

A PGO szintézise is anódos oxidációval zajlott, amihez szintén grafit anódot és platina katódot használtak. Az elektródokat 80 cm^3 meghatározott koncentrációjú H_3PO_4 vagy Na_3PO_4 vizes oldatába merítették és 10 V feszültséget alkalmaztak. Az elektrolízis során az anód megduzzadt és apró részecskékre bomlott, melyek az elektrolitoldatba kerültek. A diszperziót cellulózmembránnal szűrték, vízzel és centrifugálással tisztították. A tisztított anyag oldatának pH-ja 6 körüli érték lett, amit utána 60°C -on vákuumban szárítottak [3].

Mindkét rendszer a méréseim előtt stabil kolloid rendszer volt, a só hozzáadása előtt nem történt spontán aggregáció. Először a vizsgált rendszerek CCC értékét szerettem volna megadni, amihez a ZetaSizer NanoZS (Malvern UK) műszert használtam. Egy kolloid rendszer potenciális energiáját leíró függvény a DLVO-elmélet szerint a vonzó- és taszító kölcsönhatásokat megadó függvények kombinációja. Ezek alapján a rendszer akkor tekinthető stabilnak, ha a taszító kölcsönhatások felülmúlják a vonzó kölcsönhatásokat. A ζ -potenciál érték ismeretében, amit többek között befolyásol a pH, az ionerősség, valamint a diszperziós közeg anyagi minősége, egy kolloid rendszer stabilitására jellemző, a felületi töltéssűrűséggel arányos CCC érték megadható.

A ζ -potenciálokat elektroforetikus fényszórásméréssel határoztam meg. A módszer a Doppler-effektuson alapszik, ami akkor lép fel, ha a vizsgált részecske az energiaforráshoz képest elektromos potenciál hatására elmozdul. A kolloid részecskék helyváltoztatása frekvenciaváltozást indukál, ezáltal Doppler-effektust idéz elő. Esetünkben a töltéssel rendelkező részecskék elektromos térben mozogva magasabb frekvenciájú fényszórást

okoznak, mint a beérkező fény frekvenciája. A Doppler-effektus nagysága az elektromos térben mozgó töltéssel rendelkező részecskék töltésállapotától és méretétől függ. Az erre vonatkozó kísérleteim azonban először nem lettek sikeresek. Azt tapasztaltam, hogy az aggregált részecskék 40 mmol/dm^3 sókoncentráció fölött nem egyenesen haladnak az elektromos térben, tömegükből adódóan kiüsztek a fényútból, így a ζ -potenciáljuk nem volt mérhető [32].

A probléma kiküszöbölése érdekében a DLS-sel történő méréseim előtt, a mintákat egy laboratóriumi ultrahangos kádban, ultrahangos kezelésnek vetettem alá, melynek időtartama 1 óra volt és a laboratórium hőmérsékletén történt. Az eljárás célja, a részecskék átlagos méretének csökkentése és az esetlegesen kialakult nagyobb méretű aggregátumoktól való megszabadulás volt. A kezelés során a műszer által kibocsátott hanghullámok a vizes közegben nyomáshullámszerűen terjednek azáltal, hogy maguk előtt megnövelik, maguk után pedig nagyon lecsökkentik a nyomásértéket. A nyomásesésnek köszönhetően a közegben található részecskék sűrűsége lecsökken, folyadékokban megszűnik a kontinuitás, ún. kavitációs üregek keletkeznek. Folyadékfázis esetében a nyomásesés miatt a folyadék bepárolog a kavitációs üregekbe és amikor az megszűnik, az üreg potenciális energiája a részecskék vándorlása következtében kinetikai energiává alakul át. Erre a kinetikai energiára szert téve a részecskék ütközhetnek egymással. Ezt a folyamatot kavitációnak nevezzük. Olyan diszperziók esetén, ahol a diszpergált rész szilárd anyag, a kavitáció során az anyag az őrléshez hasonló méretcsökkenést szenved [33].

Az ultrahangozás lezárt fiolákban történt, a diszpergáló közeg elpárolgásának megakadályozása miatt. Minden esetben ugyanannyi mennyiségű anyagot mértem be. Az ultrahangos kádban lévő víz hőmérsékletét állandó ($T=30^\circ\text{C}$) hőmérsékleten tartottam, hogy a részecskéken található funkciós csoportok ne szenvedjenek a hőmérséklet hatására degradációt. Ezt később ζ -potenciál méréssel ellenőriztem. Az ultrahangozás előtt a részecskék átlagos mérete kb. 1000 nm volt és a rendszer polidiszperz volt, amely alkalmatlanná tette volna a DLS mérésre ($\text{PDI}>0,4$). Az 1 órás ultrahangos kezelés következtében a részecskék átlagos mérete kb. 500 nm lett és a PDI kb. 0,4-re csökkent. Mivel a PGO és az EGO ζ -potenciál értéke az ultrahangos kezelés előtt és után nem változott csak elhanyagolható mértékben, arra következtettem, hogy az ultrahang hatására a felületen található funkciós csoportok nem szenvednek degradációt.

Annak érdekében, hogy a vizsgált rendszer tulajdonságai optimálisak legyenek a fényszórásméréshez, az ultrahangozott mintákat 20 percig 6000 rpm sebességgel centrifugáltam. A centrifugálás után 260 nm körüli átlagos átmérőjű részecskéket tartalmazó,

körülbelül 0,36 PDI értékkel rendelkező frakciókat szedtem, amik alkalmasak voltak a további kísérleteim kivitelezéséhez.

A CCC meghatározásakor a küvetában lévő minták elkészítéséhez esetenként különböző koncentrációjú NaCl-oldatot, illetve hígításhoz ultratiszta (UP) vizet használtam. Az ezekben található esetleges szennyeződések 0,22 µm-es membránon keresztül történő fecskendőszűrővel távolítottam el. A küvetában lévő összes oldattérfogat minden esetben 2 cm³ volt.

A módosított GO-k esetében a CCC-t a részecskék hidrodinamikai átmérője mellett a pH is befolyásolja. Az általam vizsgált mintákban a pH-t állandó (pH=7) értéken tartottam. A pH-változás következtében a részecskék töltésállapota megváltozna a funkciós csoportok disszociációfokának pH függése miatt, ami a felületi elektrokinetikai potenciál megváltozását eredményezné. A grafit-oxidok negatív felületi töltése a fenolos hidroxid-, valamint a karboxilcsoportok savas disszociációja révén alakul ki. Ezen csoportok savi disszociációs állandója a hozzájuk tartozó grafit-oxid váz által biztosított kémiai környezettől is nagymértékben függ (induktív és mezomer effektusok). A GO-váz szerkezete nehezen felderíthető, általában az átlagos szerkezetet szokás megadni pl.: a C/O arány alapján vagy a Raman spektroszkópiával meghatározott hibahelyek száma alapján [34]. Az éles disszociáció lépcső helyett, a pH-metriás titrálási görbéken egy disszociációs tartomány látható [35].

4.2. Alkalmazott vizsgálati módszerek és műszerek

4.2.1. Dinamikus fényszórásmérés (DLS)

A dinamikus fényszórásmérés olyan technika, ahol a minta egy részét lézer fénnnyel világítjuk meg és a műszer a részecskék által szórt fény intenzitásának időbeli fluktuációját méri. Minél nagyobb a részecske mérete, annál nagyobb tömeggel rendelkezik, ezáltal annál lassabban diffundál a Brown-mozgás miatt. Ugyanakkor a nagyobb részecskék nagyobb fényszórást okoznak, tehát nagyobb eltolódást hoznak létre a mért intenzitás fluktuációjában. Az aggregáció következtében az idő elteltével egyre nagyobb részecskéket kapunk, tehát a szórt fény intenzitása az időben nőni fog. A műszer által mért intenzitás-időfüggésből egy autokorrelátor által számított ún. normalizált intenzitás korrelációs függvényt kapunk.

$$5. \quad g^2(\tau) = 1 + \left| g^1(\tau) \right|^2 = 1 + \exp(-2D_T q^2 t)$$

Az egyenletben $g^1(\tau)$ a normalizált térkorrelációs függvény, D_T a translációs diffúziós együttható, q a fényszórás vektora. Ha a rendszer monodiszperz és az összes jelenlévő részecske csak translációs diffúziós mozgást végez, akkor $g^1(\tau)$ az idővel exponenciálisan csökken. Az

exponenciális csökkenés mértékéből ($D_T q^2$) a diffúziós együttható megadható. Kis méretű részecske esetében (a primer részecske sugara jóval kisebb, mint 1) a részecske hidrodinamikai sugara (R_h) számítható a Stokes-Einstein egyenlet felhasználásával:

$$6. \quad D_T = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R_h}$$

Mivel az általam vizsgált rendszer polidiszperz, a korrelációs függvény nem adható meg az exponenciális összefüggéssel. Ebben az esetben a legmegbízhatóbb méret kumuláns analízis segítségével kapható meg, ami azt feltételezi, hogy a késleltetési időnek (τ) adott típusú eloszlása van:

$$7. \quad \ln|g^1(\tau)| = -\Gamma\tau + \frac{\mu_2\tau^2}{2!} - \frac{\mu_3\tau^3}{3!} + \dots$$

Az egyenletben Γ késleltetési idő reciproka, μ_2 az eloszlás szélessége, μ_3 a szimmetrikus eloszlástól való eltérés szélessége. Ha $D_T q^2 = \Gamma$, akkor a részecskék átlagos diffúziós együtthatója, valamint a részecskék átlagos hidrodinamikai átmérője ($Z_{\text{átlag}}$) számítható. A második kumulánsból (μ_2) a rendszerben lévő részecskék polidiszperzitása, azaz a rendszer **PDI** értéke is megadható, ha az eloszlás szélességének és átlag értékének a hányadosát négyzetre emeljük [36].

Egy diszperzióban található részecskék méreteloszlását polidiszperzitási indexszel (**PDI**) szokás jellemezni, ami egy 0-tól 1-ig terjedő skála. Ha a PDI 0-hoz közelít, a diszperzió monodiszperz, kizárólagosan körülbelül azonos méretű részecskéket tartalmaz vagy a méreteloszlás monomodális, azaz a részecskék azonos vagy közel azonos méretűek. Abban az esetben, ha a vizsgált diszperzió PDI értéke 1, a rendszer polidiszperznek tekinthető. Ez azt jelenti, hogy a méretek nagy skálán mozognak, statisztikusan nincsenek közel egy értékhez. A méret hidrodinamikai sugarat vagy átmérőt jelent nanométerben.

4.2.2. Röntgendiffraktometria (XRD)

A röntgendiffrakciós mérésekkel egy vegyületben található kristályformák azonosítása lehetséges. A módszer alapja, hogy a röntgensugarak a kristályon áthaladva elhajlanak vagy interferálódnak. Interferencia akkor történik, ha a kristály rácsállandói az alkalmazott röntgensugárzás hullámhosszának nagyságrendjébe esnek.

A Bragg-egyenlet kifejezi a röntgensugár hullámhossza, a rácscsíkok közötti távolság és a diffrakciós szög közötti matematikai összefüggést:

$$8. \quad n\lambda = 2d \sin \theta$$

ahol n a diffrakció rendje, λ a besugárzási hullámhossz, d a rácssíkok közötti távolság és θ a szóródás szöge [37].

A röntgendiffraktometriás vizsgálattal mindkét anyag esetében a kristályszerkezetet határoztam meg. A 2θ diffrakciós szög mérési szögtartománya $1\text{--}50^\circ$ volt. A műszer szobahőmérsékleten, rézkatóddal, 40 kV gyorsítófeszültség mellett 30 mA katódos árammal vette fel a diffraktogramot. A Bragg-egyenletet (**8. egyenlet**) felhasználva a besugárzott- és a visszavert röntgensugarak által bezárt szögből (θ) és a katódsugárzás hullámhosszából (λ) a rácstávolságok kiszámíthatók.

4.2.3. Infravörös spektroszkópia (IR)

Az infravörös spektroszkópia az analitikai módszerek közül az egyik leggyakrabban használt. Egy adott vegyület szerkezetének azonosítása, részfolyamatok nyomon követése, reakciók szelektivitásának ellenőrzése során alkalmazzák. A molekulákban található atomcsoportok egymáshoz viszonyítva állandó rezgőmozgást végeznek. Ha ezt változtatható energiájú fénnyel besugározzuk, bizonyos rezgésszámú sugárzásnál a molekula atomjai állóknak látszanak. Az adott atomcsoportok által végzett rezgések és forgások átmeneteinek, az infravörös sugárzás (tartománya: 14000 cm^{-1} -től 20 cm^{-1} -ig) esetén, a sugárzás elnyeléséhez két fő feltételnek kell eleget tenni:

1. A sugárzás energiájának egyenlőnek kell lennie a molekula megfelelő alap- és gerjesztett állapota közötti energiakülönbséggel. Ebben az esetben a molekula abszorbeálja a gerjesztő sugárzást, a rezgési- és forgási átmenetei gerjesztődnek.
2. Az infravörös spektroszkópia kiválasztási szabálya az, hogy a molekulának dipólusmomentummal kell rendelkeznie.

A többatomos molekulákban minden atom 3 szabadsági fokkal rendelkezik, 3 egymásra merőleges irányban. A molekulák rezgéseit a kvantummechanika törvényei szerint az atomi tömegek, illetve az atomokat összekötő kötések határozzák meg. Ezáltal az infravörös spektrumon található abszorpciós sávok a különböző vegyületek kötéseire, atomcsoportjaira jellemzőek, tehát kvalitatív analízisre használhatók [37].

A mintáimat a közép-infravörös tartományban vizsgáltam, ennek hullámszáma körülbelül $4000\text{--}550\text{ cm}^{-1}$, ami alkalmas a molekularezgések nagyrésznének a vizsgálatára. A méréseim során használt műszer a Biorad FTS-65A/896 típusú Fourier transzformációs infravörös spektrométer volt, amely KBr fényosztóval és deuterált triglicil-szulfát (DTGS) detektorral rendelkezik.

4.2.4. Raman-spektroszkópia

Kis intenzitású színeképvonalak megjelenését észlelhetjük, ha a vizsgálandó molekulát erős monokromatikus fénnel sugározzuk be és a sugárzásra merőlegesen a szórt fényt felbontjuk. A színeképvonalak abban az esetben fognak megjelenni, amennyiben a gerjesztő fény fotonjai a vizsgált molekulákkal rugalmatlanul ütköznek. Azokat a molekulákat nevezzük Raman-aktívoknak, melyek polarizálhatósága változik a rezgés során, vagyis a besugárzás hatására a molekula indukált dipólus rezgési amplitúdója a rezgés szélsőhelyezeteiben más lesz. Ha a gerjesztett molekula rezgési állapota a besugárzás következtében magasabb lett az alap rezgési nívótól, a relaxáció során a sugárzó molekula alacsonyabb rezgési állapotba kerülhet. Ilyenkor a gerjesztett molekula által szórt fény Raman-vonalának energiája nagyobb lehet, mint amekkora a besugárzó fényé volt (anti-Stokes vonal). Ha a fényszórás eredményeképp, a molekula magasabb rezgési állapotba került, mint amilyenben a besugárzás előtt volt, akkor a Raman-vonal energiája kisebb lesz, mint a beeső sugárzásé (Stokes-vonal). Adott funkciós csoportoknak más-más rezgési spektruma van, ennek következtében a Raman-spektroszkópia kvalitatív analízisre használható [37].

A mintáimat az SZTE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszéken lévő Thermo Scientific DXR Raman mikroszkóppal vizsgáltam. A mérés során az alkalmazott gerjesztő sugárzás hullámhossza 532 nm volt.

5. A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA, ÉRTÉKELÉSE

5.1. Kolloidstabilitásra vonatkozó mérések

5.1.1. Optimális részecske-koncentráció meghatározása

A CCC kiszámításához először azt az optimális részecske-koncentrációt kellett meghatároznom, ahol a látszólagos sebességi együttható már elég kicsi ahhoz, hogy a dimerképződés szakaszára egyenest tudjunk illeszteni, de a részecskék koagulációja által okozott jelintenzitás-változás még elég nagy ahhoz, hogy mérhető legyen. Ennek kivitelezéséhez 1 mol/dm^3 koncentrációjú, az előzőekben leírt módon megszűrt NaCl-oldatot és UP vizet használtam. A küvetákban lévő sókoncentrációt állandó értéken tartva különböző részecsketérfogatókat mértem be, így a mérések során a részecskére vonatkozó hígítási faktor (α) mintánként változott. A koaguláció sebességét a részecskék ütközésének-, illetve az összeütközött részecskék összetapadásának valószínűsége határozza meg.

A só hatására bekövetkező koagulációt, vagyis a részecskék hidrodinamikai sugarának növekedését 650 másodpercig vizsgáltam. Az első 60 másodpercben a műszer optimalizálódik, így erről az időszakról nem áll rendelkezésünkre adat. Ebben az időtartományban lezajlott ütközések valószínűségét a mérés indítása előtt történő, 1 percig tartó ultrahangozással próbáltam csökkenteni.

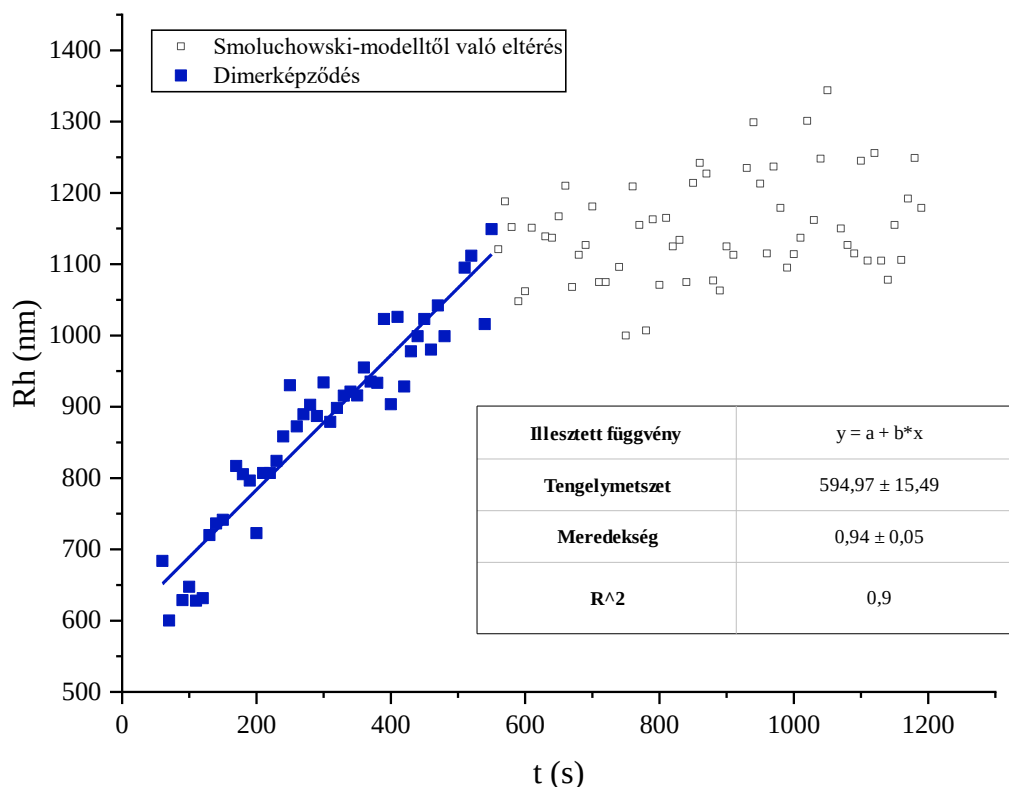
A Smoluchowski-modell alapján, ha a részecskék hidrodinamikai sugarának növekedését az idő függvényében ábrázoljuk, lineárisan növekvő függvényt kapunk, amelynek meredeksége a koaguláció sebességével lesz egyenesen arányos. Mivel az általam tanulmányozott rendszerekben a részecskék alakja nem tökéletes gömb, hanem az anyagok lamellás szerkezetűek, a függvény felvételével két szakaszt különböztethetünk meg (**5. ábra**). A mérés elején a részecskék ütközésére a dimerképződés jellemző, ez a Smoluchowski-modellhez hasonló függvényalakot eredményez. A gyors koagulációval bizonyos idő elteltével a részecskék hidrodinamikai sugarának növekedésében megszűnik a linearitás, a függvény exponenciálisan behajlik [38].

Ez az elhajlás a lamellás szerkezettel és az azokból kialakult aggregátumok hidrodinamikai sugarának változásával magyarázható. Hiába ugyanakkora az aggregációs sebesség, a gömbszerű részecskék aggregációjához képest, a lamellás részecskék esete más sebességi együtthatót eredményez. Az első szakaszban képződött dimerekkel különböző mértékben fognak a részecskék ütközni és összetapadni, vagyis többféle szabálytalan alakú részecske-

csoportosulás lesz a rendszerben. Minél nagyobb egy adott összetapadt részecskecsoport, annál nagyobb valószínűséggel ütközik és emiatt egyre nagyobb hidrodinamikai sugárra tesz szert, ami nagyobb jelintenzitásként nyilvánul meg. A mért jelintenzitás a hidrodinamikai sugár hatodik hatványával arányos ($I \sim R_h^6$).

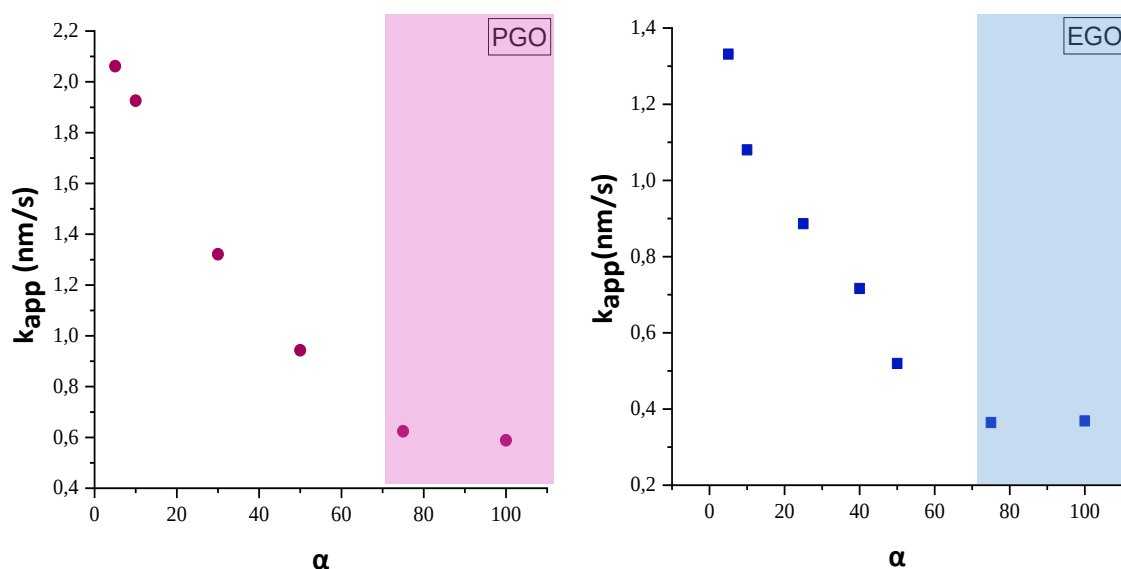
Az ütközések számát nyilvánvalóan befolyásolja a koncentráció is. Ebből következik, hogy a dimerképződés szakaszának hossza a hígítási faktorral fordítottan arányos. Minél kisebb a hígítási faktor, annál több részecske van a rendszerben, vagyis annál valószínűbb lesz az ütközés és az összetapadás, annál hamarabb befejeződik a dimerképződés és elkezdődik a szabálytalan alakzatok kialakulása.

A látszólagos sebességi együttható (k_{app}) megadásához a részecskék hidrodinamikai sugarát az eltelt idő függvényében ábrázoltam a kiugró adatokat elhagyva, 1 mol/dm³ sókoncentráció mellett, hogy az aggregáció biztosan diffúziókontrollált legyen. A felvett függvény első szakaszára, ahol a rendszer a Smoluchowski-modellnek megfelelően viselkedett, egyenest illesztettem, ennek a meredeksége megegyezik a k_{app} értékével. Mivel ezen mérések célja az optimális részecske-koncentráció megadása volt, k_{app} értékeit különböző hígítási faktoroknál meghatároztam és ezeket ábrázoltam.



5. ábra Optimális részecske-koncentráció meghatározás – EGO 20x hígítási faktor esetén

Mindkét anyag esetében kiderül, hogy a többi hígítással szemben $75\times$ hígítás és e feletti α értékeknél a leghosszabb a dimerképződés szakasza (**6. ábra**). $75\times$ -nél nagyobb hígításoknál már nem lesz kisebb a látszólagos sebességi együttható értéke, vagyis az illeszthető rész nem lesz hosszabb. A méret-meghatározáshoz szükséges jelintenzitás itt a legnagyobb a koncentrációtól független szakaszon. A CCC meghatározását, tehát a $75\times$ hígításnak megfelelő részecske-koncentráción ($V=27\mu\text{l}$) végeztem, $\text{pH}=7\pm0,2$ mellett.



6. ábra Optimális részecske-koncentráció meghatározása – PGO (rózsaszín), EGO (kék)

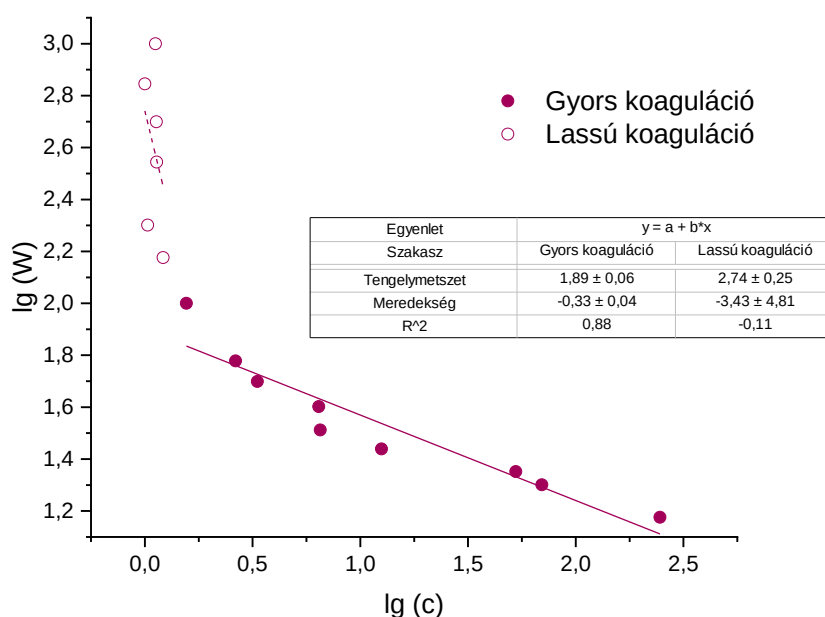
5.1.2. Sófüggés és CCC meghatározás

Az előző mérésemmel azonos körülményeket biztosítva vizsgáltam meg, hogyan befolyásolja a koagulációt a sókoncentráció változtatása. Az elektrokinetikai potenciál értéke lecsökken az elektrolit-koncentráció növekedésének hatására. Ilyenkor a részecskék összeütközése nagyobb valószínűséggel eredményezi az összetapadásukat, a koaguláció gyorsabb lesz.

Ennek tanulmányozása céljából az előző részben meghatározott $75\times$ hígítási faktorú részecske-koncentrációt tartottam állandó értéken és a NaCl koncentrációját változtatgattam a mintáimban. Az erre vonatkozó méréseim 1200 másodpercig tartottak, amiből 60 másodperc a műszer optimalizálása volt. A műszer a mérési pontokat 10 másodpercenként vette fel, ezek 5 mérés átlagából adódtak. A mért hidrodinamikai sugarakat az idő függvényében ábrázolva, a jól megválasztott részecske-koncentráció miatt, egyeneseket kaptam.

A mért adatokból az *Irodalmi áttekintésben* említett (3.9.) mindkét módszerrel elvégeztem a kiértékelést. A klasszikus módszer használatával az egyenesek illesztésénél R^2 értéke nagyon kicsi lett a PGO és az EGO esetén is. A PGO adataira végzett lineáris regresszió az **7. ábrán**

látható. Az illesztés eredményének megbízhatósága kicsi, ezáltal a kapott egyenesek egyenletével történő számítás nagyon nagy szórást eredményezne a végeredmények szempontjából. Az ezzel a módszerrel történő kiértékelést nem tartottam célszerűnek. A hiba oka valószínűleg az lehet, hogy a vizsgált részecskék nem ideális gömb alakúak és összetapadásukkor a legtöbb esetben nincsenek egymással teljes fedésben a lamellák. A különböző alakú összetapadt részecske-asszociátumok különböző hidrodinamikai sugárral rendelkeznek, így a gyors koaguláció szakaszában nem figyelhető meg az egyenletes hidrodinamikai sugár-növekedés.



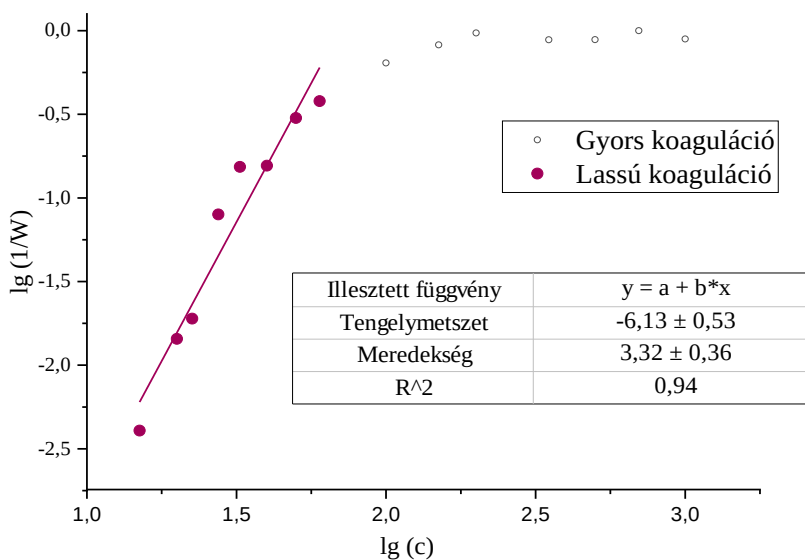
7. ábra CCC meghatározása a klasszikus módszerrel - PGO

A második módszer alkalmazásával pontosabb eredményekhez jutottam. Az előzőekhez hasonlóan felvett egyenesek meredekségeiből a lassítási tényezőt (W) adtam meg. A legnagyobb sókoncentrációhoz tartozó meredekséget tekintettem k_{app}^{fast} -nek (3. egyenlet). Könnyen belátható, hogy minél jobban közelít W értéke az egyhez, annál instabilabb a rendszer. $W=1$ érték esetén minden ütközés koagulációhoz vezet, ezáltal szoros összefüggésben áll a CCC-vel.

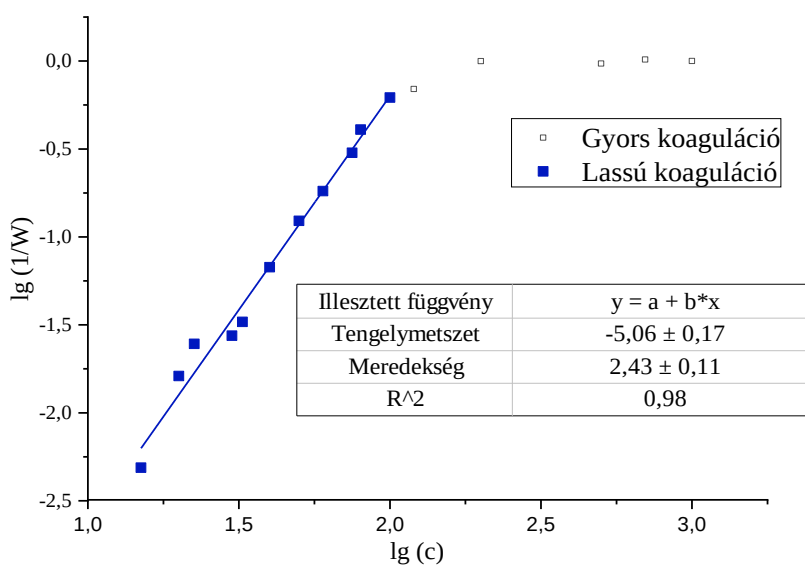
A CCC meghatározásához az előbbi adatokból először meghatároztam a lassú koagulációhoz tartozó szakasz meredekségét (β). Ehhez a lassítási tényező reciprokának a tízes alapú logaritmusát ábrázoltam a sókoncentráció tízes alapú logaritmusának a függvényében (8.-9. ábra). A lassítási tényező reciproka, az ún. összetapadási hatékonyság (*attachment*

efficiency – β), ami megadja a rendszerben található kolloid részecskék összetapadásának valószínűségét [39].

A felvett függvényen két szakasz látható: a lecsengő pontok által meghatározott lassú koagulációs szakasz és az elektrolit mennyiségétől gyakorlatilag független gyors koagulálás szakasza. A két rész közül a lassú koagulációs szakaszra egyenest illeszttem. Az egyenes meredeksége egyenlő β -val. PGO esetében ez az érték 3,323, míg EGO esetén 2,4308.

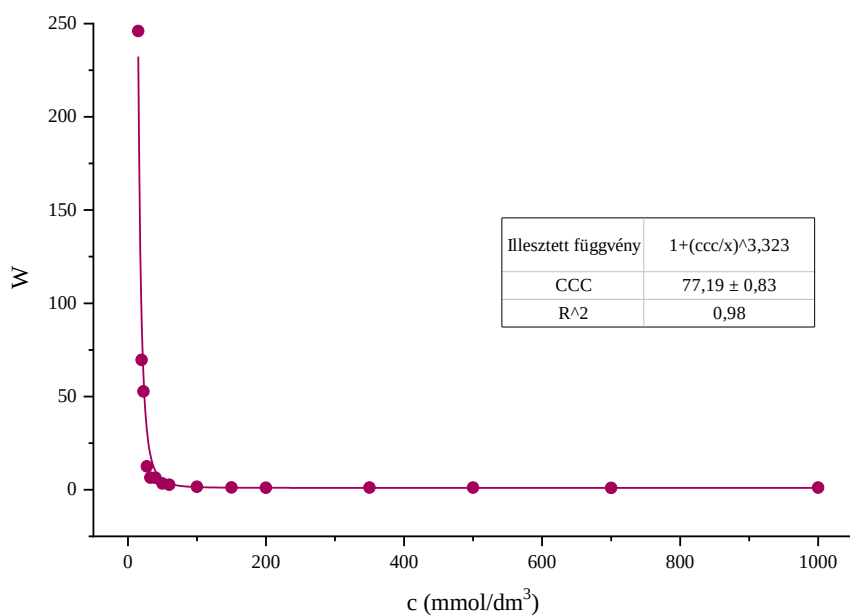


8. ábra β meghatározása – PGO

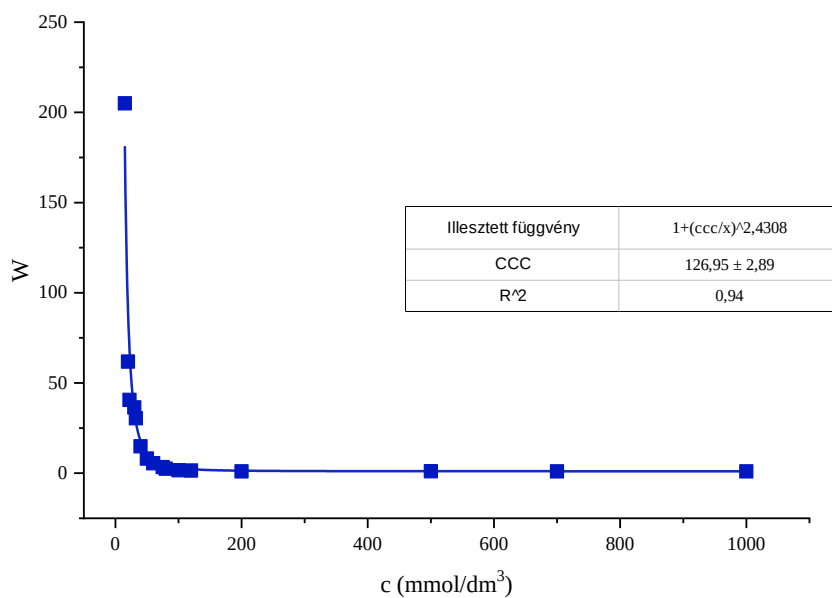


9. ábra β meghatározása – EGO

A β értékek ismeretében a CCC értékeket nemlineáris paraméterbecsléssel az Origin szoftvercsomag 95E verziójával számítottam ki. Az illesztett függvények a **10.-11. ábrán** láthatók. Az általam vizsgált rendszerekben a PGO esetében a CCC $77,19 \pm 0,83$ mmol/dm³, míg az EGO esetén $126,95 \pm 2,89$ mmol/dm³ NaCl-ra vonatkoztatva.



10. ábra CCC meghatározás – PGO



11. ábra CCC meghatározás – EGO

5.1.3. Összehasonlítás

Szerző, év	Szintézis módja	Kezdeti R_h (nm)	CCC (mmol/dm ³)	pH, körülmények
Azizighannad és Mitra, 2018. [40]	-	-	22,6	C/O=1:1 (nem redukált GO)
Azizighannad és Mitra, 2018.	Kémiai redukció (Zn, HCl)	-	18,5	C/O=2:1 (NaCl)
Azizighannad és Mitra, 2018.	Kémiai redukció (Zn, HCl)	-	16,0	C/O=4:1 (NaCl)
Azizighannad és Mitra, 2018.	Kémiai redukció (Zn, HCl)	-	13,4	C/O=9:1 (NaCl)
Chowdhury és mtársai, 2015. [41]	Hummers-Offeman	500	200,0	5,2 (NaCl)
Tang és mtársai, 2017. [42]	Hummers-Offeman	150	110,0	6,5 (NaCl)
Wang és mtársai, 2018. [43]	Hummers-Offeman	330	188,0	6,0 (NaCl)
Wang és mtársai, 2018.	Hummers-Offeman	330	68,0	6,0 (KCl)
Yang és mtársai, 2016. [44]	Hummers-Offeman	300	36,0	7,0 (NaCl)

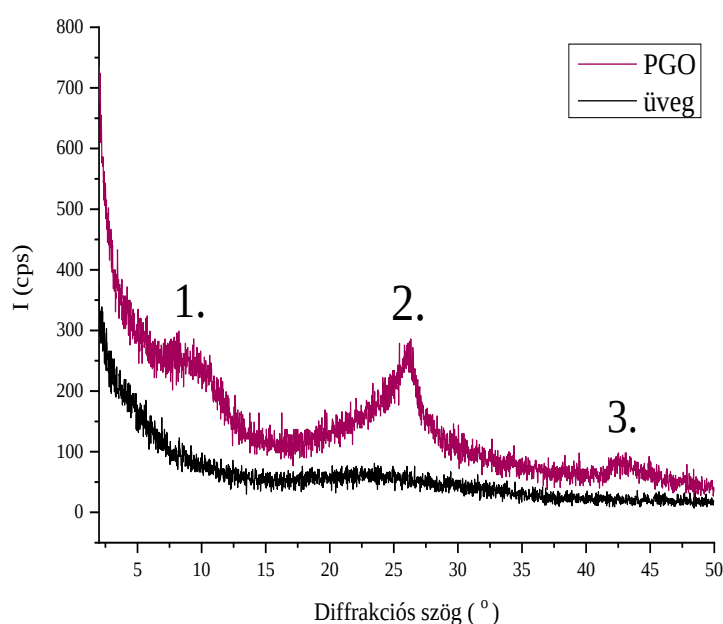
1. táblázat *Különböző módokon előállított rGO-ra vonatkozó CCC értékek összehasonlítása*

Mivel az általam vizsgált anyagokhoz hasonló kémiai összetétellel rendelkező GO-okat nem találtam a szakirodalomban, ezért az összehasonlítást redukált grafén-oxidra mért kísérleti eredményekkel végeztem el. A táblázatban felsorolt mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a CCC értéke függ az elektrolitoldat anyagi minőségétől, a kezdeti részecskemérettől, illetve a C/O aránytól. A méréseim alapján számított CCC érték és a kísérleti körülmények leginkább a Tang és munkatársai által vizsgált anyag tulajdonságait adják vissza. Ebből arra következtettem, hogy az EGO előállítása során jelentkező exfoliáció és a funkcionizálás határfoka körülbelül megegyezik a Hummers-Offeman féle szintézis határfokával. A PGO esetében a CCC értéke alacsonyabb, ami azzal magyarázható, hogy a felületén kevesebb funkciós csoport található az EGO-hoz képest. Ennek bebizonyítására különböző anyagszerkezeti vizsgálatokat alkalmaztam.

5.2. Anyagszerkezeti vizsgálatok

5.2.1. Röntgendiffraktometria (XRD)

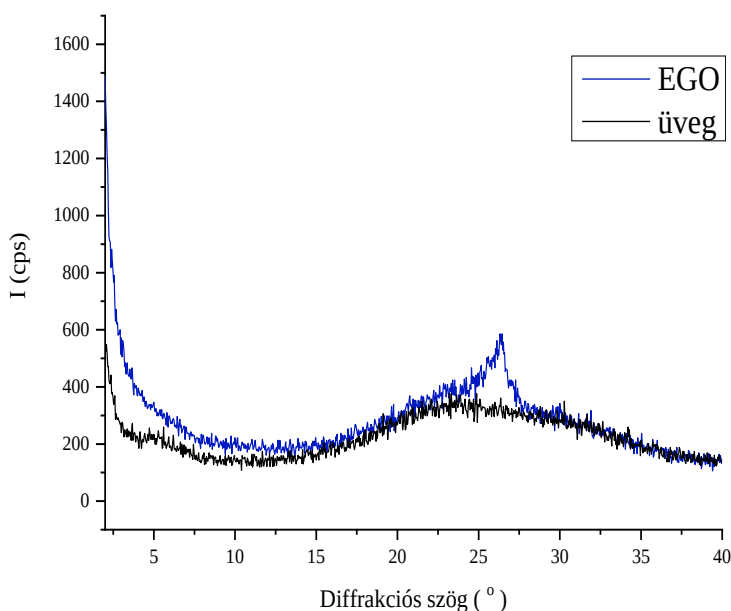
A felvett diffraktogram (12. ábra) alapján a PGO esetében megfigyelhető a grafit-oxidra jellemző reflexió, emellett megjelennek a grafitra jellemző reflexiók is. $2\theta=26^\circ$ és $2\theta=47^\circ$ relatív széles csúcsok láthatók, amik részlegesen rendezett krisztallitok jelenlétére utalnak. Mindez arra enged következtetni, hogy a lapok közötti oxidáció csak részleges, sok grafit lap nem oxidálódott a szintézis során. A részecskék nem grafén- vagy grafén-oxidszerűek, hanem inkább rétegesnek tekinthetők, vagyis az exfoliáció nem ment teljesen végbe [45].



12. ábra A PGO diffraktogramja

A kis 2θ szögeknél észlelhető gyors lecsengésű szakasz nagy fajlagos felületre utal. Ez a lecsengés mindkét minta esetén jelen volt. Az EGO diffraktogramján (13. ábra) csak egy kiszélesedett csúcsot láthatunk $26,36^\circ$ -nál, ami egy tipikus grafit csúcs. A szokatlanul kiszélesedett csúcs miatt az üres üveglap diffraktogramját is felvettem, így kiderült, hogy az EGO-hoz tartozó jelhez valójában keskenyebb csúcs tartozik, mint a PGO esetén mért csúcshoz. Ebből arra következtettem, hogy az EGO a PGO-nál nagyobb kristályossági fokkal rendelkezik. Egyéb váratlan eredmény még, hogy az EGO esetében GO-csúcs nem szerepel, ami azzal magyarázható, hogy az oxidáció valószínűleg nem terjed ki a lamellák közé, a grafit lamellák csak a szélüknél oxidálódhattak. A GO-csúcs hiányának másik valószínű magyarázata lehet a minta öregedése, ami a többi vizsgálati módszerrel támasztható alá. Az EGO esetében

is megállapítható, hogy a szénvázhoz rendelhető reflexió grafitszerű multiréteges szerkezetre utal, tehát a szintézis során fellépő exfoliáció ezen minta esetében is csak részlegesen játszódtott le.

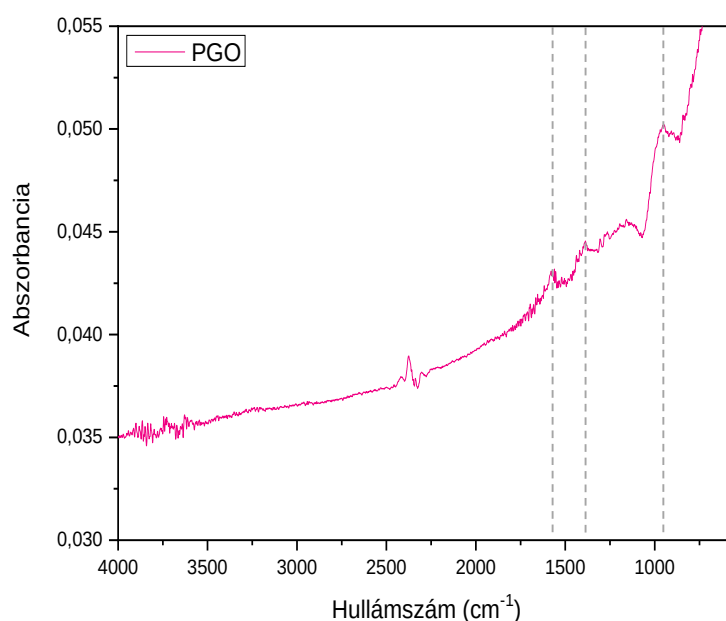


13. ábra Az EGO diffraktogramja

5.2.2. Infravörös spektroszkópia (IR)

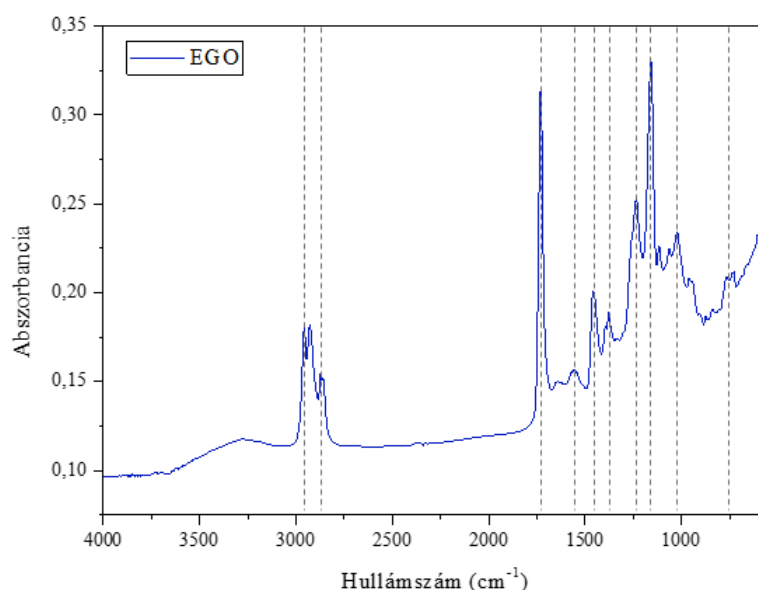
A PGO esetében felvett spektrum (**14. ábra**) az rGO spektrumára [46] hasonlít a legjobban, ugyanis a mérés szerint csak kevés felületi funkciós csoport található a lamellákon. A funkciós csoportok kis száma magyarázat lehet arra, hogy a PGO CCC értéke alacsonyabb az EGO CCC értékénél.

A P=O és P-O kötések közül csak a legintenzívebbek látszanak a felvett spektrumon. Az irodalom [47] szerinti csúcsok közül az 1560 cm^{-1} hullámszámnál található csúcs a P=O kötés vegyértékrezgéséhez köthető, míg az 1388 cm^{-1} , 1274 cm^{-1} és a 946 cm^{-1} -nél lévő csúcsok a P-O kötésnek tulajdoníthatók.



14. ábra A PGO IR-spektruma

Az EGO spektrumán (15. ábra) a grafit-oxidra jellemző rezgési sávok jelennek meg. 3520-3130 cm^{-1} -nél egy kisebb intenzitású széles csúcs látható, amit a vízben lévő O-H csoportok nyújtó vegyértékrezgése okoz, ami abszorbeálódott víz jelenlétére utal. A 3000-2750 cm^{-1} -nél található csúcsok C-H vegyértékrezgésnek felelnek meg. Az 1730 cm^{-1} -nél észlelhető jelet valószínűleg C=O vegyértékrezgések okozzák, amiből karbonil- és karboxil-csoportok jelenlétére következtettem. Nagyobb jelintenzitások láthatók még 1642 cm^{-1} -nél, amit feltehetően aromás C=C vagy megkötődött víz okoz; 1230 cm^{-1} -nél és 760 cm^{-1} környékén, amely C-O-C epoxi-csoportoktól származhat, valamint 1020 cm^{-1} -nél, ami alkoxi-csoportok C-O vegyértékrezgése eredményezhet. Az 1377 cm^{-1} -nél található csúcs az O-H deformációs rezgéséhez tartozik [48]. Az említett funkciós csoportok a grafit-oxidra jellemzőek, azzal ekvivalens kémiai szerkezetre utalnak. Ennek ellenére a grafit-oxidok fontos tulajdonságáról, az oxidációsfokról az infravörös spektrum nem ad információt.



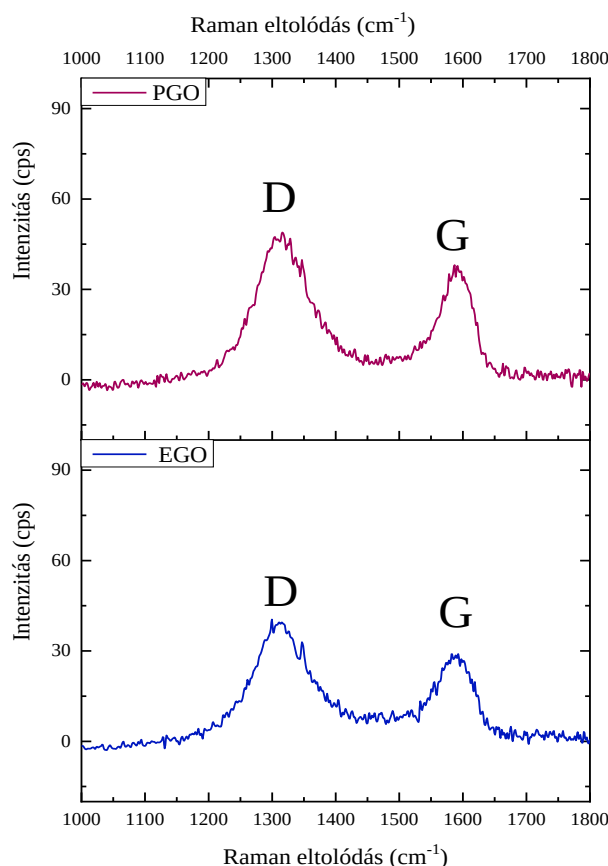
15. ábra Az EGO IR-spektruma

5.2.3. Raman-spektroszkópia

A grafit és a szénanyagok Raman-spektrumán tipikusan két csúcs használható a kémiai szerkezet leírására. A kisebb Raman-eltolódáshoz tartozó ún. D csúcs a nem sp^2 konfigurációjú C atomok számát mutatja meg, míg a másik, az ún. G csúcs a grafitos szerkezet szabályosságáról ad információt. Egy adott grafityszerű anyag oxidáltsági állapota a D és a G csúcs intenzitásának hányadosával jellemezhető. Az exfoliáció hatására mindkét anyag esetében a nagy D csúcsok megjelenése észlelhető (16. ábra), azaz az I_D/I_G arány kicsi, ami sok hibahelyre utal. Ez az élek és a lapok szabályos szerkezetében megjelenő sp^2 kötésrendszertől eltérő szénatomok számával arányos. A hibahelyek száma az exfoliáció és a kémiai funkcionálás hatására történő degradációval van összefüggésben [49]. A csúcsokhoz tartozó intenzitás- és Raman-eltolódás értékeket, valamint az I_D/I_G arányt az 2. táblázatban foglaltam össze.

	PGO	EGO
I_D (cps)	46,10	39,01
P_D (cm^{-1})	1313,17	1313,17
I_G (cps)	36,08	27,62
P_G (cm^{-1})	1593,77	1587,02
$\frac{I_D}{I_G}$	1,278	1,412

2. táblázat A mért csúcsokhoz tartozó intenzitás- és Raman-eltolódás értékek



16. ábra A PGO és az EGO Raman-spektruma

A kapott I_D/I_G arányokból arra következtettem, hogy a két anyag közül az EGO minta rendelkezik nagyobb oxidáltsági fokkal, azaz a hibahelyek és élek száma ennél a mintánál nagyobb. Ez az eredmény egybevág az IR- és kolloidstabilitás vizsgálatoknál tapasztaltakkal. Fontos emellett megjegyezni, hogy a nagyobb I_D/I_G -arány a hatékonyabb exfoliációból, valamint az elektrokémiai leválasztás során a szénvázban megjelenő fizikai degradációval létrejövő hibahelyekből is származhat, tehát nem kizárólagosan a kémiai funkcionalitásokhoz köthető. Az irodalomban előforduló néhány erre vonatkozó adatot a kapott eredmények összehasonlításához a **3. táblázat** tartalmazza.

Szerző	GO típusa	I_D / I_G
Kartel és mt. 2022. [50]	GO	0,82
Kartel és mt. 2022.	Hidrazin-hidráttal redukált	1,30
Tan és mt. 2014. [51]	Kémiaailag redukált	0,89
Tan és mt. 2014.	Kémiaailag redukált (50 mg NaBH ₄)	0,92
Tan és mt. 2014.	Kémiaailag redukált (100 mg NaBH ₄)	0,98
Tan és mt. 2014.	Kémiaailag redukált (300 mg NaBH ₄)	1,13
Tan és mt. 2014.	Kémiaailag redukált (800 mg NaBH ₄)	1,68

3. táblázat Irodalmi EGO-ra vonatkozó I_D/I_G -arányok

A **3. táblázatban** szereplő, valamint a méréseim során kapott I_D/I_G arányokat összevetve kijelenthető, hogy a mintáim szintézise során alkalmazott elektrolitikus redukció hatásfoka közel azonos a hidrazin-hidráttal végzett redukció hatásfokával. Ezek alapján a nanoszerkezet/hibahelyek a redukált grafit-oxidéra, míg a felületi funkcionalitások száma a sima grafit-oxidéra hasonlít (kolloidstabilitás), amely arra enged következtetni, hogy

- az elektrokémiai szintézis közben az exfoliáció részleges, tehát a részecskéim multirétegesek (XRD).
- A funkcionalitások a lapok élein helyezkednek el, legalábbis az élek jóval preferáltabbak az oxidációval szemben (IR, XRD).
- Az előállítás során nagymennyiségű nem oxidált hibahely alakult ki a szerkezetben (Raman).
- A foszfát elektrolitban való oxidációja jóval kisebb hatásfokkal működött, mint a foszfátmentes elektrokémiai oxidáció (CCC).
- Az elektrokémiai oxidáció hatásfoka összemérhető a kémiai oxidációéval (CCC).

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Kísérleti munkám során vizes közegű elektrokémiai-, illetve foszfát-csoportokkal módosított grafén-oxid diszperziók kolloidstabilitásával és anyagszerkezeti vizsgálatával foglalkoztam. A kritikus koaguláltató koncentrációra vonatkozó kísérleteimet a $\text{pH}=7\pm0,2$ tartományban dinamikus fényszórásmérés segítségével végeztem el. Mindkét mintám esetén először az optimális részecske-koncentrációt határoztam meg, ami $75\times$ hígítási faktornál jelentkezett. Ezután állandó részecske-koncentrációt biztosítva, különböző NaCl koncentrációjú mintákat készítettem és a részecskék átmérőjének idő függvényében történő növekedését vizsgáltam. A mért adatokból az irodalomban alkalmazott legfrissebb módszer alapján számítottam ki a CCC-t. Ehhez először a lassú koagulációs szakaszra illesztett egyenes meredekségét határoztam meg, ami a PGO esetében 3,323, míg EGO esetén 2,4308 volt. A β -értékek ismeretében a NaCl-ra vonatkoztatott CCC-t nemlineáris paraméterbecsléssel adtam meg. A PGO CCC értéke $77,2 \pm 0,8 \text{ mmol/dm}^3$, EGO-é $126,9 \pm 2,9 \text{ mmol/dm}^3$. Irodalmi értékeket is felhasználva arra a következtetésre jutottam, hogy az EGO jobban funkcionális a PGO-val szemben.

Az anyagszerkezeti vizsgálatokat röntgendiffraktometria, infravörös- és Raman-spektroszkópia segítségével végeztem el. A kapott eredmények igazolták a CCC érték megállapításánál tapasztaltakat. A diffraktogramok tanulmányozásával a jelentkező csúcsok szélességéből kiderült, hogy az EGO a PGO-hoz képest nagyobb kristályossági fokkal rendelkezik. GO-csúcs megjelenése, azonban nem volt észlelhető az EGO esetén, ez a többi vizsgálat eredményeivel összevetve valószínűleg a minta öregedésének tudható be. Mindkét anyag a szénvázhoz rendelhető reflexió alapján multiréteges szerkezetű, az exfoliáció csak részlegesen játszódhatott le. Az infravörös spektrumok alapján az EGO sokkal jobban funkcionális, mint a PGO. A PGO esetén csak a legintenzívebb P=O és P-O kötésekhez tartozó csúcsok látszódtak, míg az EGO-nál karbonil-, karboxil-, epoxi- és alkoxi-csoportokra, valamint abszorbeálódott víz jelenlétére utaló csúcsok jelentkeztek. A Raman-spektroszkópiás vizsgálatok célja az I_D/I_G arány meghatározása volt. PGO-ra 1,278, míg az EGO-ra 1,412 eredményt kaptam, melyből arra következtettem az irodalmi értékek alapján, hogy az elektrokémiai- és a kémiai redukció hatásfoka közel azonos lehet megfelelő körülmények biztosítása mellett.

Ahhoz, hogy a vizsgált anyagokat a jövőben valamilyen elektronikai területen hasznosítani tudják, további — például az anyagok öregedésére vonatkozó — vizsgálatok elvégzése szükséges.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] C. Y. Su, A. Y. Lu, Y. Xu, F. R. Chen, A. N. Khlobystov, and L. J. Li, “High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 3, pp. 2332–2339, 2011, doi: 10.1021/nn200025p.
- [2] Y. Wen, B. Wang, C. Huang, L. Wang, and D. Hulicova-Jurcakova, “Synthesis of phosphorus-doped graphene and its wide potential window in aqueous supercapacitors,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, no. 1, pp. 80–85, 2015, doi: 10.1002/chem.201404779.
- [3] E. H. Ramírez-Soria *et al.*, “A Simple and Expeditious Route to Phosphate-Functionalized, Water-Processable Graphene for Capacitive Energy Storage,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 46, pp. 54860–54873, 2021, doi: 10.1021/acsmi.1c12135.
- [4] O. S. Okwundu, E. U. Aniekwe, and C. E. Nwanno, “UNLIMITED POTENTIALS OF CARBON : DIFFERENT STRUCTURES AND USES (A REVIEW) Department of Chemical and Petrochemical Engineering , Egypt-Japan University of Science and Technology (E-JUST), Egypt . Department of Chemical Engineering , University of Beni,” 2018.
- [5] A. Mohammad-Khah and R. Ansari, “Activated charcoal: Preparation, characterization and applications: A review article,” *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 859–864, 2009.
- [6] F. Szemle, “Szén nanoszerkezetek elméleti vizsgálata,” vol. 52, no. 2007, 2008.
- [7] A. K. Geim, “Graphene : Status and Prospects,” vol. 324, no. June, pp. 1530–1534, 2009.
- [8] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, “Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 90, pp. 75–127, 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.
- [9] N. Slepíčková Kasálková, P. Slepíčka, and V. Švorčík, “Carbon nanostructures, nanolayers, and their composites,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 9, 2021, doi: 10.3390/nano11092368.
- [10] X. S. Du, M. Xiao, Y. Z. Meng, and A. S. Hay, “Direct synthesis of poly(arylenedisulfide)/carbon nanosheet composites via the oxidation with graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 1, pp. 195–197, 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2004.06.036.

- [11] R. Zhang, Y. Hu, J. Xu, W. Fan, and Z. Chen, “Flammability and thermal stability studies of styrene-butyl acrylate copolymer/graphite oxide nanocomposite,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 85, no. 1, pp. 583–588, 2004, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.020.
- [12] T. Szabó, “A grafit-oxid kémiai és nanoszerkezete,” p. 106, 2006.
- [13] A. A. MOOSA and M. S. ABED, “Graphene preparation and graphite exfoliation,” *Turkish J. Chem.*, vol. 45, no. 3, pp. 493–519, 2021, doi: 10.3906/kim-2101-19.
- [14] L. Zhang, J. Liang, Y. Huang, Y. Ma, Y. Wang, and Y. Chen, “Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 14, pp. 3365–3368, 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.07.045.
- [15] A. Eckmann *et al.*, “Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 8, pp. 3925–3930, 2012, doi: 10.1021/nl300901a.
- [16] S. C. Ray, “Application and Uses of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide,” *Appl. Graphene Graphene-Oxide Based Nanomater.*, no. ii, pp. 39–55, 2015, doi: 10.1016/b978-0-323-37521-4.00002-9.
- [17] W. W. Liu and A. Aziz, “Review on the Effects of Electrochemical Exfoliation Parameters on the Yield of Graphene Oxide,” *ACS Omega*, vol. 7, no. 38, pp. 33719–33731, 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c04099.
- [18] Y. Nishina and S. Eigler, “Chemical and electrochemical synthesis of graphene oxide-a generalized view,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 24, pp. 12731–12740, 2020, doi: 10.1039/d0nr02164d.
- [19] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, and L. Jie, “Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 26, pp. 15328–15345, 2020, doi: 10.1039/d0ra01068e.
- [20] M. Brycht *et al.*, “Synthesis and characterization of the thermally reduced graphene oxide in argon atmosphere, and its application to construct graphene paste electrode as a naptalam electrochemical sensor,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 1035, pp. 22–31, 2018, doi: 10.1016/j.aca.2018.06.057.
- [21] Z. U. Khan, A. Kausar, H. Ullah, A. Badshah, and W. U. Khan, “A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques,” *J. Plast. Film Sheeting*, vol. 32, no. 4, pp. 336–379, 2016, doi: 10.1177/8756087915614612.
- [22] T. Kim, W. Song, D. Y. Son, L. K. Ono, and Y. Qi, “Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 7, pp. 2942–2964, 2019, doi: 10.1039/C8TA10513H.

- [23] M. Madian, A. Eychmüller, and L. Giebeler, “Current advances in Tio₂-based nanostructure electrodes for high performance lithium ion batteries,” *Batteries*, vol. 4, no. 1, 2018, doi: 10.3390/batteries4010007.
- [24] P. Sehrawat, A. Abid, S. S. Islam, A. Mauger, and C. M. Julien, “Nanostructured Graphene Oxide-Based Hybrids as Anodes for Lithium-Ion Batteries,” *C*, vol. 6, no. 4, p. 81, 2020, doi: 10.3390/c6040081.
- [25] H.-H. Chang, T.-H. Ho, and Y.-S. Su, “Graphene-Enhanced Battery Components in Rechargeable Lithium-Ion and Lithium Metal Batteries,” *C*, vol. 7, no. 3, p. 65, 2021, doi: 10.3390/c7030065.
- [26] I. Kar, “Barna Balázs diplomamunka,” 2019.
- [27] Jatep. 2013. Patzkó Ágnes, *A kolloidika alapjai*.
- [28] G. Trefalt and M. Borkovec, “Overview of DLVO Theory | Archive ouverte UNIGE,” 2014, [Online]. Available: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:148595>
- [29] A. I. Osinsky and N. V. Brilliantov, “Exact solutions of temperature-dependent Smoluchowski equations,” *J. Phys. A Math. Theor.*, vol. 55, no. 42, 2022, doi: 10.1088/1751-8121/ac971b.
- [30] M. Galli, S. Sáringer, I. Szilágyi, and G. Trefalt, “A simple method to determine critical coagulation concentration from electrophoretic mobility,” *Colloids and Interfaces*, vol. 4, no. 2, 2020, doi: 10.3390/colloids4020020.
- [31] D. F. Carrasco, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, “An electrochemical route to holey graphene nanosheets for charge storage applications,” *Carbon N. Y.*, vol. 195, pp. 57–68, 2022, doi: 10.1016/j.carbon.2022.04.003.
- [32] E. Moore, Jonathan ; Cerasoli, “Particle Light Scattering Methods and Applications,” *Elsevier Ltd.*, p. 6, 2010.
- [33] Szabados Márton, “Réteges kettőshidroxidok előállítása ultrahang besugárzással segített mechanokémiai módszerrel,” *Szegedi Tudományegyetem*, 2016.
- [34] E. Aliyev, V. Filiz, M. M. Khan, Y. J. Lee, C. Abetz, and V. Abetz, “Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 1180, pp. 1–15, 2019.
- [35] B. Konkena and S. Vasudevan, “Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through p K_a measurements,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 7, pp. 867–872, 2012, doi: 10.1021/jz300236w.

- [36] R. Shaw, “Dynamic Light Scattering Training Achieving reliable nano particle sizing (Available from: <http://www.chem.uci.edu/%7Edmitryf/manuals/Fundamentals/DLS%20concept.pdf>),” *ATA Sci. Malvern*, vol. 2, p. Available from: <http://149.171.168.221/partcat/wp->, 2014, [Online]. Available: <http://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Fundamentals/DLS concept.pdf>
- [37] S. K. Burger Kálmán, *Az analitikai kémia alapjai - Kémiai és műszeres elemzés*. 2012.
- [38] L. Wu *et al.*, “Aggregation kinetics of graphene oxides in aqueous solutions: Experiments, mechanisms, and modeling,” *Langmuir*, vol. 29, no. 49, pp. 15174–15181, 2013, doi: 10.1021/la404134x.
- [39] A. Praetorius *et al.*, “Strategies for determining heteroaggregation attachment efficiencies of engineered nanoparticles in aquatic environments,” *Environ. Sci. Nano*, vol. 7, no. 2, pp. 351–367, 2020, doi: 10.1039/c9en01016e.
- [40] S. Azizighannad and S. Mitra, “Stepwise reduction of Graphene Oxide (GO) and its effects on chemical and colloidal properties,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-28353-6.
- [41] I. Chowdhury, W. C. Hou, D. Goodwin, M. Henderson, R. G. Zepp, and D. Bouchard, “Sunlight affects aggregation and deposition of graphene oxide in the aquatic environment,” *Water Res.*, vol. 78, pp. 37–46, 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.04.001.
- [42] H. Tang *et al.*, “New Insight into the Aggregation of Graphene Oxide Using Molecular Dynamics Simulations and Extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek Theory,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 17, pp. 9674–9682, 2017, doi: 10.1021/acs.est.7b01668.
- [43] M. Wang, B. Gao, D. Tang, H. Sun, X. Yin, and C. Yu, “Effects of temperature on aggregation kinetics of graphene oxide in aqueous solutions,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 538, no. August 2017, pp. 63–72, 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.10.061.
- [44] K. Yang, B. Chen, X. Zhu, and B. Xing, “Aggregation, Adsorption, and Morphological Transformation of Graphene Oxide in Aqueous Solutions Containing Different Metal Cations,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 20, pp. 11066–11075, 2016, doi: 10.1021/acs.est.6b04235.
- [45] A. N. Popova, “Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction,” *Coke Chem.*, vol. 60, no. 9, pp. 361–365, 2017, doi: 10.3103/S1068364X17090058.

- [46] Y. P. Zhang, J. J. Xu, Z. H. Sun, C. Z. Li, and C. X. Pan, "Preparation of graphene and Tio₂ layer by layer composite with highly photocatalytic efficiency," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 21, no. 6, pp. 467–471, 2011, doi: 10.1016/S1002-0071(12)60084-7.
- [47] M. H. Gouda, N. A. Ellessawy, and A. Toghan, "Novel crosslinked sulfonated PVA/PEO doped with phosphated titanium oxide nanotubes as effective green cation exchange membrane for direct borohydride fuel cells," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 13, 2021, doi: 10.3390/polym13132050.
- [48] N. Pan *et al.*, "Removal of Th⁴⁺ ions from aqueous solutions by graphene oxide," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 298, no. 3, pp. 1999–2008, 2013, doi: 10.1007/s10967-013-2660-2.
- [49] TUINSTRA F and KOENIG JL, "Raman Spectrum of Graphite," *J. Chem. Phys.*, vol. 53, no. 3, pp. 1126–1130, 1970, doi: 10.1063/1.1674108.
- [50] M. T. Kartel *et al.*, "Changes in the Structure and Properties of Graphene Oxide Surfaces During Reduction and Modification," *Him. Fiz. ta Tehnol. Poverhni*, vol. 13, no. 2, pp. 179–189, 2022, doi: 10.15407/hftp13.02.179.
- [51] S. M. Tan, A. Ambrosi, C. K. Chua, and M. Pumera, "Electron transfer properties of chemically reduced graphene materials with different oxygen content," *J. Mater. Chem. A*, 2014, doi: TA-ART-02-2014-001034.R1.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Szabó Tamásnak a dolgozatom megírásában nyújtott segítségéért.

Szeretném megköszönni konzulensemnek, Nagy Péter PhD hallgatónak a munkáját. Hatalmas segítséget nyújtott a gyakorlati munkám kivitelezésében, a mérési eredményeim kiértékelésében és a dolgozat megírása során.