



Academia Oamenilor de Știință din România

RAPORT FINAL DE ACTIVITATE

Materiale carbonice în medicină: riscuri și oportunități

Tema de cercetare Nr. 6/2018

Director proiect

Prof. univ. dr. Ecaterina ANDRONESCU

Cercetător

Doctorand Adrian-Ionuț NICOARĂ

Universitatea Politehnica din București

Noiembrie 2018

Cuprins

1	Materiale carbonice – grafenă, oxid de grafenă (GO)	4
2	Compozite pe bază de oxid de grafenă	8
2.1.	Compozite cu TiO ₂	8
2.2.	Compozite cu ZnO.....	11
2.3.	Compozite cu Fe ₂ O ₃	13
2.4.	Compozite cu hidroxiapatită (HAp)	16
3.	Rezultate experimentale și discuții	17
3.1.	Sinteza oxidului de grafenă	17
3.2.	Caracterizarea pulberii de oxid de grafenă (GO).....	19
3.2.1.	Difracția de raze X.....	19
3.2.2.	Spectroscopia RAMAN	20
3.2.3.	Spectroscopia FTIR	21
3.2.4.	Analiza termogravimetrică	22
3.2.5.	Microscopia electronică de baleiaj	22
3.2.6.	Microscopia electronică prin transmisie.....	24
3.3.	Sinteza hidroxiapatitei.	25
3.4.	Caracterizarea hidroxiapatitei.....	26
3.4.1.	Difracție de raze X.....	26
3.4.2.	Microscopia electronică de baleiaj	27
4.	Compozite hidroxiapatitei-oxid de grafenă.	29
4.1.	Obținerea compozitelor pe bază de oxid de grafenă și hidroxiapatită.....	29
4.2.	Caracterizarea pe bază de oxid de grafenă și hidroxiapatită.	30
4.2.1.	Difracție de raze X.....	30
4.2.2.	Microscopia de baleiaj	32

5.	Compozite oxid de zinc - bază de oxid de grafenă	34
5.1.	Sinteza compozitelor pe bază de oxid de grafenă și ZnO.....	34
5.2.	Caracterizarea compozitelor ZnO/GO	36
5.2.1.	Difracția de raze X.....	36
5.2.2.	Spectroscopia RAMAN.....	39
5.2.3.	Microscopia electronică de baleiaj	41
5.2.4.	Microscopia electronică prin transmisie.....	42
5.	Concluzii și perspective	45
6.	Bibliografie	47

1 Materiale carbonice – grafenă, oxid de grafenă (GO)

Grafenă, materialul format dintr-un singur strat de grafită, un strat de tip „fagure” de atomi de carbon hibridizați sp^2 a devenit unul dintre cele mai cercetate materiale, de la descoperirea sa în 2004 până în prezent [1]. Motivul „ascensiunii” extraordinare ale acestui material se datorează proprietăților sale fizice excepționale. Grafena prezintă o conductivitate termică ridicată ($\approx 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), o excelentă mobilitate a purtătorilor de sarcină la temperatura camerei ($200\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), o foarte mare suprafață specifică teoretică (calculată - $\approx 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), o transparență ridicată, o foarte bună rezistență mecanică ($2,4 \pm 0,4 \text{ TPa}$) și capacitatea de a transporta densități mari de curent electric (10^8 A cm^{-2}) [2-7].

Pentru sinteza grafenei au fost dezvoltate diferite metode de sinteză precum: creșterea epitaxială[8], exfoliere micro-mecanică [9], exfoliere termică [10], reducerea chimică și electrochimică a oxidului de grafită/grafenă [11] și metode de tip „bottom-up” plecând de la precursori organici [12]. Modalitățile de obținere a grafenei atât prin procese „top-down” cât și prin procese „bottom-up” sunt prezentate în Figura 1. Metodele de sinteză pentru grafenă sunt prezentate mai pe larg de către *Escarpa și colaboratorii* [13] și *Coleman și colaboratorii* [12].

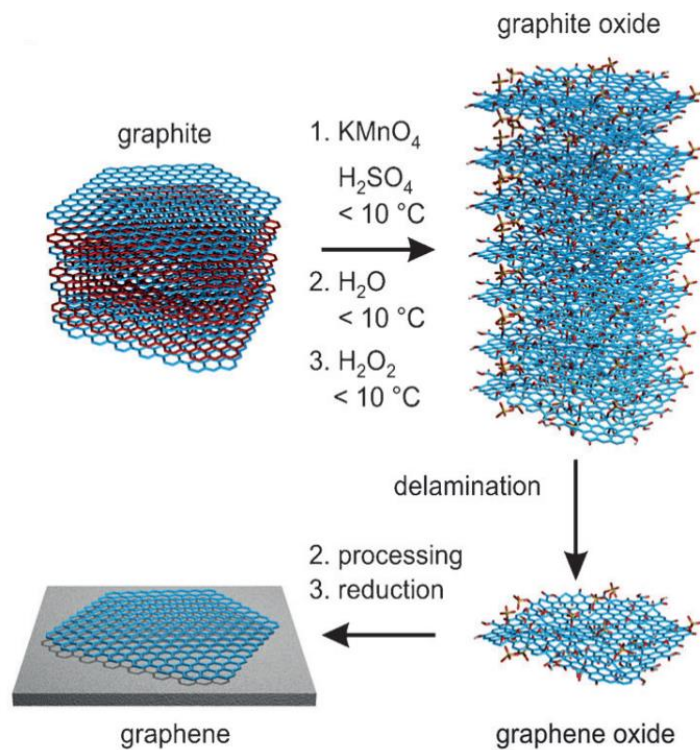
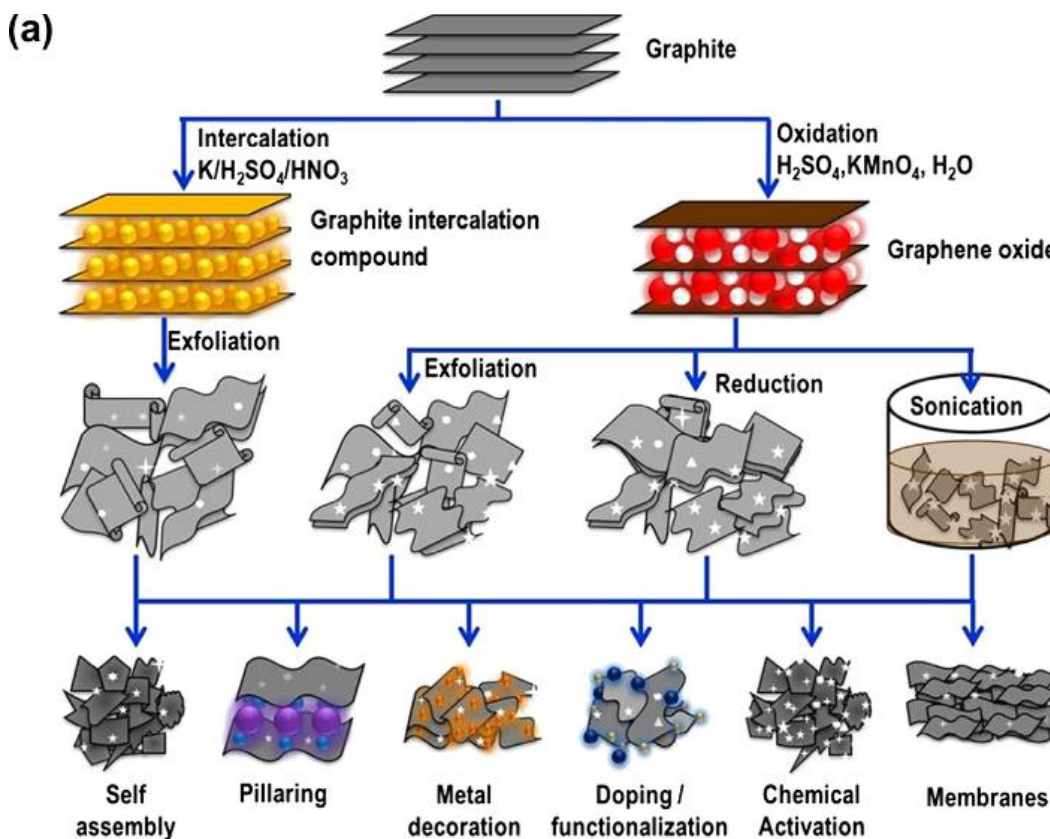


Figura 1 – Obținerea grafenei prin procesul de oxidare – exfoliere - reducere[14]

Pentru obținerea unor cantități mai mare de grafenă, de obicei, se folosește metoda oxidării grafitului, exfolierii oxidului de grafit și reducerii oxidului de grafenă, însă până în prezent nu s-a obținut o reducere totală [14].

Oxidul de grafenă este, de asemenea, un material foarte folosit pentru diferite aplicații deoarece grupele funcționale, prezente pe suprafața acestuia (precum grupările carboxil, cetonice, epoxi, alcool, etc.), permit funcționalizarea cu diferiți agenți astfel încât se poate obține o compatibilizare foarte bună [15].

Aplicațiile materialelor pe bază de grafenă sunt foarte diverse, de la celule solare [16] la senzori [17], tratarea apei [18], și chiar la terapii pentru cancer [19].



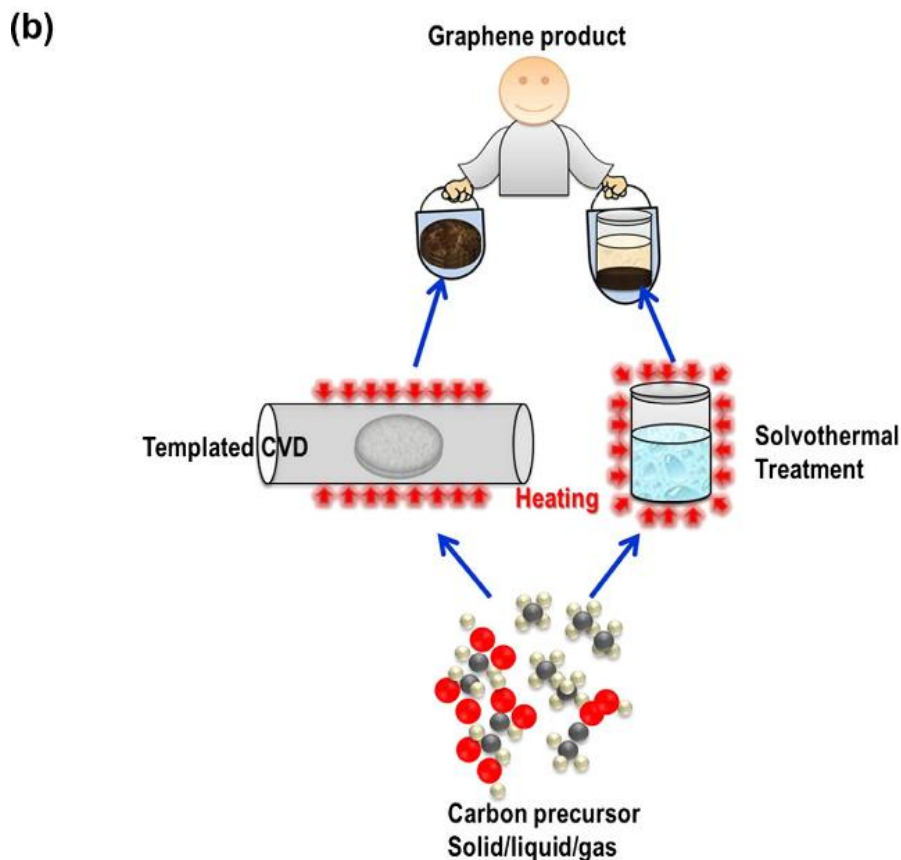


Figura 2 – Metodele de tip: a) top-down și b) bottom-up pentru obținerea grafenei[20]

În ultimele decenii, s-au depus foarte multe eforturi pentru dezvoltarea de nanostructuri anorganice având o morfologie, dimensiune, cristalinitate și funcționalitate dorită. Aceste nanostructuri sunt foarte folosite în aplicații precum electronice, materiale cu proprietăți optice, stocare și transformare de energie, dispozitive solare, etc.

Pentru a îmbunătăți proprietățile de interes, s-au proiectat foarte multe compozite cu grafena sau derivații acesteia și: Au, Ag, Pd, Pt, Ni, Rh, TiO₂, ZnO, SnO₂, MnO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Co₃O₄, CdS, etc. [21].

Tabel 1 – Comparație între metodele de sinteză pentru compozite anorganice cu grafenă și aplicațiile aferente[20]

Materials	Synthetic routes	Applications
Au/GO or rGO	<i>Ex situ</i> : π - π stacking via 2-mercaptopyridine <i>Ex situ</i> : π - π stacking via bovine serum albumin <i>In situ</i> : photochemical reduction <i>In situ</i> : reduction by hydroxyl-amine <i>In situ</i> : sonolytic reduction in poly(ethylene glycol) at 211 kHz	Catalysis, SERS Raman enhancement
Au/rGO	<i>In situ</i> : reduction by NaBH ₄ <i>In situ</i> : reduction by amino terminated ionic liquid; perylene-modified rGO <i>In situ</i> : reduction by sodium citrate <i>In situ</i> : reduction by ascorbic acid in the presence of CTAB <i>In situ</i> : microwave assisted reduction	Plasmonics Electrocatalysis SERS Raman enhancement
Au/pristine graphene	<i>In situ</i> : thermal evaporation	Identification of layer number of pristine graphene
Ag/GO or rGO	<i>Ex situ</i> : π - π stacking via bovine serum albumin <i>In situ</i> : reduction by NaBH ₄ <i>In situ</i> : electroless deposition	 SERS
Ag/TiO ₂ /rGO	<i>In situ</i> : Ag is reduced by the photo-generated electrons from TiO ₂ /rGO	
Ag/rGO	<i>In situ</i> : microwave assisted reduction	
Pt or Pd/GO or rGO	<i>Ex situ</i> : π - π stacking via bovine serum albumin	
Pd/rGO	<i>In situ</i> : microwave assisted reduction	
Pt-on-Pd/rGO	<i>In situ</i> : sequential reduction of H ₂ PdCl ₄ with HCOOH, and K ₂ PtCl ₄ with ascorbic acid	Electrocatalysis
Cu/rGO	<i>In situ</i> : microwave assisted reduction	
Ru/rGO	<i>In situ</i> : microwave assisted reduction	Catalysis
Rh/rGO	<i>In situ</i> : microwave assisted reduction	Catalysis
CdS/rGO	<i>Ex situ</i> : π - π stacking via benzyl mercaptan	Optoelectronics
TiO ₂ /GO	<i>Ex situ</i> : non-covalent adhesion via solution mixing of P-25 TiO ₂ and GO <i>Ex situ</i> : non-covalent adhesion via solution mixing with the GO film	DSSC Photocatalysis
TiO ₂ /rGO	<i>Ex situ</i> : noncovalent adhesion via Nafion <i>Ex situ</i> : self-assembly of TiO ₂ nanorods and rGO at two-phase interface <i>In situ</i> : templated hydrolysis starting with TiCl ₃ and titanium isopropoxide <i>In situ</i> : hydrolysis starting with TiCl ₃ <i>In situ</i> : hydrolysis starting with titanium butoxide <i>In situ</i> : hydrothermal starting with P25 and GO	DSSC Photocatalysis Photocatalysis Li ion battery DSSC Photocatalysis
ZnO/rGO	<i>In situ</i> : electrochemical deposition	Photovoltaics
Cu ₂ O/rGO	<i>In situ</i> : electrochemical deposition	Photovoltaics
Cl-doped Cu ₂ O/rGO	<i>In situ</i> : electrochemical deposition	Optoelectronics
Co ₃ O ₄ /GO or rGO	<i>Ex situ</i> : electrostatic via aminopropyltrimethoxysilane <i>In situ</i> : reduction of Co(OH) ₂ /GO at 450 °C	Li ion battery Li ion battery
Co ₃ O ₄ /rGO	<i>In situ</i> : microwave assisted reaction between urea and Co(NO ₃) ₂	Supercapacitor
MnO ₂ /GO	<i>In situ</i> : redox reaction between MnCl ₂ and KMnO ₄ <i>In situ</i> : microwave assisted reaction between C and KMnO ₄	Supercapacitor Supercapacitor
MnO ₂ /FGS	<i>In situ</i> : redox reaction between Na ₂ SO ₄ and KMnO ₄	Li ion battery
SiO ₂ /GO or rGO	<i>Ex situ</i> : electrostatic via aminopropyltrimethoxysilane	
SiO ₂ /FGS	<i>In situ</i> : hydrolysis starting with TEOS	
SnO ₂ /FGS	<i>In situ</i> : redox reaction starting with SnCl ₂ and H ₂ O ₂	Li ion battery
Fe ₃ O ₄ /rGO	<i>In situ</i> : hydrolysis starting with FeCl ₃	Li ion battery
Fe ₃ O ₄ /GO	<i>In situ</i> : redox reaction starting with FeCl ₂ , FeCl ₃ and NaOH <i>In situ</i> : reaction of ferric triacetylacetonate with GO in 1-methyl-2-pyrrolidone	Magnetic drug carrier Magnetic composite
NiO/graphene	<i>In situ</i> : sputtering	Nanocapacitor
RuO ₂ /rGO	<i>In situ</i> : redox reaction starting with RuCl ₃ and GO	Supercapacitor
CdS/rGO	<i>In situ</i> : chemical bath deposition	Solar cell
CdS/rGO	<i>In situ</i> : hydrothermal starting with dimethylsulfoxide, GO and Cd(CH ₃ COO) ₂	Optoelectronics
CdSe/CVD-graphene	<i>In situ</i> : electrochemical deposition templated by a porous silica film	Optoelectronics

Metodele de fabricare a compozitelor sunt în general împărțite în două clase, și anume: hibridizarea ex situ și cristalizarea in situ. Hibridizarea ex situ presupune amestecarea unor nanofoite de grafenă cu soluții de diferite nanocristale. Înainte de amestecare, de obicei, se introduce o etapă de modificare de suprafață (funcționalizare) a straturilor de grafenă sau a nanocristalului pentru o legare cât mai bună între ele, ori prin interacții non-covalente ori prin legături chimice. Deși în cazul hibridizării ex situ există avantajul preselectării nanostructurilor cu

anumite funcționalități dorite, apare și dezavantajul unei distribuții neuniforme a nanostructurilor pe suprafața materialelor grafenice. În cazul cristalizării in situ se ajunge la o acoperire uniformă a suprafeței grafenei datorită controlării centrilor de nucleație prin funcționalizarea suprafeței. Printre metodele in situ de cristalizare se numără: Metoda reducerii chimice, depunerea nonelectrică (electroless), metoda sol-gel, metoda hidrotermală, depunerea electrochimică, evaporarea termică, auto-asamblarea, etc [21].

2 Compozite pe bază de oxid de grafenă

2.1. Compozite cu TiO₂

Dioxidul de titan este unul dintre cele mai studiate materiale oxidice datorită răspândirii ridicate, reflectate în preț, non-toxicității, stabilității chimice și bineînțeles datorită proprietăților sale nontoxice și fotocatalitice care se răsfrâng în foarte multe aplicații. Proprietățile fizico-chimice ale TiO₂ variază în funcție de faza polimorfă în care se află. Cele mai uzuale forme polimorfe sunt anatasul, rutilul și brookitul, însă în literatură sunt prezentate 11 forme polimorfe [22].

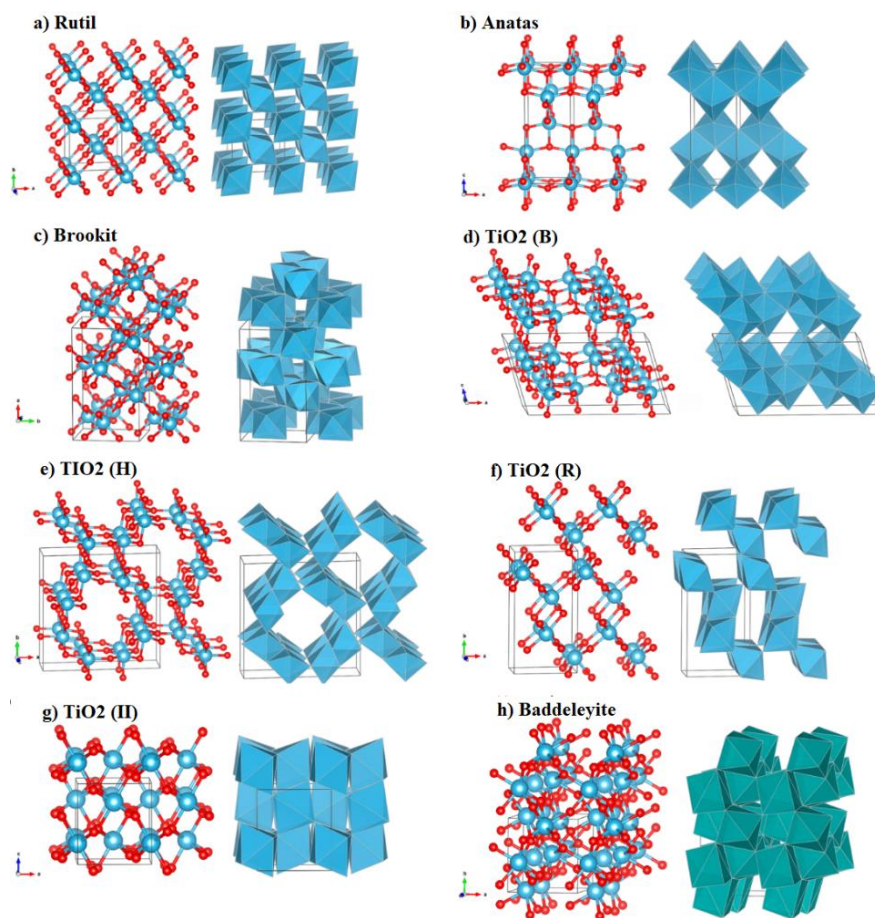


Figura 3 – Formele polimorfe ale TiO_2 [22]

Până în prezent s-au sintetizat diferite forme polimorfe de TiO_2 cu diferite morfologii și cu diferite aplicații prin metoda solvotermală/hidrotermală fiind o metodă relativ ieftină și ușoară. Sinteza solvotermală în câmp de microunde este o metodă mai nouă și uneori mai greu reproductibilă datorită diferențelor mari între aparatele de microunde folosite. Komareni și colaboratorii[23] au sintetizat TiO_2 – rutil prin sinteza în câmp de microunde a unui amestec de TiCl_4 cu o soluție de HCl care s-a transformat inițial în TiOCl_2 . Ei au obținut un amestec de faze de anatas cu rutil printr-o iradiere scurtă, dar au observat că prin scăderea concentrației precursorului se obține o proporție mai mare de rutil. Nanoparticulele de TiO_2 rutil le-au obținut prin tratarea soluției de TiOCl_2 la 160°C pentru 120 de min și au observat că adăția de PVP modifică morfologia la cristale aciculare. Tot folosind TiOCl_2 și sinteza hidrotermală în câmp de microunde, Ravi și colaboratorii[24] au obținut nanoparticule de TiO_2 -anatase (dimensiune medie de particulă de 10 nm) prin combinarea acestuia cu ureea în raport molar de 1:5. Tot prin această

metodă au fost obținute mesocristale de TiO_2 -rutil[24], nanoparticule cu morfologie controlabilă prin pH[26], nanofire de TiO_2 [27], nanotuburi de TiO_2 etc [28].

În ceea ce privește obținerea compozitelor TiO_2 -grafenă (oxid de grafenă redus) Zhang și colaboratorii[29] au studiat diferența între compozitele TiO_2 cu grafenă și cele cu nanotuburile de carbon și au demonstrat prin mai multe teste fotocatalitice faptul că grafenă oferă un avantaj față de nanotuburile de carbon; însă au atras atenția asupra faptului că de multe ori se exagerează îmbunătățirea datorată grafenei în detrimentul nanotuburilor de carbon. Într-un studiu asemănător Liang și colaboratorii[30] compară două compozite ale TiO_2 cu grafenă și nanotuburile de carbon tot din punct de vedere al proprietăților catalitice însă folosirea grafenei nu este totdeauna în avantaj, însă ambele studii arată necesitatea încercării unui control mai bun de interfață între TiO_2 și grafenă.

Prin metoda solvothermală/hidrotermală simplă s-au obținut diferite morfologii și structuri cu aplicații variate: structuri ierarhice de TiO_2 de tip floare acoperită cu grafenă folosite pentru descompunerea albastrului de metilen[31], nanotuburi de TiO_2 cu grafenă pentru descompunerea verdelui malachit[32], rețelele 3D de particule mesoporoase de TiO_2 cu oxid de grafenă redus pentru construirea electrodului negativ al unei baterii Li-Ion[33], nanoparticule de TiO_2 cu oxid de grafenă redus pentru descompunerea metiloranjului[34], etc.

Studiile vizând obținerea compozitelor TiO_2 -grafenă prin această metodă de sinteză sunt relativ puține comparativ cu celelalte metode acesta fiind unul din motivele principale pentru dorința de a studia aceste sisteme compozite prin metoda solvothermală asistată de microunde. Pan și colaboratorii[35] au publicat un studiu privind obținerea și testarea unui astfel de material. Autorii au evidențiat proprietăți fotocatalitice mai bune în cazul compozitului comparându-l cu o pulbere uzuală de TiO_2 (P25). Cele mai bune performanțe au fost atinse la folosirea unui procent 0,8% procente masice oxid de grafenă redus, obținându-se un procent ridicat de îndepărtare a ionului Cr (VI). Tot prin această sinteză s-au obținut microparticule nanostructurate de TiO_2 – oxid de grafenă redus; aceste microparticule compozite fiind superioare din puncte de vedere al proprietăților electrice (specifice bateriilor) față de microparticulele simple [36]. Anumite colective de cercetare au mers puțin mai departe cu această metodă sinteză și au obținut sisteme ternare Au- TiO_2 -grafenă și Ag- TiO_2 -grafenă[37, 38] pentru aplicații fotocatalitice și de scindare a apei.

2.2.Compozite cu ZnO

ZnO este un material studiat intensiv în ultimii ani datorită proprietăților sale, combinate cu un cost redus. Cele mai importante aplicații pentru care ZnO a devenit foarte cercetat sunt: ca material pentru optoelectronica albastră/UV (diode emițătoare de lumină LED-uri, diode laser) care să înlocuiască GaN care are un preț ridicat, ca oxid transparent conductor, când ZnO este dopat cu Al, Ga, In, pentru a putea obține un material mai ieftin, înlocuitor pentru ITO (Oxid de In dopat cu Sn), ca senzor, ca pigment, ca fotocatalizator, etc [39]. Metodele de sinteză folosite, proprietățile și diferite aplicații sunt prezentate pe larg în următoarele lucrări din literatură [40-44].

În natură se găsește în minereul numit zincit care, de obicei, conține și mangan, precum și alte impurități. ZnO se găsește sub forma a trei structuri cristalografice: hexagonală (wurtzite), cubică (Blenda) și cubică (de tipul NaCl-sare gemă). Din punct de vedere termodinamic cea mai stabilă formă cristalină este cea de wurtzit. Forma de tip blendă poate fi obținută doar prin creșterea epitaxială pe substrat cubic, iar cea de tip sare gemă se stabilizează doar la presiuni înalte (2 GPa) [45].

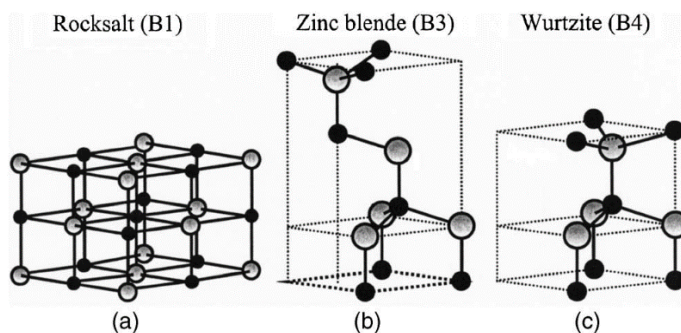


Figura 4 – Formele polimorfe ale ZnO[40]

Prin metoda solvotermală asistată de microunde s-au sintetizat, de asemenea, și diferite morfologii de ZnO folosite pentru diverse aplicații. Prin folosirea de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și urotropină în soluție apoasă și încălzirea în câmp de microunde la 90°C timp de 2 minute Hu și colaboratorii au obținut morfologii de tipul bipozi, tripizi, tetrapozi formate din nanotije [46]. Unalan și colaboratorii[47] au publicat o lucrare despre depunerea nanofirelor de ZnO pe diferite substraturi (PET, siliciu și sticlă) cu ajutorul unui cuptor de microunde comercial. Aceste nanofire au crescut pe substraturile care au fost imersate în soluția apoasă de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cu urotropină și apoi tratate la diferite puteri ale cuptorului, presiune atmosferică și pentru timpi între 1 și 30 de minute [47]. Nanotuburi de ZnO au fost preparate prin folosirea unei soluții apoase de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cu

uree sub influența radiației microundelor de 180W putere timp de 40 minute [48]. Nanotijele de ZnO cu se pot obține prin metoda hidrotermală asistată de microunde iar pe suprafața nanotijelor se pot dezvolta structuri aciculare dense cu dimensiuni cuprinse între 10-80 de nm [49]. Diferite nanostructuri de ZnO au fost raportate de către Lee și colaboratorii printre acestea numărându-se: nanolumânări, nanoace, nanopiulițe, nanodiscuri, etc și au fost obținute prin tratarea la 90°C și la o putere mică (de aproximativ 50 W), urmate apoi de un proces de îmbătrânire [50]. Yu și colaboratorii [51] au sintetizat nanotije de ZnO monocristal prin tratarea $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cu amoniac și CTAB la 150°C timp de o oră.

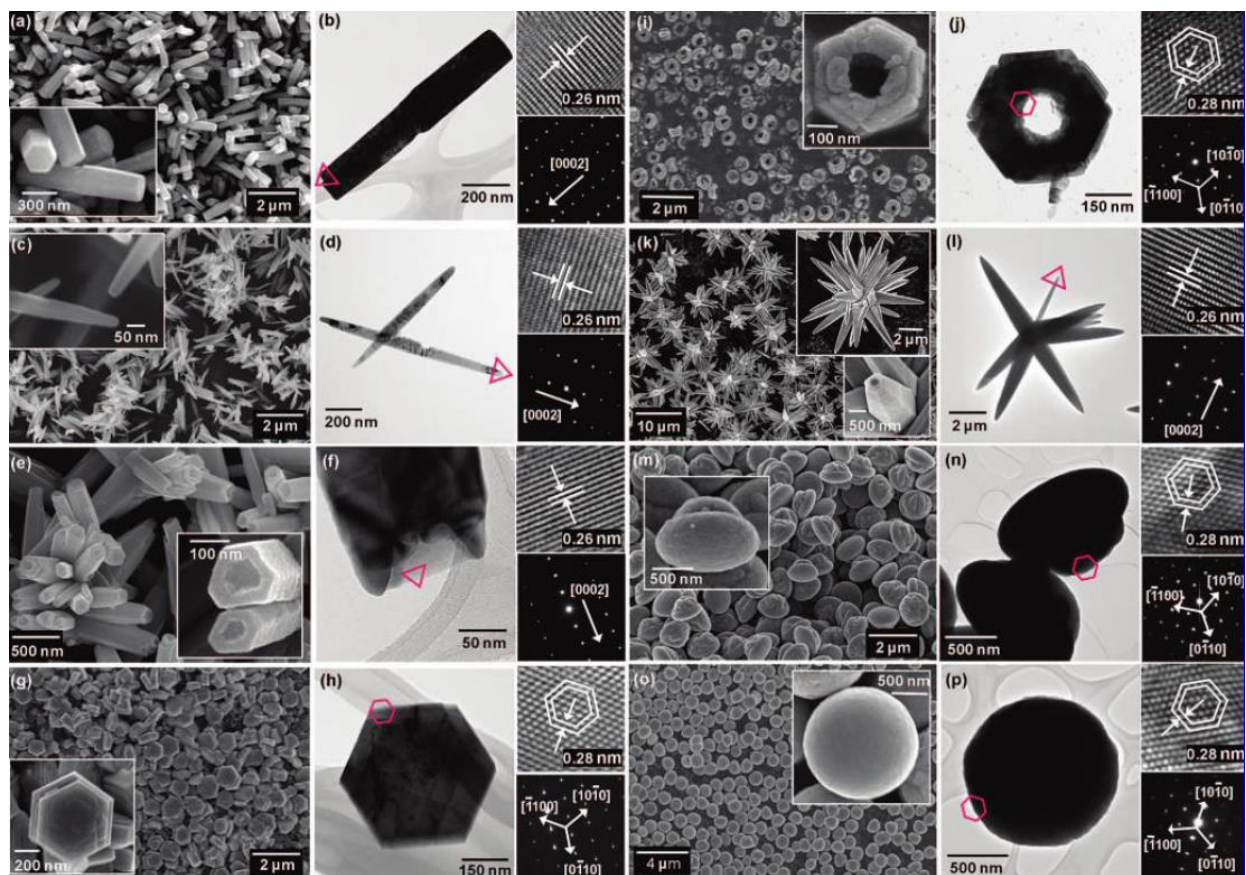


Figura 5 – Imagini de microscopie electronică de balcâj-stânga și microscopie electronică prin transmisie-dreapta pentru diferite morfologii de ZnO: a) și b)-nanotije; c) și d)-nanoace; e) și f)-nanolumânări; g) și h)-nanodiscuri; i) și j) – nanopiulițe; k) și l) – microstele; m) și n) – microOZN-uri; și o) și p) - microbile[50]

El-Shall și colaboratorii[52] au sintetizat nanopiramide de ZnO pe suprafața oxidului de grafenă redus folosind $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și oxid de grafenă produs prin metoda Hummers și ca mediu de reacție un amestec de acid oleic și oleilamină. Amestecul a fost tratat într-un cuptor cu microunde comercial la 120°C și presiune atmosferică pentru 1 oră. Composite Grafenă/ZnO au fost preparate pornind de la $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaOH și oxid de grafit, ajustând pH-ul la 9 și tratând

amestecul la 150°C pentru 30 de minute. Compozitul obținut era compus din particule de 5-10 nm de ZnO dispuse dens pe suprafața oxidului de grafenă redus [53].

În literatură apar de asemenea și sisteme ternare de tipul ZnO-Oxid de grafenă redus-Metal. Micro-nano-compozite de tipul ZnO/rGO/Ag au fost sintetizate de către Li și colaboratorii[54] pornind de la un amestec de precursori uzuali ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 și oxid de grafenă) tratat la temperatura de 100°C timp de 30 minute la o putere de 120W.

2.3.Compozite cu Fe_2O_3

Fierul este al patrulea cel mai abundent element din scoarța terestră iar datorită ușurinței de oxidare al fierului în aer, oxizii de fier (FeO – oxid feros, Fe_2O_3 – oxid feric și Fe_3O_4 – oxid fero-feric) sunt foarte răspândiți în natură. Structurile cristaline ale diferitelor forme de oxizi ai Fe precum și proprietățile acestora sunt prezentate pe larg în cartea publicată de către Cornell și Schwertmann[55]. Dintre toate formele de oxizi de Fe, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – hematitul este forma ce mai răspândită și de asemenea, și cea mai stabilă din punct de vedere termodinamic. Oxidul de Fe (III) este prezent sub forma a patru forme cristaline polimorfe (α , β , γ și ϵ), iar dintre acestea doar $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sunt prezente în natură, celelalte două fiind forme sintetizate în laborator [56].

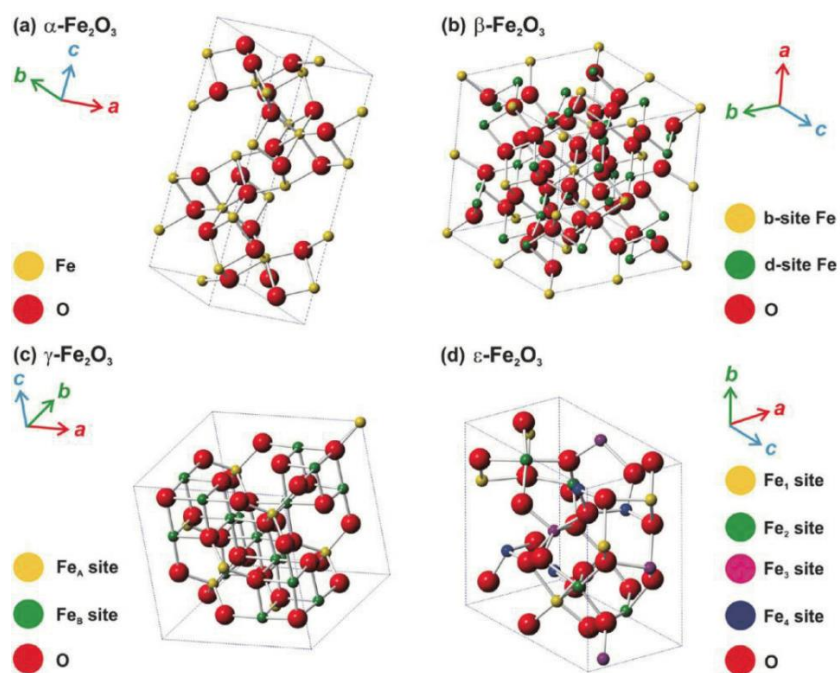


Figura 6 – Reprezentarea grafică a structurilor cristaline de Fe_2O_3 : a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, b) $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, c) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și d) $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [56]

Transformările polimorfe ale Fe_2O_3 de dimensiuni nanometrice sunt prezentate pe larg în studiul publicat de către Zboril și colaboratorii [56]. Interesul pentru hematit este destul de mare datorită proprietăților sale promițătoare pentru aplicații fotocatalitice. Hematitul începe să absoarbă fotoni din regiunea de infraroșu apropiat și are o bandă interzisă cuprinsă între 1,9 și 2,2 eV, este stabil din punct de vedere chimic și are un preț scăzut, însă timpul de viață scurt al purtătorilor de sarcină diminuează viteza de dezvoltare a dispozitivelor bazate pe acesta. Proprietățile hematitului, diferite metode de sinteză și diferitele strategii de folosire a acestuia ca fotocatalizator atât unitar cât și în composite sunt prezentate în mai multe review-uri [57-61].

Până prezent s-au obținut diferite nanostructuri de Fe_2O_3 prin metoda hidrotermală/solvotermală asistată de microunde. Particule de 23-25 de nm diametru de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au fost sintetizate plecând de la o soluție 0,02 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ la 100°C timp de 4 h, comparând în același timp această metodă cu metoda hidrotermală convențională și observând o distribuție mai uniformă a dimensiunilor de particulă și un timp de reacție mai scurt pentru metoda asistată de microunde [62]. Dimensiuni mai mici de particule de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (de 5 nm) au fost obținute de către Suib și colaboratorii [63] care au pornit de la soluție apoasă de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ și uree tratată la 120°C pentru 30 de min. Nanotije de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au fost obținute pornind de la un amestec $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și polivinilpirolidonă (PVP) tratat la diferite temperaturi între 120 și 180°C pentru 2 ore la o putere de aproximativ 480W [64]. Hu și colaboratorii [65] au raportat sinteza rapidă a unor cristale de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ monodispersate cu diferite morfologii precum elipsoide/ace cu raportul diagonalelor cuprins între 1,1 și 6,3, nanofoițe, nanoinelul și sfere. Morfologia este influențată de raportul molar între precursorii FeCl_3 și $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ care este variat între 12,5 și 200. Nanoinelul au fost obținute prin folosirea unui amestec $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ tratat la 220°C timp de 25 min. Autorii au studiat și mecanismul de formare al inelelor în timp [66]. Structuri ierarhice și dendritice de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au fost obținute pornind de la diferite concentrații de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tratate la temperaturi diferite între 120 și 250°C timp de 10 minute [67].

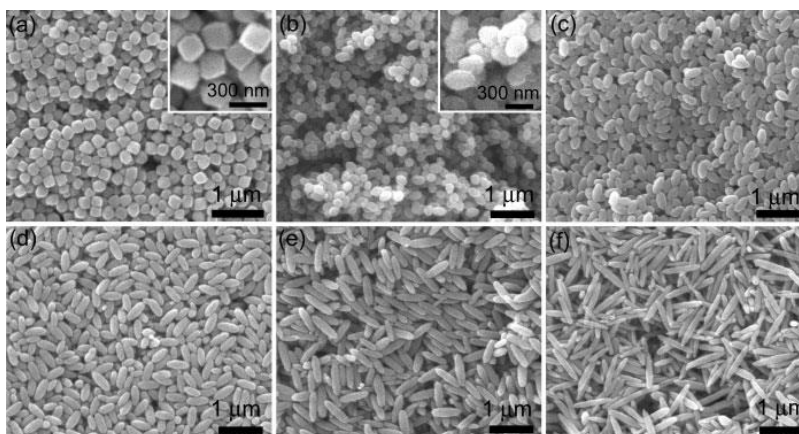


Figura 7 – Imaginile de microscopie electronică de baleiaj pentru probele de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obținute la diferite rapoarte molare între FeCl_3 și $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: a) fără $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, b) 200, c) 100, d) 80, e) 53, f) 40.[65]

Compozite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – oxid de grafenă redus/grafenă cu diferite morfologii și dimensionalități au fost preparate atât prin metoda solvothermală simplă cât și prin cea asistată de microunde. Nanocuburi de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cu dimensiuni între 10 și 30 nm dispersate uniform pe suprafața oxidului de grafenă redus au fost obținute prin metoda solvothermală simplă la 180°C timp de 8h pornind de la un amestec de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și uree [68]. O structură stratificată de nanodiscuri de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dispuse pe oxid de grafenă redus a fost obținută pornind de la amestecul format din $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, oxid de grafenă și silicat de sodiu, tratat hidrotermal la 140°C timp de 24 de ore [69]. Nanocristale de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de aproximativ 50 nm dispersate pe oxid de grafenă redus a fost obținut folosind L-arginina ca agent de control al hidrolizării amestecului $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și oxid de grafenă tratat la 180°C timp de 12 ore [70]. Compozite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -grafenă cu diferite morfologii au fost obținute pornind de la diferite rapoarte de FeCl_3 și $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ în amestec cu oxid de grafenă tratat hidrotermal asistat de microunde la 200°C timp de 20 minute [71].

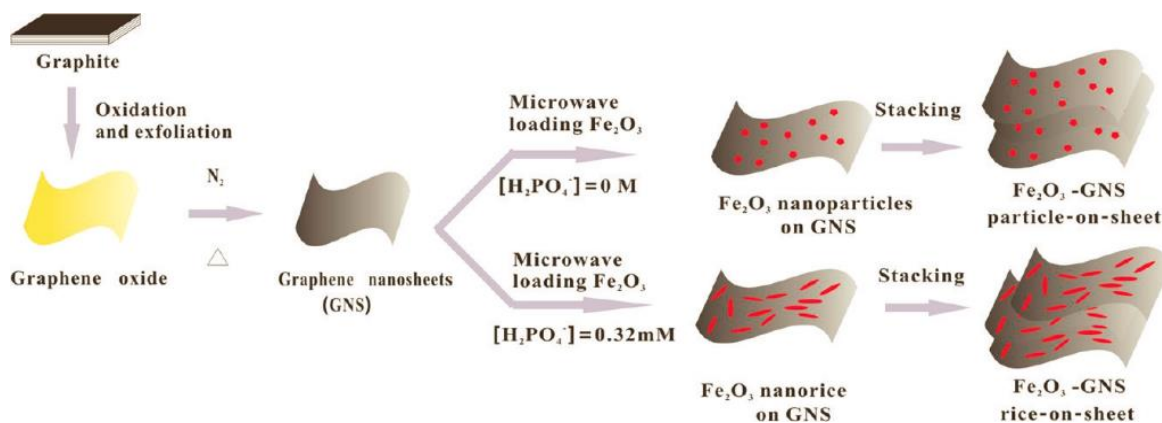


Figura 8 – Ilustrarea schematică a procesului de formare a compozitelor Fe_2O_3 /Oxid de grafenă redus[71]

2.4.Compozite cu hidroxiapatită (HAp)

Hidroxiapatita - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ este un derivat de tip hidroxic ce provine din clasa generală a apatitelor, fiind un fosfat al calciului ce prezintă gruparea funcțională $-\text{OH}$. Din punct de vedere fizic, se prezintă sub forma unei pulberi de culoare albă, având o duritate egală cu 5 evaluată pe scala Mohs, prin urmare poate conferi matricei organice colagenice o ușoară rezistență mecanică [72]. Aceasta cristalizează într-o rețea hexagonală, reprezentarea acesteia fiind redată în figura 9:

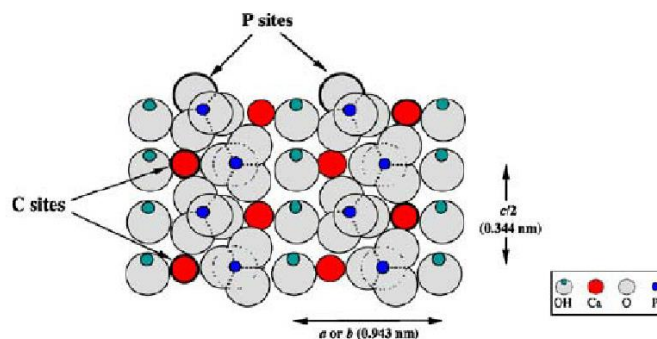


Figura 9. Rețeaua cristalină a hidroxiapatitei (HAp) [73]

Studiile recente arată un interes crescut pentru aplicațiile hidroxiapatitei în ingineria țesutului osos, implanturi ortopedice, ca suport de medicamente sau ca biosenzori [74-77].

Întrucât gradul de cristalinitate, forma și dimensiunea particulelor sintetice de HAp afectează puternic proprietățile fizice și chimice precum și biofizic, s-a acordat o atenție sporită obținerii unor morfologii diferite, inclusiv nanofibre, nanotuburi, nanoroduri și structuri tridimensionale prin diverse metode precum: metoda sol-gel, metoda hidrotermală și co-precipitare [77,78].

Cu toate acestea, proprietățile mecanice slabe, rezistența la rupere și suprafața specifică inferioară (SSA) comparativ cu oasele naturale limitează aplicațiile sale pentru a substitui diferite părți ale sistemelor osoase și alte aplicații biomedicale. Pentru îmbunătățirea acestor proprietăți, hidroxiapatita a fost ranforsată cu alte materiale organice și anorganice, precum: polimerii, titan, aliajele de titan, siliciu, chitosan, particule de carbon și oxid de grafenă [79-84].

Dintre toate acestea materiale hibride, materialele carbonice sau cu derivați carbonici prezintă o rezistență mecanică și chimică ridicată și sunt recunoscute, în general, datorită biocompatibilității bune.

În prezent există un interes deosebit în utilizarea grafenei, a nanotuburilor de carbon și a oxidul de grafenă (GO) pentru a îmbunătăți proprietățile mecanice și compatibilitatea biologică a nanoparticulelor fosfat de calciu și hidroxiapatită (HAp) [85,86]

În studiul realizat recent Ramadas et all [87] sintetizează cu succes nanocompozite de tip GO/HAp folosind bromură de cetiltrimetilamoniu ca agent template cu posibile aplicații în ingineria tisulară. Acest compozit îmbunătățește proliferarea celulelor osteoblaste umane confirmând astfel potențialul nanocompozitelor GO-HAp pentru aplicații biologică și/sau medicale.

3. Rezultate experimentale și discuții

3.1. Sinteza oxidului de grafenă

Oxidul de grafenă este un material foarte studiat în ultimii 20 de ani și există câteva metode consacrate de sinteză. Metoda de sinteză folosită a fost raportată de către mai Kovtyukhova și colaboratorii[88] pornind de la cunoscuta metoda Hummer prin adăugarea unei etape de pre-oxidare și este reprezentată în următoarea schemă.

Oxidul de grafenă a fost preparat după metoda Hummer modificată conform schemei (Fig 10.). 20 g de grafit sitate în prealabil au fost amestecate cu o soluție de H_2SO_4 concentrat (60 mL), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (10 g) și P_2O_5 (10 g) aflată la 80°C . Amestecul a fost apoi lăsat să se răcească la temperatura camerei după care a fost diluat cu o cantitate mare de apă, a fost filtrat și spălat până când filtratul a ajuns la pH neutru. Pulberea obținută a fost uscată timp de 24h la 80°C . 20 de grame de grafit preoxidat a fost adăugat peste 460 mL de H_2SO_4 concentrat și amestecul a fost amestecat într-un pahar Berzelius aflat în baie de gheață ($t < 5^\circ\text{C}$). Peste acest amestec s-au adăuga treptat și încet 60 g de KMnO_4 . După câteva minute paharul Berzelius (în care s-a format o soluție de culoare verde închis) s-a scos din baia de gheață și a fost așezat pe o plită cu agitare magnetică la temperatura de 35°C în interiorul paharului timp de 2 ore. După încălzire peste amestec s-au turnat 920 mL H_2O distilată paharul, iar peste 15 minute reacția a fost oprită prin adăugarea unei cantități mari de H_2O distilată (2,8 L) și H_2O_2 de concentrație 30% (50 mL). Amestecul obținut a fost

decantat, filtrat la vid, și spălat cu HCl 5% și H₂O distilată până la obținerea unui pH-neutru. Pulberea obținută a fost uscată în aer la temperatura de 60°C timp de 24 h.

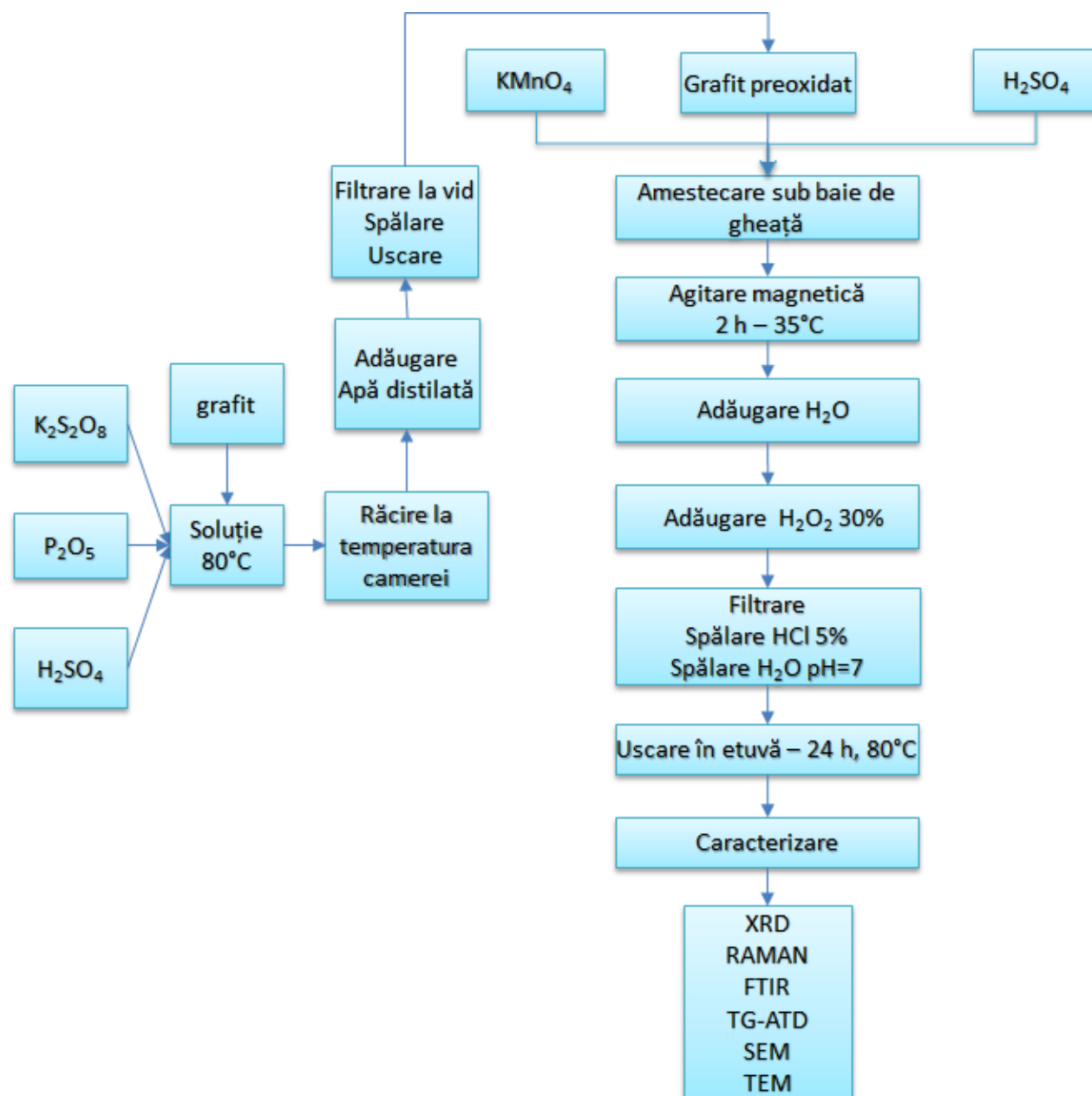


Figura 10 – Schema de obținere a oxidului de grafenă

3.2. Caracterizarea pulberii de oxid de grafenă (GO)

3.2.1. Difrakția de raze X

Analizele de difracție de raze X s-au realizat la temperatura camerei, utilizând un difractometru de tipul Panalytical Empyrean cu radiație Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0.154$ nm), scanarea realizându-se între unghiurile 2θ cu valori cuprinse între 5 și 80°. Rezultatul acestei analize este prezentat în figura 11.

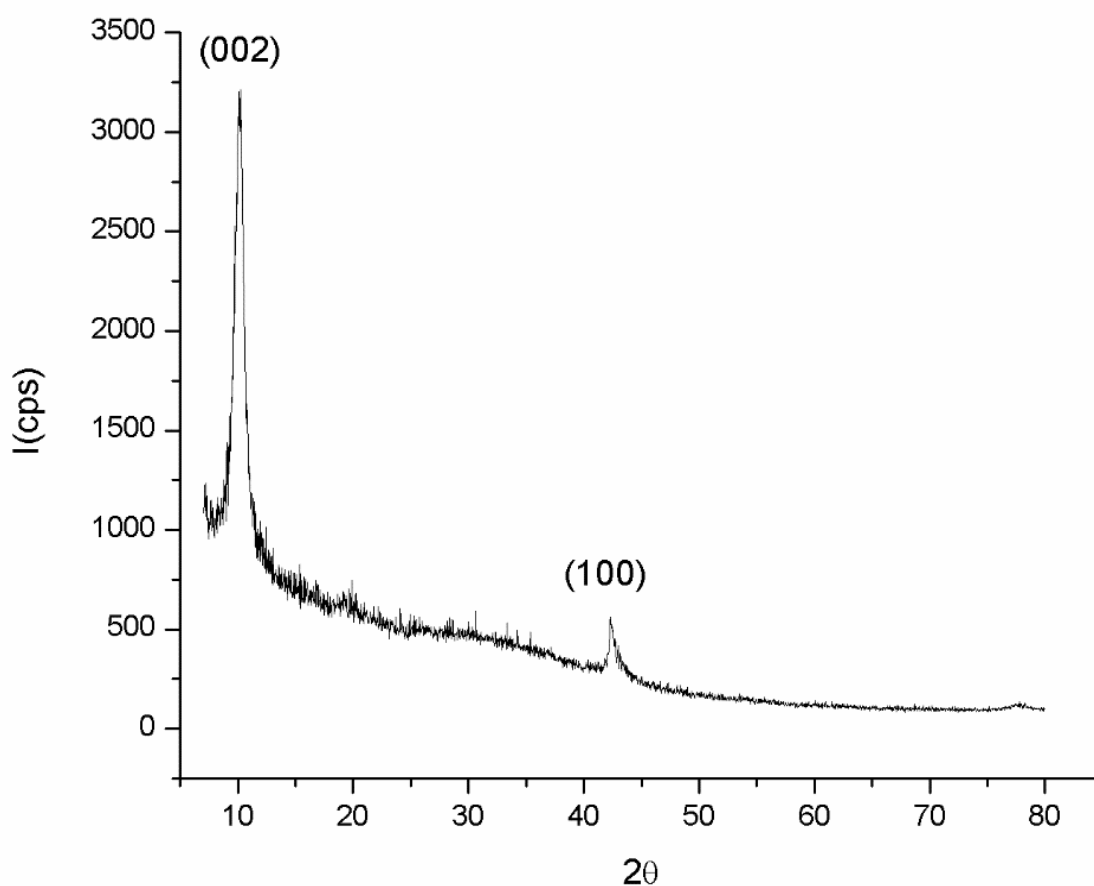


Figura 11 – Difractograma corespunzătoare oxidului de grafenă

După cum se poate observa în figura 11 se identifică o interferență de difracție la valoarea unghiului 2θ egală $10,14^\circ$ ceea ce corespunde unei distanțe interplanare, calculată cu ajutorul legii lui Bragg, de 8,72 Å. Prin folosirea ecuația lui Scherrer s-a determinat o dimensiune de cristalit de 70,9 Å, ceea ce ar corespunde unor structuri de oxid de grafenă de 6-7 straturi. De asemenea,

interferența de difracție caracteristică planului de difracție cu indicii (100), situată la unghiuri mai mari ($2\theta=42,43^\circ$), se datorează prezenței unor structuri turbostratice de carbon.

3.2.2. Spectroscopia RAMAN

Analizele de spectroscopie Raman au fost realizate cu un instrument de tip LabRAM HR Evolution produs de Horiba, utilizând un laser de 633 nm și obiectiv de 50x, Spectrele astfel obținute sunt prezentate în figura 12.

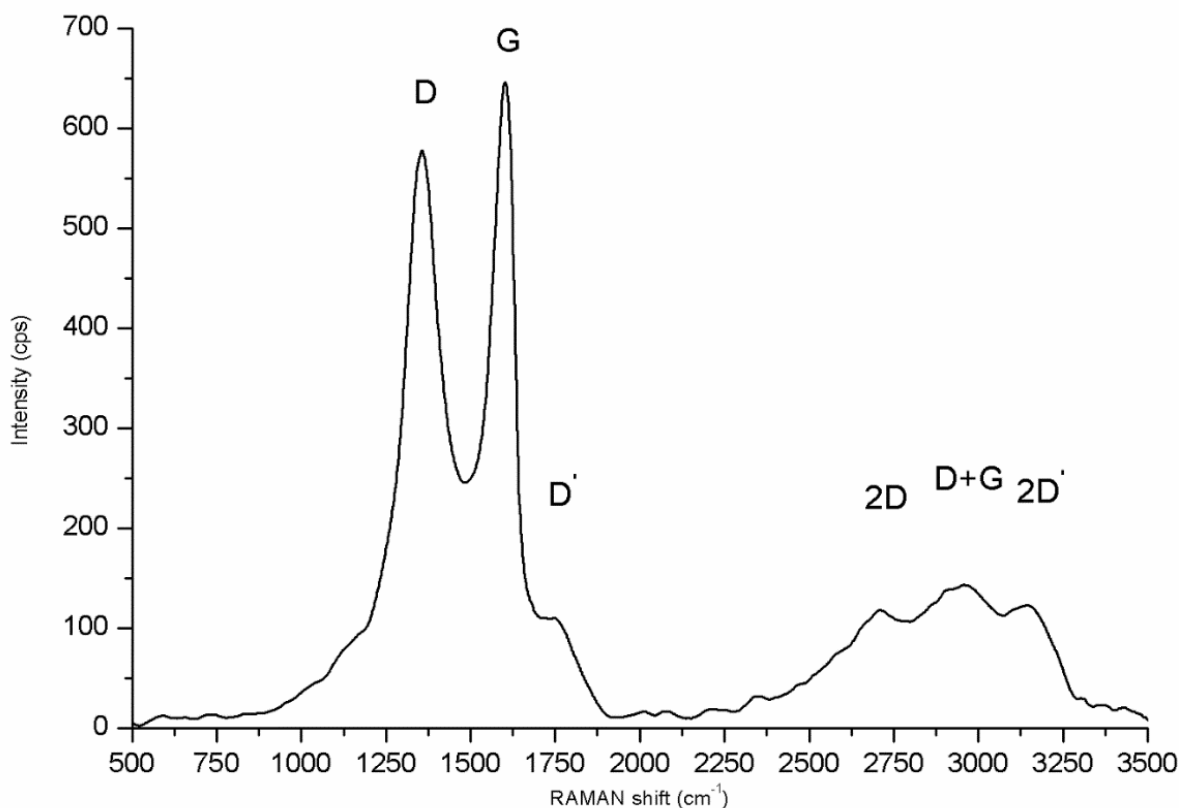


Figura 12 –Spectrul RAMAN obținut pe pulberea de oxid de grafenă

Spectrul Raman obținut coincide cu spectrul prezentat în literatură pentru acest material. Aceste peak-uri prezente în spectru sunt specifice pentru materialele grafitice iar diferențele între materiale se reflectă în schimbarea intensităților și intensităților relative ale peak-urilor. Banda D (specifică modului de simetrie A_{1g}) (1357 cm^{-1}) se referă la „dezordinea” și defectele prezente în material, carbonii de sp^3 , iar în cazul oxidului de grafenă această bandă este accentuată de grupări funcționale ale oxigenului. Banda G se datorează vibrației asociate unei rețele grafitice (modul E_{2g} al atomilor de carbon sp^2) formate și în cazul oxidului de grafenă datorită aglomerării acestuia.

Prezența umărului de la 1752 cm^{-1} este asociată cu prezența unor particule de dimensiuni reduse. Benzile 2D, D+G și 2D' se datorează unor procese de dublă rezonanță de ordin între fononi.

3.2.3. Spectroscopia FTIR

Analizele FT-IR au fost efectuate cu ajutorul unui spectrometru model Nicolet iS50N la temperatura camerei, utilizând-se modulul de atenuare totală a reflexiei (ATR). Au fost efectuate 32 de scanări ale probelor între 4000 și 400 cm^{-1} la o rezoluție de 4 cm^{-1} . Înregistrarea spectrală a fost posibilă prin conectarea spectrometrului la o unitate de preluare și prelucrare a datelor prin intermediul programului de lucru OMNIC. Figura 13 prezintă rezultatul analizei de spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier

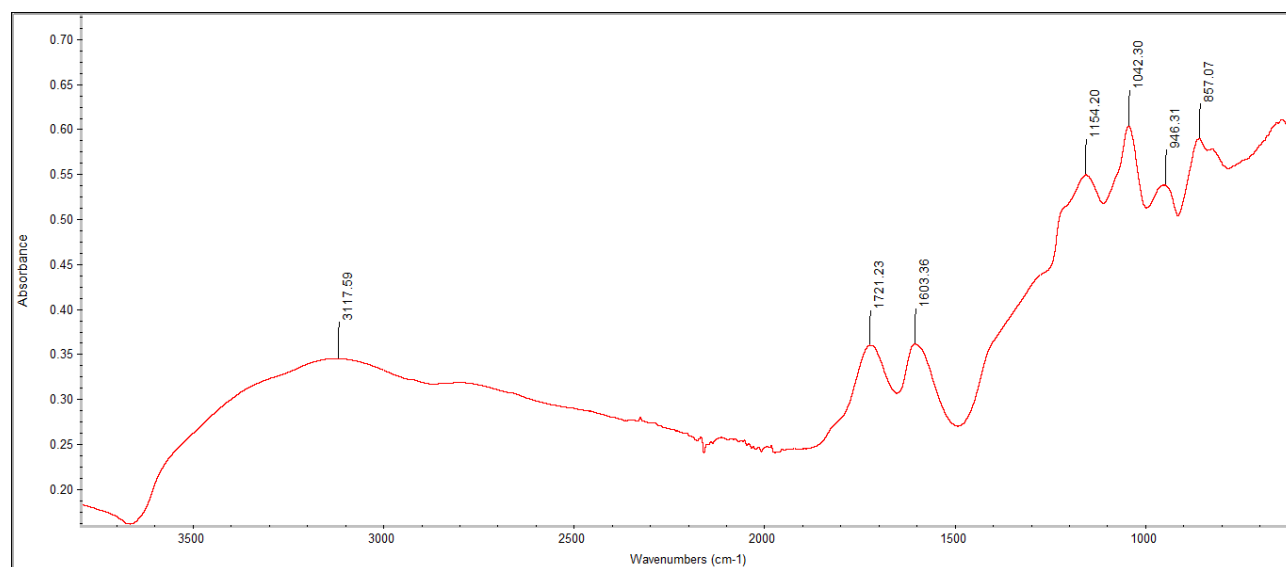


Figura 13 – Spectrul FTIR pentru oxidul de grafenă

În urma analizei FT-IR se pot identifica vibrațiile pentru diferite legături prezente în oxidul de grafenă. Spectrul IR prezintă absorbții la următoarele lungimi de undă: 1042 cm^{-1} care este specifică pentru legături C-O (alcoxi), 1507 cm^{-1} absorbție specifică pentru C-O (carboxi), 1603 cm^{-1} absorbție specifică pentru apa adsorbită de către pulbere suprapusă peste banda de vibrație specifică legăturii C=C aromatic, 1721 cm^{-1} absorbție specifică pentru C=O (carbonil/carboxi), iar banda de absorbție de la 3157 cm^{-1} este specifică legăturilor de hidrogen aferente grupărilor O-H din apa adsorbită de către pulbere precum și celor din COOH.

3.2.4. Analiza termogravimetrică

Analizelor termice ATD au fost realizate cu ajutorul unui echipament Shimadzu DTG-TA-50H în intervalul de temperatură 0-800°C, rezultatele fiind prezentate în figura 14.

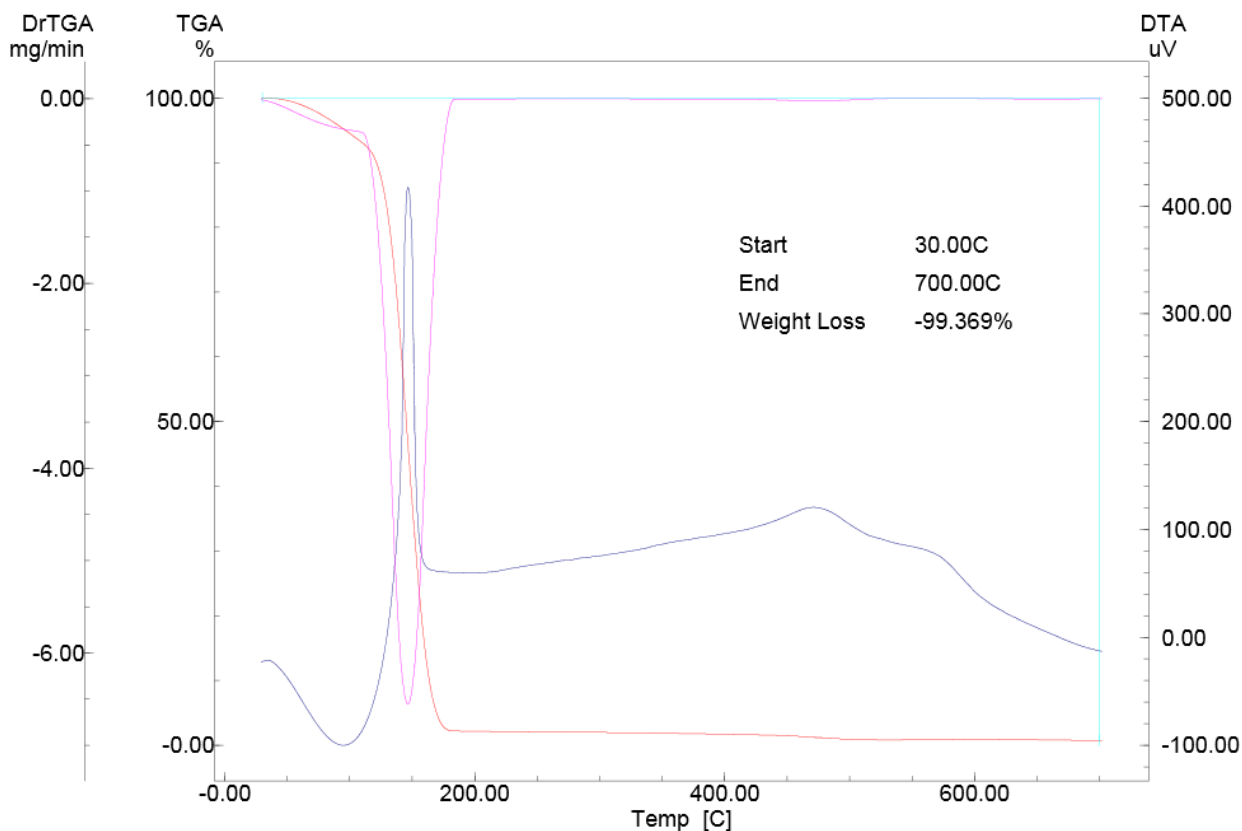


Figura 14 – Graficul analizei termice diferențiale și al analizei termo-gravimetrice

Din graficul analizei termice observăm un peak endoterm în jurul temperaturii de 120°C care corespunde evaporării apei legate fizic în oxidul de grafenă iar în jurul temperaturii de 175°C are loc combustia oxidului de grafenă cu o mare degajare de căldură. Viteza de încălzire de 10 grade/min s-ar putea să fi fost prea mare, iar combustia să aibă loc împreună cu oxidarea termică.

3.2.5. Microscopia electronică de baleiaj

Imaginile de microscopie electronică de baleiaj s-au obținut utilizând un microscop electronic de baleiaj pentru imagistică de înaltă rezoluție echipat cu o sursă de electroni cu emisie în câmp tip Schottky (FEI Inspect F50), cu rezoluția de 1,2 nm la 30 kV și 3 nm la 1 kV (BSE).

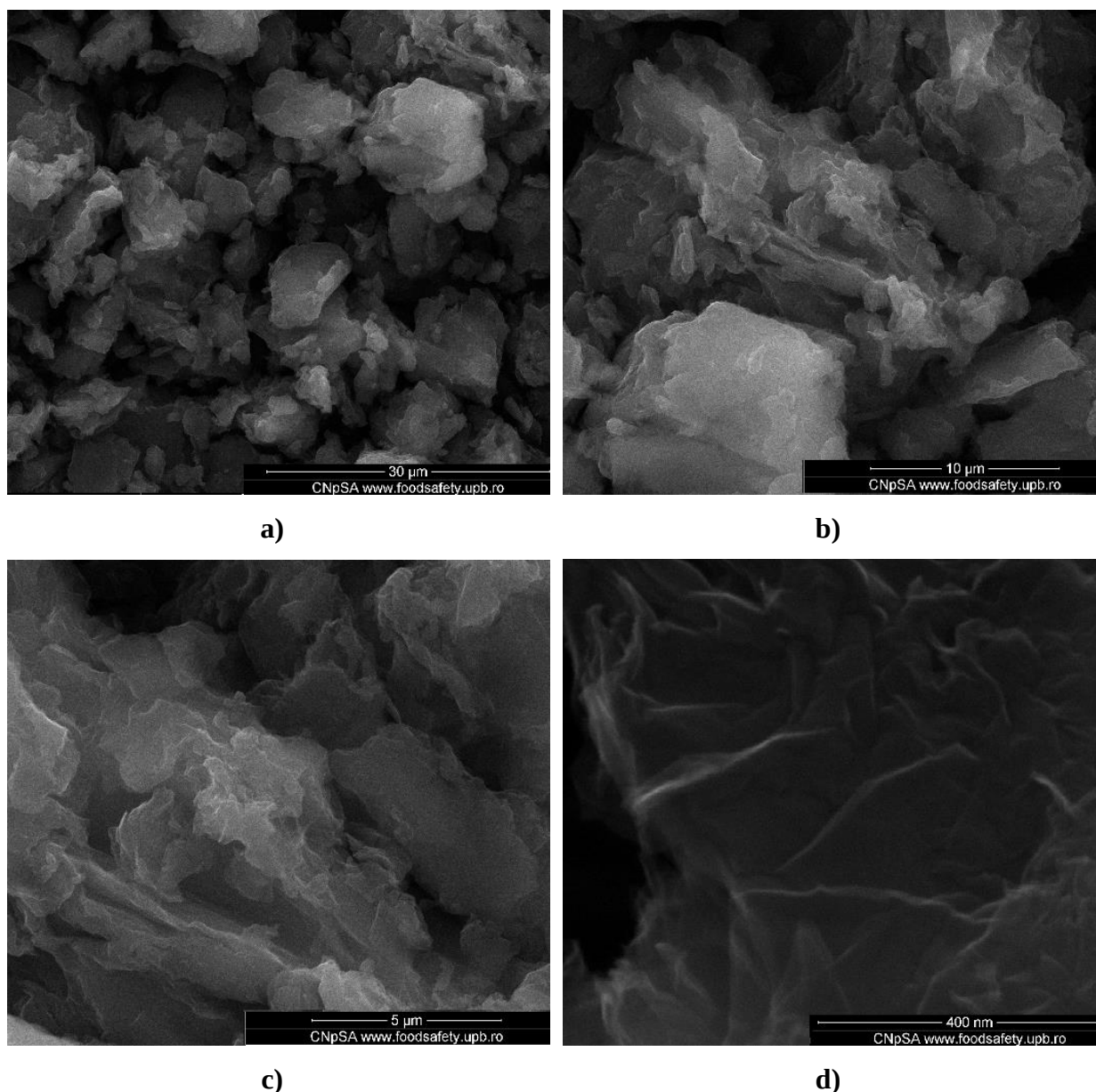


Figura 15 – Imagini de microscopie electronică de baleiaj obținute la diferite mărimi a)5000X, b)10000X, c)20000X, d)400000X

Din imaginile prezentate în figura 15 putem observa ”fulgi” de oxid de grafenă de dimensiuni micronice cu o structură foioasă formată din foițe foarte subțiri de oxid de grafenă prin aglomerarea acestora. Imaginile obținute pentru acest oxid de grafenă se potrivesc cu imaginile obținute și prezentate în alte studii din literatură. Deoarece microscopia electronica de baleiaj nu permite analiza la maririle necesare identificarii structurilor de grafen oxid s-a recurs la analiza (HR)TEM.

3.2.6. Microscopia electronică prin transmisie

Imaginile de microscopie electronică prin transmisie au fost obținute folosind un microscop electronic Tecnai™ G2 F30 S-TWIN, echipat cu detector STEM/HAADF, EDX (Energy dispersive X-ray Analysis) și cu spectrometru de pierdere de energie al electronilor EFTEM - EELS (Electron energy loss spectroscopy).

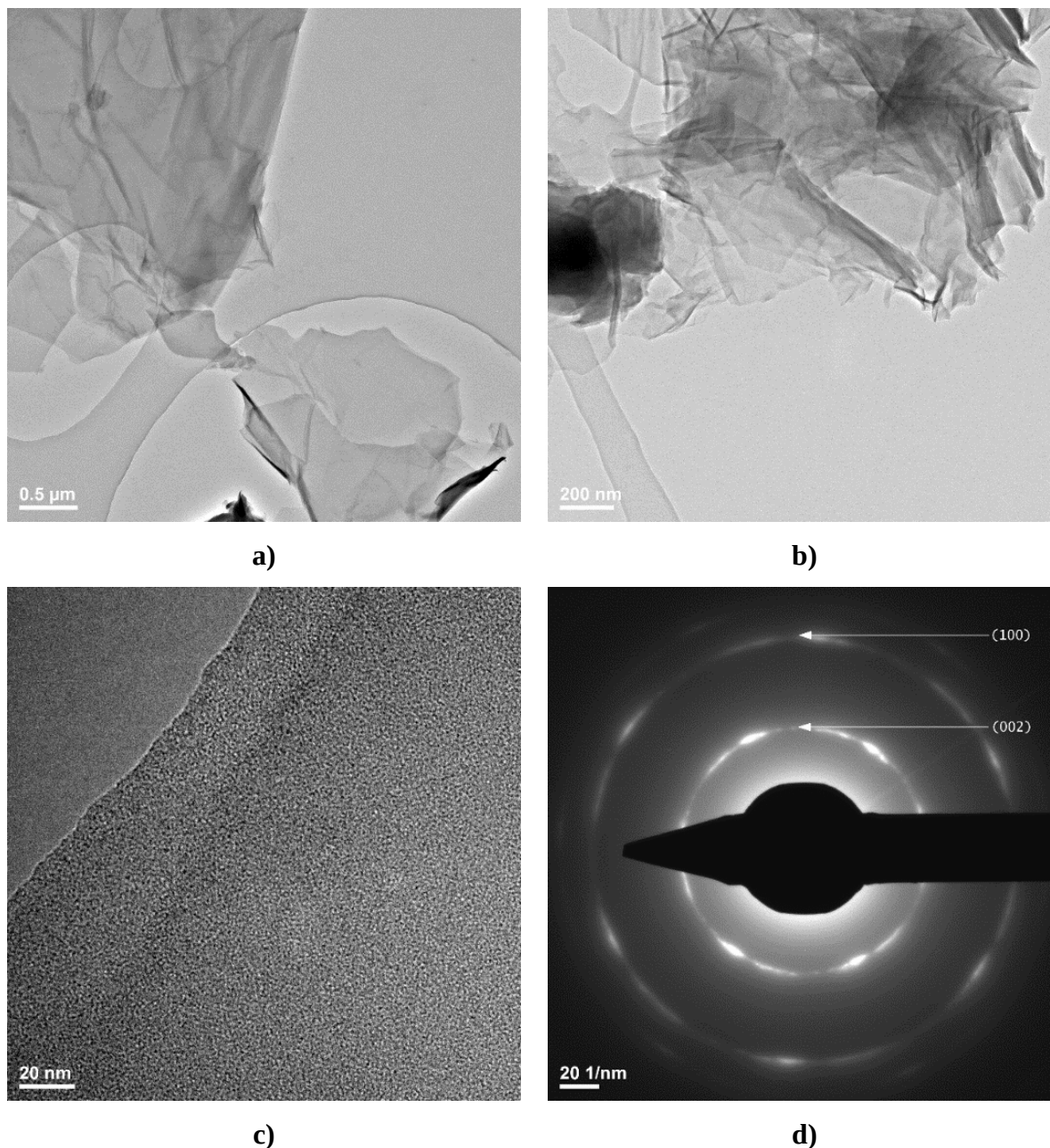


Figura 16 – Imaginile de microscopie electronica prin transmisie pentru oxidul de grafenă la diferite mărimi a), b) și c) și difracția de electroni pe arie selectată pe același material d)

În imaginile de microscopie electronică prin transmisie observăm structuri foioase formate din câteva straturi; aceste straturi (foițe) majoritatea sunt „încręțite” datorită defectelor introduse de către grupările funcționale. Imaginea d) de difracție de electroni pe arie selectată ne arată faptul că un oxid de grafenă cu mai multe straturi și stratificarea este atât de tip grafitic (ordonată) dar și o stratificare neuniformă (dezordonată). Observarea simetriei hexagonale în imaginea SAED arată faptul că în structura oxidului de grafenă analizat există și o ordine la distanță mare.

3.3. Sinteza hidroxiapatitei.

Hidroxiapatita s-a obținut utilizând ca precursori hidroxidul de calciu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și fosfatul acid de diamoniu $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Soluția obținută după amestecarea precursorilor a fost adăugată în 5 flacoane, care au fost ulterior imersate într-o baie de apă. Metoda de sinteză aleasă a fost metoda hidrotermală în câmp de microunde. Cu ajutorul unui echipament de tip SynthWave s-au setat condițiile de reacție, acestea presupunând un timp de 10 minute, la o temperatură de 120°C și la o presiune de 2,5 bari. Ulterior, precipitatul obținut a fost filtrat cu ajutorul unei hârtii de filtru, iar, mai apoi, a fost lăsat la uscat peste noapte. Figura 17 prezintă schematic întreg procesul de obținere a hidroxiapatitei

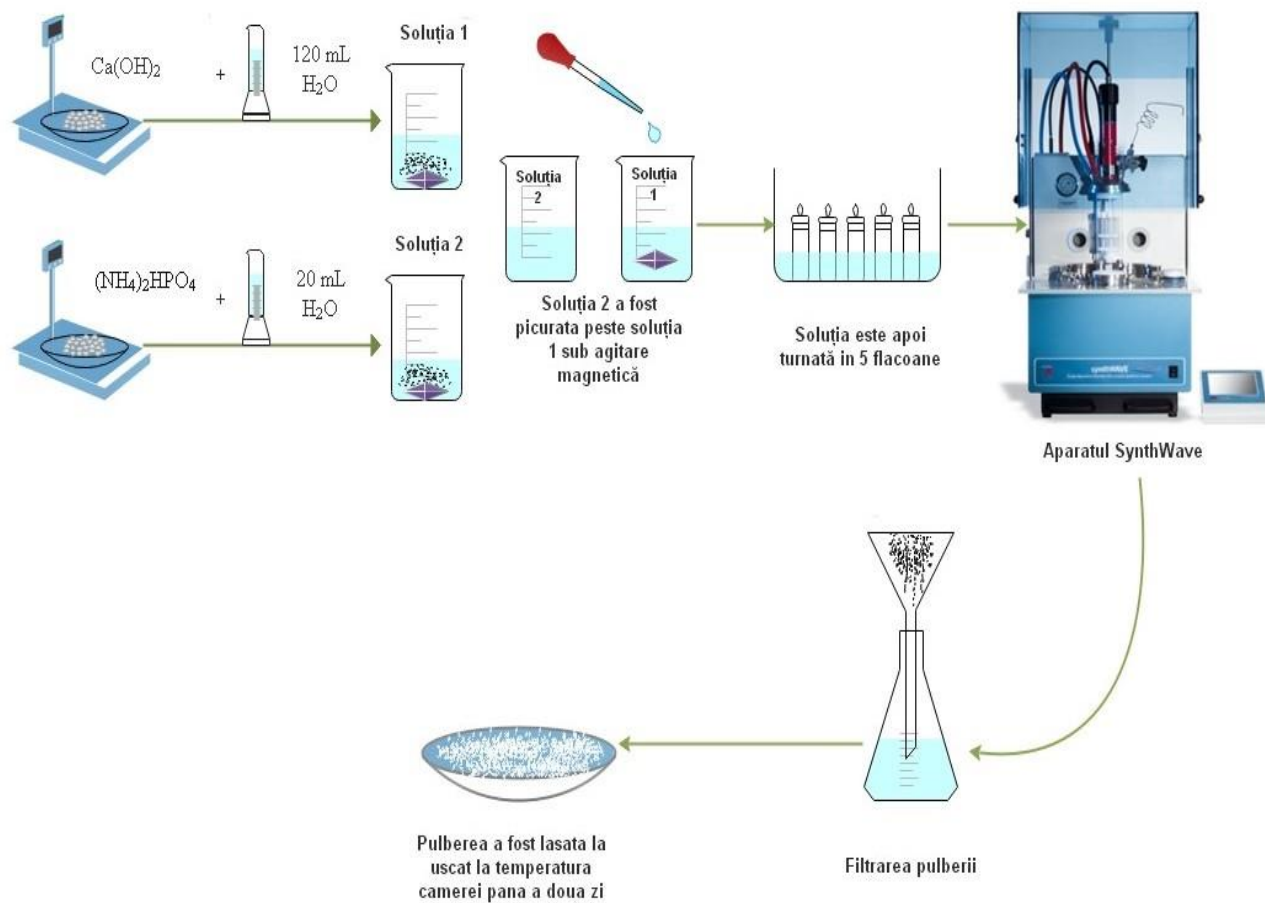


Figura 17 - Mod de lucru pentru obținerea hidroxiapatitei

3.4. Caracterizarea hidroxiapatitei.

3.4.1. Difrakție de raze X

Pulberile obținute au fost caracterizate cu ajutorul difracției de raze X în vederea identificării fazelor și observării gradului de cristalinitate al hidroxiapatitei. Rezultatul analizei de difracție este prezentat în figura 18.

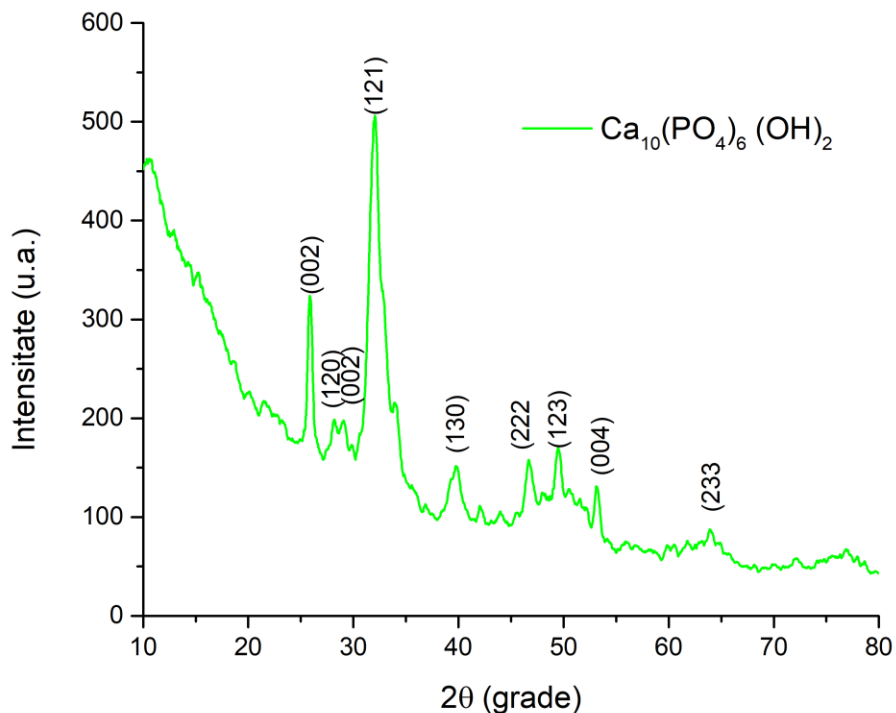


Figura 18 - Difractogramă corespunzătoare compozitelor hidroxiapatită – oxid de grafenă în diverse procente

Difractogramele obținute (figura 18) pentru hidroxiapatită prezintă maxime de difracție estimate ale unghiului 2θ de 25.87 , 31.77 , 34.06, 39.80, 46.70, 49.48 și 53.19. Conform datelor tabelare disponibile în fișele ASTM (en. American Society for Testing and Materials) maximele de difracție identificate în cazul pulberilor sintetizate experimental corespund planelor de difracție (0 0 2), (1 2 1), (2 0 2), (1 3 0), (2 2 2), (2 1 3) și (0 0 4) caracteristice hidroxiapatitei, cristalizată în sistem hexagonal.

3.4.2. Microscopia electronică de baleiaj

Microscopia electronică de baleiaj s-a realizat pentru a determina caracteristicile morfologice ale probelor sintetizate, precum a dimensiunii particulelor. Achiziția de micrografii s-a realizat cu ajutorul unui microscop electronic de baleiaj de înaltă rezoluție, Inspect F50, la 30KeV și diverse magnificații. Rezultatul acestor analize este prezentat în figura 19,

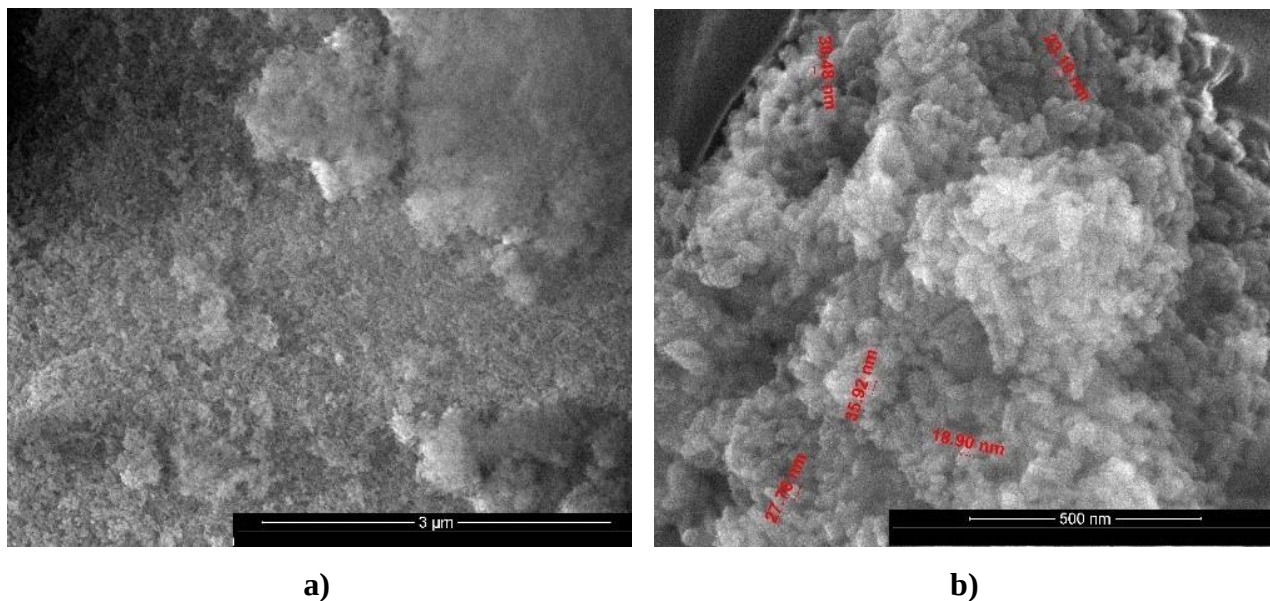


Figura 19 : Microscopie electronică de baleiaj HAp - diverse magnificații a)x50000x, b) 200000x

Din imaginile de microscopie electronică de baleiaj (figura 19) se observă obținerea unor particule de hidroxiapatită (HAp) cu dimensiuni cuprinse în intervalul 18-35 nm. De asemenea se observă ca acestea au o formă cvazisferică care, datorită suprafeței specifice mari, tind să formeze aglomerate.

Utilizând detectorul EDAX cu care este prevăzut microscopul electronic s-a efectuat un spectru de dispersie de raze X, confirmând astfel prezența elementelor chimice din structura HAp.

Rezultatul acestei analize este prezentat în figura 20.

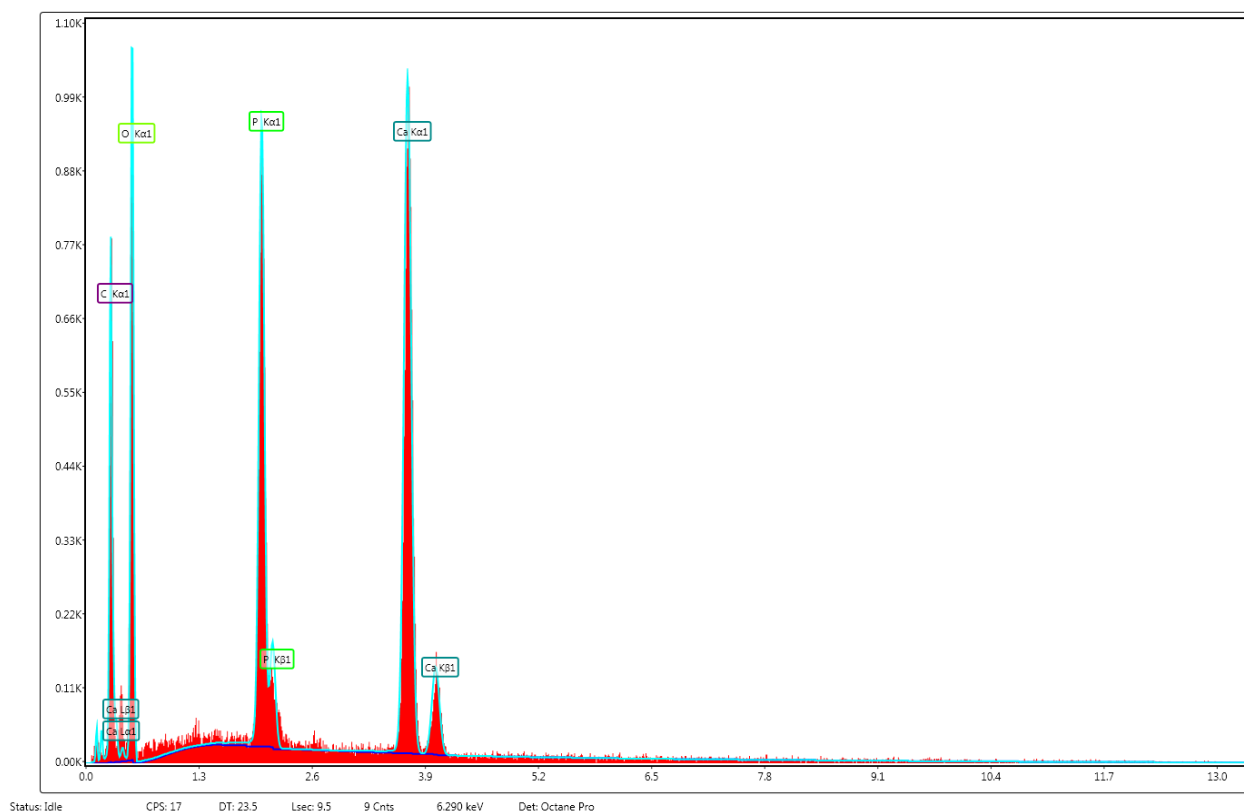


Figura 20 - Analiza EDX pe pulberea de HAp

În urma acestei analize s-au putut identifica cu ușurință prezența elementelor chimice precum: Ca, P și O, elementele ce alcătuiesc hidroxiapatita. Prezența C este pusă pe seama condițiilor de preparare a probei prin utilizarea unei benzi conductoare de carbon pentru fixare.

4. Compozite hidroxiapatitei-oxid de grafenă.

4.1. Obținerea compozitelor pe bază de oxid de grafenă și hidroxiapatită

Probele care reprezintă compozitul de oxid de grafenă și hidroxiapatită au fost obținute prin aceeași metodă ca proba cu hidroxiapatită simplă (metoda hidrotermală asistată în câmp de microunde) în care s-a adăugat și cantitatea necesară de oxid de grafenă. În final, s-a filtrat precipitatul cu ajutorul hârtiei de filtru, iar apoi s-a lăsat la uscat până a doua zi, ulterior fiind caracterizată prin diverse tehnici.

Figura 21 prezintă schematic fluxul tehnologic de obținere a compozitelor HAp-GO

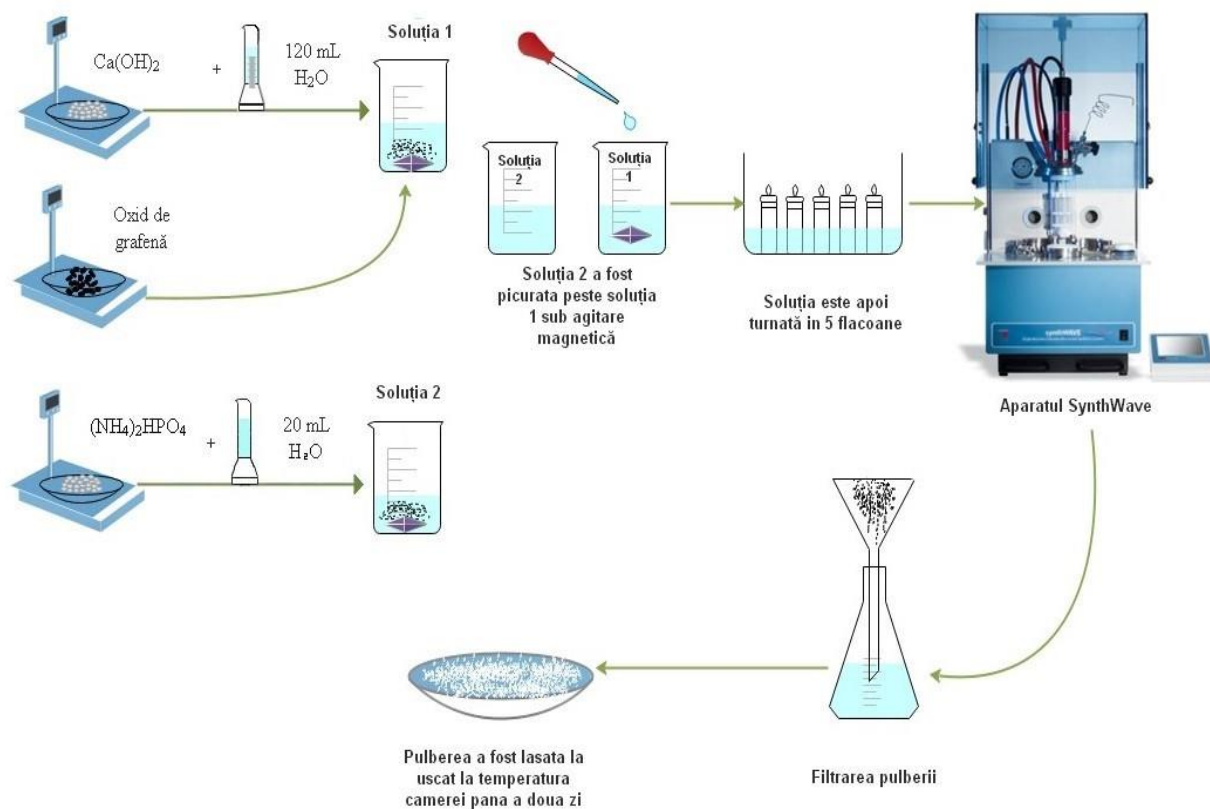


Figura 21 - Flux schematic de obținere a compozitelor Hidroxiapatită-Oxid de grafenă

4.2. Caracterizarea pe bază de oxid de grafenă și hidroxiapatită.

4.2.1. Difracție de raze X

Pulberile obținute au fost caracterizate cu ajutorul difracției de raze X în vederea identificării și observării gradului de cristalinitate al hidroxiapatitei din componența compozitului obținut. Rezultatul analizei de difracție este prezentat în figura 22.

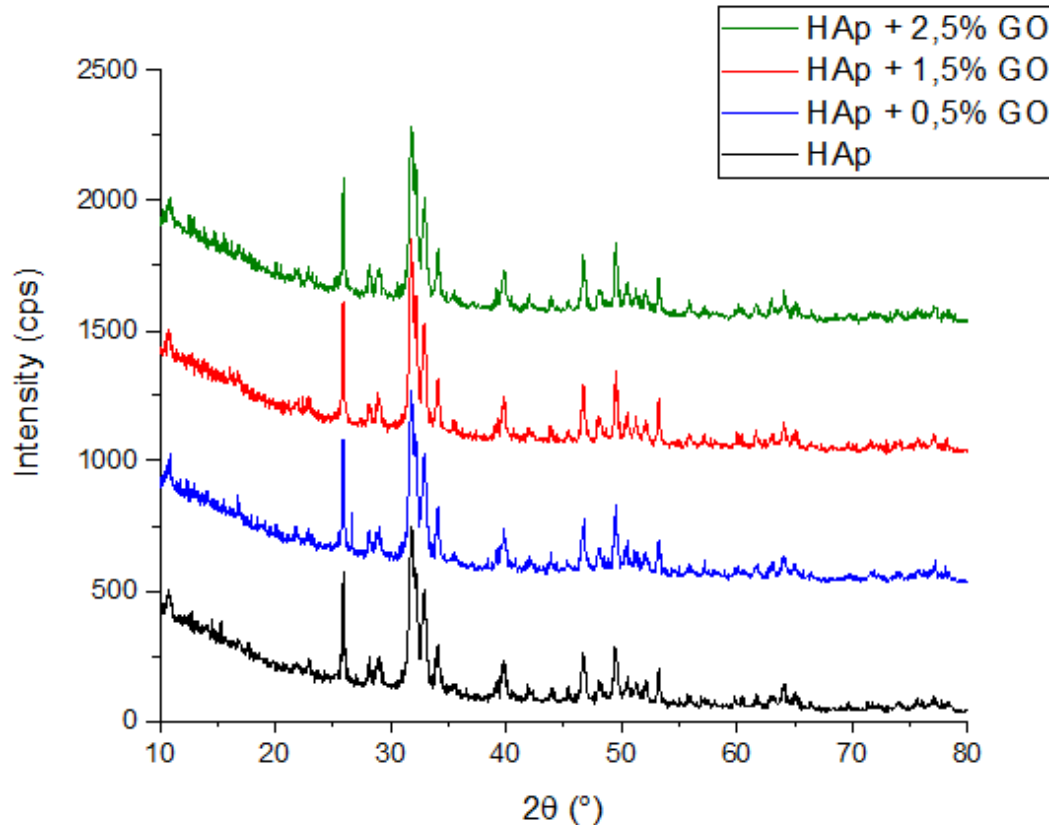


Figura 22 - Difractogramă corespunzătoare compozitelor hidroxiapatită – oxid de grafenă în diverse procente

După cum se poate observa în figura 22, se pot identifica maximele de difracție caracteristice hidroxiapatitei, acestea corespunzând fișei ASTM cu numărul [01-080-6199].

Deoarece s-au utilizat cantități mici de oxid de grafenă (cuprinse între 0,5 și 2,5% din masa de hidroxiapatită), maximul de difracție caracteristic acestuia, situat la unghiul cu valoare de 10,14 grade, nu a putut fi identificat.

Totuși, odată cu adăugarea unor cantități mai mari de oxid de grafenă s-a putut observa o deplasare a maximelor de difracție către unghiuri mai mari, sugerând astfel formarea unor particule cu dimensiune mai mare.

În vederea purificării și a creșterii gradului de cristalinitate al hidroxiapatitei compozitele astfel obținute au fost tratate termic într-un cuptor electric la temperatura de 450°C timp de 2,5 ore, utilizând o viteză de încălzire de 10°C/min.

Analizele de difracție de raze X realizate după efectuarea tratamentului termic sunt prezentate în figura 23.

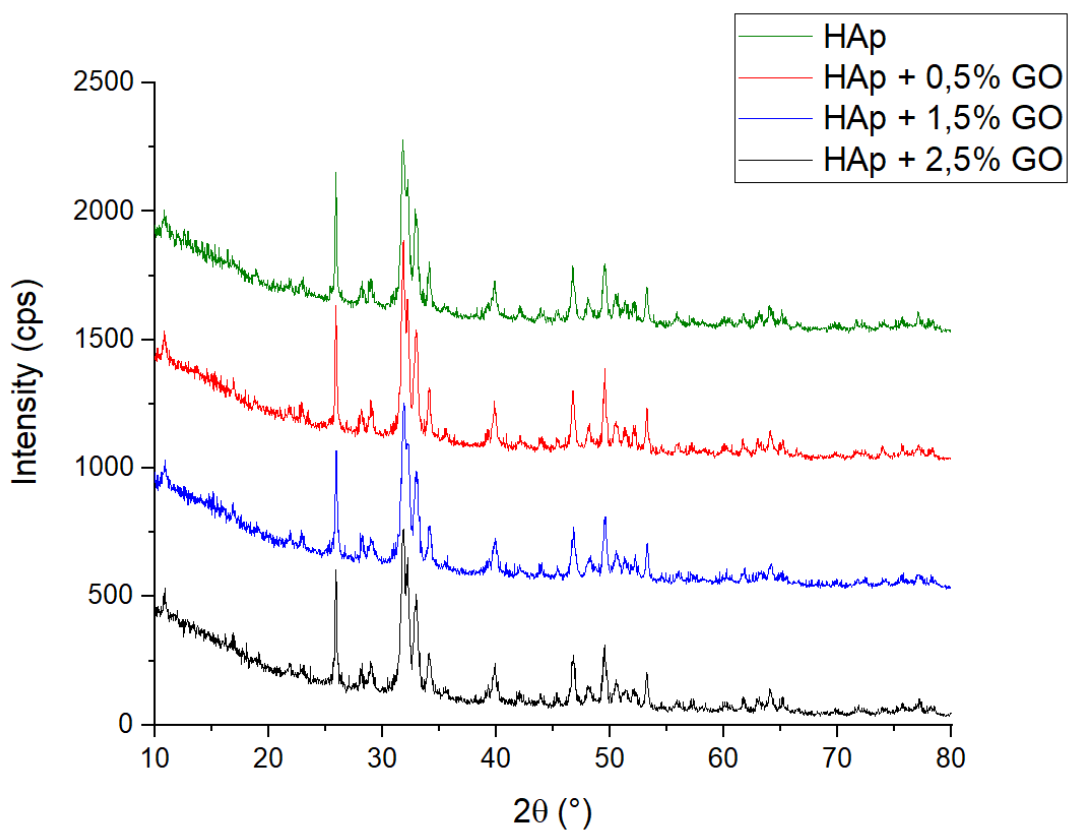


Figura 23 - Difractograma corespunzătoare compozitelor hidroxiapatită – oxid de grafenă în diverse procente, tratate termic la 450°C

După cum se poate observa, tratamentul termic nu modifică compoziția chimică a compozitelor însă îmbunătățește gradul de cristalinitate, fapt demonstrat prin creșterea în intensitate a peak-urilor caracteristice hidroxiapatitei.

4.2.2. Microscopia de baleiaj

Probele pulverulente au fost analizate prin microscopie electronică de baleiaj la diferite magnificații. Rezultatele sunt prezentate în figurile 24, 25 și 26.

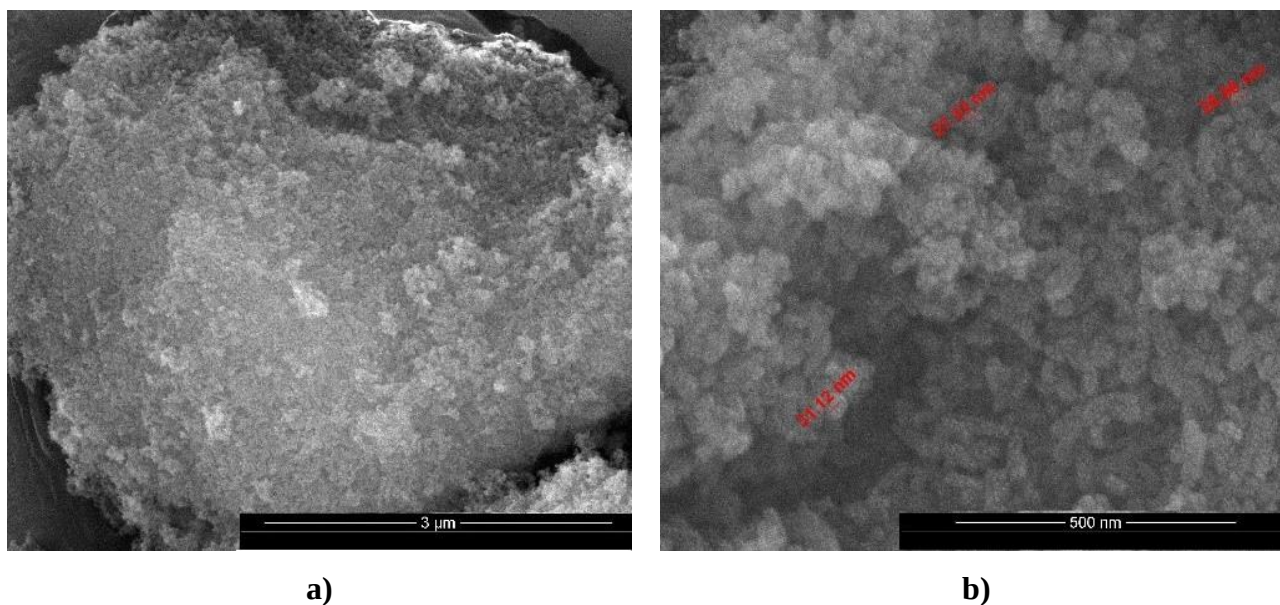


Figura 24 - Microscopie electronică de baleiaj HAp-0,5%GO - diverse magnificații a)x50000x, b) 240000x

Conform micrografelor SEM luate la diferite mărimi, particulele de HAp cu un adaos de 0,5%GO au o dimensiune medie de 20-30nm (figura 24b).

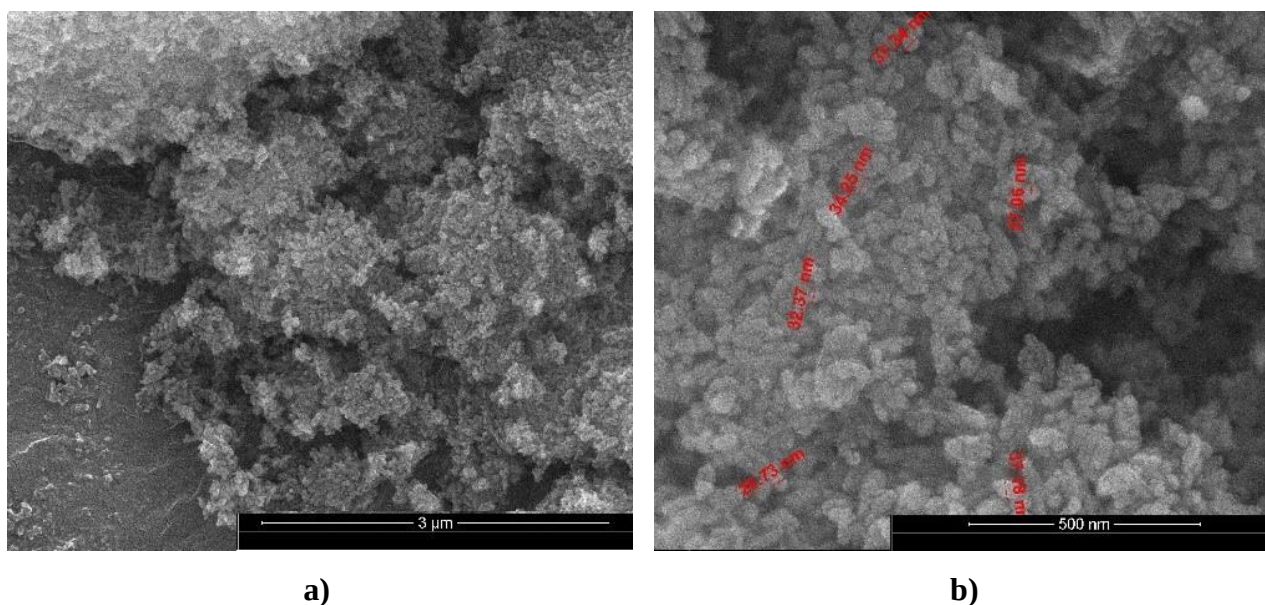


Figura 25 - Microscopie electronică de baleiaj HAp-1,5%GO - diverse magnificații a)x50000x, b) 200000x

Imaginile SEM realizate pe eșantionul conținând hidroxiapatită și 1,5% oxid de grafenă (figura 25) prezintă același aspect general și aceeași forma a particulelor ca și probele anterioare.

Dimensiunea medie a particulelor este de 34nm ceea ce confirmă ipoteza că pe măsură ce crește cantitatea de oxid de grafenă, crește și dimensiunea particulelor.

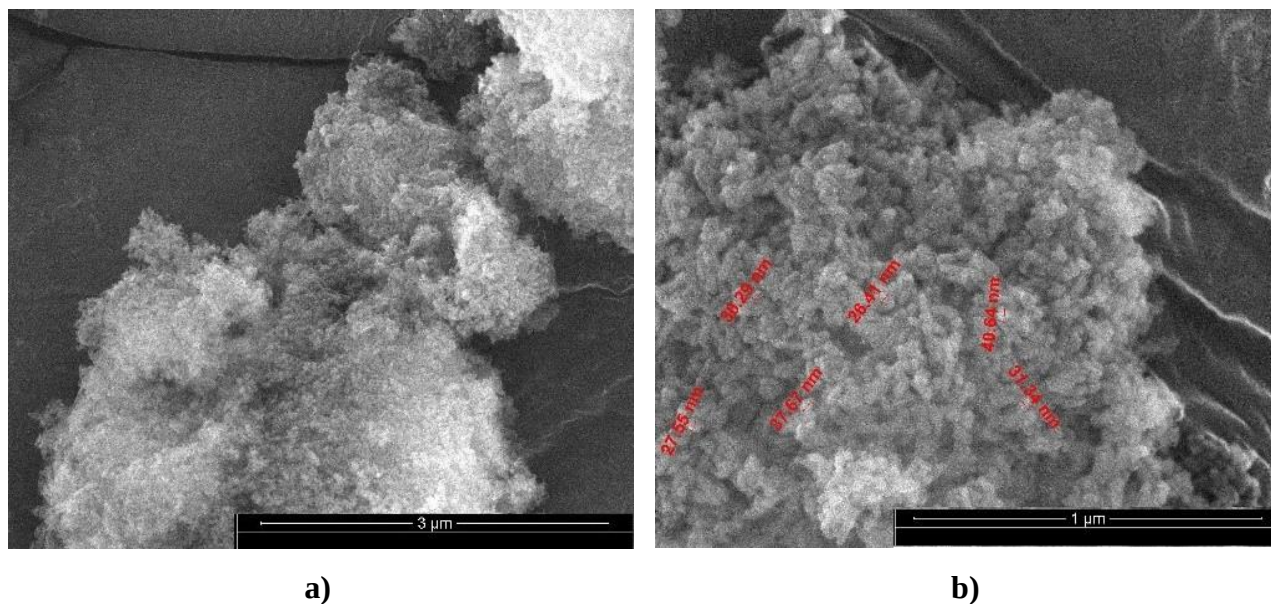


Figura 26 - Microscopie electronică de baleiaj HAp-2,5%GO - diverse magnificații a)x50000x, b) 150000x

În cazul probelor cu un conținut mai ridicat de oxid de grafenă (2,5%), microscopia electronică de baleiaj nu pune în evidență o modificare a morfologiei particulelor, dar dimensiunea medie a particulei ajunge până la aproximativ 37 nm (figura 26).

De asemenea s-a constatat o creștere a gradului de aglomerare care poate fi pusă pe seama prezenței oxidului de grafenă în cantitate mai mare.

5. Composite oxid de zinc - bază de oxid de grafenă

5.1. Sinteza compozitelor pe bază de oxid de grafenă și ZnO

Sinteza compozitelor a avut loc conform schemei prezentate în figura 27. Un număr 0.005 moli de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ au fost adăugați în 20 mL de H_2O distilată și omogenizați prin agitare magnetică. Peste această soluție a fost adăugat un volum variabil de suspensie apoasă de GO pentru

a obține compozite cu diferite compozitii masice (0,25, 0,5, 0,75 și 1% GO) și un volum variabil de NaOH 1 M pentru a ajunge la diferite pH-uri (9,10 și 11).

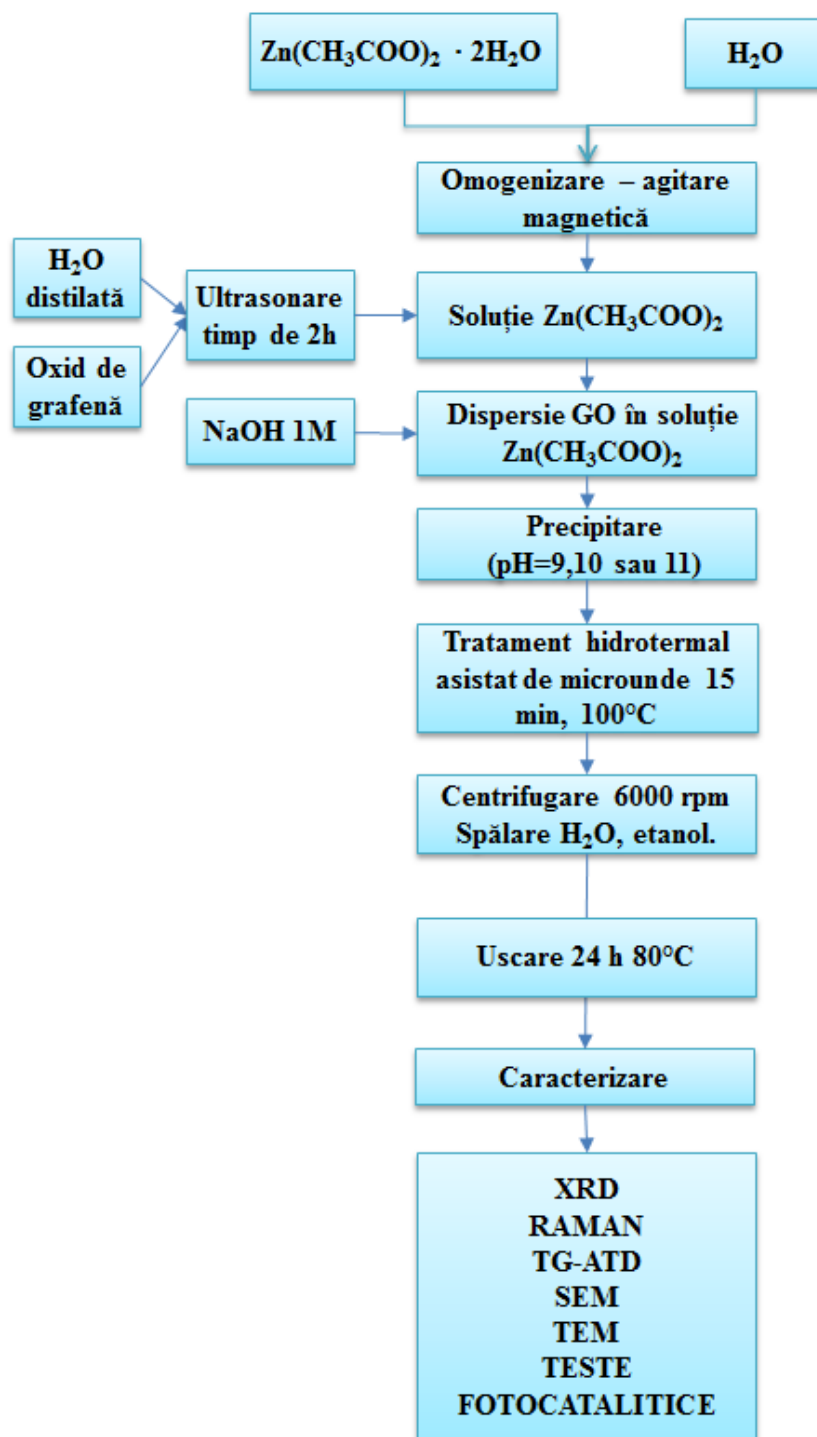


Figura 27 – Schema de sinteză a compozitelor ZnO/GO

5.2. Caracterizarea compozitelor ZnO/GO

5.2.1. Difrakția de raze X

În difractogramele prezentate în figura 28 se observă obținerea interferențelor de difracție specifice ZnO hexagonal ceea ce confirmă realizarea compozitelor. În difracția de raze X nu se observă nici o interferență de difracție specifică oxidului de grafenă deoarece procentul acestuia din materialul obținut este sub limita de detecție a metodei (2-3%). De asemenea se constată o scădere a intensitatea interferențelor și o lărgire a bazei picului de difracție o dată cu creșterea pH-ului ceea ce ne indică o scăderea dimensiunii de cristalit.

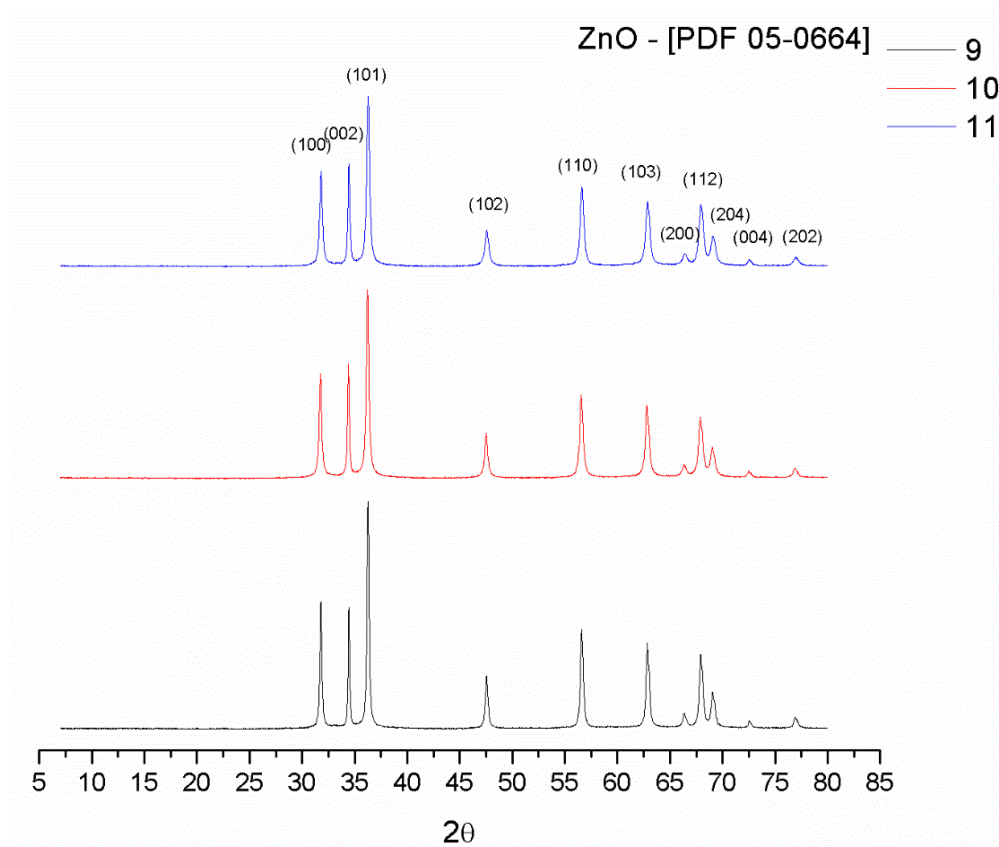


Figura 28– Difractogramele obținute pentru ZnO cu 0% oxid de grafenă la cele 3 pH-uri

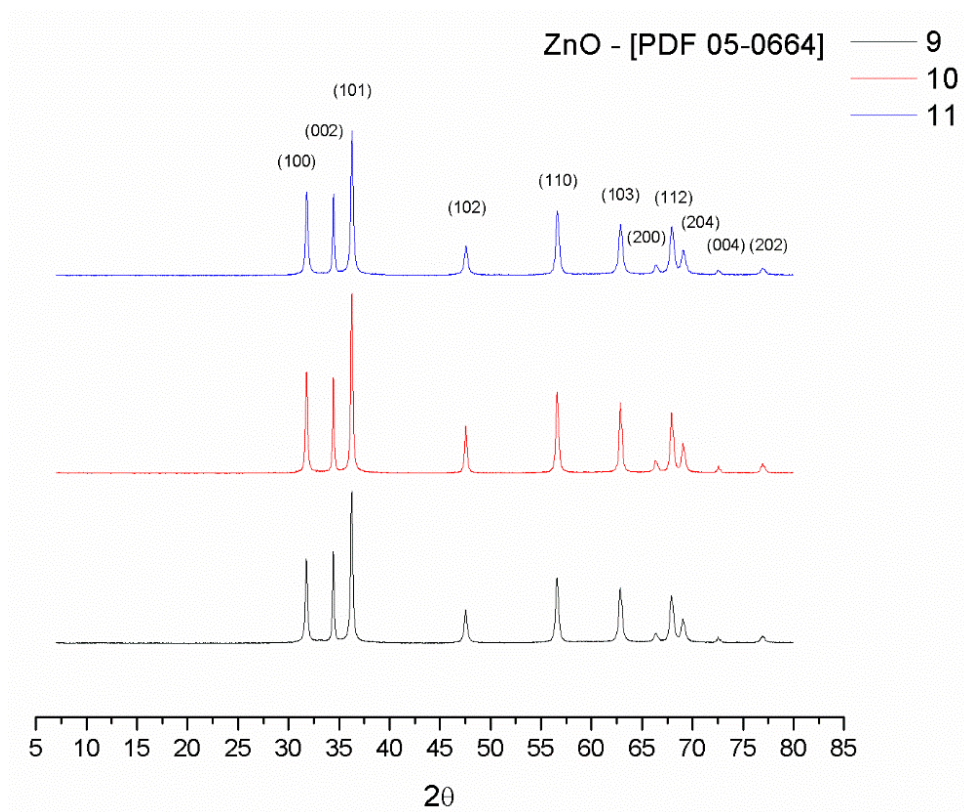


Figura 29 - Difractogramele obținute pentru ZnO cu 0,25 % oxid de grafenă la cele 3 pH-uri

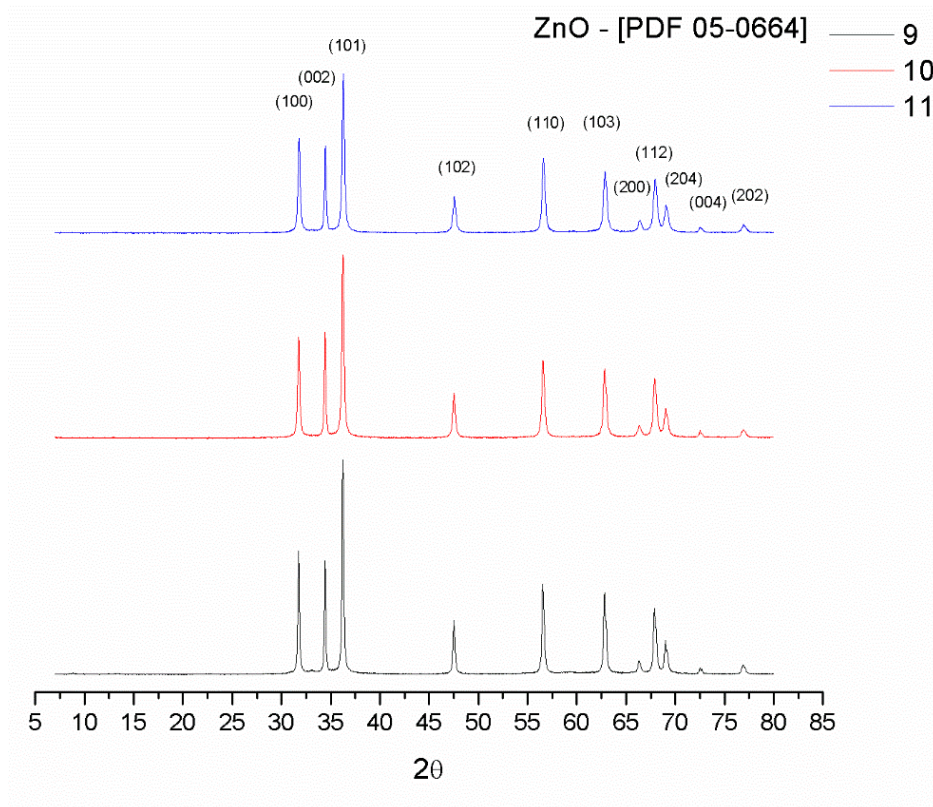
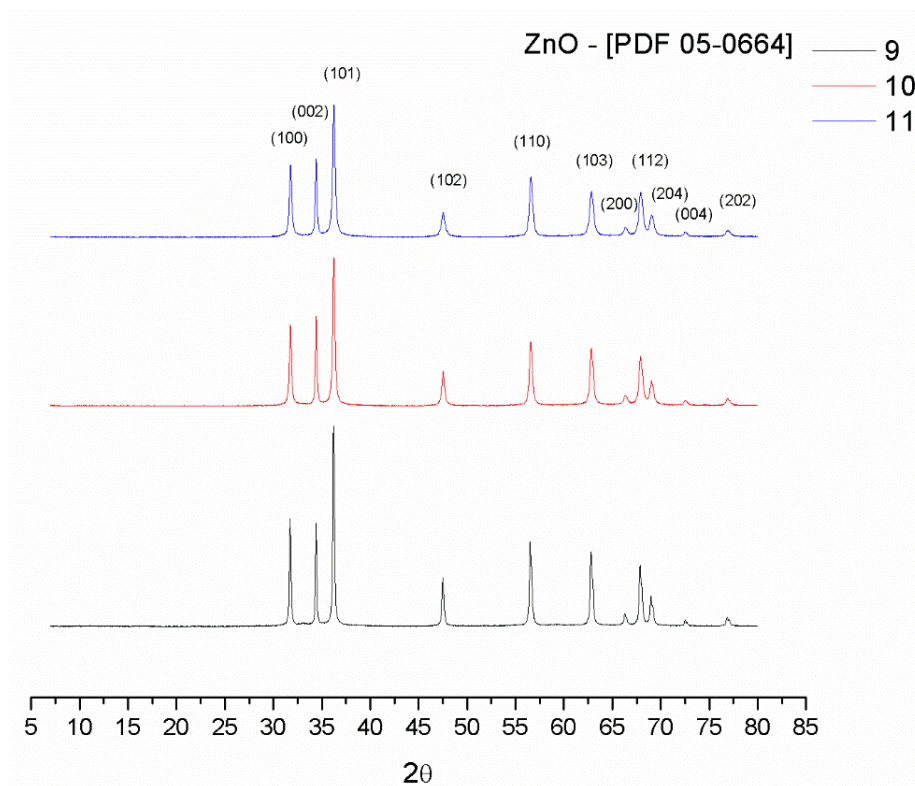


Figura 30 - Difractogramele obținute pentru ZnO cu 0,5 % oxid de grafenă la cele 3 pH-uri



Figură 31 - Difractogramele obținute pentru ZnO cu 0,75 % oxid de grafenă la cele 3 pH-uri

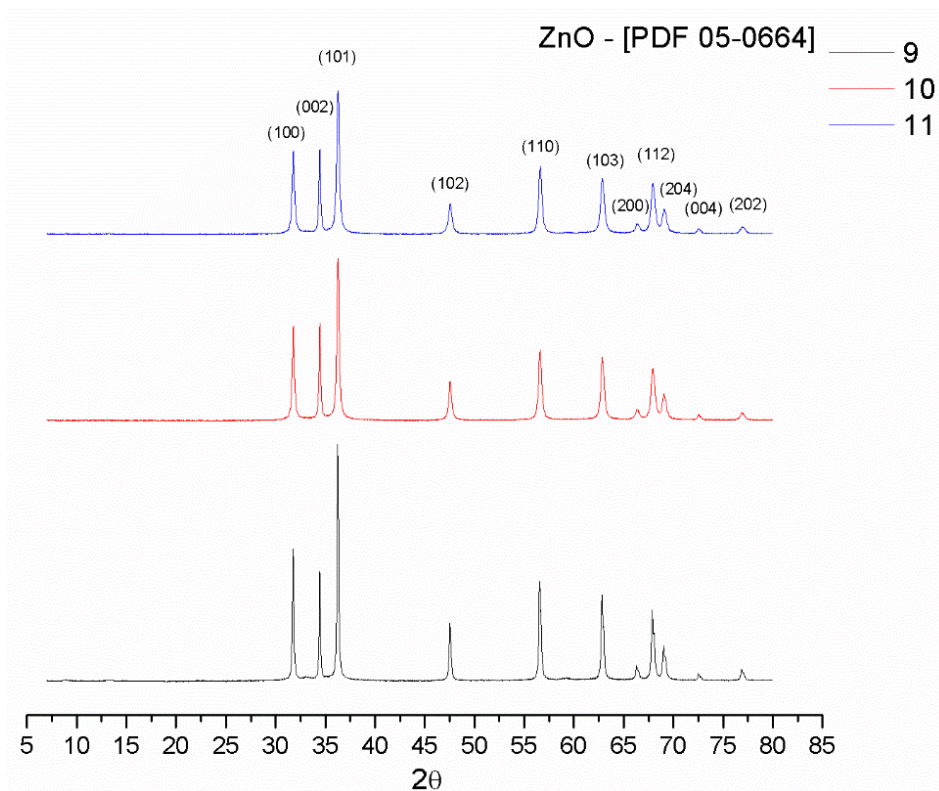


Figura 32 - Difractogramele obținute pentru ZnO cu 1 % oxid de grafenă la cele 3 pH-uri

5.2.2. Spectroscopia RAMAN

În cazul spectrelor RAMAN prezentate în figurile 33, 34 și 35 obținute pe probele de ZnO cu diferite procente de oxid de grafenă se observă prezența benzilor principale atât pentru oxidul de grafenă cât și pentru ZnO.

Aceasta tehnică de analiză permite identificarea cu ușurință a prezenței oxidului de grafenă chiar dacă procentele sunt foarte mici (0,25% - 1%) prin obținerea unui semnal foarte mare caracteristic acestor tipuri de materiale grafite.

De asemenea se poate observa că pe măsură ce crește proporția de oxid de grafenă intensitatea relativă a benzii specifice ZnO scade, exceptând creșterea de la 0,25% la 0,5% în cazul compozitelor obținute la pH=10.

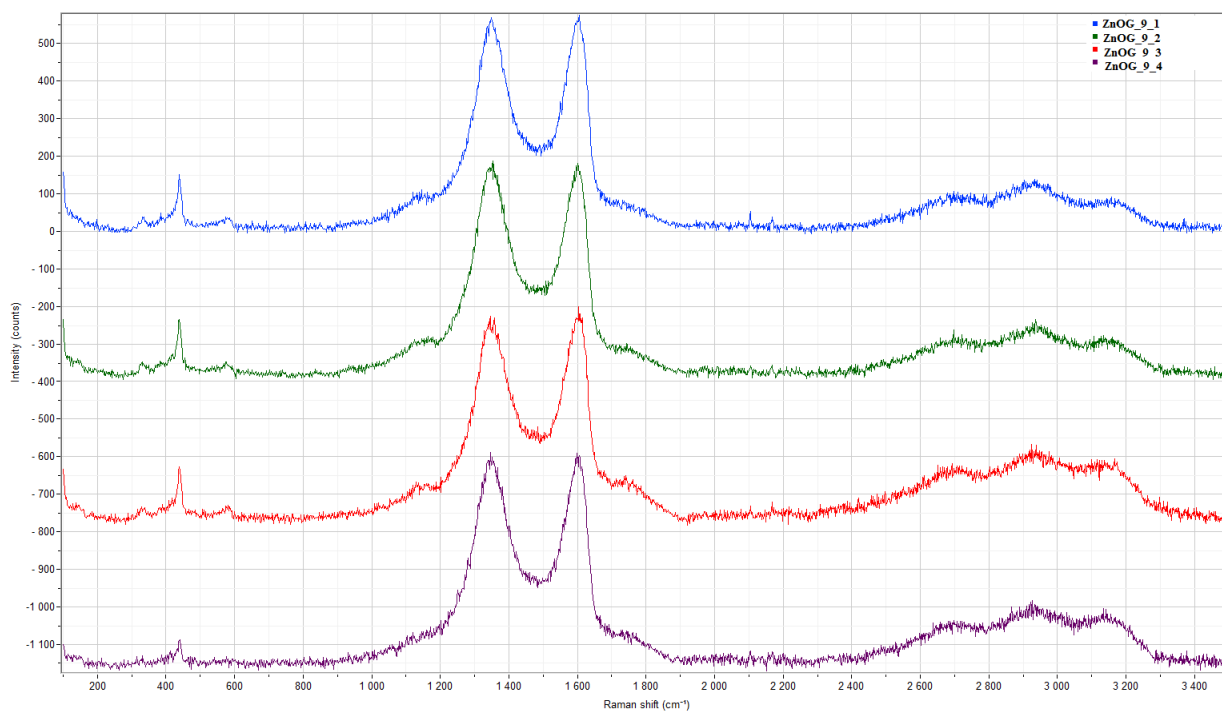


Figura 33 – Spectru RAMAN pentru ZnO obținut la pH=9 și diferite procente de oxid de grafenă (0,25%, 0,5%, 0,75% și 1%)

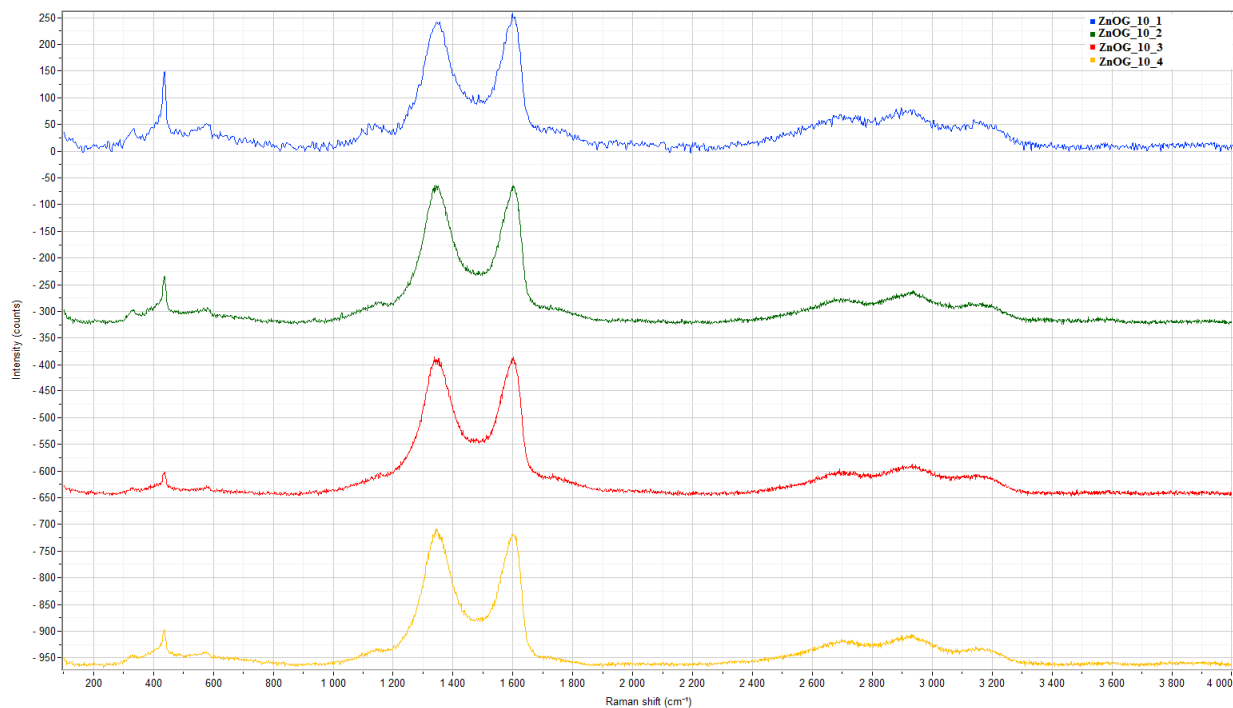


Figura 34 - Spectru RAMAN pentru ZnO obținut la pH=10 și diferite procente de oxid de grafenă (0,25%, 0,5%, 0,75% și 1%)

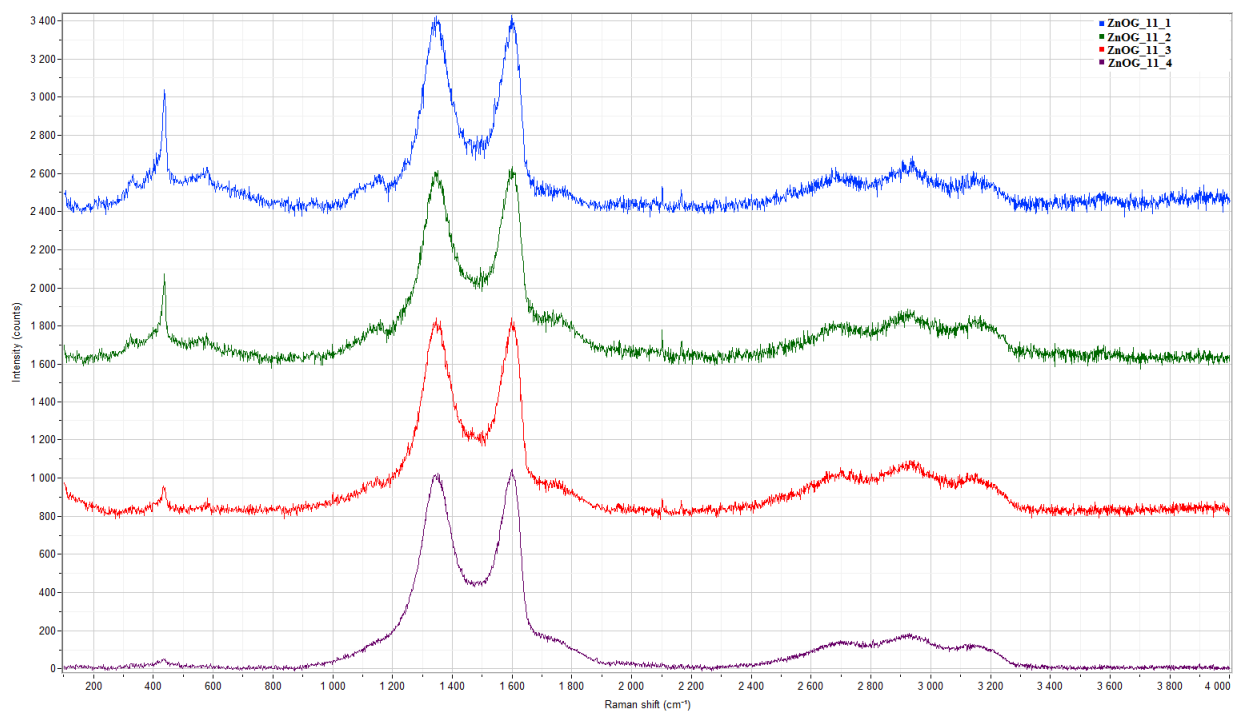
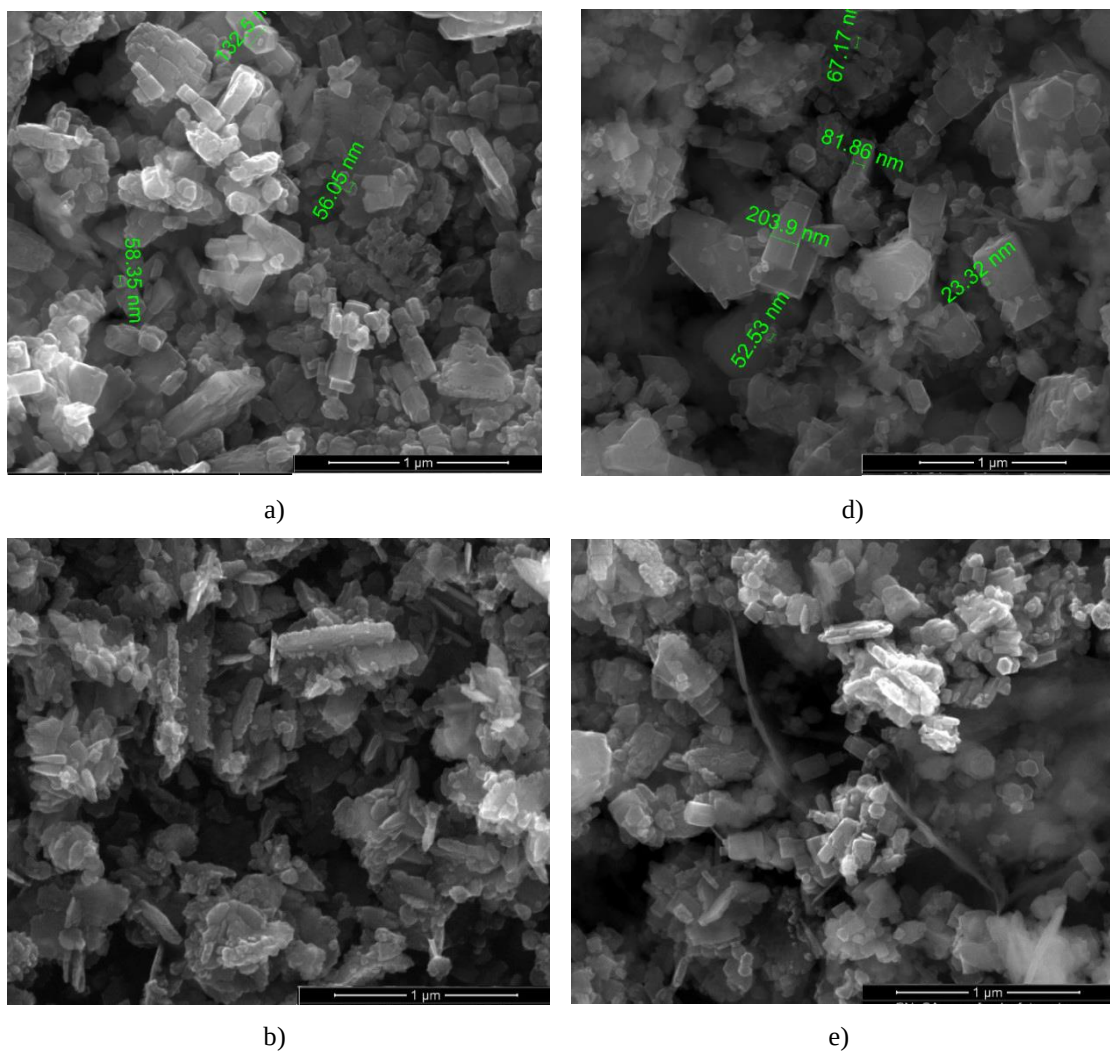


Figura 35 - Spectru RAMAN pentru ZnO obținut la pH=11 și diferite procente de oxid de grafenă (0,25%, 0,5%, 0,75% și 1%)

5.2.3. Microscopia electronică de baleiaj

În imaginile de microscopie electronică de baleiaj prezentate în figura 36 se observă obținerea unor particule hexagonale la pH=9 cu dimensiuni de câteva sute de nanometri. Această morfologie se schimbă la pH=10 devenind plachetară și la pH=11 devenind poliedrală. Creșterea pH-ului de asemenea influențează și uniformitatea dimensională, aceasta crescând la mărirea pH-ului. În imaginile probelor cu oxid de grafenă, deși procentul acestuia este unul foarte mic (1%), poate fi observat totuși sub forma unor foițe foarte subțiri (ca un voal).



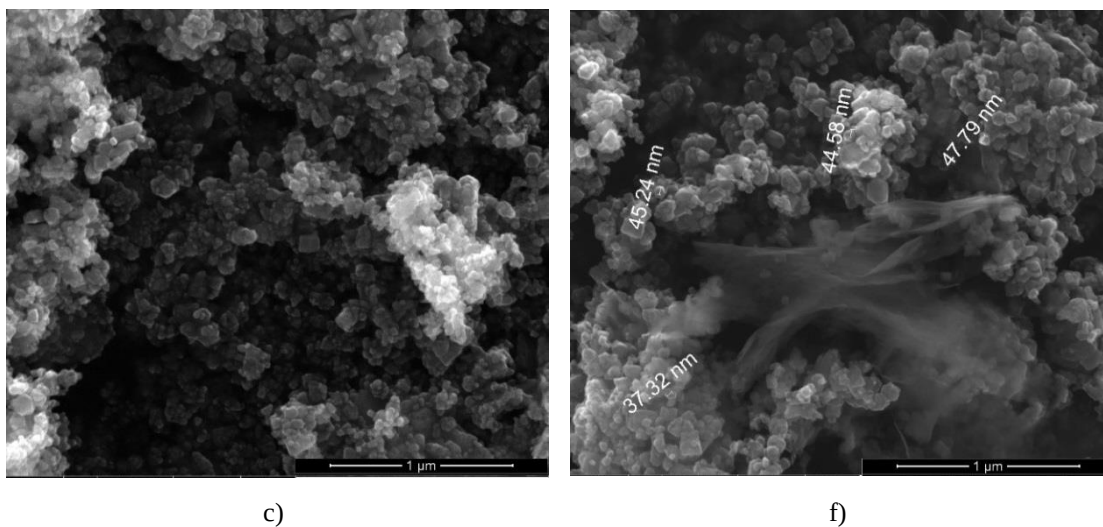
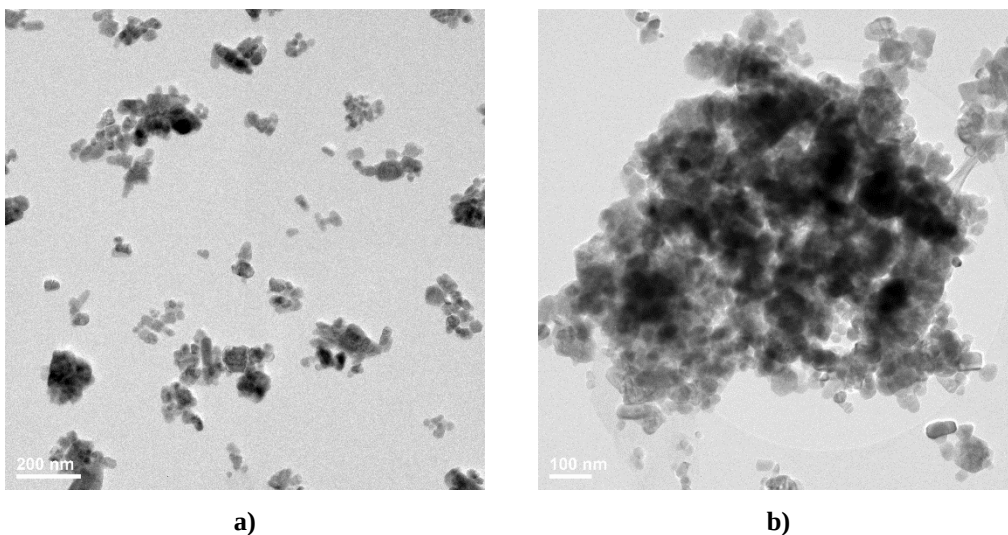
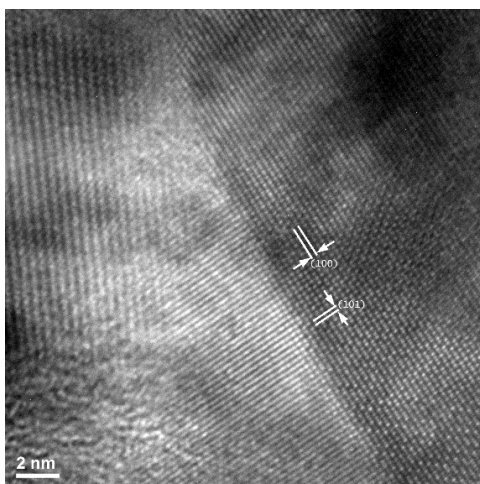


Figura 36 – Imaginile de microscopie electronică de baleiaj pentru ZnO obținut la pH=9 a), pH=10 b), pH=11 c) și pentru ZnO cu 1% GO la pH=9 d), pH=10 e), pH=11 f).

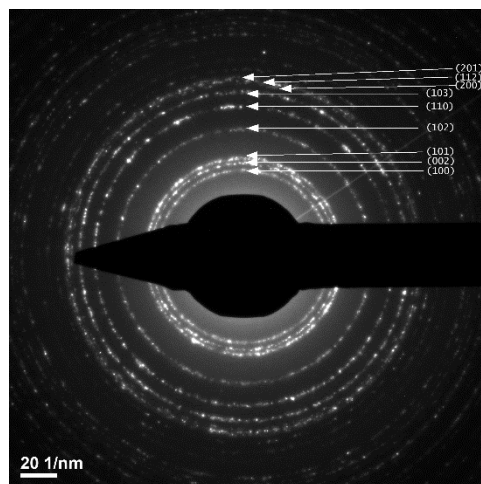
5.2.4. Microscopia electronică prin transmisie

Imaginile de microscopie electronică prin transmisie au fost obținute folosind un microscop electronic Tecnai™ G2 F30 S-TWIN, echipat cu detector STEM/HAADF, EDX (Energy dispersive X-ray Analysis) și cu spectrometru de pierdere de energie al electronilor EFTEM - EELS (Electron energy loss spectroscopy și sunt prezentate în figura 37 respectiv 38.



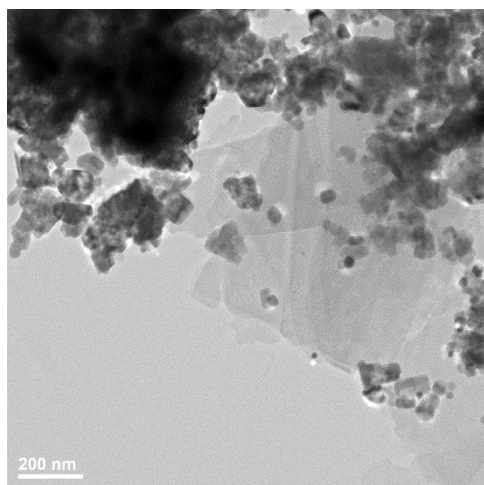


c)

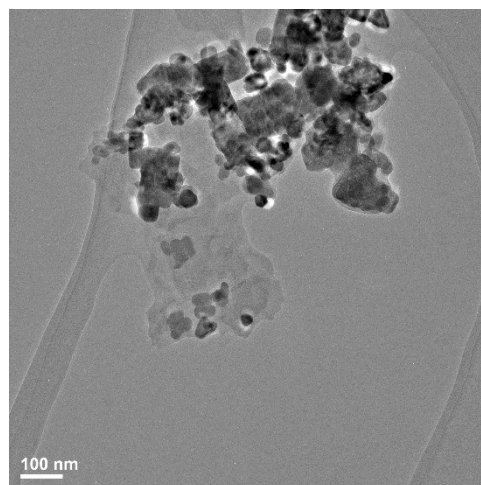


d)

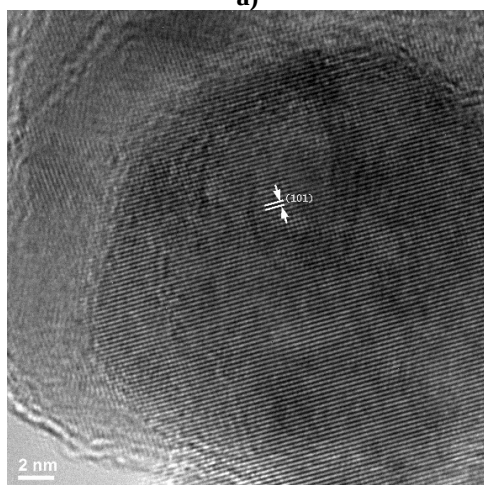
Figura 37 – Imagini de microscopie electronică prin transmisie pentru ZnO obținut la pH=11



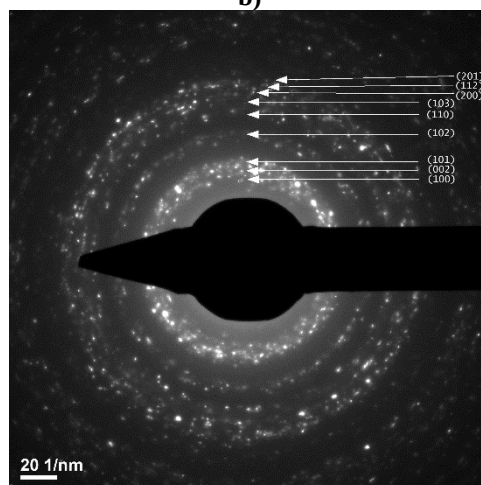
a)



b)



c)



d)

Figura 38 – Imagini de microscopie electronică prin transmisie pentru ZnO cu 1% GO la pH=11

În imaginile de microscopie electronică prin transmisie prezentate, se observă obținerea unor particule poliedrale de dimensiuni nanometrice cu o distribuție neuniformă a dimensiunilor acestora atât pentru ZnO, cât și pentru ZnO cu oxid de grafenă.

De asemenea, în imaginile de microscopie se poate observa distribuția particulelor pe suprafața oxidului de grafenă (fig.38). Imaginile de difracție de electroni pe arie selectată confirmă obținerea ZnO hexagonal, iar forma inelelor de difracție arată prezența particulelor de dimensiuni foarte mici, nanometrice, în special în cazul ZnO cu oxid de grafenă(fig. 38d).

5. Concluzii și perspective

În momentul actual accentul se pune pe utilizarea unor materiale sintetice în vederea dezvoltării unor terapii alternative pentru tratarea unor probleme medicale vaste. Fie ca vorbim de regenerarea tisulară, tratarea unor afecțiuni reumatice, înlocuirea unor oase afectate, sau că vorbim de încercarea de tratare/ameliorare a cancerului – se pot utiliza o gamă largă de materiale sintetice precum: hidroxiapatită, oxidul de zinc, oxidul de titan, oxidul de grafenă, nanotuburile de carbon etc.

Materialele carbonice sunt tot mai intens studiate datorita performanțelor lor mecanice, electrice, abilității de funcționalizare, capacității de adsorbție și eliberare de substanțe biologice active, etc. În prezent, materialele carbonice sunt intens studiate pentru aplicații medicale, în special ca platforme utilizate pentru tratamentul cancerului dar și pentru utilizarea lor în ingineria tisulară datorită proprietăților mecanice induse de prezența lor, chiar și la concentrații mici

Pentru obținerea unor proprietăți îmbunătățite adesea se recurge la combinare a doua sau mai multe materiale obținându-se astfel materiale de tip hibrid sau compozite nanostructurate.

Pornind de la aceste considerente, obiectivul principal al acestui demers științific se va lega de obținerea unor materiale pe bază de carbon (de exemplu: oxid de grafenă cu hidroxiapatită și oxid de grafenă cu oxid de zinc) prin utilizarea unor rute de sinteză convenționale și neconvenționale și caracterizarea lor.

Analiza fizico-chimică și morfo-structurală a acestor se va realiza utilizând tehnici de top precum: difracția de raze X, Microscopia electronică de baleiaj, spectroscopia FT-IR și RAMAN.

În sensul realizării obiectivului propus s-a pornit de la obținerea oxidului de grafenă prin metoda Hummers modificată, această fiind cea mai folosită în literatură. Caracterizarea pulberii de oxid de grafenă obținute a demonstrat prezența unor formațiuni de oxid de grafenă compuse din 6-7 straturi grafenice oxidate.

Această pulbere de oxid de grafenă a fost folosită ulterior în sinteza compozitelor HAp/oxid de grafenă, fiind dozată în procente foarte mici de la 0,5% la 2,5% precum și în sinteza compozitelor ZnO/oxid de grafenă, fiind dozată în procente foarte mici de la 0,25% la 1%

Caracterizarea XRD a demonstrat prezența hidroxiapatitei în eșantioane datorită fișierelor ASTM și, de asemenea, că adăugarea de oxid de grafenă a făcut ca vârfurile să treacă de la dreapta

la stânga, cu cât mai mult GO a fost adăugat. Tratatul termic a exprimat dus la îmbunătățire a cristalinității probelor.

Studiul microstructurilor a arătat forma particulelor și a confirmat nanodimensionările lor. În privința influenței procentului de oxid de grafenă nu se pot trage deduce tendințe clare din caracterizările efectuate, iar cauza pentru acest lucru ar putea fi faptul că proporția oxidului de grafenă este mică și este posibil ca și omogenitatea probei să nu fi fost foarte bună.

În cazul compozitelor pe bază de grafenă și oxid de zinc influența pH-ului asupra compozitelor s-a resimțit în ceea ce privește morfologia particulelor, trecând de la o morfologie hexagonală, la una plachetară și apoi la una poliedrală, dimensiunea particulelor și omogenitate distribuției dimensiunilor acestora, creșterea pH-ului a condus de la dimensiuni de câteva sute de nanometri cu o distribuție neomogenă a dimensiunilor, la particule cu dimensiuni cuprinse între 30 și 50 de nm.

6. Bibliografie

- [1]. Novoselov, K.S., et al., *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
- [2]. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nat Mater, 2007. **6**(3): p. 183-191.
- [3]. Allen, M.J., V.C. Tung, and R.B. Kaner, *Honeycomb Carbon: A Review of Graphene*. Chemical Reviews, 2009. **110**(1): p. 132-145.
- [4]. Geim, A.K., *Graphene: Status and Prospects*. Science, 2009. **324**(5934): p. 1530-1534.
- [5]. Li, X., et al., *Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes*. Nano Letters, 2009. **9**(12): p. 4359-4363.
- [6]. Lee, J.-U., D. Yoon, and H. Cheong, *Estimation of Young's Modulus of Graphene by Raman Spectroscopy*. Nano Letters, 2012. **12**(9): p. 4444-4448.
- [7]. Moser, J., A. Barreiro, and A. Bachtold, *Current-induced cleaning of graphene*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(16): p. -.
- [8]. Yang, W., et al., *Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride*. Nature Materials, 2013. **12**(9): p. 792-797.
- [9]. Novoselov, K.S., et al., *Two-dimensional atomic crystals*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005. **102**(30): p. 10451-10453.
- [10]. Schniepp, H.C., et al., *Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(17): p. 8535-8539.
- [11]. Bai, H., C. Li, and G. Shi, *Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene*. Advanced Materials, 2011. **23**(9): p. 1089-1115.
- [12]. Edwards, R.S. and K.S. Coleman, *Graphene synthesis: relationship to applications*. Nanoscale, 2013. **5**(1): p. 38-51.
- [13]. Martín, A. and A. Escarpa, *Graphene: The cutting-edge interaction between chemistry and electrochemistry*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2014. **56**(0): p. 13-26.
- [14]. Eigler, S. and A. Hirsch, *Chemistry with Graphene and Graphene Oxide—Challenges for Synthetic Chemists*. Angewandte Chemie International Edition, 2014. **53**(30): p. 7720-7738.
- [15]. Dreyer, D.R., A.D. Todd, and C.W. Bielawski, *Harnessing the chemistry of graphene oxide*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(15): p. 5288-5301.
- [16]. Yin, Z., et al., *Graphene-Based Materials for Solar Cell Applications*. Advanced Energy Materials, 2014. **4**(1): p. n/a-n/a.
- [17]. Lawal, A.T., *Synthesis and utilisation of graphene for fabrication of electrochemical sensors*. Talanta, 2015. **131**(0): p. 424-443.
- [18]. Kyzas, G.Z., E.A. Deliyanni, and K.A. Matis, *Graphene oxide and its application as an adsorbent for wastewater treatment*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2014. **89**(2): p. 196-205.
- [19]. Yang, K., et al., *The influence of surface chemistry and size of nanoscale graphene oxide on photothermal therapy of cancer using ultra-low laser power*. Biomaterials, 2012. **33**(7): p. 2206-2214.
- [20]. Gadipelli, S. and Z.X. Guo, *Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation*. Progress in Materials Science, 2015. **69**(0): p. 1-60.
- [21]. Huang, X., et al., *Graphene-based composites*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(2): p. 666-686.

- [22]. Zhang, H. and J.F. Banfield, *Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO₂*. Chemical Reviews, 2014. **114**(19): p. 9613-9644.
- [23]. Baldassari, S., et al., *Microwave-hydrothermal process for the synthesis of rutile*. Materials Research Bulletin, 2005. **40**(11): p. 2014-2020.
- [24]. Murugan, A.V., V. Samuel, and V. Ravi, *Synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ by microwave hydrothermal method*. Materials Letters, 2006. **60**(4): p. 479-480.
- [25]. Zhang, D., et al., *Green synthesis of a self-assembled rutile mesocrystalline photocatalyst*. Crystengcomm, 2010. **12**(6): p. 1759-1763.
- [26]. Suprabha, T., et al., *Microwave-assisted synthesis of titania nanocubes, nanospheres and nanorods for photocatalytic dye degradation*. Nanoscale Research Letters, 2009. **4**(2): p. 144-152.
- [27]. Li, L., et al., *Synthesis of anatase TiO₂ nanowires by modifying TiO₂ nanoparticles using the microwave heating method*. Applied Surface Science, 2011. **257**(18): p. 8006-8012.
- [28]. Wu, X., et al., *Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation*. Solid State Communications, 2005. **136**(9-10): p. 513-517.
- [29]. Zhang, Y., et al., *Engineering the Unique 2D Mat of Graphene to Achieve Graphene-TiO₂ Nanocomposite for Photocatalytic Selective Transformation: What Advantage does Graphene Have over Its Forebear Carbon Nanotube?* Acs Nano, 2011. **5**(9): p. 7426-7435.
- [30]. Liang, Y.T., et al., *Effect of Dimensionality on the Photocatalytic Behavior of Carbon-Titania Nanosheet Composites: Charge Transfer at Nanomaterial Interfaces*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012. **3**(13): p. 1760-1765.
- [31]. Lui, G., et al., *Graphene-wrapped hierarchical TiO₂ nanoflower composites with enhanced photocatalytic performance*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(39): p. 12255-12262.
- [32]. Perera, S.D., et al., *Hydrothermal Synthesis of Graphene-TiO₂ Nanotube Composites with Enhanced Photocatalytic Activity*. ACS Catalysis, 2012. **2**(6): p. 949-956.
- [33]. Yu, S.X., et al., *Mesoporous anatase TiO₂ submicrospheres embedded in self-assembled three-dimensional reduced graphene oxide networks for enhanced lithium storage*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(41): p. 12750-12758.
- [34]. Long, M., et al., *Origin of Visible Light Photoactivity of Reduced Graphene Oxide/TiO₂ by in Situ Hydrothermal Growth of Undergrown TiO₂ with Graphene Oxide*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(32): p. 16734-16741.
- [35]. Liu, X., et al., *Microwave-assisted synthesis of TiO₂-reduced graphene oxide composites for the photocatalytic reduction of Cr(vi)*. Rsc Advances, 2011. **1**(7): p. 1245-1249.
- [36]. Yan, X., et al., *Synthesis and optimizable electrochemical performance of reduced graphene oxide wrapped mesoporous TiO₂ microspheres*. Nanoscale, 2014. **6**(8): p. 4108-4116.
- [37]. Yang, Y., et al., *One pot microwave-assisted synthesis of Ag decorated yolk@shell structured TiO₂ microspheres*. Rsc Advances, 2015. **5**(15): p. 11349-11357.
- [38]. Yang, Y., et al., *Photocatalytic activity of Ag-TiO₂-graphene ternary nanocomposites and application in hydrogen evolution by water splitting*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(15): p. 7664-7671.
- [39]. Klingshirn, C., *ZnO: From basics towards applications*. physica status solidi (b), 2007. **244**(9): p. 3027-3073.

- [40]. Özgür, Ü., et al., *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(4): p. 041301.
- [41]. Ozgur, U., D. Hofstetter, and H. Morkoc, *ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects*. Proceedings of the IEEE, 2010. **98**(7): p. 1255-1268.
- [42]. Ludi, B. and M. Niederberger, *Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization*. Dalton Transactions, 2013. **42**(35): p. 12554-12568.
- [43]. Lu, M.-P., M.-Y. Lu, and L.-J. Chen, *p-Type ZnO nanowires: From synthesis to nanoenergy*. Nano Energy, 2012. **1**(2): p. 247-258.
- [44]. Cui, J., *Zinc oxide nanowires*. Materials Characterization, 2012. **64**(0): p. 43-52.
- [45]. Moezzi, A., A.M. McDonagh, and M.B. Cortie, *Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications*. Chemical Engineering Journal, 2012. **185–186**(0): p. 1-22.
- [46]. Hu, X.-L., Y.-J. Zhu, and S.-W. Wang, *Sonochemical and microwave-assisted synthesis of linked single-crystalline ZnO rods*. Materials Chemistry and Physics, 2004. **88**(2–3): p. 421-426.
- [47]. Husnu Emrah, U., et al., *Rapid synthesis of aligned zinc oxide nanowires*. Nanotechnology, 2008. **19**(25): p. 255608.
- [48]. Kong, X.-r., et al., *A Novel Route to Prepare ZnO Nanotubes by Using Microwave Irradiation Method*. Chemistry Letters, 2007. **36**(3): p. 428-429.
- [49]. Liu, H., et al., *Microwave assisted hydrothermal synthesis of hierarchical structured ZnO nanorods*. Materials Technology, 2011. **26**(2): p. 62-66.
- [50]. Cho, S., S.-H. Jung, and K.-H. Lee, *Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structures*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(33): p. 12769-12776.
- [51]. Rai, P., et al., *Microwave assisted hydrothermal synthesis of single crystalline ZnO nanorods for gas sensor application*. Materials Letters, 2012. **68**(0): p. 90-93.
- [52]. Herring, N., et al., *Enhanced photocatalytic activity of ZnO–graphene nanocomposites prepared by microwave synthesis*. Journal of Nanoparticle Research, 2012. **14**(12): p. 1-13.
- [53]. Lu, T., et al., *Microwave-assisted synthesis of graphene–ZnO nanocomposite for electrochemical supercapacitors*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(18): p. 5488-5492.
- [54]. Meng, A., et al., *Rapid synthesis of a flower-like ZnO/rGO/Ag micro/nano-composite with enhanced photocatalytic performance by a one-step microwave method*. Rsc Advances, 2014. **4**(104): p. 60300-60305.
- [55]. Cornell, R.M. and U. Schwertmann, *Crystal Structure*, in *The Iron Oxides* 2004, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 9-38.
- [56]. Machala, L., J. Tuček, and R. Zbořil, *Polymorphous Transformations of Nanometric Iron(III) Oxide: A Review*. Chemistry of Materials, 2011. **23**(14): p. 3255-3272.
- [57]. Tuček, J., et al., *Iron-Oxide-Supported Nanocarbon in Lithium-Ion Batteries, Medical, Catalytic, and Environmental Applications*. ACS Nano, 2014. **8**(8): p. 7571-7612.
- [58]. Shen, S., *Toward efficient solar water splitting over hematite photoelectrodes*. Journal of Materials Research, 2014. **29**(01): p. 29-46.
- [59]. Bassi, P.S., et al., *Iron based photoanodes for solar fuel production*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(24): p. 11834-11842.

- [60]. Wheeler, D.A., et al., *Nanostructured hematite: synthesis, characterization, charge carrier dynamics, and photoelectrochemical properties*. Energy & Environmental Science, 2012. 5(5): p. 6682-6702.
- [61]. Sivula, K., F. Le Formal, and M. Grätzel, *Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes*. ChemSusChem, 2011. 4(4): p. 432-449.
- [62]. Katsuki, H., et al., *Rapid Synthesis of Monodispersed α -Fe₂O₃ Nanoparticles from Fe(NO₃)₃ Solution by Microwave Irradiation*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2004. 112(1307): p. 384-387.
- [63]. Qiu, G., et al., *Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Nanosized α -Fe₂O₃ for Catalysts and Adsorbents*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. 115(40): p. 19626-19631.
- [64]. Zhang, X. and Q. Li, *Microwave assisted hydrothermal synthesis and magnetic property of hematite nanorods*. Materials Letters, 2008. 62(6-7): p. 988-990.
- [65]. Hu, X. and J.C. Yu, *Continuous Aspect-Ratio Tuning and Fine Shape Control of Monodisperse α -Fe₂O₃ Nanocrystals by a Programmed Microwave-Hydrothermal Method*. Advanced Functional Materials, 2008. 18(6): p. 880-887.
- [66]. Hu, X., et al., *α -Fe₂O₃ Nanorings Prepared by a Microwave-Assisted Hydrothermal Process and Their Sensing Properties*. Advanced Materials, 2007. 19(17): p. 2324-2329.
- [67]. Hu, X., J.C. Yu, and J. Gong, *Fast Production of Self-Assembled Hierarchical α -Fe₂O₃ Nanoarchitectures*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. 111(30): p. 11180-11185.
- [68]. Liu, A., et al., *One-pot hydrothermal synthesis of hematite-reduced graphene oxide composites for efficient removal of malachite green from aqueous solution*. RSC Advances, 2015. 5(22): p. 17336-17342.
- [69]. Qu, J., et al., *Layer Structured α -Fe₂O₃ Nanodisk/Reduced Graphene Oxide Composites as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013. 5(9): p. 3932-3936.
- [70]. Zhang, H., L. Zhou, and C. Yu, *Highly crystallized Fe₂O₃ nanocrystals on graphene: a lithium ion battery anode material with enhanced cycling*. RSC Advances, 2014. 4(1): p. 495-499.
- [71]. Zou, Y., J. Kan, and Y. Wang, *Fe₂O₃-Graphene Rice-on-Sheet Nanocomposite for High and Fast Lithium Ion Storage*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. 115(42): p. 20747-20753.
- [72]. P. X. M. Guobao Wei, "Structure and properties of nano- hydroxyapatite polymer composite scaffolds for bone tissue engineering," Biomat., vol. 25, no. 19, pp. 4749-4757, 2004
- [73]. O. Moradi, K. Zare, *Adsorption Study of the Lysozyme from aqueous solution onto Hydroxyapatite Nanopowders*. Chem. IAU Iran, 2011, 7(4): 263-271, ISSN: 1735-2126
- [74]. D.A. Wahl, J.T. Czernuszka, *Collagen-Hydroxyapatite composite for hard tissue repair*, Eur. Cells Mater. 11 (2006) 43e56.
- [75]. Guo-hui Wang, Yan-zhong Zhao, Juan Tan, Shai-hong Zhu, Ke-chao Zhou, *Arginine functionalized hydroxyapatite nanoparticles and its bioactivity for gene delivery*, Trans. Nonferr. Met. Soc. China 25 (2015) 490e496.
- [76]. Chao Qi, Ying-Jie Zhu, Bing-Qiang Lu, Xin-Yu Zhao, Jing Zhao, Feng Chen, *Hydroxyapatite nanosheets-assembled porous hollow microspheres: DNAtemplated*

- hydrothermal synthesis, drug delivery and protein adsorption*, J. Mater. Chem. 22 (2012) 22642.
- [77] G. Bharath, Rajesh Madhu, Shen-Ming Chen, VEDIYAPPAN VEERAMANI, A. Balamurugan, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, N. Ponpandian, *Enzymatic electrochemical glucose biosensors by mesoporous 1D hydroxyapatite-on-2D reduced graphene oxide*, J. Mater. Chem. B 3 (2015) 1360e1370
 - [78] G. Bharath, A. Jagadeesh Kumar, K. Karthick, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, N. Ponpandian, *Shape evolution and size controlled synthesis of mesoporous hydroxyapatite nanostructures and their morphology dependent Pb(II) removal from wast water*, RSC Adv. 4 (2014) 37446e37457.
 - [79] Yu-Peng Lu, Mu-Sen Li, Shi-Tong Li, Zhi-Gang Wang, Rui-Fu Zhu, *Plasmasprayed hydroxyapatite/titanium composite bond coat for hydroxyapatite coating on titanium substrate*, Biomaterial 25 (2004) 4393e4403.
 - [80] A. Balamurugan, A.H.S. Rebelo, S. Kannan, J.M.F. Ferreira, J. Michel, G. Balossier, S. Rajeswari, *Characterization and in vivo evaluation of sol-gel derived hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V substrates*, J. Biomed. Met. Res. Part B Appl. Biomater. (2006) 30682.
 - [81] Guobao Wei, Peter X. Ma, *Structure and properties of nano-hydroxyapatite/ polymer composite scaffolds for bone tissue engineering*, Biomaterial 25 (2004) 4749e4757.
 - [82] A. Balamurugan, A.H.S. Rebelo, A.F. Lemos, J.H.G. Rocha, J.M.G. Ventura, J.M.F. Ferreira, *Suitability evaluation of sol-gel derived Si-substituted hydroxyapatite for dental and maxillofacial applications through in vitro osteoblasts response*, Dent. Mater. 24 (2008) 1374e1380.
 - [83] F. Ren, Y. Leng, R. Xin, X. Ge, *Synthesis characterization and initio simulation of magnesium-substituted hydroxyapatite*, Act. Biomater. 6 (2010) 2787e2796.
 - [84] Jayachandran Venkatesan, Zhong-Ji Qian, BoMi Ryu, Nanjundan Ashok Kumar, Se-Kwon Kim, *Preparation and characterization of carbon nanotubes-graftedchitosan-Natural hydroxyapatite composite for bone tissue engineering*, Carbohydr. Polym. 83 (2011) 569e577
 - [85] Yong Liu, Dingshan Yu, Chao Zeng, Zongcheng Miao, Liming Dai, *Biocompatible graphene oxide-based glucose biosensors*, Langmuir 26 (2010) 6158e6160.
 - [86] Fong-Lee Ng, Muhammad Musoddiq Jaafar, Siew-Moi Phang, Zhijian Chan, Nurul Anati Salleh, Siti Zulfikriyah Azmi, Kamran Yunus, Adrian C. Fisher, Vengadesh Periasamy, *Reduced graphene oxide anodes for potential application in algae biophotovoltaic platforms*, Sci. Rep. 4 (2014) 7562
 - [87] M. Ramadas, G. Bharath, N. Ponpandian, A.M. Ballamuruga, *Investigation on biophysical properties of Hydroxyapatite/Graphene oxide (HAp/GO) based binary nanocomposite for biomedical applications*, Materials Chemistry and Physics 199 (2017) 179-184
 - [88] Kovtyukhova, N.I., et al., *Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations*. Chemistry of Materials, 1999. 11(3): p. 771-778.