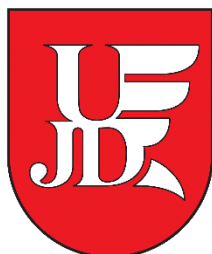


**UNIWERSYTET HUMANISTYCZNO-PRZYRODNICZY**

**IM. JANA DŁUGOSZA W CZĘSTOCHOWIE**

**Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych**



Sandra Żarska

**Wielościennie nanorurki węglowe funkcjonalizowane  
podstawnikami selenoorganicznymi: synteza, badania strukturalne  
i próby wykorzystania w ogniwach elektrochemicznych**

Rozprawa doktorska przygotowana pod kierunkiem

dr hab. Wojciecha Ciesielskiego, prof. UJD

oraz dr Doroty Krasowskiej

Częstochowa 2022

## PODZIĘKOWANIA

Za inspirację, wyrozumiałość oraz opiekę naukową przy realizacji niniejszej pracy pragnę złożyć serdeczne podziękowania mojemu Promotorowi Panu dr hab. Wojciechowi Ciesielskiemu, prof. UJD.

Dziękuję również Promotorowi Pomocniczemu Pani dr Dorocie Krasowskiej z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi za okazaną pomoc, życzliwość i poświęcony czas.

Serdecznie dziękuję za możliwość konsultacji podczas pisania pracy doktorskiej Panu prof. dr hab. Józefowi Drabowiczowi i Panu prof. dr hab. Volodymyrowi Pavlyukowi.

Dziękuję także Panu dr Rafałowi Szukiewicz z Uniwersytetu Wrocławskiego za wykonanie pomiarów rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów oraz cenne wskazówki.

Składam podziękowania Koleżankom i Kolegom z Wydziału Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych Uniwersytetu im. Jana Długosza w Częstochowie za życzliwość i stworzenie przyjaznej atmosfery.

Chciałabym również podziękować moim Najbliższym, w szczególności Mężowi Arkowi, za nieustające wsparcie, okazaną cierpliwość i wyrozumiałość.

Praca naukowa i badania współfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach realizacji projektu badawczego PRELUDIUM 14 o nr 2017/27/N/ST8/00662 w latach 2018-2022.

Część badań przedstawionych w niniejszej pracy przeprowadzono w trakcie odbytych zagranicznych staży naukowych, które zostały zrealizowane w ramach programów: ERASMUS+ (na Wydziale Nauk Farmaceutycznych Uniwersytetu w Perugii, Włochy 01.06-31.07.2015) oraz NAWA PROM (na Wydziale Inżynierii Uniwersytetu Kraju Basków w Bilbao, Hiszpania 04-23.05.2019), (w Instytucie Chemii Makromolekularnej "Petru Poni" w Iasi, Rumunia 17-26.09.2021) „Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej”, POWR.03.03.00-IP.08-00-P13/18.



NARODOWE CENTRUM NAUKI



Unia Europejska  
Europejski Fundusz Społeczny



<b>STRESZCZENIE</b> .....	<b>6</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>8</b>
<b>WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI</b> .....	<b>10</b>
<b>I. CZĘŚĆ LITERATUROWA</b>	
<b>1. Nanorurki węglowe (CNT)</b> .....	<b>13</b>
1.1. Budowa i rodzaje nanorurek węglowych.....	<b>13</b>
1.2. Otrzymywanie nanorurek węglowych.....	<b>15</b>
1.3. Właściwości fizykochemiczne nanorurek węglowych.....	<b>20</b>
1.4. Zastosowanie nanorurek węglowych.....	<b>23</b>
<b>2. Strategie modyfikacji i funkcjonalizacja nanorurek węglowych</b> .....	<b>29</b>
2.1. Modyfikacja kowalencyjna i niekowalencyjna.....	<b>31</b>
2.2. Bromowanie nanorurek węglowych.....	<b>34</b>
2.3. Funkcjonalizacja nanorurek solami selenofosforowymi.....	<b>36</b>
<b>3. Nanorurki w magazynowaniu energii</b> .....	<b>40</b>
3.1. Ogniwa litowo-jonowe.....	<b>41</b>
3.1.1. Charakterystyka działania i rodzaje.....	<b>42</b>
3.1.2. Wyzwania i możliwości.....	<b>45</b>
3.2. Nanorurki jako elektrody w bateriach litowo-jonowych.....	<b>47</b>
<b>II. TEZA I CEL PRACY</b> .....	<b>52</b>
<b>III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA</b>	
<b>1. Stosowane materiały i odczynniki chemiczne</b> .....	<b>54</b>
<b>2. Synteza materiałów elektrodowych</b> .....	<b>55</b>
2.1. Otrzymywanie bromowanych MWCNT.....	<b>55</b>
2.2. Synteza <i>O,O</i> -dialkilo(arylo)selenofosforanów sodu (litu).....	<b>56</b>
2.3. Funkcjonalizacja bromowanych pochodnych MWCNT.....	<b>69</b>
<b>3. Zastosowane techniki i metody analityczne</b> .....	<b>71</b>
3.1. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).....	<b>71</b>
3.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) oraz mikroanaliza rentgenowska (EDS).....	<b>71</b>

3.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM).....	71
3.4. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS).....	72
3.5. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD).....	72
3.6. Spektroskopia Ramana.....	73
3.7. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR).....	73
3.8. Analiza termogravimetryczna (TG/DTG).....	73
3.9. Badania elektrochemiczne.....	74

#### **IV. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ**

<b>1. Analiza mikroskopowa SEM wraz z analizą chemiczną EDS .....</b>	<b>78</b>
<b>2. Analiza mikroskopowa TEM.....</b>	<b>82</b>
<b>3. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X.....</b>	<b>86</b>
<b>4. Analiza dyfrakcji rentgenowskiej XRD.....</b>	<b>91</b>
<b>5. Analiza spektroskopowa Ramana.....</b>	<b>96</b>
<b>6. Analiza widm FT-IR .....</b>	<b>102</b>
<b>7. Analiza właściwości termicznych.....</b>	<b>106</b>
<b>8. Ocena właściwości elektrochemicznych.....</b>	<b>110</b>
8.1. Potencjały korozyjne.....	110
8.2. Woltamperometria cykliczna.....	112
8.3. Chronopotencjometria cykliczna.....	116
<b>WNIOSKI.....</b>	<b>124</b>
<b>LITERATURA CYTOWANA.....</b>	<b>125</b>
<b>SPIS RYSUNKÓW .....</b>	<b>143</b>
<b>SPIS TABEL.....</b>	<b>148</b>
<b>DOROBEK NAUKOWY.....</b>	<b>149</b>

## STRESZCZENIE

Nanorurki węglowe (ang. *carbon nanotubes*, CNT), ze względu na unikalne właściwości takie jak: duża powierzchnia zwilżalna przez elektrolit, bardzo dobra przewodność elektryczna oraz wysoka stabilność chemiczna, mechaniczna oraz elektrochemiczna, stanowią potencjalnie dobry materiał na elektrody, np. w bateriach litowo-jonowych. Oprócz właściwości przewodzących wykorzystać można także doskonałą odporność CNT na rozciąganie i zginanie. Jednak, pomimo ich wyjątkowych właściwości poważnym ograniczeniem w ich zastosowaniu jest mała reaktywność chemiczna i hydrofobowość oraz tworzenie aglomeratów. Aby rozwiązać te problemy, stosuje się wiele metod kowalencyjnej i niekowalencyjnej modyfikacji ich powierzchni, poprawiając tym samym dyspersję i możliwości przetwórcze/aplikacyjne nanorurek.

Celem pracy było uzyskanie nowych materiałów na bazie wielościennych nanorurek węglowych (ang. *multi-wall carbon nanotubes*, MWCNT) funkcjonalizowanych pochodnymi fosforoorganicznych selenokwasów dla zastosowania jako potencjalne komponenty ogniw litowo-jonowych. Metoda syntezy nowych materiałów elektrodowych została przeprowadzona wieloetapowo. W pierwszym kroku zsyntezowano *O,O*-dialkilo(arylo)selenofosforany sodu (litu) w reakcjach z alkoholami lub wodorkami metali alkalicznych. Kolejnym etapem było kowalencyjne przyłączenie bromu do MWCNT, w celu poprawy ich aktywności chemicznej. Następnie przeprowadzono chemiczną funkcjonalizację bromowanych MWCNT z anionami fosforoorganicznych selenokwasów. Powstałe produkty zostały zidentyfikowane i scharakteryzowane następującymi metodami: obrazowania przy użyciu skaningowego i transmisyjnego mikroskopu elektronowego (SEM i TEM), mikroanalizy rentgenowskiej (EDS), spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS), w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), Ramana i jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz analizy termogravimetrycznej (TG/DTG). Zdolność do magazynowania energii testowano w ogniwach trzelektrodowych (typu Swagelok®), a także pastylkowych poprzez wykonanie analiz: chronopotencjometrii i woltamperometrii cyklicznej. Dodatkowo wyznaczając potencjokinetyczne krzywe polaryzacji dokonano ich oceny podatności na korozję.

W wyniku przeprowadzonych reakcji otrzymano *O,O*-dialkilo(arylo)selenofosforany sodu (litu) oraz bromowane MWCNT, które to posłużyły do syntezy ich nowych selenofosforowych pochodnych. Ogniwa złożone z modyfikowanych w ten sposób nanorurek charakteryzowały się większą stabilnością pracy oraz wyższą pojemnością w stosunku do form natiwnych. Daje to możliwość potencjalnego zastosowania tak otrzymanych materiałów elektrodowych jako komponentów baterii litowo-jonowych, zastępując komercyjnie stosowany w anodach grafit.

---

## ABSTRACT

Carbon nanotubes, due to their unique properties, such as: large surface wettable by electrolyte, very good electrical conductivity and high chemical, mechanical and electrochemical stability, are potentially a good electrode material, e.g., in lithium-ion batteries. In addition to the conductive properties, the excellent tensile and flexural strength of CNTs can also be used. However, despite their exceptional properties, a major limitation in their use is their low chemical reactivity and hydrophobicity, and the formation of agglomerates. To solve these problems, many methods of covalent and non-covalent modification of the CNT surface are used, thus improving the dispersion and processing/application possibilities of nanotubes.

The aim of the study was to obtain new, functional materials based on multi-wall carbon nanotubes functionalized with phosphoroselenoates derivatives for use as potential components of lithium-ion cells. The method of synthesizing new electrode materials was carried out in several stages. In the first step, sodium and lithium *O,O*-dialkyl(aryl) phosphoroselenoates were synthesized by reaction with metal alkoxides or hydrides. The next step was the covalent attachment of bromine to MWCNTs in order to improve their chemical activity. Then, chemical functionalization of brominated MWCNTs with phosphoroselenoates was performed. The resulting products were identified and characterized by the following methods: scanning and transmission electron microscopy imaging (SEM and TEM), X-ray microanalysis (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Raman and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopies, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG/DTG). The ability to store energy was tested in three-electrode cells (Swagelok® type) and coin cells by performing chronopotentiometry and cyclic voltammetry analyzes. Additionally, by determining the potentiokinetic polarization curves of the electrode materials, an assessment of their susceptibility to corrosion was made.

As a result of the conducted reactions, it was possible to obtain sodium and lithium *O,O*-dialkyl(aryl) phosphoroselenoates and brominated MWCNTs, which were used to synthesize their new organoselenophosphorus derivatives. Cells composed of nanotubes modified in this way were characterized by greater stability of work and higher capacity in relation to native nanotubes. This gives the possibility of the potential use of the new



electrode materials as a component of lithium-ion batteries, replacing the commercially used graphite in anodes.

---

## WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI

- CNT** – nanorurki węglowe
- SWCNT** – jednościenne nanorurki węglowe
- DWCNT** – dwuścienne nanorurki węglowe
- MWCNT** – wielościenne nanorurki węglowe
- CVD** – chemiczne osadzanie z fazy gazowej
- PECVD** – chemiczne osadzanie z fazy gazowej ze wspomaganie plazmowym
- CAGR** – skumulowany roczny wskaźnik wzrostu
- ITO** – tlenek indowo-cynowy
- TCF** – przezroczysta folia przewodząca
- CNFET** – tranzystory polowe z nanorurek węglowych
- MIT** – Instytut Technologiczny w Massachusetts
- Li-ion** – litowo-jonowy
- Li-S** – litowo-siarkowy
- Na-ion** – sodowo-jonowy
- K-ion** – potasowo-jonowy
- ORR** – reakcja redukcji tlenu
- ESD** – wyładowanie elektrostatyczne
- EMI** – zakłócenia elektromagnetyczne
- EDA** – etylenodiamina
- DETDA** – dietylotoluenodiamina
- IBr** – bromek jodu
- CCl<sub>4</sub>** – tetrachlorek węgla
- NBS** – N-bromosukcynoimid
- (PhPSe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** – (2,4-bis(fenylo)-1,3-diselenadifosfetano-2,4-diselenid
- (RO)<sub>2</sub>P(O)SeM** – *O,O*-dialkiloselenofosforany metali alkalicznych
- (EtO)<sub>2</sub>P(O)SeNa** – *O,O*-dietylofosforan sodu
- (EtO)<sub>3</sub>P=Se** – selenofosforan trietylu
- LiPF<sub>6</sub>** – heksafluorofosforan (V) litu
- LiBF<sub>4</sub>** – tetrafluoroboran litu
- LiClO<sub>4</sub>** – chloran (VII) litu
- LCO, LiCoO<sub>2</sub>** – tlenek litowo-kobaltowy
- LMO** – tlenek litowo-manganowy

- 
- NCM** – tlenek litowo-niklowo-manganowo-kobaltowy
- NCA** – tlenek litowo-niklowo-kobaltowo-glinowy
- LCP** – fosforan litowo-kobaltowy
- LFP, LiFePO<sub>4</sub>** – fosforan litowo-żelazowy
- LFSF** – fluorosiarczan litowo-żelazowy
- LTS** – siarczek litowo-tytanowy
- NiO** – tlenek niklu (II)
- FeS** – siarczek żelaza (II)
- FC-CVD** – chemiczne osadzanie z fazy gazowej z migrującym katalizatorem
- LiNi<sub>0,7</sub>Co<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub>** – tlenek litowo-niklowo-kobaltowy
- LiMnPO<sub>4</sub>** – fosforan litowo-manganowy
- LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>** – tlenek litowo-niklowo-manganowy
- MnO<sub>2</sub>** – tlenek manganu (IV)
- SEM** – skaningowa mikroskopia elektronowa
- MoO<sub>2</sub>** – tlenek molibdenu (IV)
- ZnO** – tlenek cynku
- RPM** – obroty na minutę (obr./min)
- XPS** – spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X
- EDS** – analiza spektroskopowa w mikroobszarach metodą dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego
- <sup>1</sup>H NMR** – protonowa spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
- <sup>31</sup>P NMR** – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądra <sup>31</sup>P
- THF** – tetrahydrofuran
- D<sub>2</sub>O** – tlenek deuteru
- CDCl<sub>3</sub>** – deuterowany chloroform
- TEM** – transmisyjna mikroskopia elektronowa
- XRD** – dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego
- TG** – termograwimetria
- DTG** – termograwimetria różnicowa
- He-Ne** – hel-neon
- FT-IR** – spektrofotometria absorpcyjna w podczerwieni
- KBr** – bromek potasu
- HRTEM** – wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa
- RBM** – radialne mody „oddychające”

# **I. CZĘŚĆ LITERATUROWA**

## 1. Nanorurki węglowe

Poszukiwanie nowych zaawansowanych materiałów to ważny obszar współczesnych badań w wielu dyscyplinach nauki oraz rozwoju wielu nowych technologii. W ostatnich latach dużą wagę przywiązuje się do materiałów nanostrukturalnych o różnym składzie chemicznym, występujących w postaci nanocząstek, nanodrutów lub nanorurek. Niestłabnące zainteresowanie ich wytwarzaniem, właściwościami i zastosowaniami jest szczególnie dobrze zauważalne w przybywającej z roku na rok ilości nowych opracowań naukowych, publikacji i zgłoszeń patentowych.

### 1.1. Budowa i rodzaje nanorurek węglowych

Nanorurki węglowe są jedną z alotropowych form węgla, które można opisać jako zwinięte w rurki arkusze grafitowe w skali nano. W modelu teoretycznym na obu końcach są zamknięte półczaszami fulerenów [1]. Zbudowane są z atomów węgla o hybrydyzacji  $sp^2$ . CNT mają średnice w zakresie od ułamków do dziesiątek nanometrów i długości do kilku centymetrów [2-6]. Zatem stosunek długości nanorurek do ich średnicy (ang. *aspect ratio*) umożliwia traktowanie ich jako obiektów jednowymiarowych (1D) [7]. Mimo prostego składu chemicznego i konfiguracji wiązań atomowych CNT wykazują największą różnorodność pod względem strukturalnym, a także wynikających z tej struktury właściwości spośród wszystkich nanomateriałów [8,9].

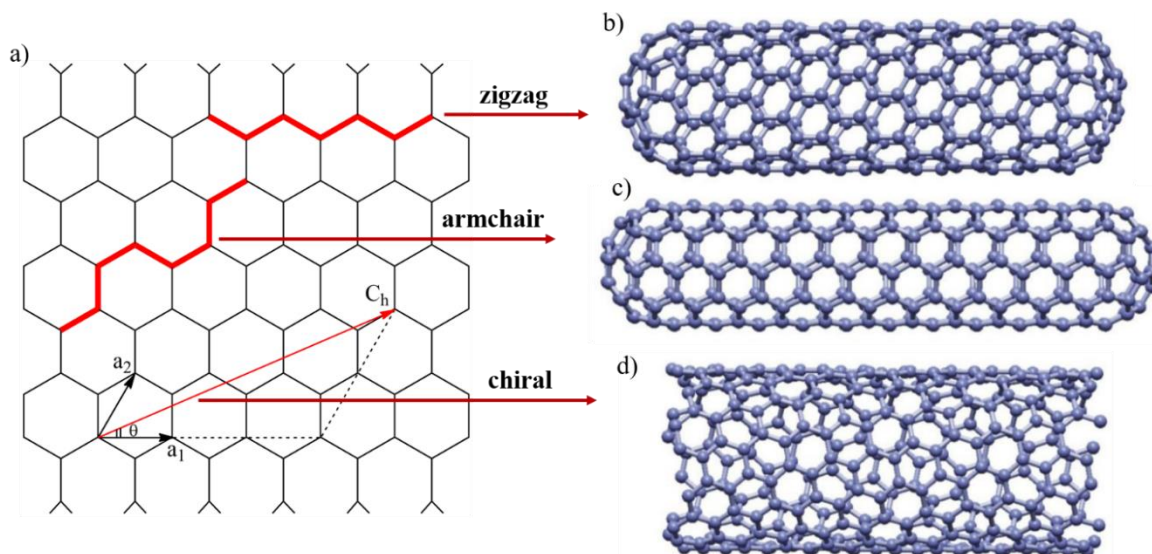
Pod względem budowy, ze względu na ilość warstw grafenowych, nanorurki węglowe dzieli się na (Rys. 1):

- jednościenne (SWCNT ang. *single-wall carbon nanotubes*),
- dwuścienne (DWCNT ang. *double-wall carbon nanotubes*),
- wielościenne (MWCNT ang. *multi-wall carbon nanotubes*).

Najprostsze z nanorurek, czyli jednościenne CNT, uformowane są w postaci cylindra z pojedynczą płaszczyzną grafenową. Długość wiązania C=C w tej strukturze wynosi 0,144 nm, co stanowi wartość nieznacznie większą niż długość wiązania C=C w graficie, która wynosi 0,142 nm [7]. Wśród CNT, formy jednościenne są najbardziej homogeniczne i mają najmniej defektów sieciowych. Ze względu na różny sposób zwinięcia warstwy grafenowej wyróżnia się trzy rodzaje SWCNT:

- zygzakowe (ang. *zigzag*),

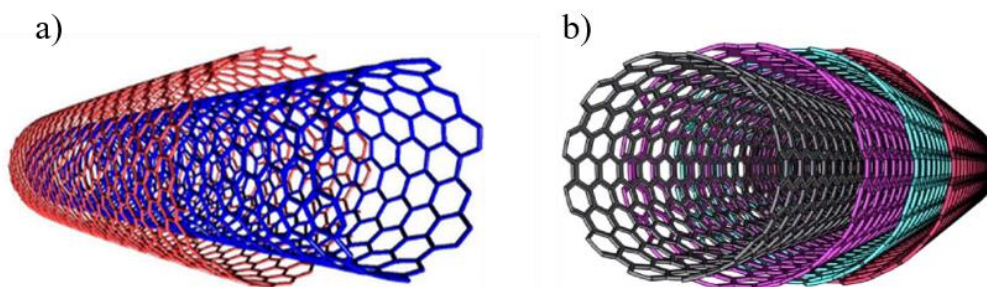
- krzesłowe (ang. *armchair*),
- chiralne (ang. *chiral*).



**Rys. 1.** Schemat przedstawiający: a) płaszczyznę grafenową uwzględniającą wektor chiralny  $C_h$ , kąt chiralny  $\theta$  i wektory sieciowe  $a_1$  i  $a_2$  oraz jednościanną nanorurkę węglową o strukturze: b) zygzakowatej; c) krzesłowej i d) chiralnej (na podstawie: [10,11])

Jednościenne CNT w zależności od średnicy i chiralności (kąta chiralnego między sześciokątami węglowymi, a osią rury) wykazują różne właściwości elektronowe, takie jak metaliczne lub półprzewodnikowe [12].

Na strukturę dwuściennej CNT składają się dwa koncentryczne cylindry węglowe (Rys. 2.) [13]. Taka budowa umożliwia zachowanie dobrych właściwości elektrycznych oraz mechanicznych charakterystycznych odpowiednio dla SWCNT i MWCNT [14].



**Rys. 2.** Modele nanorurki węglowej: a) dwuściennej; b) wielościennej [15, 16]

Wielościenne CNT posiadają wiele współosiowo ułożonych arkuszy grafenu. Odległość między sąsiednimi cylindrami grafenowymi w MWCNT wynosi około 0,345 nm, co jest bliskie

stałej sieci grafitu w kierunku osi c wynoszącej 0,336 nm. Między warstwami grafenowymi oddziałują siły van der Waalsa, które zapewniają wzajemnie uporządkowanie cylindrów [2, 17-20]. W tego rodzaju strukturach występują różnego typu defekty (strukturalne, domieszkowania, międzywęzłowe, luki), które wpływają na ich właściwości fizykochemiczne.

MWCNT można podzielić na trzy grupy:

- cylindryczne (typu „matrioszka”) – złożone z koncentrycznych współosiowych walców,
- poligonalne – zbudowane z wielokątów,
- zwój grafenowy (ang. *scroll like*) – w kształcie spirali.

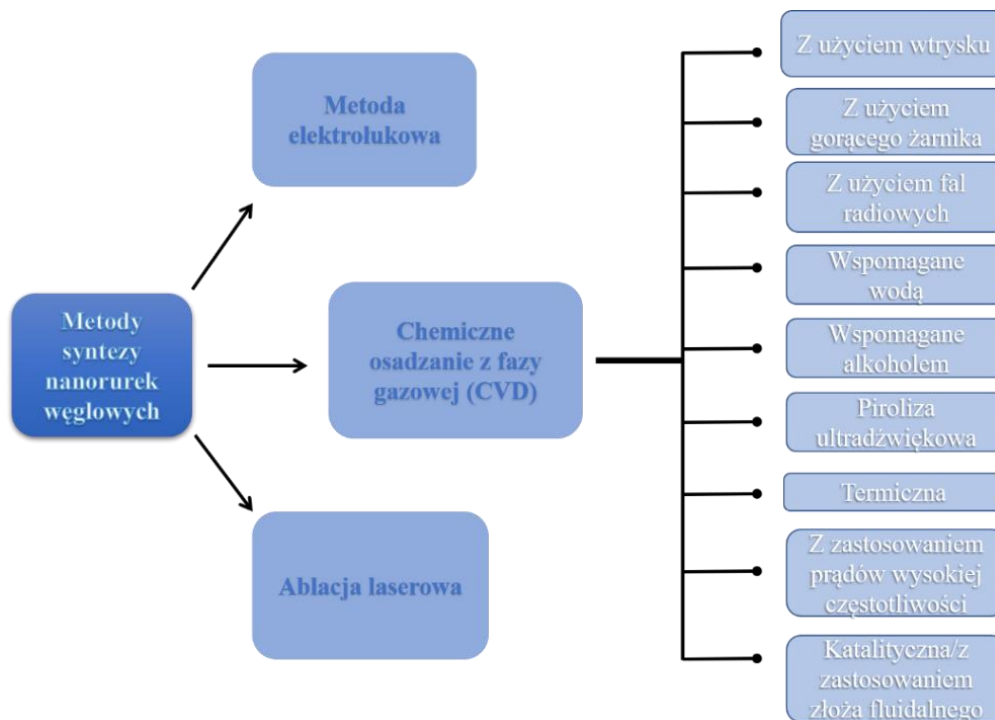
Kluczowe różnice między SWCNT i MWCNT zostały porównane w Tabeli 1 [17]. Morfologia nanorurek węglowych wpływa na ich właściwości optyczne, właściwości termofizyczne i konwersję fototermiczną [21].

**Tabela 1.** Porównanie nanorurek jedno- i wielościennych [17]

SWCNT	MWCNT
Pojedyncza warstwa grafenowa	Wiele warstw grafenowych
Synteza wymaga katalizatora	Nie jest wymagany katalizator
Trudna synteza masowa ze względu na wymóg odpowiedniego wzrostu i warunków atmosferycznych	Łatwa synteza masowa
Niska czystość	Wysoka czystość
Większe szanse na defekty podczas funkcjonalizacji	Mniejsze szanse na defekty, ale kiedy wystąpią, trudno je naprawić
Mniejsza agregacja	Większa agregacja
Prosta charakterystyka strukturalna	Skomplikowana charakterystyka strukturalna
Łatwiej ulega deformacjom	Trudniej ulega deformacjom

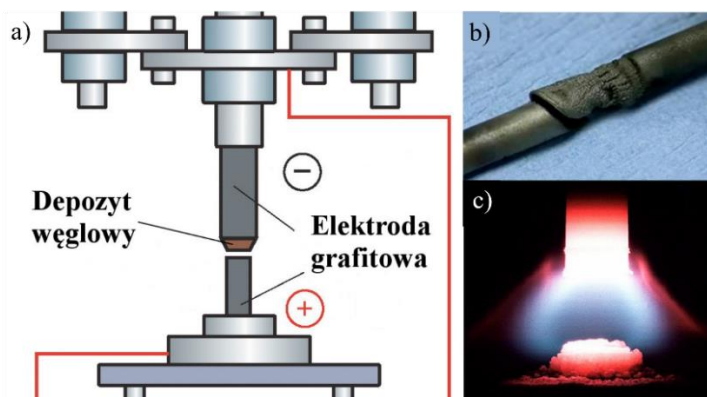
## 1.2. Otrzymywanie nanorurek węglowych

Wielościenne CNT zostały zaobserwowane na początku lat 90. XX wieku. Dokonał tego po raz pierwszy Japończyk Iijima w depozycie katodowym łuku węglowego [22]. Dopiero w 1993 roku, dwa niezależne zespoły (z Japonii i USA) zsyntezowały nanorurki jednościenne, poprzez zastosowanie katalizatora metalicznego [17,23]. Istotnym wyzwaniem podczas syntezy chemicznej nanorurek okazało się jednoczesne kontrolowanie średnicy, chiralności i liczby ich ścian. Trzy główne metody stosowane do produkcji CNT to sublimacja elektrołukowa, ablacja laserowa i chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. *Chemical Vapour Deposition*, CVD), co zostało zaprezentowane na Rys. 3. [24].



Rys. 3. Metody wytwarzania nanorurek węglowych (na podstawie: [25])

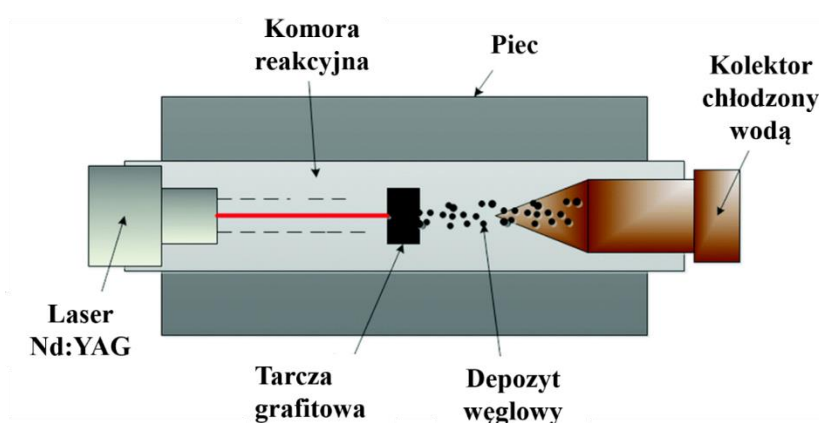
Wyładowanie łukowe opiera się na dwóch elektrodach umieszczonych w reaktorze, który jest zwykle wypełniony helem lub argonem [22,26]. Następnie prąd o dużym natężeniu ( $I > 100$  A) przepływa przez obwód zamknięty łukiem między elektrodami (Rys. 4.). Temperatura sięga ponad  $3000$  °C, a węgiel jest odparowywany. Następnie jest on osadzany na katodzie w postaci CNT, sadzy i innych materiałów na bazie węgla. Choć proces jest dość tani, jakość produktu bez posyntetycznego oczyszczania jest często niezadowalająca.



Rys. 4. Wyładowanie łukowe: a) schemat aparatury do syntezy CNT w łuku elektrycznym; b) depozyt węglowy; c) łuk węglowy [27]



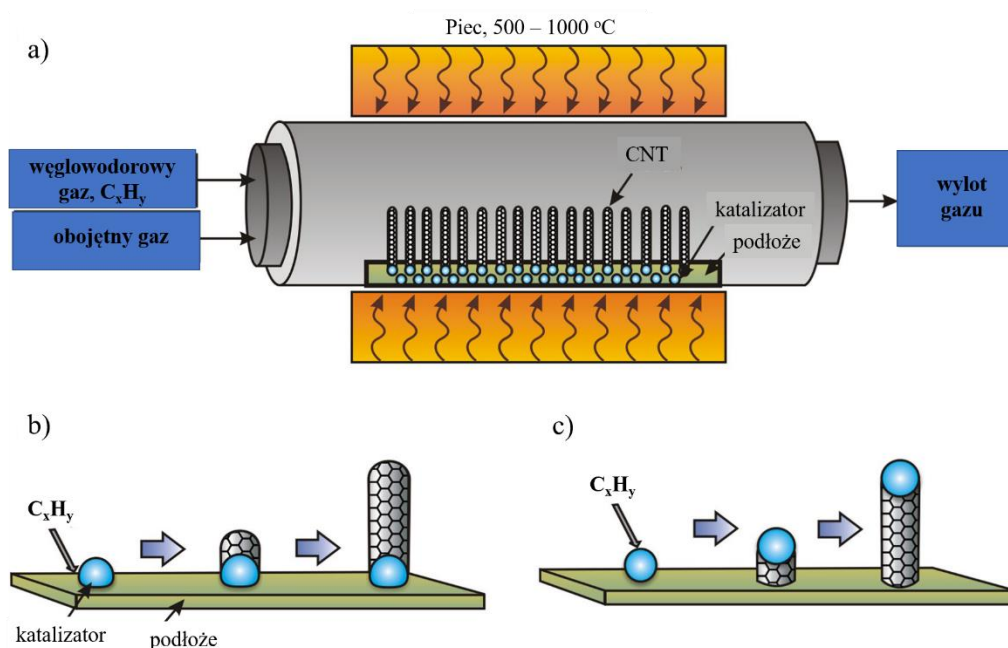
Drugą techniką jest *ablacja laserowa* [28, 29]. Tarcza grafitowa umieszczana jest w piecu wysokotemperaturowym (powyżej 1200 °C) w strumieniu gazu obojętnego (najczęściej argonu) i aplikowany jest pulsujący laser o dużej mocy wytwarzający plazmę węglową (Rys. 5.). Gdy te cząstki o wysokiej temperaturze docierają do chłodzonych wodą stron reaktora, następuje osadzanie nanorurek i innych związków węglowych. Można skierować wzrost na partie jednościenne lub wielościenne, stosując układ z katalizatorem z metalu przejściowego, takim jak Ni lub Co, lub bez takiego katalizatora [29]. Zaletą tej metody jest większa kontrola nad średnicą produktu i wyższa wydajność syntezy w porównaniu z wyładowaniem łukowym. Z kolei jej ograniczeniem i wadą są większe nakłady finansowe.



Rys. 5. Schemat otrzymywania nanorurek węglowych przy wykorzystaniu metody laserowej (na podstawie: [30])

Obecnie jedną z najlepiej zbadanych i powszechnie stosowanych technik wytwarzania CNT jest jednak *chemiczne osadzanie z fazy gazowej* [31]. W przeciwieństwie do dwóch poprzednich metod (wyładowania łukowego i ablacji laserowej), synteza CVD wymaga prostszego sprzętu i łagodniejszych warunków pod względem temperatury i ciśnienia, co czyni ją bardziej odpowiednią do produkcji CNT na dużą skalę [32]. Metoda CVD polega na rozkładzie węglowodorów do węgla, a następnie syntezie nanostruktur węglowych na różnych podłożach zawierających katalizatory, na których rosną nanorurki. Nanocząstki na bazie metali (Ni, Co lub Fe) są często stosowane jako katalizatory, a ich wielkość silnie koreluje ze średnicą syntetyzowanych na nich nanorurek (0,5–5 nm dla SWCNT, 8–100 nm dla syntezy MWCNT). Reaktory do syntezy CVD składają się na ogół z komory reakcyjnej i rurek wypełnionych gazem obojętnym i węglowodorem (Rys. 6a). Metan jest często używany do produkcji SWCNT,

podczas gdy etylen lub acetylen do MWCNT. Upraszczając opis procesu, podłoże jest podgrzewane do 850–1000 °C w przypadku SWCNT i do 550–700 °C w przypadku produkcji MWCNT. Węgiel powstaje w wyniku termicznego rozkładu węglowodorów i rozpuszcza się w metalicznym katalizatorze nanocząsteczkowym. Po osiągnięciu pewnego progowego stężenia węgla tworzy półfulerenową czapkę jako wyjściową strukturę do wzrostu cylindrycznej powłoki nanorurki, utworzonej przez ciągły przepływ węgla ze źródła węglowodorów do cząstki katalizatora (Rys. 6b, c). Aby wytworzyć pożądany rodzaj lub duże ilości CNT, proces może być wspomagany tlenem [33], plazmą [34,35], parą wodną [36-38] lub częstotliwością radiową [39]. Ostateczne usuwanie katalizatorów z końcówek nanorurek i dalsze oczyszczanie są nadal opracowywane i optymalizowane w celu uzyskania CNT o wyższej jakości [40,41].



**Rys. 6.** Schematyczne przedstawienie procesu chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD): a) uproszczony schemat reaktora CVD do syntezy CNT; b) model wzrostu korzeniowego; c) model wzrostu końcówkowego (na podstawie: [42])

W ostatnim czasie zbadano CVD ze wspomaganie plazmowym (ang. *Plasma-Enhanced CVD*, PECVD) pod kątem zdolności do wytwarzania pionowo ułożonych nanorurek [43]. Jest to odpowiednia metoda dla syntezy materiałów hybrydowych CNT i modyfikacji ich właściwości powierzchniowych [44]. Technika PECVD pojawiła się po raz pierwszy w mikroelektronice, ze względu na fakt, że niektóre procesy nie tolerują wysokich temperatur

termicznego CVD. Tym samym stała się kluczowym etapem produkcji układów scalonych [45]. W tej metodzie plazma generowana jest w polu elektrycznym między dwiema równoległymi płytkami, z których jedna to katoda, a druga, na której znajduje się podłoże, jest uziemiona. Gaz reakcyjny jest dostarczany do komory reakcyjnej z przeciwległej strony, aby zapewnić jednorodność koncentracji prekursora na powierzchni płytki [46,47]. Do zalet tej metody można zaliczyć niską temperaturę procesu, co daje możliwość osadzania szerszej grupy materiałów, a także zdolność osadzania nierównowagowych faz oraz większą kontrolę nad stechiometrią i czystością powłok.

Wang i wsp. opracowali nową zieloną metodę syntezy CNT opartą na wykorzystaniu  $MnO_2$  jako inicjatora do przekształcania polipirolo-ko-polianiliny w puste strukturalne CNT o dużej powierzchni ( $1419 \text{ m}^2/\text{g}$ ). W tym celu zastosowali prostą obróbkę karbonizacyjną w  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  przez 10 godz. Otrzymany w ten sposób pusty i porowaty produkt może być wykorzystywany jako wysokowydajny materiał do magazynowania energii [48]. Tripathi i wsp. przedstawili inną niekonwencjonalną metodę wzrostu CNT. Wysoką wydajność zapewniło użycie zielonych katalizatorów pochodzących z roślin w procesie CVD w niskiej temperaturze ( $575 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [49]. W innych badaniach, Hakim i wsp. przedstawili możliwość produkcji CNT na dużą skalę przy użyciu roślin i ich ekstrakcji (w odpadach z łupin orzecha kokosowego za pomocą jednoetapowej metody hartowania wspomaganego wodą w temp.  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [50]. Z kolei Hamid i wsp. zsyntetyzowali SWCNT o średnicy ok. 27 nm poprzez pirolizę oleju w temp.  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Jako katalizatora użyli  $NiCl_2$  osadzonego na podłożu krzemowym [51]. MWCNT o średnicy 80–90 nm zsyntetyzowali Paul i Samdarshi stosując metodę CVD przez odparowanie naturalnego zielonego prekursora (oleju kokosowego) transportowanego przez gaz obojętny  $N_2$ . Tym razem wzrost CNT przeprowadzono w obecności katalizatora żelazowego [52].

Zastosowania przemysłowe CNT, a zwłaszcza SWCNT, wymagają jednorodnych materiałów o określonych właściwościach. Jednak przejście od dobrze kontrolowanych warunków laboratoryjnych do produkcji na dużą skalę często skutkuje niejednorodnymi produktami, zawierającymi zanieczyszczenia w postaci węgla amorficznego, włókna węglowego, pozostałości katalizatora i innych nanocząstek. Dlatego produkcja CNT często wymaga dalszych etapów oczyszczania i separacji, co znacznie zwiększa koszty produkcji. Jedno z głównych wyzwań związanych z kontrolowaną syntezą SWCNT wiąże się z trudnościami w uzyskaniu małych cząstek katalizatora metalicznego, ich równomiernym rozproszeniem na podłożu oraz zapobieganiem agregacji. Na przykład spiekanie drobnych

katalizatorów w większe cząstki prowadzi do zwiększenia średnicy SWCNT lub do powstania DWCNT i MWCNT [53].

### 1.3. Właściwości fizykochemiczne nanorurek węglowych

Różne kombinacje średnicy, długości, kąta skrętności i rozmieszczenia warstw grafitu w CNT oraz fakt, że wykazują one właściwości anizotropowe, czynią je obecnie jednymi z najbardziej obiecujących nanomateriałów przyszłości [54]. W stosunku do grafitu wzrasta przewodność cieplna, elektryczna oraz wytrzymałość mechaniczna nanorurek, a także zwiększa się chemiczna i biologiczna aktywność ich powierzchni [2,55,56].

#### *Właściwości mechaniczne*

Ze względu na wysoką wytrzymałość wiązań kowalencyjnych C=C pomiędzy sąsiednimi atomami węgla o hybrydyzacji  $sp^2$ , CNT są najsilniejszymi znanymi materiałami o wysokiej elastyczności. SWCNT wykazały niezwykłą superplastyczność, stając się prawie 280 % dłuższe i 15 razy węższe przed pęknięciem, co tłumaczy się zarodkowaniem i ruchem załamania w strukturze [57, 58]. Nanorurki węglowe są bardzo mocne, moduł Younga MWCNT został zmierzony przy 1,8 TPa [59] i 1,3 TPa [60], chociaż niższe wartości 270–950 GPa [61] uzyskano przy użyciu różnych technik. Podobnie moduł Younga dla SWCNT wyniósł 1,25 TPa [62]. Ponadto CNT mają bogate nieliniowe właściwości mechaniczne, takie jak elastyczność, niestabilność wyboczeniowa (ściskanie osiowe) i wytrzymałość na pękanie [63-65]. Stwierdzono, że są sprężyste i wytrzymują ekstremalne naprężenia bez żadnych oznak kruchości, deformacji plastycznej czy przegrupowań atomowych. Ich zachowanie wykraczające poza prawo Hooke'a (zależność odkształcenia od naprężenia) [66] często tłumaczy się nagłym uwolnieniem energii, któremu towarzyszy odwracalna zmiana strukturalna, przyjmująca różne formy morfologiczne. Ogólnie uważa się, że uszkodzenie CNT jest spowodowane współistnieniem dwóch mechanizmów: odwracania wiązania typu plastycznego (*ang. ductile-type bond flip mechanism*) i zrywania wiązania kruchego (*ang. brittle bond-breaking mechanism*). Imponujące właściwości mechaniczne wraz z innymi unikalnymi cechami nanorurek węglowych (np. ich elastycznością, obojętnością chemiczną i przewodnością elektryczną) stwarzają możliwości dla wielu potencjalnych zastosowań technologicznych. Przełożenie tych zalet na skalę makroskopową umożliwiłoby poprawę właściwości mechanicznych materiałów kompozytowych na bazie polimerów lub

superstruktur węglowych (takich jak cienkie folie, papiery, membrany i włókna). Należy jednak pamiętać, że końcowe cechy materiału kompozytowego determinowane są przez wszystkie komponenty składowe.

### *Właściwości elektryczne*

Właściwości przewodzące CNT wynikają ze sposobu, w jaki warstwa grafenowa jest zwijana w celu utworzenia cylindra, co oznacza, że CNT mogą być metalami lub półprzewodnikami. Innymi słowy, właściwości elektryczne są silnie uzależnione od średnicy i chiralności nanorurek. Oczekuje się, że nanorurki krzesłowe będą wykazywać właściwości metaliczne, gdyż mają skończoną gęstość stanów na poziomie Fermiego. Mogą jednak stać się półprzewodnikami, jeśli ich średnica spadnie poniżej wartości progowej, ponieważ przerwy energetyczne w półprzewodnikowych CNT skalują się do  $1/d$  ( $d$  to średnica nanorurki). Chiralne nanorurki są półprzewodnikami, a struktura pasmowa charakteryzuje się bardzo małą przerwą wzbronioną z zerową gęstością stanów wewnątrz przerwy ze względu na niewielki stopień hybrydyzacji  $sp^2$  do  $sp^3$  wywołanej niepłaską naturą sześciokątów na ścianach nanorurek. Inne nanorurki węglowe są opisywane jako półprzewodniki o umiarkowanym natężeniu. Jeżeli CNT są domieszkowane metalami, otrzymanymi materiałami mogą być półprzewodniki typu p, n lub samoistne, w zależności od rodzaju i stężenia danego metalu [67]. W przypadku SWCNT zaobserwowano możliwość przenoszenia prądu elektrycznego o wartościach do  $10^4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , dodatkowo mogą wytrzymać gęstość prądu elektrycznego około  $4 \times 10^9 \text{ A/cm}^2$ , czyli o ponad 3 rzędy wielkości większą niż osiągnięta w przypadku tradycyjnych przewodników, takich jak miedź lub aluminium, u których obserwuje się niekorzystne zjawisko elektromigracji [68]. Nanorurki węglowe pod względem przewodności elektronowej zachowują się jak przewody (druty) kwantowe. Charakteryzują się balistycznym transportem elektronowym ze względu na to, że średnia droga swobodna elektronu jest większa niż długość odcinka przewodzenia w CNT. Elektrony poruszają się prawie bezoporowo, bez rozpraszania energii na defektach sieci krystalicznej [69]. Podczas przepływu prądu rzędu 1 mA przez CNT nie obserwuje się wzrostu temperatury. Potwierdza to zatem, że CNT wykazują przewodnictwo kwantowe o charakterze metalicznym. Należy podkreślić, że teoretycznie przewidywane cechy elektroniczne CNT są w rzeczywistości zupełnie inne. Różnice wynikają z obecności defektów struktury, w tym pierścieni penta- lub heptagonalnych, wakancji i zanieczyszczeń. Zanieczyszczenia powierzchniowe CNT oraz defekty w sieci

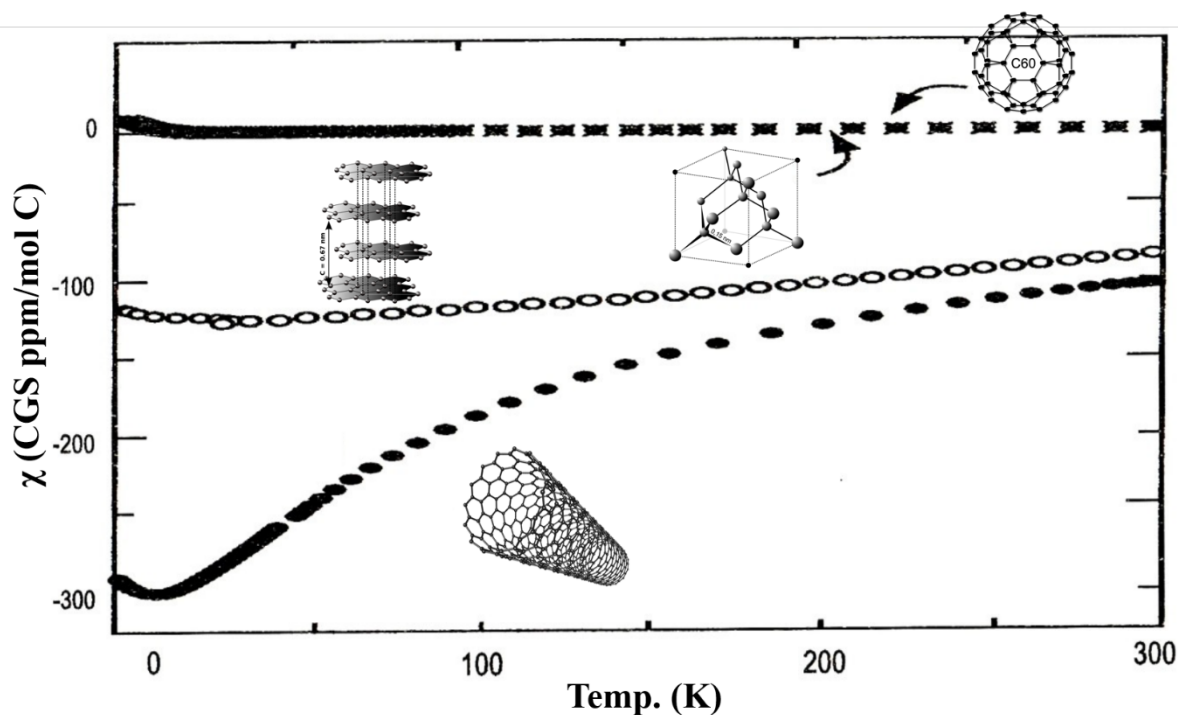
grafitowej zwykle zwiększają ich rezystywność o kilka rzędów wielkości [70,71]. Okazało się, że oporność nanorurek zorganizowanych w superstruktury, takie jak włókna 1D, przezroczyste cienkie warstwy 2D lub membrany 3D, papiery lub aerożele, są znacznie wyższe niż w przypadku form izolowanych [15,72]. CNT są często rozproszone w matrycach polimerowych, tworząc przewodzące materiały kompozytowe. W tym przypadku o przewodności elektrycznej decyduje stopień dyspersji nanoskładników w polimerze oraz jakość połączeń rurka-rurka.

#### *Właściwości optyczne*

Nanorurki węglowe mają również interesujące właściwości optyczne, które mogą znaleźć wiele godnych uwagi praktycznych zastosowań, np. w nanooptyce i nanofotonice jako diody emitujące światło czy lasery na bazie CNT [54]. Absorpcjom optycznym nanorurek towarzyszą gwałtowne przejścia elektronowe, które występują przy energiach rzędu 0,98–0,99 eV, co odpowiada falom elektromagnetycznym od dalekiego ultrafioletu (~200 nm) do dalekiej podczerwieni (~200  $\mu\text{m}$ ) [73]. Nanorurki węglowe są zatem uważane za „praktyczne ciała czarne” [335].

#### *Właściwości magnetyczne*

Zarówno jednościenne, jak i wielościenne CNT są diamagnetyczne, wykazując bardzo słabe namagnesowanie po umieszczeniu w zewnętrznym polu magnetycznym [74]. W wyniku oddziaływań przeciwstawnych nanorurki są wypychane z pola magnetycznego. Gdy nie występuje zewnętrzne pole magnetyczne, momenty magnetyczne atomów węgla są równe zero. Z uwagi na odmienną strukturę, CNT posiadają inne właściwości magnetyczne od pozostałych form węgla, takich jak: fulereny, diament czy grafit (Rys. 7.) [75]. Właściwości magnetyczne można znacznie modyfikować poprzez wypełnienie pustych przestrzeni nanorurki. Umieszczając w jej wnętrzu rdzeń z metalicznego żelaza nadamy jej właściwości ferromagnetyczne [76].



Rys. 7. Wykres podatności magnetycznej podstawowych form węgla (na podstawie: [11,27])

#### Pozostałe właściwości

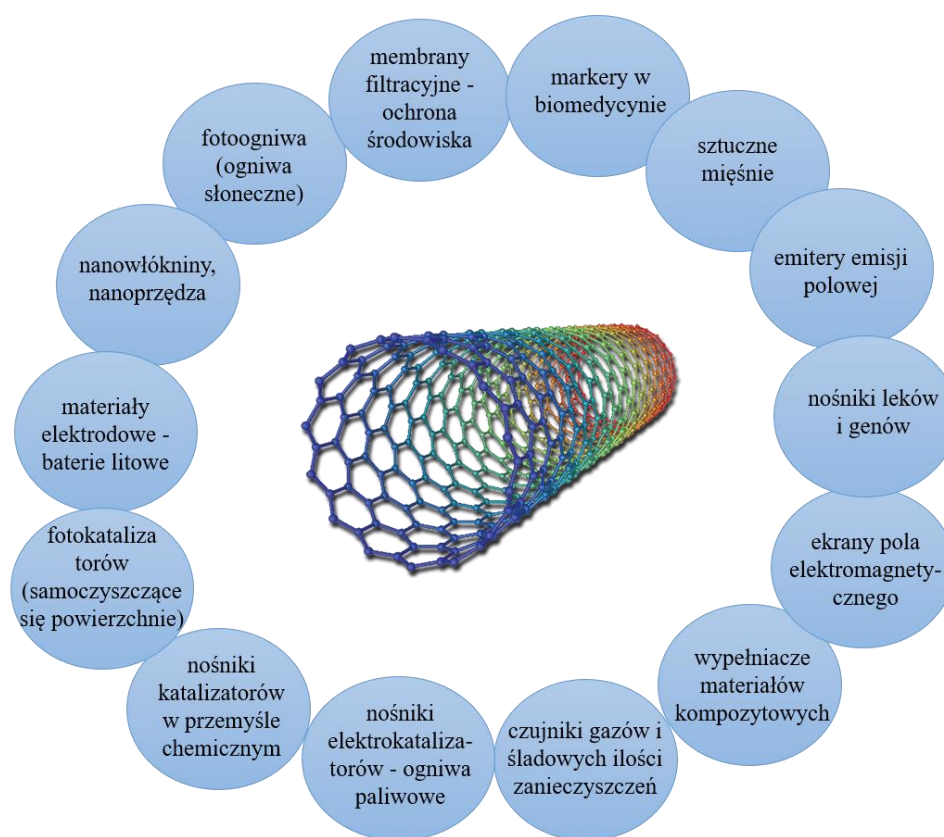
Ponadto CNT odznaczają się dużą powierzchnią właściwą, która wynosi odpowiednio: 100–200 m<sup>2</sup>/g dla SWCNT oraz 10–20 m<sup>2</sup>/g dla MWCNT [77]. Gęstość właściwa nanorurek węglowych jest relatywnie mała (o jedną szóstą mniejsza niż stali) i wynosi 0,6 g/cm<sup>3</sup> dla SWCNT oraz 1–2 g/cm<sup>3</sup> dla MWCNT [78]. CNT posiadają wysokie przewodnictwo cieplne wynoszące przykładowo 3300 W/(m·K) dla MWCNT [79] oraz 3500 W/(m·K) dla SWCNT [80]. Wartości te są znacznie wyższe niż w przypadku miedzi – metalu zanej z dobrej przewodności cieplnej (385 W/(m·K)). Oprócz tych właściwości nanorurki charakteryzują się również bardzo dobrą termostabilnością, zależną od liczby ścian oraz obecności defektów strukturalnych, do temperatury 2800 °C w próżni oraz do temperatury 750 °C w powietrzu [81].

#### 1.4. Zastosowanie nanorurek węglowych

W 2017 r. światowy rynek nanorurek węglowych został wyceniony na 15,3 miliarda dolarów. Badania rynkowe wykonane przez analityków z Allied Market Research [82] przewidują, że do 2030 r. osiągnie 103,2 miliarda dolarów, przy czym w latach 2021–2030 wzrośnie o 16,3 % CAGR (ang. *compound annual growth rate*, skumulowany roczny wskaźnik wzrostu). W raporcie stwierdzono, że sektor kompozytów strukturalnych miał największy

udział w światowym rynku CNT, dzięki ich zastosowaniu w sektorach motoryzacyjnym i lotniczym. Przewiduje się, że sektor medyczny i farmaceutyczny będzie rósł najszybciej z CAGR wynoszącym 18,7 %, dzięki rosnącemu wykorzystaniu CNT w systemach dostarczania leków i bioczujujących, a dział medycyna i farmacja ma być segmentem najbardziej lukratywnym (przynoszącym zyski).

Ze względu na wyjątkowe właściwości fizykochemiczne, które zostały opisane w podrozdziale 1.3, nanorurki węglowe znalazły szerokie zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki i są obiecującym materiałem w celu wykorzystania ich do wielu innowacyjnych rozwiązań w bardzo oddalonych od siebie dziedzinach (Rys. 8.).



**Rys. 8.** Przegląd zastosowań nanorurek węglowych

Nanorurki węglowe i ich pochodne mają ogromny potencjał w zastosowaniach elektrycznych i elektronicznych, takich jak fotowoltaika, czujniki, urządzenia półprzewodnikowe, wyświetlacze, przewodniki, inteligentne materiały i urządzenia do konwersji energii (np. ogniwa paliwowe, akumulatory, baterie) [83,84] (Tab. 2). Uważane są za realny zamiennik dla przezroczystych przewodników ITO (ang. *indium tin oxide*, tlenek indowo-cynowy). Przezroczysta folia przewodząca (ang. *transparent conducting film*, TCF) na



bazie nanorurek węglowych może być potencjalnie wykorzystana jako ekonomiczna alternatywa na przykład w elastycznych wyświetlaczach i ekranach dotykowych [85,86]. Stosowanie CNT jako elektrod w kondensatorach i bateriach wynika z ich wysokiej zdolności do przenoszenia ładunku i dużej powierzchni [87-90] (zastosowanie nanorurek w bateriach litowo-jonowych zostało opisane dokładniej w podrozdziale 3.2.). Nanorurki węglowe są również obiecującym zamiennikiem tranzystorów krzemowych ze względu na ich wysoką ruchliwość nośników. Ponadto tranzystory polowe z nanorurek węglowych (ang. *carbon nanotube field-effect transistors*, CNFET) są bardziej energooszczędne niż ich krzemowe odpowiedniki, które mogą budować nowe typy trójwymiarowych mikroprocesorów [91]. Ponadto zespół naukowców z Instytutu Technologicznego w Massachusetts (MIT) opracował proces produkcji CNFET, który stał się krokiem w kierunku komercjalizacji tych tranzystorów [92].

**Tabela 2.** Przykłady zastosowań nanorurek w branżach elektrycznych i elektronicznych [opracowanie własne]

<b>Materiał</b>	<b>Zastosowanie</b>	<b>Funkcja nanorurek węglowych</b>	<b>Lit.</b>
<i>Materiały dla magazynowania gazu</i>	CNT jako komponenty hybryd do magazynowania wodoru	Materiały na bazie lekkich stopów Li z mono i wielościennymi CNT tworzą układy o większej stabilności i bezpieczeństwie stosowania.	[93]
<i>Materiały do produkcji elektrycznych i elektronicznych bioczuJNIKÓW</i>	CNT jako złączki bioczuJNIKÓW	CNT zapewniają szybki transfer elektronów, podwyższając przewodność, przy zachowaniu dobrej odporności chemicznej i wysokiej czułości bioczuJNIKÓW.	[94, 95]
<i>Materiały dla konwersji i magazynowania energii</i>	CNT w akumulatorach Li-ion	Głównie rola materiału anodowego lub elementu/dodatku przewodzącego w elektrodach kompozytowych z uwagi na przechowywanie większej ilości Li niż konwencjonalny węgiel grafitowy. Zawiesiny CNT jako dodatki przewodzące w katodach akumulatorów do pojazdów elektrycznych i smartfonów.	[96-99]
	CNT w ogniwach Li-S	CNT jako efektywne rusztowania poprawiające wydajność elektrody siarkowej. Komponenty materiałów katodowych.	[100, 101]
	CNT w ogniwach Na-ion	Bogate w defekty i nieuporządkowane struktury CNT zsyntetyzowane w celu zwiększenia magazynowania sodu w ogniwie. CNT stosowane jako dodatek do materiałów elektrodowych o niższych wartościach przewodzących elektrony.	[102, 103, 93]

<b>Materiał</b>	<b>Zastosowanie</b>	<b>Funkcja nanorurek węglowych</b>	<b>Lit.</b>
<i>Materiały dla konwersji i magazynowania energii</i>	CNT w ogniwach K-ion	CNT domieszkowane heteroatomami np. azotem stanowiące dodatek przewodzący, zapewniający perkolację elektryczną w elektrodzie kompozytowej i chroniący integralność elektrody przy naprężeniach mechanicznych.	[104-107]
	CNT w ogniwach kwasowo-ołowiowych	SWCNT pełniące rolę tłumika niekontrolowanych procesów siarczanowania w elektrodach tych akumulatorów. Dodatek CNT jako materiału elektrodowego, równomiernie rozłożony w całej elektrodzie kompozytowej, jest w stanie zwiększyć akceptację ładunku przy niskich stężeniach.	[108, 109]
	Akumulatory metalowo-powietrzne (litowo-powietrzne; cynkowo-powietrzne)	CNT jako przewodzące materiały nośne dla katalizatora z metalu i tlenku metalu. Funkcjonalizowane CNT jako elektrody powietrzne. CNT domieszkowane N zwiększają aktywność redukcji tlenu (ORR) zachodzącej na dodatniej elektrodzie baterii tlenowej, w roztworach kwaśnych i zasadowych.	[110, 111]
	Ogniwa paliwowe	CNT i inne odmiany polimorficzne węgla jako nośniki katalizatorów metali nieszlachetnych zwiększających wydajność ogniw paliwowych. CNT zwiększają wytrzymałość mechaniczną, odporność na korozję oraz poprawiają zdolność przenoszenia masy obu elektrod w ogniwie paliwowym. Ze względu na wysoką przewodność elektryczną mogą być również stosowane w warstwach dyfuzyjnych, poza kolektorami prądu.	[112, 113]
	Elektrody kompozytowe	Hybrydy CNT/Si jako składniki elektrodowe zwiększające wydajność i stabilność cykliczną (kompozyty anodowe zawierające CNT, w tym stopy metali, tlenki metali itp.).	[114, 99]
	Kondensatory	CNT jako stabilne i odporne mechanicznie materiały elektrodowe dla superkondensatorów z elektrolitami zarówno wodnymi, jak i niewodnymi (CNT natywne, powierzchniowo zmodyfikowane lub w postaci hybryd/kompozytów, CNT/tlenki metali i CNT/polimery). CNT jako elektrody bezspoiwowe lub kolektory prądu do stosowania w elastycznych, rozciągliwych, ściśliwych i włóknistych superkondensatorach.	[115-124]
<i>Materiały układów chłodzących w elektronice</i>	CNT mocowane na układach lub płytkach Si oraz zespołach ceramicznych	CNT umożliwiają efektywniejsze odprowadzanie ciepła zarówno w jedno jak i wielowarstwowych zespołach płytek krzemowych i układach scalonych.	[125]
<i>Urządzenia tranzystorowe</i>	CNT jako komponenty tranzystorów polowych	Funkcje prostych krzemowych tranzystorów polowych typu CMOS z materiałem krzemowym zastąpionym strukturą CNT. Półprzewodnikowe CNT jako materiały kanałowe w tranzystorach polowych (CNT-FET). Cienkie folie CNT jako tranzystory cienkowarstwowe (CNT-TFT) i inne komponenty do elastycznej, rozciągliwej i transparentnej elektroniki.	[126]
<i>Układy i połączenia układów przewodzących</i>	Kleje i pasty przewodzące, złączki i przełączniki	Rola połączeń w tym kabli koncentrycznych, mieszanek do zalewania, klejów i innych rodzajów złączy i przełączników w obwodach elektroniki molekularnej.	[128, 129]

Ze względu na doskonałe właściwości mechaniczne CNT, takie jak wytrzymałość i elastyczność są stosowane do komponentów samochodowych, lotniczych i obronnych [129,130]. Obecnie CNT są wykorzystywane w materiałach kompozytowych stosowanych na powierzchniach zewnętrznych samolotów w celu zmniejszenia ryzyka uszkodzenia i penetracji podczas uderzenia pioruna, a także jako ochrona antyoblodzeniowa [131,132]. Włókna wzmocnione CNT są sztywniejsze niż stal i odporne na zewnętrzne zużycie [133,134]. Nanorurki mają wysoką przewodność elektryczną, co czyni je idealnymi do stosowania w przewodzących kompozytach polimerowych [136]. Materiały ESD (ang. *electrostatic discharge*) na bazie CNT są stosowane w pompach paliwowych, obudowach filtrów paliwa, złączach, zbiornikach, zaciskach przewodów i obudowach elektroniki [137]. CNT są wykorzystywane do produkcji kompozytów ekranujących zakłócenia elektromagnetyczne (ang. *electromagnetic interference*, EMI) [11,13]. Spośród dobrze znanych przewodników, takich jak cząstki sadzy, włókna węglowe lub metalowe, CNT wykazują lepsze właściwości ekranowania EMI. Dzieje się tak ze względu na ich wysoki współczynnik proporcji, wyższą wytrzymałość, elastyczność i niską gęstość, co czyni je idealnymi wypełniaczami.

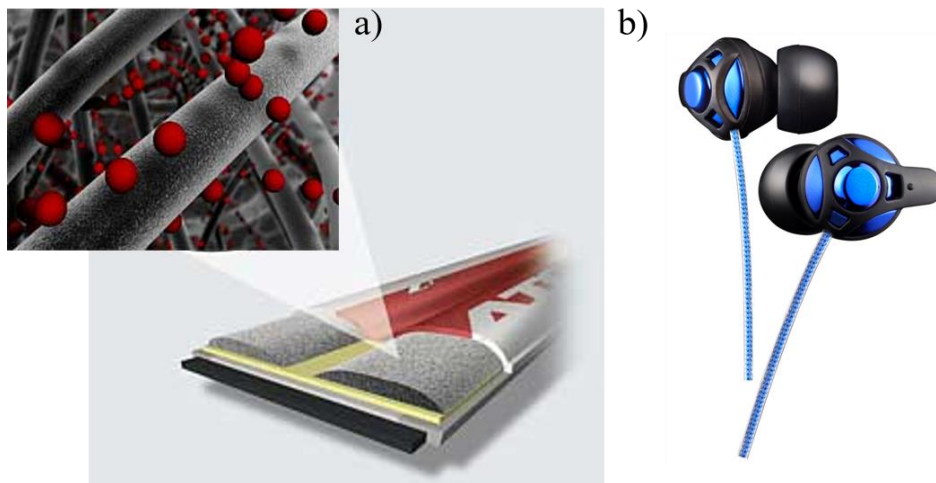
W sektorze energetyki wiatrowej nanorurki węglowe zostały wykorzystane do opracowania superkondensatorów i wzmocnień łopat turbin. Superkondensatory na bazie CNT są lekkie i charakteryzują się szybszym czasem reakcji niż konwencjonalne ciężkie akumulatory. Łopaty turbin wiatrowych można ulepszyć za pomocą nanorurek osadzonych w matrycy polimerowej [137].

CNT mogą odegrać znaczącą rolę w przemyśle biomedycznym, takim jak dostarczanie leków, terapia nowotworowa, inżynieria tkankowa, implanty ciała, urządzenia medyczne i dentystyczne materiały wypełniające [138-141]. Mogą śmiało konkurować z obecnie dostępnymi nośnikami leków, takimi jak liposomy, polimery, niosomy, mikrocząstki i nanocząstki.

Ze względu na swoją wysoce porowatą i pustą strukturę, dużą powierzchnię właściwą i niewielką gęstość, CNT mają ogromny potencjał, aby być odpowiednimi adsorbentami wielu rodzajów zanieczyszczeń organicznych [142-144], farmaceutycznych [145,146] i nieorganicznych (w tym toksycznych jonów metali ciężkich) [147-153] obecnych w środowisku wodnym.

Nanotechnologia wkracza również do sportu. Obecnie można spotkać już pewne produkty zawierające nanorurki węglowe, np. rakiety tenisowe, narty, kije hokejowe, części

rowerowe (ramy, kierownice, ręczki) [154-158]. Wszechstronne wykorzystanie CNT w codziennym życiu związane jest z ich malejącą ceną oraz dobrą znajomością technologii ich wytwarzania. Firma ATOMIC opracowała nowe lekkie, cienkie i płaskie modele nart, w których zastosowano ramę NanoFrame, gdzie ich górna warstwa i rama są wykonane z nanowłókien (Rys. 9.) [159].



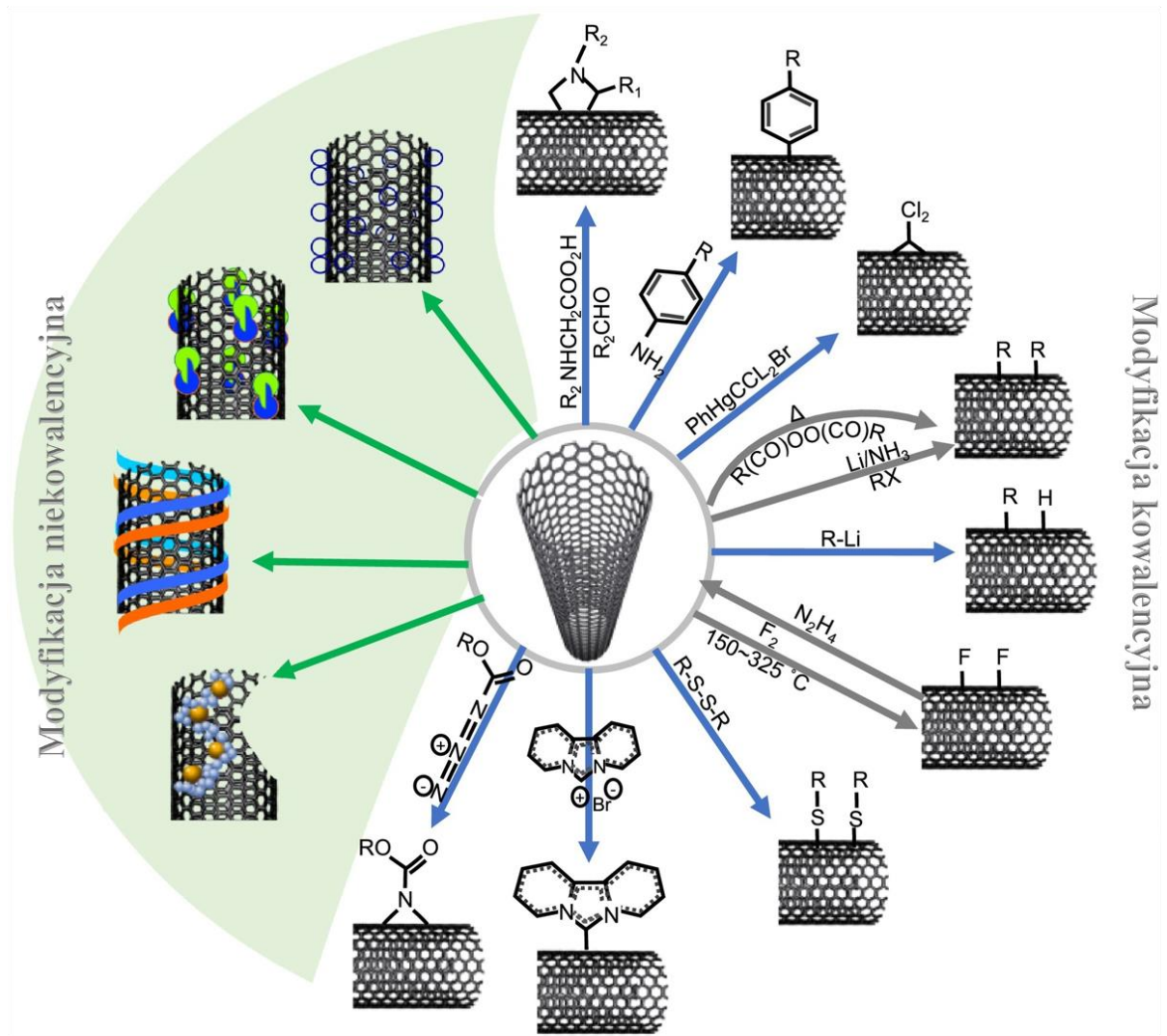
**Rys. 9.** Wykorzystanie CNT w życiu codziennym: a) Narty Atomic model Izor wyposażone w ramę z nanowłókien; b) Słuchawki JVC HA-FX40 z membraną z CNT (na podstawie [159,160])

## 2. Strategie modyfikacji i funkcjonalizacja nanorurek węglowych

Mimo opracowania wielu metod syntezy nanorurek węglowych, nadal nie jest możliwe uzyskanie podczas pojedynczego cyklu produkcyjnego materiałów czystych, o ściśle określonych rozmiarach i właściwościach elektronowych. W procesie wytwarzania zazwyczaj powstają mieszaniny nanorurek metalicznych i półprzewodnikowych oraz uzyskuje się materiał zanieczyszczony, głównie węglem amorficznym i pozostałościami po stosowanych katalizatorach (metaliczne nanocząstki). Zatem zastosowanie obróbki chemicznej po syntezie [161,162] ma za zadanie oczyszczenie rurek jak również rozdzielenie poszczególnych CNT według średnicy i chiralności, wykorzystując ich zróżnicowaną reaktywność. Takie podejście jest często jedyną realną drogą do racjonalnego i przewidywalnego manipulowania korzystnymi właściwościami elektronicznymi i mechanicznymi tych materiałów [163,164]. Co więcej poważnym problemem podczas pracy z CNT jest ich aglomeracja prowadząca do trudności w ich dyspersji w klasycznych rozpuszczalnikach organicznych oraz medium polimerowym [165]. Dodatkowo nanorurki są nierozpuszczalne w wodzie, ze względu na hydrofobowy charakter. Natywne CNT są nieaktywne chemicznie, a obecność atomów węgla o hybrydyzacji  $sp^2$  w sieciach heksagonalnych zapobiega tworzeniu się wiązań chemicznych z otaczającymi cząsteczkami [166]. To wszystko powoduje duże ograniczenia w ich stosowaniu. Rozwiązaniem tego problemu jest modyfikacja właściwości powierzchni CNT co umożliwi nie tylko poprawę rozpuszczalności, ale również zmianę innych właściwości fizycznych oraz reaktywności chemicznej. Jest to możliwe na dwa sposoby poprzez:

- kowalencyjne przyłączenie grup funkcyjnych do końców rur lub ścian bocznych, szczególnie w miejscach defektów strukturalnych [167],
- niekowalencyjną supramolekularną adsorpcję lub owijanie różnych funkcjonalnych cząsteczek na nanorurkach [168-175].

Charakterystykę odpowiadającą tym metodom podsumowano na Rys. 10.



Rys. 10. Schematyczne przedstawienie modyfikacji powierzchni CNT (na podstawie: [176,177])

Funkcjonalizacja CNT poprzez kontrolowane zmiany strukturalne ma kluczowe znaczenie dla ich możliwości aplikacyjnych. Dołączanie grup funkcyjnych lub wprowadzanie heteroatomów do struktury nanorurek może zwiększyć dyspersję i zdolność do przetwarzania [178-180]. Dodatkowo stwarza możliwości dostosowywania właściwości fizykochemicznych [181,182] w celu poprawy właściwości mechanicznych, termicznych i optycznych [7] w szerokim zakresie zastosowań w materiałoznawstwie [183] i naukach biomedycznych [182,184,185]. Funkcjonalizacja jest również skuteczna w rozdzielaniu wiązek nanorurek [186].

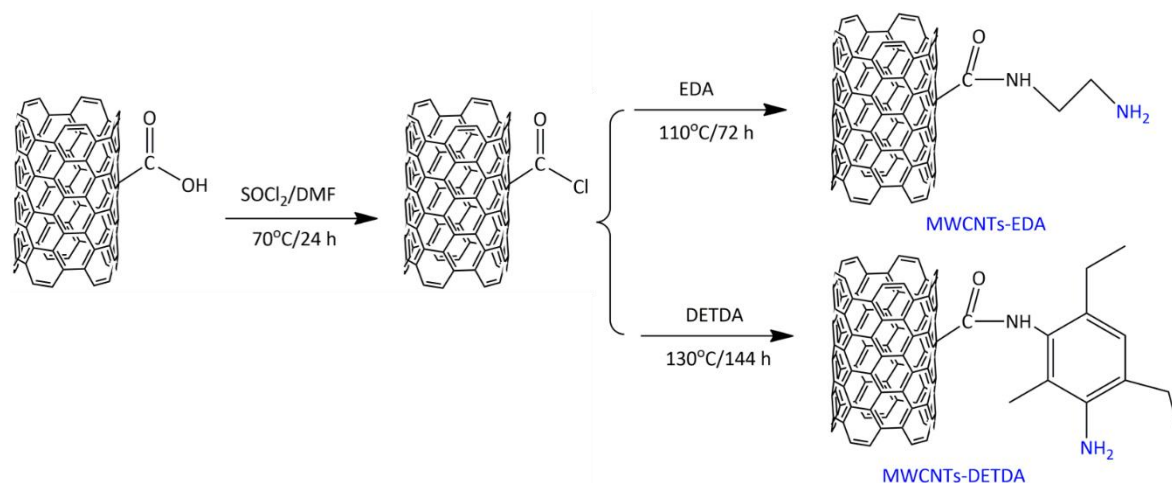
## 2.1. Modyfikacja kowalencyjna i niekowalencyjna

Funkcjonalizacja wprowadza określoną grupę funkcyjną na ścianki boczne lub końce nanorurek [187]. Główne podejście do modyfikacji właściwości powierzchni CNT można podzielić według następujących kategorii:

- na podstawie lokalizacji może być egzohedralna lub endohedralna,
- na podstawie oddziaływania może być chemiczna (kowalencyjna) lub fizyczna (niekowalencyjna).

Funkcjonalizacja *egzohedralna* odnosi się do funkcjonalizacji na zewnętrznej powierzchni CNT, zarówno na zakończeniach, jak i na ścianach bocznych. Natomiast funkcjonalizacja *endohedralna* odnosi się do wypełniania nanorurek atomami lub cząsteczkami w miejscach defektów [188,189].

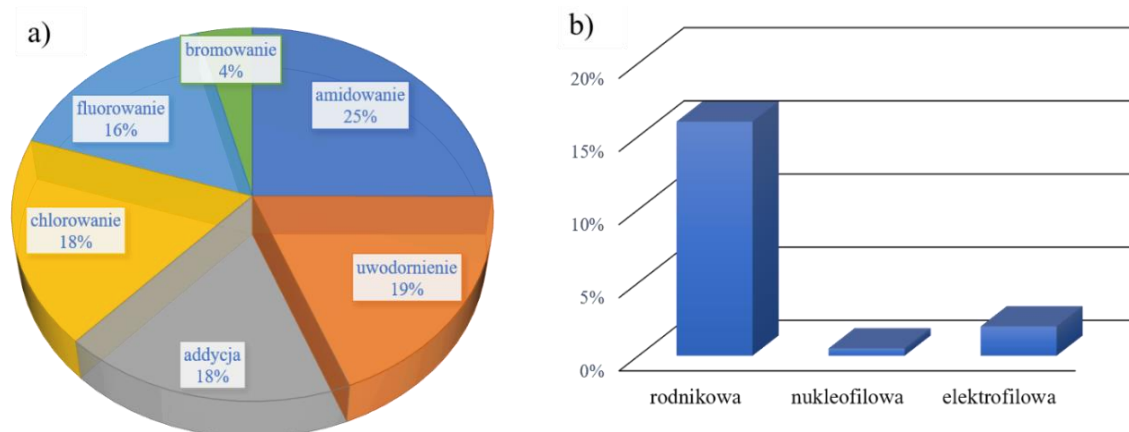
Funkcjonalizacja *kowalencyjna* odnosi się do kowalencyjnego połączenia grup funkcyjnych (takich jak: karboksylowe, alkilowe, sprzężone dieny) z CNT przez zmianę hybrydyzacji atomów węgla z  $sp^2$  do  $sp^3$ . Wiąże się to ze zmianą struktury elektronowej nanorurek. Jedną z głównych zalet funkcjonalizacji kowalencyjnej jest skuteczność oparta na wysokim stopniu modyfikacji chemicznej struktur węglowych. Względnie duża ilość grup funkcyjnych może być przyłączona do CNT zarówno do ich zakończeń, jak i do ścian bocznych w sposób nieodwracalny [186,190]. Zmodyfikowane CNT wykazują większą dyspersję w rozpuszczalnikach polarnych, takich jak woda, aceton czy alkohol [186]. Funkcjonalizacja kowalencyjna obejmuje m.in. utlenianie, halogenowanie, uwodornienie, ozonolizę, addycje (rodnikową, elektrofilową, nukleofilową, cykloaddycję). Grupy karboksylowe wprowadzone na powierzchnię nanorurek poprzez utlenianie można kolejno wykorzystać do wytwarzania amidopochodnych CNT (Rys. 11.). Efektem przeprowadzonych reakcji był wysoki stopień funkcjonalizacji i wzrost dyspergowalności w rozpuszczalnikach organicznych [191,192].



**Rys. 11.** Schemat reakcji otrzymywania amidopochodnych MWCNT (etylenodiamina–EDA, dietylotoluenodiamina–DETDA) [193]

Halogenowanie opiera się na addycji do wiązań wielokrotnych C=C w warstwie grafenowej CNT. Przyłączanie halogenów takich jak brom, chlor czy fluor do nanorurek ma na celu zwiększenie reaktywności (więcej na temat bromowania w podrozdziale 2.2). Funkcjonalizacja kowalencyjna może również obejmować domieszkowanie substytucyjne lub domieszkowanie heteroatomowe, co zasadniczo oznacza chemiczne przyłączenie lub wprowadzenie heteroatomów, takich jak azot, bor, fosfor, siarka, selen itp. do szkieletu materiału węglowego. Domieszkowanie skutkuje nadaniem unikalnych właściwości elektronicznych, mechanicznych i chemicznych [189,194-201]. Na Rys. 12. przedstawiono obecnie stosowane metody kowalencyjnej funkcjonalizacji CNT. Badania obejmujące wyłącznie najnowsze postępy w modyfikacji CNT, które mogą zapewnić naukowcom globalny wgląd w główne strategie funkcjonalizacji nanostruktur węglowych przeprowadził Salah i wsp. (Rys. 12.) [9,83].





**Rys. 12.** Metody kowalencyjnej funkcjonalizacji CNT najpowszechniej stosowane w ostatnich latach:

a) opublikowane artykuły naukowe; b) rodzaje przeprowadzonych addycji (na podstawie: [202])

Modyfikację powierzchni CNT można przeprowadzić również innymi metodami, takimi jak tworzenie defektów czy niekowalencyjne wiązania z surfaktantami czy polimerami. Funkcjonalizacja grupy defektów (ang. *defect-group functionalization*) oznacza obecność „miejsz zdefektowanych” w nieregularnej strukturze nanorurek. Wytrawianie kwasami utleniającymi w podwyższonej temp., stosowane podczas etapów przygotowania i oczyszczania CNT, prowadzi do powstawania defektów zlokalizowanych na ich otwartych końcach i ściankach bocznych. Tym samym nanorurki ulegają wzbogaceniu o tlenowe grupy funkcyjne (najczęściej karboksylowe, hydroksylowe oraz laktonowe). Obecność pierścieni pięcio- i siedmioczłonowych oraz rehybrydyzacja atomów węgla z  $sp^2$  do  $sp^3$ , to przykłady defektów, które prowadzą do lokalnej zmiany struktury nanorurek zwiększającej przez to ich aktywność chemiczną [178,203]. Modyfikacje kowalencyjne mogą zniekształcać strukturę CNT i jej właściwości. Aby tego uniknąć, można zastosować *modyfikacje niekowalencyjne*, takie jak oddziaływania: van der Waalsa, hydrofobowe,  $\pi$ - $\pi$  lub CH- $\pi$  ze związkami aromatycznymi, polimerami i/lub cząsteczkami amfifilowymi, takimi jak surfaktanty [204]. W przypadku polimerów ich długołańcuchowa struktura i oddziaływanie sił van der Waalsa umożliwiają owijanie się wokół CNT, a tym samym odgrywanie roli skutecznych środków dyspergujących [176]. Ponadto można manipulować biologicznymi i chemicznymi właściwościami CNT, w tym toksycznością [205]. Niekowalencyjne modyfikacje to nieinwazyjny sposób funkcjonalizacji, który zachowuje nienaruszoną strukturę elektronową nanorurek, w szczególności jednościennych CNT [186,206,207]. W rezultacie oryginalne właściwości elektroniczne i optyczne CNT są prawie całkowicie zachowane, co jest ważnym czynnikiem dla ich

potencjalnych zastosowań. Funkcjonalizacja *endohedralna* jest również rodzajem funkcjonalizacji niekowalencyjnej, w której pułapkowanie zachodzi wewnątrz struktury CNT [179,188,190,208-210]. Modyfikacje niekowalencyjne mają też pewne wady, mianowicie są nie tylko trudne do kontrolowania, ale także niełatwe do scharakteryzowania. Słabo związane cząsteczki, łatwo ulegając desorpcji, pozostawiają częściowo sfunkcjonalizowane CNT, które wykazują tendencję do ponownej agregacji.

Strategie modyfikacji nanorurek węglowych różnią się głównie rodzajem zastosowanego czynnika, warunkami ich prowadzenia oraz obecnością substancji dodatkowych, w tym katalizatorów. Niemniej jednak, aby dokładnie zrozumieć zmiany wynikające z ich funkcjonalizacji konieczna jest głęboka charakterystyka chemii powierzchni i struktury CNT [210-212].

## 2.2. Bromowanie nanorurek węglowych

Bromowanie to kolejny sposób na modyfikację i oczyszczanie CNT przy użyciu związków halogenowych, wywołujący zmiany w ich strukturze elektronowej i reaktywności chemicznej [213]. Ze względu na znaczną pasywność chemiczną powierzchni CNT i dodatkowo na mało reaktywne atomy bromu konieczne jest stosowanie specjalnych metod halogenowania. Z drugiej strony, bromopochodne CNT, w porównaniu do fluoro- lub chloropochodnych, są związkami bardziej reaktywnymi, a zatem bardziej pożądanymi w prowadzeniu dalszej funkcjonalizacji [214]. Atom bromu w wiązaniu C-Br łatwo ulega podstawieniom nukleofilowym, przez co otwiera drogę do wprowadzania licznych grup funkcyjnych do nanorurek. Zarówno nanorurki metaliczne jak i półprzewodnikowe łatwo oddziałują z bromem [215].

Dotychczas znane metody bromowania MWCNT wymagają dość drastycznych (prowadzonych głównie w wysokich temperaturach) warunków reakcji i zostały szczegółowo opisane w pracy przeglądowej [213]. Bromowanie przeprowadzano metodą elektrochemiczną [216] i mikrofalową [217], w świetle UV [218] lub z zestawem kwasów Lewisa [219], z bromem w stanie ciekłym [220], gazowym [214,221] i plazmy [222]. Szczególnie ten typ halogenowania może być przydatny w oczyszczaniu komercyjnych CNT, które zwykle zawierają katalizator stosowany do ich wzrostu i węgiel amorficzny. Takie oczyszczanie obejmuje metody jedno- lub wieloetapowe [223-226]. Hou i wsp. przedstawili w swoich badaniach, wieloetapowy proces oczyszczania MWCNT, na który składało się użycie ultradźwięków, obróbka cieplna w gorącej

wodzie, bromowanie, utlenianie i obróbka kwasem. Czystość materiału po bromowaniu wynosiła powyżej 94 % z wydajnością około 50 %, a zawartość cząstek żelaza została zredukowana do 2 % wag. [227]. Zastosowanie MWCNT-Br jako aktywnych dodatków (katalizatorów) w utlenianiu węglowodorów alkiloaromatycznych zaproponował Zeynalov i wsp. [228-230]. Stosując reakcję bromowania możliwa jest dalsza funkcjonalizacja powierzchni materiału, np. szczepiony powierzchniowo brom może być zastąpiony grupami dietyloaminowymi [221].

Diyuk i wsp. do funkcjonalizacji MWCNT parami bromu zastosowali termogravimetrię w temp. 200–500 °C, wykazując chemisorpcję Br w zakresie temperatur 300–500 °C [221]. Kowalencyjne bromowanie MWCNT poprzez reakcję IBr w roztworze CCl<sub>4</sub> w temp. 50 °C oraz poprzez ekspozycję na mikrofałę w zimnej plazmie CH<sub>3</sub>Br przeprowadzili Abdelkader i wsp. Na podstawie osiągniętego stopnia bromowania okazało się, że wydajniejsza jest metoda plazmowa (stopień bromowania wyniósł 4,9 % w ciągu 10 min z 99 % wiązań C-Br) [231]. Z kolei Colomer i wsp. opisali mikrofalowo wspomaganą syntezę i charakterystykę Br-DWCNT. Brom został z powodzeniem przyłączony kowalencyjnie do ścian DWCNT na poziomie 5,8 % wag. [232]. Bulusheva i wsp. zsyntetyzowali dwuścienne nanorurki węglowe, a następnie poddali je bromowaniu w temp. pokojowej [215]. W innych badaniach oceniali wpływ obróbki ultradźwiękowej na bromowanie DWCNT. Najpierw użyto nasyconych par Br<sub>2</sub> w temp. pokojowej, a następnie umieszczono tą próbkę w wodzie bromowej i zastosowano ultradźwięki. Analiza fizykochemiczna wykazała, że traktowanie ultradźwiękami zmieniało stan chemiczny bromu w ścianach nanorurek. W wyniku przeprowadzonych badań teoretycznych (modele CNT-Br<sub>2</sub> z wykorzystaniem teorii funkcyjności gęstości) i eksperymentalnych stwierdzono, że stan elektronowy cząsteczek bromu zależał od miejsca adsorpcji [233]. Metodę ultradźwiękową użyto również podczas wytwarzania folii z jednościennej CNT. Milowska i wsp. badali wpływ wspomaganego sonikacją domieszkowania bromem na właściwości elektryczne i termoelektryczne otrzymanych folii [234]. Przedstawiona technika umożliwiła równomierną dyspersję halogenu, znacznie poprawiając przewodność elektryczną, a dodatkowo nie wykazywała destrukcyjnego wpływu na struktury węglowe. Nową drogę bromowania wielościennej CNT w warunkach termicznych i UV przy użyciu N-bromosukcynoimidu (NBS), NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/NBS i Br<sub>2</sub> zaproponowali Moradi i Etesami. Wyniki spektroskopii IR potwierdziły przyłączenie Br do powierzchni

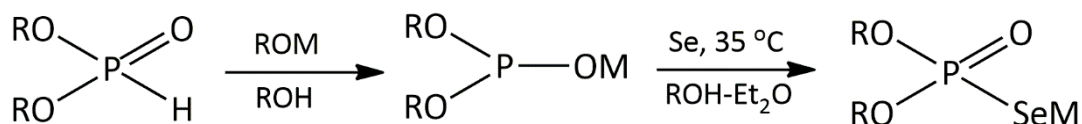
MWCNT, a skaningowa mikroskopia elektronowa wykazała brak uszkodzeń w strukturach MWCNT tłumaczony przez łagodne warunki i krótki czas prowadzenia reakcji [218].

### 2.3. Funkcjonalizacja nanorurek solami selenofosforowymi

Zainteresowanie chemią związków organicznych zawierających selen i fosfor (ang. *organic selenophosphorus chemistry*) utrzymuje się ze względu na potencjalne zastosowania w przemyśle głównie farmaceutycznym i materiałoznawstwie oraz ich ważną rolę biologiczną. Związki selenofosforowe z uwagi na wysoką reaktywność są interesującymi półproduktami lub elementami budulcowymi bardziej skomplikowanych i różnorodnych cząsteczek. Największą udokumentowaną rolę w metabolizmie związków zawierających selen pełnią selenofosforany [235,236]. Wciąż jednak niewiele uwagi poświęca się syntezie ich pochodnych, a zmiany strukturalne ograniczają się prawie wyłącznie do związków fosforu (V) [237]. Nadzieję na rozwiązanie tego problemu upatrywano w odczynniku Woollinsa (2,4-bis(fenylo)-1,3-diselenadifosfetano-2,4-diselenid,  $(\text{PhPSe}_2)_2$ ). Ten silny selenujący czynnik z powodzeniem był już stosowany do konwersji różnych związków organicznych na organiczne związki fosforowo-selenowe, szczególnie fosforowo-selenowych związków heterocyklicznych [238,239].

#### *O,O*-Dialkiloselenofosforany metali alkalicznych $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{SeM}$

Jednym z pierwszych związków tego typu był *O,O*-dietyloselenofosforan sodu  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{SeNa}$  otrzymany w wyniku zmydlenia estru trietylowego  $(\text{EtO})_3\text{P}=\text{Se}$  [240]. *O,O*-Dialkiloselenofosforany metali alkalicznych  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{SeM}$  zsyntetyzowano przez dodanie selenu do soli sodowych lub potasowych fosforynu dialkilowego rozpuszczonych w układzie współrozpuszczalnikowym alkohol-eter (Rys. 13., Tabela 3.) [241]. Aby zapobiec transestryfikacji stosuje się alkohole bezwodne mające taką samą grupę alkoksyłową jak grupa fosforynu dialkilowego.

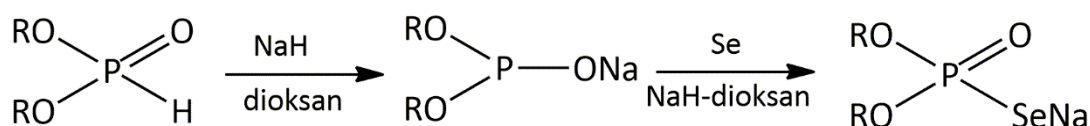


**Rys. 13.** Schemat reakcji dotychczas otrzymanych *O,O*-dialkiloselenofosforanów sodu (a-g) lub potasu (h-o) (na podstawie: [242])

**Tabela 3.** Oznaczenia grupy alkilowej (**R**) i metalu alkalicznego (**M**) tworzącego *O,O*-dialkiloselenofosforan

	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>g</b>		<b>M</b>
<b>R</b>	Me	Et	<i>n</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	<i>n</i> -Bu	<i>i</i> -Bu	<i>i</i> -amyl		Na
	<b>h</b>	<b>i</b>	<b>j</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>m</b>	<b>n</b>	<b>o</b>	
<b>R</b>	Me	Et	<i>n</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	<i>n</i> -Bu	<i>i</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	<i>i</i> -BuCH <sub>2</sub>	K

*O,O*-Dietyloselenofosforan sodu został również otrzymany przez dodanie wodoru sodu do roztworu fosforynu *O,O*-dietylu w dioksanie, a następnie selenu w temp. pokojowej (Rys. 14.) [243].

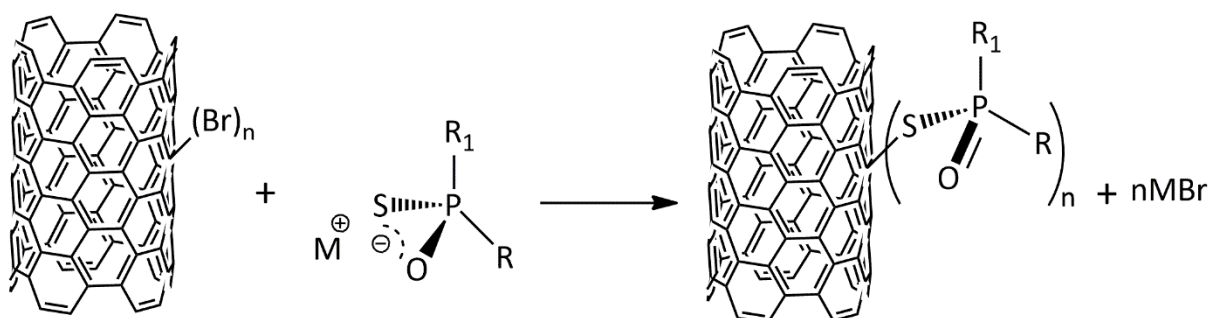
**Rys. 14.** Schemat reakcji otrzymywania *O,O*-dietyloselenofosforanu sodu, gdzie **R** = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>

Dotychczas wszystkie otrzymane selenofosforany metali alkalicznych są łatwo rozpuszczalne w wodzie. Im większa liczba atomów węgla w grupie alkilowej i wyższy stopień jej rozgałęzienia tym lepsza rozpuszczalność w mediach organicznych. Co więcej, sole sodowe są na ogół lepiej rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych niż odpowiednie sole potasowe.

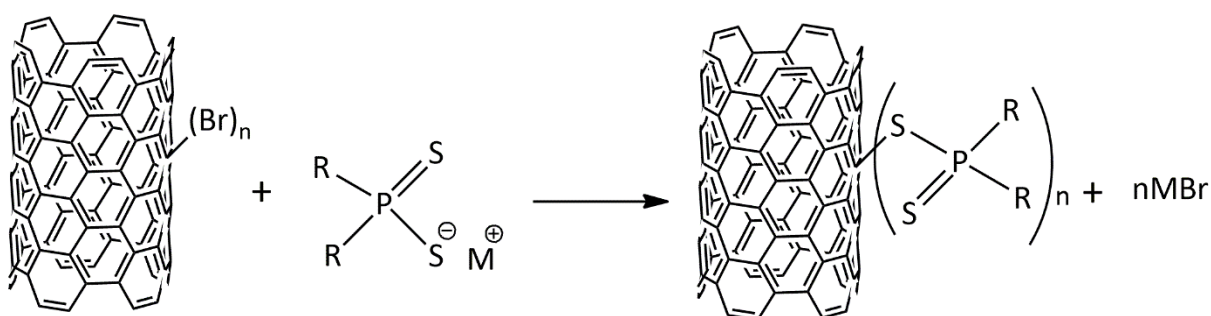
#### *Modyfikacje nanorurek związkami zawierającymi atomy fosforu i siarki/selenu*

*Kowalencyjna funkcjonalizacja* nanorurek węglowych podstawnikami zawierającymi siarkę, selen lub fosfor może być przeprowadzona zarówno w pojedynczej reakcji, jak i wieloetapowo. W funkcjonalizacji jednoetapowej dochodzi do utworzenia wiązań pomiędzy atomami węgla na powierzchni CNT a centrum reaktywnym podstawnika (lub podstawników). W podejściu wieloetapowym korzysta się przynajmniej z dwóch reakcji: głównej polegającej na przyłączaniu heteroatomów, takich jak halogeny [180,244,245] lub innych o charakterze tzw. dobrej grupy opuszczającej oraz drugorzędnej, która poprzez reakcję podstawienia nukleofilowego pozwala na selektywne wprowadzanie bardziej złożonych związków na powierzchnię CNT. Reakcje sulfenyłowania i fosfonylacji karboanionowych pochodnych struktur węglowych, które zachodziły w wyniku addycji alkilolitów do natywnych CNT zostały opisane przez Viswanathan i wsp. [246]. W przypadku syntezy pochodnych MWCNT,

zawierających heteroatom fosforu i siarki, reakcje opierały się na podstawieniu nukleofilowym ich halogenowanych (głównie bromowanych) struktur (Rys. 15, 16). Dotychczas przeprowadzone w ten sposób modyfikacje poprawiały właściwości elektrochemiczne względem form natywnych, a tym samym dawały możliwość zastosowania ich jako materiałów magazynujących energię, w tym komponentów ogniw litowo-jonowych [247,248].



**Rys. 15.** Reakcja bromowanych MWCNT z anionem pochodzącym z organicznego tiokwasu zawierającego atom fosforu ( $R = \text{MeO}$ ;  $R_1 = 1\text{-naftyl}$ ;  $M^+ = \text{H}_2\text{N}^+\text{MeCH}(\text{Me})\text{-CHPhOH}$ ) [247,249]



**Rys. 16.** Reakcja bromowanych MWCNT z anionem pochodzącym z organicznego ditiokwasu zawierającego atom fosforu ( $R = \text{EtO}$ ;  $M^+ = \text{Na}$ ) [248]

*Funkcjonalizacje niekowalencyjne* nanorurek węglowych zazwyczaj opierają się nie tylko na oddziaływaniach van der Waalsa i hydrofobowych między łańcuchami owiniętych cząsteczek i ścianami bocznymi CNT [250,251], ale także na oddziaływaniach  $\pi$ - $\pi$  z cząsteczkami związków aromatycznych [176,252] lub zawierających wiązania nienasycone [253]. Przykład niekowalencyjnej adsorpcji cząsteczek fosfolipidów z łańcuchami glikolu polietylenowego (PEG) oraz terminalnymi grupami aminowymi lub maleimidowymi na powierzchni krótkich jednościennych CNT przedstawili w swoich badaniach Kam i wsp. Wspomnianych wyżej grup końcowych użyto jako łączników z szeroką gamą cząsteczek biologicznych, w tym z pochodnymi zawierającymi siarkę [250]. Drabowicz i wsp. [201]

przedstawili możliwość niekowalencyjnej modyfikacji MWCNT z heteroorganicznymi pochodnymi PEG zawierającymi stereogeniczny heteroatom. Suri i wsp. przeprowadzili niekowalencyjną modyfikację SWCNT za pomocą trzeciorzędowych (trifenylu lub tri-*n*-oktylo) fosfin organicznych [254]. Modyfikacja fosfinami doprowadziła do znacznego rozdzielania SWCNT, umożliwiając przygotowanie stabilnych dyspersji w popularnych rozpuszczalnikach organicznych (takich jak dichlorometan, dimetyloformamid, etanol i 1,2-dichlorobenzen).

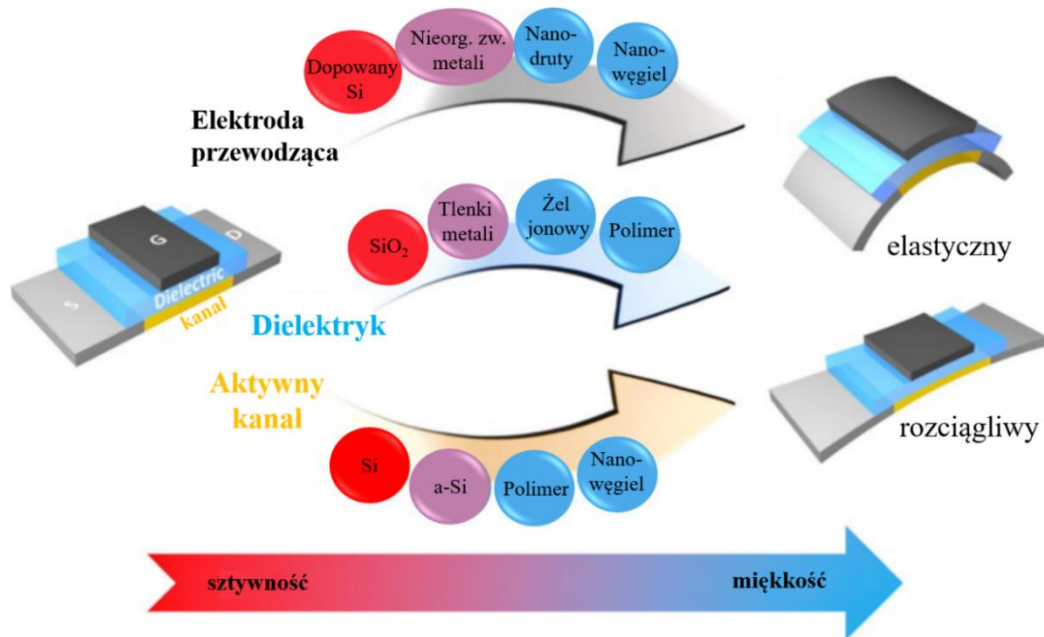
### 3. Nanorurki w magazynowaniu energii

Ważną częścią planowania i zarządzania energetycznego jest racjonalna polityka oparta na oszczędzaniu. Do głównych problemów współczesnego świata należy rosnące zapotrzebowanie na energię przy jednocześnie coraz głębszych restrykcjach środowiskowych. Mimo, że dostępnych jest wiele zrównoważonych źródeł energii to wciąż poszukiwane są wydajniejsze sposoby jej produkcji, przetwarzania, przechowywania i wykorzystania energii. Wśród najpowszechniej stosowanych systemów magazynowania energii można wymienić baterie i kondensatory. Zdecydowana większość badań i wysiłków technologicznych ukierunkowana jest obecnie na akumulatory litowo-jonowe (ang. *lithium-ion battery*, Li-ion). Od blisko kilkunastu lat obserwuje się dynamiczny rozwój rynku tych ogniw. W 2009 r. stanowił on około 10 mld dolarów [255], a w 2021 r. wzrósł do ponad 40 mld dolarów. Przewiduje się, że za niespełna 10 lat przekroczy granicę 110 mld USD [256]. Wzrost zapotrzebowania napędzany jest rozwojem infrastruktury krytycznej, popytem na pojazdy elektryczne, ciągłym rozwojem inteligentnych urządzeń oraz automatyzacją przemysłu. Produkcja wysoce wydajnych, tanich urządzeń do magazynowania energii stanowi obecnie ważną dziedzinę badań. Nanorurki węglowe, ze względu na swoją unikalną strukturę porów, doskonałe właściwości elektryczne oraz dobrą stabilność mechaniczną i termiczną, przyciągnęły dużą uwagę w zastosowaniach elektrod superkondensatorowych [90,257-260]. Kondensatory elektrochemiczne i akumulatory są uznawane za podstawowe źródła zasilania przenośnych urządzeń elektronicznych, takich jak smartfony, laptopy, powerbanki itp. [261,262]. Ze względu na sztywność materiałów na bazie krzemu ich zastosowanie w rozwoju miniaturyzacji w elektronice staje pod znakiem zapytania. Poszukuje się nowych technologii i materiałów charakteryzujących się zwiększoną elastycznością przy zachowaniu odpowiedniej wytrzymałości. Obiecujące są materiały nanowęglowe, takie jak CNT i grafen z uwagi na elastyczność, a także dobre właściwości elektroniczne, optoelektroniczne i termiczne. Na Rys. 17 przedstawiono rozwój materiałów dla tzw. miękkiej elektroniki, od krzemu amorficznego (a-Si), krzemu polikrystalicznego o niskiej temperaturze, przez półprzewodnikowe tlenki metali, nanodruty, półprzewodniki organiczne, aż po materiały nanowęglowe [263-269].

Reasumując, materiały elektrodowe i urządzenia na bazie CNT mogą mieć dużą gęstość mocy, doskonałą pojemność właściwą, być lekkie, miniaturowe, elastyczne i bezpieczne w użytkowaniu [270,271]. Warto podkreślić, że potencjalne zastosowania urządzeń opartych



na nanorurkach zależą bezpośrednio od ich rodzaju i czystości, które z kolei są kontrolowane przez drogę ich syntezy i ewentualnej modyfikacji.



Rys. 17. Klasyfikacja materiałów elektronicznych od sztywnych do miękkich na podstawie: [263]

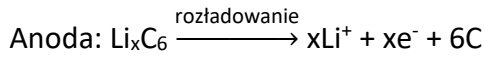
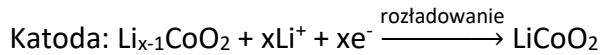
Przede wszystkim materiały węglowe, w tym nanorurki mogłyby przyjąć rolę materiałów krzemowych jako głównych źródeł półprzewodników. Od 2020 roku trwa globalny kryzys związany z ich niedoborem, co szczególnie odbija się negatywnie na koncernach motoryzacyjnych i producentach sprzętu elektronicznego. Choć przyczyn kryzysu jest wiele i o różnym podłożu (pandemia COVID-19, wojna handlowa USA-Chiny, susza w Tajwanie) to produkcja materiałów alternatywnych, wydaje się być najlepszym sposobem na jego rozwiązanie [272].

### 3.1. Ogniwa litowo-jonowe

Technologie oparte na akumulatorach Li-ion charakteryzujące się wysoką gęstością energii i mocy są obecnie najczęściej wybierane przy wytwarzaniu przenośnych urządzeń elektronicznych, elektronarzędzi oraz pojazdów hybrydowych lub w pełni elektrycznych [270]. Przewiduje się, że zastosowanie tego rodzaju ogniw w przemyśle motoryzacyjnym przyczyniłoby się do znacznej redukcji emisji gazów cieplarnianych [273]. Wysoka sprawność energetyczna akumulatorów Li-ion może również znaleźć zastosowanie w sieciach elektrycznych i przy zwiększeniu efektywności energii pozyskiwanej ze źródeł odnawialnych.



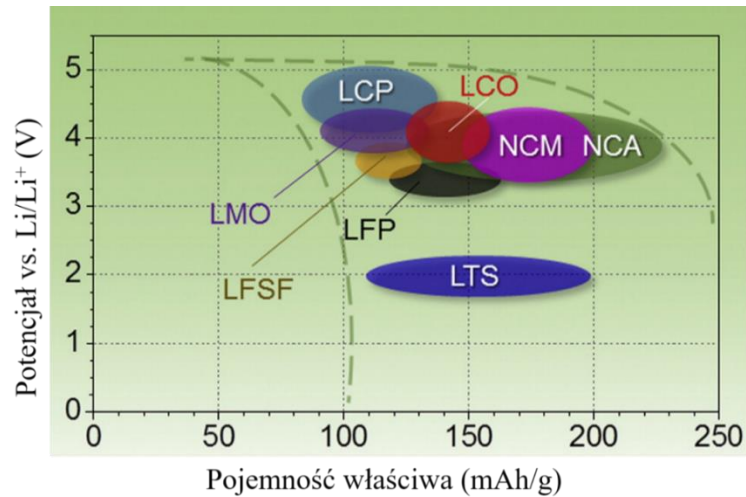
Główne reakcje magazynowania elektrochemicznego tego typu baterii można przedstawić za pomocą:



Elektrolit może być w postaci cieczy, żelu czy stałego przewodzącego polimeru. Najczęściej w tej roli stosowane są mieszaniny rozpuszczalnika organicznego (węglany cykliczne: węglan etylenu i propylenu lub liniowe: węglan dimetylu i dietylu) i soli litu (np.  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$  czy  $\text{LiClO}_4$ ). Zwiększenie stabilności granicy faz elektroda/elektrolit można uzyskać przez stosowanie odpowiednich dodatków [281-283].

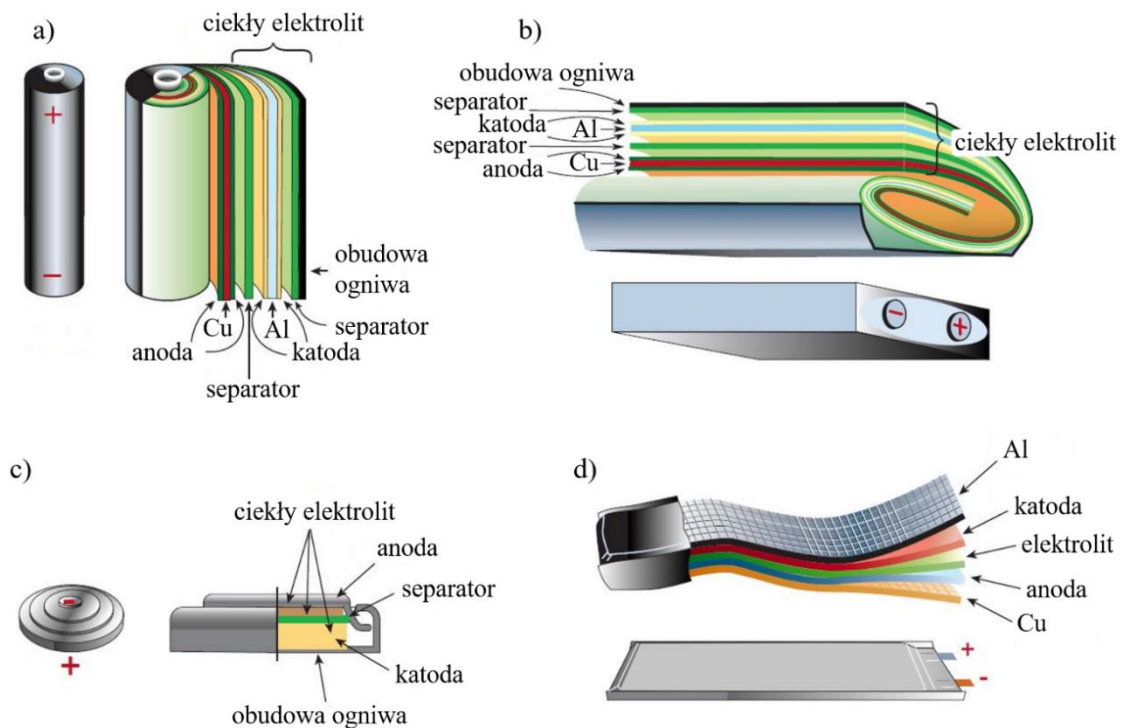
Typowe ogniwa Li-ion wytwarzają napięcie 3,7 V i wykazują pojemność około 150 Ah/kg oraz grawimetryczną gęstość energii ponad 200 Wh/kg [270]. Korzystne parametry elektrochemiczne w zakresie gęstości energii oraz postępy w projektowaniu i produkcji ogniw sprawiły, że pierwotna bateria Li-ion okazała się wielkim sukcesem dla elektroniki mobilnej, pomimo sporych wyzwań, o których więcej w dalszej części pracy (3.1.2. *Wyzwania i możliwości*).

Średnie potencjały elektrod względem dostępnej eksperymentalnie pojemności katod typu interkalacyjnego przedstawiono na Rys. 19. Na jego podstawie możliwa jest identyfikacja odpowiednich elektrolitów, dodatków i kolektorów prądu dla wybranych materiałów elektrodowych. Użyte na wykresie skróty materiałów katodowych to odpowiednio: LCO dla „tlenku litowo-kobaltowego”, LMO dla „tlenku litowo-manganowego”, NCM dla „tlenku litowo-niklowo-manganowo-kobaltowego”, NCA dla „tlenku litowo-niklowo-kobaltowo-glinowego”, LCP dla „fosforanu litowo-kobaltowego”, LFP dla „fosforanu litowo-żelazowego”, LFSF dla „fluorosiarczanu litowo-żelazowego” i LTS dla „siarczku litowo-tytanowego”.



**Rys. 19.** Przybliżony zakres średnich potencjałów rozładowania i pojemności właściwej niektórych z najpopularniejszych katod typu interkalacyjnego (na podstawie: [274])

Wydajność akumulatora Li-ion, na którą składa się gęstość energii i mocy, trwałość i żywotność, parametry bezpieczeństwa itp., zależy nie tylko od właściwości jego komponentów, ale także od konstrukcji ogniwa. Budowa i komponenty różnych form akumulatorów Li-ion podsumowano na Rys. 20.



**Rys. 20.** Kształty i elementy różnych konfiguracji baterii litowo-jonowych: a) cylindrycznej; b) pryzmatycznej; c) guzikowej oraz d) kieszeniowej (na podstawie: [270])

Najczęściej spotykane baterie Li-ion mają postać walca w obudowie *cyldrycznej* (typ 18650). Z uwagi na ich wolumetryczną gęstość energii rzędu 600–650 Wh/L uznawane są za najbardziej zaawansowane [284]. Znajdują zastosowanie od powerbanków po wielkie magazyny energii na farmach solarnych. Najwięksi ich producenci tacy jak Panasonic, Tesla Motors i Samsung zdecydowały się wdrożyć nowy typ ogniw cylindryczne 21700. Ich zaletą jest nie tylko łatwość produkcji, ale co najważniejsze podwojenie pojemności przy 50 % wzroście objętości w porównaniu z poprzednim typem. Na obecną chwilę baterie te oferują najwyższą gęstości energii, przy jednocześnie najniższej cenie [285].

Ogniwa *guzikowe* (inaczej monetowe) już od przeszło 40 lat zapewniają zasilanie dobrze nam znanym urządzeniom przenośnym (aparaty słuchowe, implanty medyczne, zegarki). Mimo, że posiadają niewielkie rozmiary, a przez to są niedrogie w budowie to ustępują miejsca bardziej konwencjonalnym i bezpiecznym formatom baterii.

Historia *ogniw pryzmatycznych* sięga początku lat 90-tych. Charakteryzują je zwijane i spłaszczane warstwy przypominające „pseudopryzmatyczną roladę”, przez co optymalnie wykorzystują przestrzeń. Ich stabilność zapewniona jest przez metalową lub wykonaną z tworzywa sztucznego obudowę. Pojemność ogniw pryzmatycznych waha się od kilku do nawet 100 Ah. O ile zaletą w ich przypadku jest efektywne wykorzystanie przestrzeni i elastyczna konstrukcja o tyle istotnym ograniczeniem jest problem z odprowadzaniem ciepła i znaczne koszty produkcji.

Proste, elastyczne i lekkie rozwiązanie do projektowania baterii Li-ion oferują *ogniwa kieszeniowe* wprowadzone na rynek w 1995 r. [286], które najbardziej efektywnie wykorzystują przestrzeń i osiągają 90–95 % gęstości upakowania. Pakiety takich ogniw znalazły zastosowanie zarówno w przemyśle konsumenckim jak i wojskowym. Niewątpliwie ich wadą jest wrażliwość na wysoką temperaturę i wilgotność co może skrócić żywotność baterii. Warto wspomnieć, że nie istnieją żadne znormalizowane ogniwa tego typu, więc każdy producent buduje je do określonego zastosowania. Zatem gęstość energii może być niższa i mniej trwała niż w ogniwie Li-ion w opakowaniu cylindrycznym [287].

### 3.1.2. Wyzwania i możliwości

Akumulatory Li-ion są najczęściej wybieranym źródłem przenośnego magazynowania energii, a redukcja ich kosztów i poprawa wydajności może znacznie zwiększyć ich zastosowania oraz umożliwić rozwój nowych technologii. Dotychczas wiele badań dotyczyło

optymalizacji materiałów elektrodowych. Wzrost gęstości energii i mocy akumulatorów litowych można uzyskać przez opracowanie elektrod o znacznej wydajności, pojemności ładowania i wystarczająco wysokim napięciu (w przypadku katod) [274]. Poza katodą i anodą, elektrolit, którego rola przy projektowaniu akumulatora Li-ion jest często zbywalna, stanowi trzeci kluczowy jego składnik. Kryteria wyboru elektrolitów różnią się w zależności od jego rodzajów. Jednak poza preferowanym dużym „oknem elektrochemicznym”, istnieje kilka dodatkowych wymagań, które muszą być spełnione, w tym:

- przewodność jonowa i stabilność chemiczna w zakresie temperatur pracy akumulatora,
- małe przewodnictwo elektronowe,
- liczba przenoszenia jonów litu około 1,
- niewielka toksyczność,
- niski koszt produkcji,
- tworzenie pasywnej warstwy,
- niepalność i niewybuchowość w przypadku zwarcia.

Zatem spełnienie wszystkich powyższych wymagań to ogromne zadanie.

Ponadto, mając na uwadze wyczerpywanie się paliw kopalnych, konieczne jest wykorzystanie wysokiej gęstości energii akumulatorów Li-ion do bardziej zaawansowanych i ciężkich zastosowań, takich jak samochody elektryczne. Dlatego galopujący popyt w sektorze motoryzacyjnym na materiały magazynujące energię staje się motorem napędowym dla rynku akumulatorów Li-ion. Sukces technologii półprzewodnikowej w motoryzacji zależy w głównej mierze od jej ceny i wydajności, a więc długości cykli życia, szybkości ładowania i bezpieczeństwa [288]. Redukcję kosztów produkcji tego typu baterii można osiągnąć nie tylko poprzez optymalizację procesów produkcyjnych, ale także dzięki zwiększaniu ich wolumetrycznej gęstości energii. Na obecną chwilę do zalet akumulatorów Li-ion, porównując je z wcześniej opracowanymi typami ogniw, można niewątpliwie zaliczyć:

- niższą wagę,
- dłuższe utrzymywanie ładunku,
- łatwiejsze projektowanie i wytwarzanie.

Niemniej jednak, ze względu na interkalację i deinterkalację Li, akumulatory Li-ion wykazują spadek pojemności, co jest główną wadą tego typu ogniw. Dlatego prowadzone są szeroko

zakrojone badania mające na celu rozwiązanie tego problemu, co skutkuje wydłużeniem żywotności akumulatora Li-ion [289].

### 3.2. Nanorurki jako elektrody w bateriach litowo-jonowych

Od czasu odkrycia CNT w 1991 r. [22] ich unikalna struktura i właściwości uczyniły je atrakcyjnymi materiałami do zastosowań w bateriach Li-ion. Ich wysoka odporność mechaniczna, łatwo dostępna powierzchnia i otwarta sieć rurek sprawiają, że są dobrym wsparciem dla innych materiałów aktywnych. W nanorurkach interkalacja litu może nastąpić bezpośrednio przez wprowadzenie do centralnej części lub między warstwy grafitowe [262,270,290,291]. Odpowiedni kierunek właściwościom elektronowym CNT i właściwy przebieg reakcji redoks można nadać przez insercję konkretnych grup donorowych lub akceptorowych między powłoki węglowe [270]. Dąży się do uzyskania „idealnych baterii” charakteryzujących się wysoką energią, szybkim czasem ładowania i wydłużonym cyklem pracy [291]. Przestrzeń magazynowa ogniwa definiowana na podstawie nasycenia litowo-jonowego elektrod, w przypadku CNT jest największa przy dostępności wszystkich miejsc międzywęzłowych dla interkalacji Li [270,271,291]. Z obliczeń teoretycznych wynika jednak, że elektrochemiczna interkalacja tego pierwiastka, przez ściany CNT jest energetycznie zabroniona (wysoka bariera energetyczna) [290,292-294]. Ponadto stosowanie ich jako materiałów anodowych może być problematyczne ze względu na obserwowaną w cyklach pracy znaczną nieodwracalność i histerezę napięcia. Jednościenne CNT wykazują odwracalną pojemność około 450 mAh/g [295-297], podczas gdy wielościenne CNT w przedziale 145–400 mAh/g [298-301]. Akomodację litu w nanorurkach można jednak zwiększyć nawet powyżej 1200 mAh/g [302-305] przez wprowadzanie defektów w wyniku obróbki chemicznej [297] i mielenia kulowego [306]. Otwarta mezoporowata struktura rurowa oraz doskonałe właściwości CNT (elektryczne i mechaniczne) pozwalają na użycie ich jako skutecznych podłoży dla tlenków metali przejściowych i polimerów przewodzących [307]. Znacznie wyższą pojemność w porównaniu z komercyjnymi materiałami węglowymi wykazują CNT domieszkowane azotem i nanowłóknami [195,308]. Modyfikowane CNT charakteryzują się wysoką wydajnością w zakresie interkalacji, adsorpcji i dyfuzji jako komponenty akumulatorów z jonami metali alkalicznych Li, Na, K (materiały anodowe i dodatki do katody) [309].

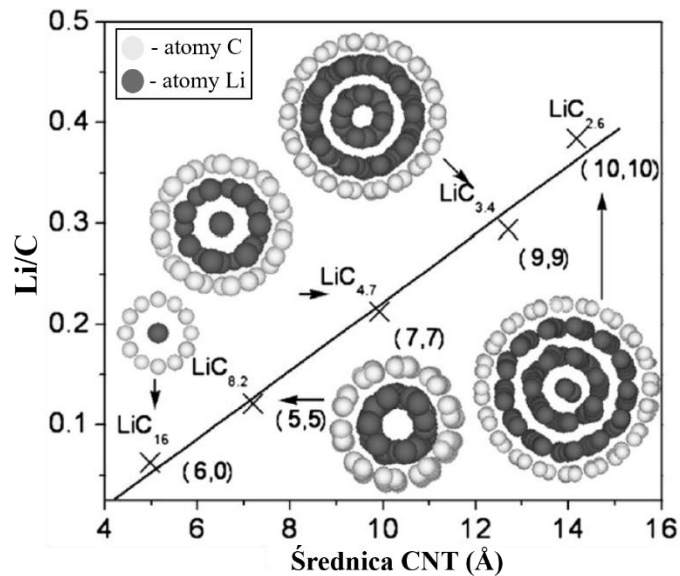
W przypadku akumulatorów Li-ion ustalono, że jony  $\text{Li}^+$  są przechowywane na dwa różne sposoby, nie tylko przez interkalację, ale także przez tworzenie stopów [310]. Pojemność magazynowania jonów litu jest silnie zależna od morfologii CNT, zwłaszcza od defektów i średnicy nanorurek węglowych [306]. Im bardziej zdefektowane nanorurki tym łatwiej wprowadzać jony Li i zwiększać tym samym odwracalną pojemność litową, co zostało potwierdzone licznymi badaniami [306,311-319].

Korzystne dla dyfuzji jonów do wnętrza CNT jest obecność otworów (dziur) na ścianach bocznych (zwiększenie pojemności przez zmniejszenie długości drogi dyfuzji) [312,313]. Lepszą zdolność do interkalacji i dyfuzji jonów litu wykazują także nanorurki krótkie, z większą ilością otwartych zakończeń [318]. Zarówno w przeprowadzonych badaniach teoretycznych jak i eksperymentalnych wykazano, że różnica pojemności pomiędzy otwartymi i zamkniętymi CNT może być znaczna i sięgać nawet 120 mAh/g [313,315,320]. Nowatorską „metodę cięcia w stanie stałym” nanorurek opracowali Wang i wsp., gdzie do cięcia mikrometrowych rurek użyli NiO w temp. 900 °C, dzieląc CNT na krótsze około 200 nm [321]. W innych badaniach do produkcji krótkich CNT (o długości 200–500 nm) użyli FeS jako katalizatora [320]. W obu przypadkach skrócenie długości powodowało ponad 2,5-krotne zwiększenie pojemności.

Przewodzący charakter nanorurek to ważny parametr dla efektywnego magazynowania litu w CNT. Stwierdzono, że metaliczne CNT są w stanie przechowywać około 5 razy więcej jonów Li niż półprzewodnikowe [322].

Kolejnym parametrem, wpływającym na adsorpcję i dyfuzję litu jest średnica CNT, zarówno w przypadku form jednościennych jak i wielościennych [323-328]. Interkalowane jony  $\text{Li}^+$  oddziałują z nanorurkami. Interakcja, związana z krzywizną CNT, wzmacniana jest przez przeniesienie ładunku między warstwę CNT a jony litu. Skutkiem tego jest występowanie różnic w pojemnościach litu w SWCNT [325]. Zhao i wsp. w swoich badaniach wykazali wyraźną zależność między stosunkiem litowo-węglowym Li/C a średnicą nanorurki (SWCNT) [323]. Mianowicie wraz ze wzrostem średnicy CNT interkalowane atomy litu tworząc wielopowłokową strukturę w stanie równowagi (z liniowym łańcuchem w osi) mogły poprawiać pojemność litową, jak pokazano na Rys. 21. Za pomocą metod modelowania molekularnego stwierdzono, że wyższą energię interakcji wykazują SWCNT o średnicy 4,68 Å, przez co stanowią potencjalnie najlepszy materiał na anodę w baterii Li-ion [325].



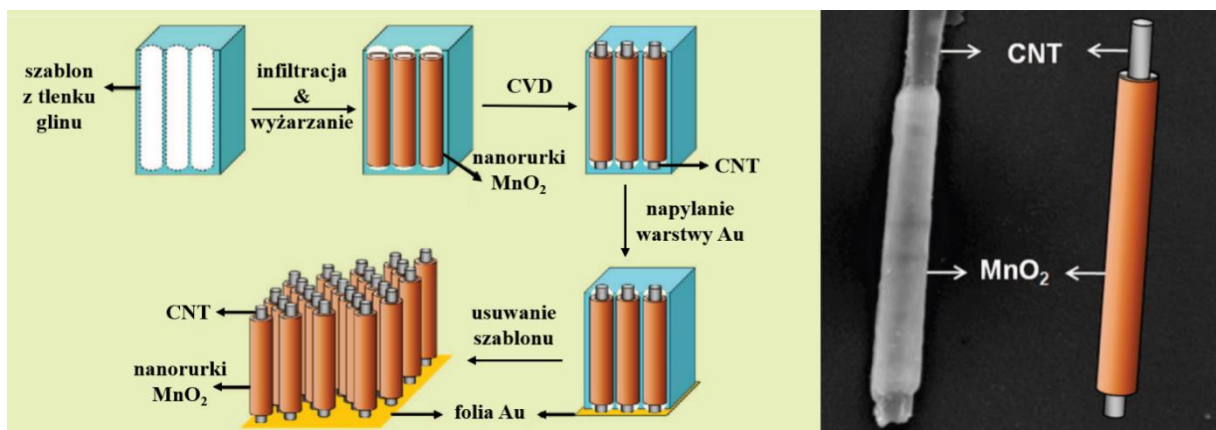


Rys. 21. Zmienność stosunku Li/C w funkcji średnicy nanorurki (na podstawie [323])

Rozwój badań nad elastycznymi źródłami zasilania doprowadził do opracowania elektrod lekkich, wolnych od spoiw (ang. *binder-free*) i kolektorów prądu [329-337]. Jednymi z nich były badania folii z różnych form nanorurek węglowych. Porównywano wysoce przewodzące, wolnostojące (ang. *free-standing*), bezspoiwowe i elastyczne folie na bazie SWCNT, DWCNT i MWCNT. Po setkach cykli ładowania-rozładowania tylko folia z MWCNT zachowywała swoją pojemność [338]. Następnie Lahiri i wsp. otrzymali materiał anodowy, który stanowiły MWCNT o zarówno dobrej pojemności właściwej (przy wysokim prądzie rzędu 3 C) jak i wysokiej stabilności cyklicznej (przez 50 cykli) [336]. Dokonali tego metody CVD poprzez bezpośrednie osadzanie na miedzianym kolektorze prądu. Z kolei Masarapu i wsp. zsyntezowali wyrównane MWCNT na folii ze stali nierdzewnej uzyskując wysoką, stabilną pojemność właściwą 460 mAh/g (przez 1200 cykli przy 1 C) [339]. Równie stabilne materiały anodowe na bazie ułożonych w stosy (ang. *cup-stacked*) MWCNT, które otrzymano metodą osadzania z fazy gazowej z migrującym katalizatorem (ang. *floating catalyst CVD*, FC-CVD) obserwował Li i wsp. [340]. W celu uzyskania wydajnego materiału elektrodowego do przechowywania jonów litu prowadzone są różne procesy funkcjonalizacji powierzchni i domieszkowania (N, B) CNT [341]. Domieszkowanie azotem CNT prawie dwukrotnie zwiększało ich pojemność rozładowania [342]. Z kolei przy użyciu jednoetapowej metody FC-CVD, przez dopowanie borem i modyfikację powierzchniową pirydyną otrzymano elastyczne folię CNT o wysokiej pojemności właściwej przy doskonałej stabilności cyklicznej (548 mAh/g przy gęstości prądu rzędu 0,1 A/g po 300 cyklach) [341].

Innym podejściem do wykorzystania unikalnych właściwości mechanicznych i elektrycznych oraz dużej powierzchni nanorurek węglowych jest ich zastosowanie jako komponentów elektrod kompozytowych [99]. Współtworząc nanokompozyty hybrydowe zwiększają wydajność baterii Li-ion, szczególnie w połączeniu z materiałami katod o słabym przewodnictwie elektrycznym. CNT stosowano jako dodatek przewodzący dla różnych materiałów katodowych ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$  i  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ) wykazując przy tym lepszą pojemność odwracalną elektrod kompozytowych w porównaniu z innymi polimorfami węglowymi [343-346].

CNT zastosowano w anodzie na bazie krzemu, składającej się ze splecionej sieci nanodrutów krzemowych/arkusza grafenu, w których CNT mogą działać zarówno jako dodatek przewodzący jaki i składnik aktywny w zależności od napięcia pracy ogniwa Li-ion (pojemność odwracalna 1000 mAh/g przy gęstości prądu 4,2 A/g, po 100 cyklach) [347]. Wytwarzanie współosiowych hybryd  $\text{MnO}_2/\text{CNT}$  wewnątrz szablonu przy użyciu technik infiltracji próżniowej i chemicznego osadzania z fazy gazowej przedstawiono na Rys. 22 [271,310]. Funkcję kolektora prądu dla elektrod stanowiła tu cienka warstwa rozpylonego złota. Hybrydowe struktury  $\text{MnO}_2/\text{CNT}$  były uwalniane przez rozpuszczenie matrycy (tlenek glinu), a po ich usunięciu chronione przed rozpadem folią ze złota. Pojemność odwracalna w przypadku tych hybryd wyniosła około 500 mAh/g (przy gęstości prądu 50 mA/g, po 15 cyklach) [348].



**Rys. 22.** Schemat wytwarzania elektrod  $\text{MnO}_2/\text{CNT}$  do baterii litowej na bazie CNT (z lewej). Na obrazie SEM wyraźnie widać powłokę  $\text{MnO}_2$  i rdzeń z CNT (z prawej), na podstawie [348]

Inny kompozyt hybrydowy –  $\text{MoO}_2/\text{MWCNT}$ , składający się ze sferycznych nanostruktur tlenku molibdenu (IV), także zachowywał wysoką, odwracalną zdolność magazynowania Li

---

(1143 mAh/g przy gęstości prądu 100 mA/g po 200 cyklach) [349]. Równie wysoką wydajność i doskonałą stabilność cykliczną wykazywały wolnostojące anody membranowe, które otrzymano przez szczepienie CNT nanocząstkami ZnO i pokrycie cienkimi warstwami węgla domieszkowanego azotem (pojemność właściwa rzędu 850 mAh/g przy gęstości prądu 100 mA/g) [350]. Stabilnym materiałem anody litowej może być również polimerowa pochodna kompozytu SiOC/CNT (pojemność ładowania 686 mAh/g po 40 cyklach pracy) [351].

Reasumując zastosowanie CNT jako materiału anodowego lub dodatku przewodzącego (do katod) w elektrodach kompozytowych ma ogromne zalety w porównaniu do pozostałych form węglowych, takich jak węgiel amorficzny, sadza acetylenowa czy inne [302]. Elektrody wykonane z nanorurek mogą być dziesięć razy cieńsze i lżejsze niż elektrody z węgla amorficznego, a ich przewodność jest ponad tysiąc razy większa [43]. Unikalne cechy nanorurek węglowych zarówno form natywnych jak i zmodyfikowanych czynią je niewątpliwie materiałem atrakcyjnym dla obecnych i przyszłych zastosowań z uwagi na postępujący proces miniaturyzacji w elektronice.

## II. TEZA I CEL PRACY

### ***Teza:***

Ogniwa zbudowane w oparciu o wielościennie nanorurki węglowe modyfikowane pochodnymi fosforoorganicznych selenokwasów wykazują lepsze właściwości przewodzące i wyższą stabilność cykliczną w stosunku do klasycznych ogniw litowo-jonowych. Charakter podstawnika w pochodnej fosforoorganicznej tj. długość łańcucha alifatycznego i jego rozgałęzienie lub aromatyczność mają wpływ na właściwości elektrochemiczne tak zmodyfikowanych MWCNT.

### ***Cel pracy:***

Otrzymanie nowych materiałów na bazie wielościennych nanorurek węglowych funkcjonalizowanych pochodnymi fosforoorganicznych selenokwasów dla zastosowania jako potencjalne komponenty ogniw litowo-jonowych.

### **III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA**

## 1. Stosowane materiały i odczynniki chemiczne

W prezentowanych badaniach użyto następujących materiałów i odczynników chemicznych:

- ❖ wielościenne nanorurki węglowe, NANOCYL NC7000™ Sambreville, Belgia
- ❖ cz.d.a., brom, Chempur, Polska
- ❖ 99,9% bezwodny tetrahydrofuran, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 99.9% argon, STP & DIN Chemicals, Polska
- ❖ 99,8% metanol, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 99,5% selen, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ wodorek sodu zawiesina 60% w oleju mineralnym, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 95% wodorek litu, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 99,8% sól w nafcie, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 99.0% lit w oleju parafinowym, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 98% fosforyn dietylu, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 96% fosforyn dibutyli, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 95% fosforyn di-*tert*-butyli, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 96% fosforyn bis(2-etyloheksylu), Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 85% fosforyn difenyli, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ cz. fosforyn dibenzylu, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 99,9% bezwodny etanol, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 99,7% 1-butanol, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 99,5% *t*-butanol, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 99% fenol, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 99% bezwodny alkohol benzylowy, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 99,5% eter dietylowy, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 99% bezwodny heksan, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 99,8% bezwodny dioksan, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ benzyna ekstrakcyjna niskoaromatyczna, Stanlab, Polska
- ❖ 99% benzen, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 99.99% heksafluorofosforan (V) litu, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 99.7% węgiel propylenu, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 99.8% tlenek litowo-kobaltowy, Sigma-Aldrich, Niemcy
- ❖ 99,5% toluen, Sigma-Aldrich, Niemcy

## 2. Synteza materiałów elektrodowych

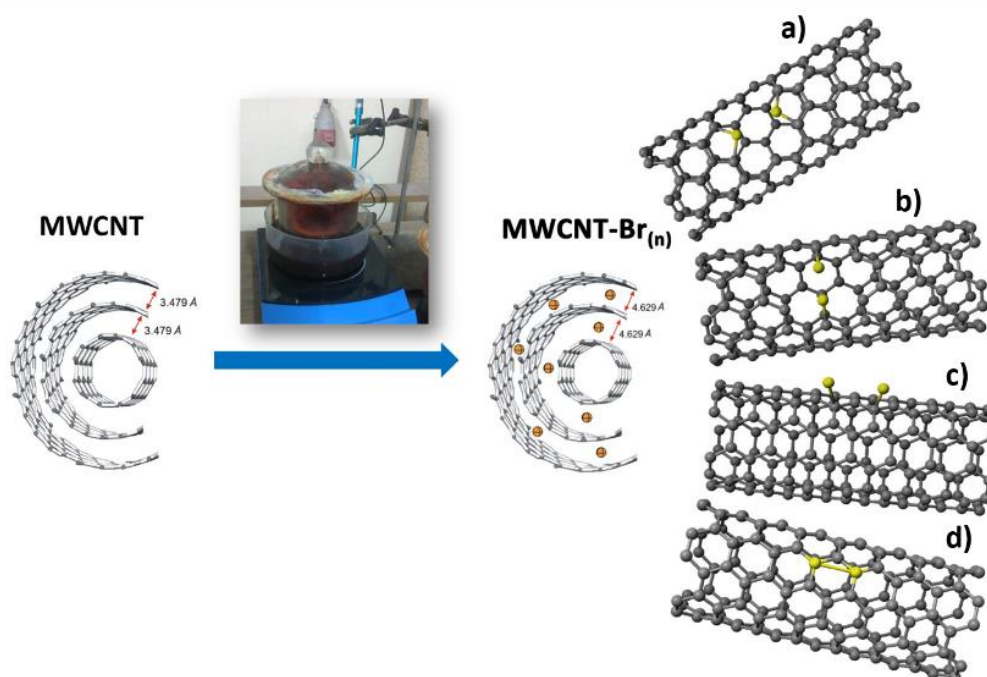
### 2.1. Otrzymywanie bromowanych MWCNT

W celu zwiększenia reaktywności chemicznej MWCNT została przeprowadzona ich reakcja halogenowania. Materiałem wyjściowym był NANOCYL NC7000™, czyli wielościennie nanorurki węglowe, otrzymane metodą CCVD o średnicy wewnętrznej 9,5 nm, długości 1,5 μm, powierzchni 250–300 m<sup>2</sup>/g, zawartości węgla do 90 % i tlenków metali przejściowych poniżej 1 % [352]. Proces bromowania przeprowadzono w sposób opisany w patencie [245]. Natywne MWCNT (około 1 g) umieszczono na szklanej szalce w szczelnym eksykatorze z ciekłym bromem (50 ml) i ogrzewano w łaźni olejowej z intensywnym mieszaniem w temperaturze 30 °C przez 10 dni (Rys. 23.). Wybrany czas halogenowania wynikał z badań wstępnych przeprowadzonych przez Żarską i wsp. [353].

Po tym czasie otrzymany surowy produkt, poddano oczyszczaniu zgodnie z poniższą procedurą:

1. Zdyspergowanie w wodzie destylowanej przy użyciu wytrząsarki (typu Vortex Fisherbrand ZX4, UK); wirowanie przy 9 000 RPM przez 10 min (wirówka laboratoryjna MPW-260R, Polska) i zdekantowanie supernatantu z nad nanorurek.
2. Dodanie metanolu do pozostałości, wirowanie przez 10 min przy 9 000 RPM i zdekantowanie metanolu z nad nanorurek (powtórzono dwukrotnie).
3. Umieszczenie pozostałości w suszarce na minimum 12 h w temp. 65 °C.
4. Dodanie do pozostałej próbki benzenu, wirowanie przez 10 min przy 9 000 RPM, zdekantowanie benzenu i pozostawienie pozostałości na minimum 12 h w suszarce w temp. 80 °C.

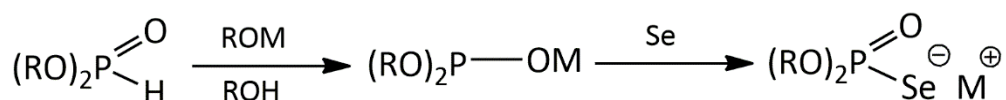
Zawartość atomów bromu potwierdzono analizą XPS oraz analizą spektroskopową w mikroobszarach metodą dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS).



**Rys. 23.** Schemat reakcji bromowania MWCNT wraz z teoretycznym przedstawieniem możliwości przyłączenia bromu do nanorurki węglowej: a) w pozycji meta; b) kowalencyjne przyłączenie do zewnętrznej ściany; c) w pozycji para przy wykorzystaniu wakancji; d) uformowanie pentagonalnej formy  $C_4Br$  (na podstawie: [353])

## 2.2. Synteza *O,O*-dialkilo(arylo)selenofosforanów sodu (litu)

*O,O*-Dialkiloselenofosforany sodu (litu) o ogólnym wzorze  $[(RO)_2POSeM]$  zostały otrzymane w wyniku reakcji fosforynów dialkilowych z selenem w obecności alkoholanów, według poniższego schematu (Rys. 24):

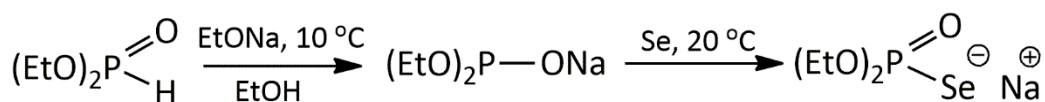


**Rys. 24.** Ogólny schemat otrzymywania *O,O*-dialkiloselenofosforanów sodu (litu) w reakcji fosforynów dialkilowych z selenem w obecności alkoholanów ROM,  $R = C_2H_5, n-C_4H_9, t-C_4H_9$ ;  $M = Li, Na$

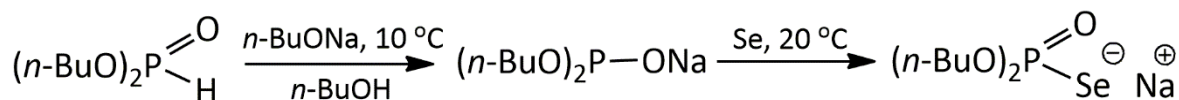
Sole otrzymano przez powolne wkroplenie fosforynów dialkilowych (0,025 mol) do wcześniej przygotowanych roztworów alkoholanów metali alkalicznych (0,025 mol sodu/litu rozpuszczone w 25-35 ml odpowiedniego alkoholu). Sproszkowany selen (0,0275 mol) dodawano porcjami, a całość mieszano na mieszadle magnetycznym. Reakcję prowadzono przez 48 h w temp. 20–40 °C pod chłodnicą pasywną w atmosferze argonu. Podejście do



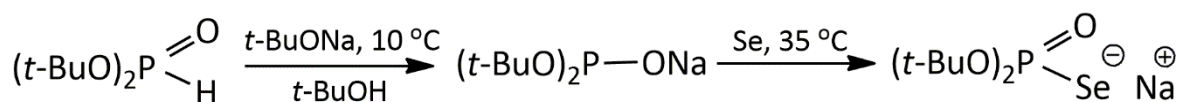
syntezy *O,O*-dialkiloselenofosforanów sodu i warunki reakcji przedstawiono na Rys. 25-27. Analogicznie przeprowadzono procedury otrzymywania *O,O*-dialkiloselenofosforanów litu, opisane schematami reakcji na Rys. 28-30. Przebieg reakcji monitorowano z użyciem wskaźnika – fenoloftaleiny [241,242]. Oczyszczanie (usunięcie nieprzereagowanego selenu) prowadzono poprzez sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem. W przypadku konieczności powtórnego oczyszczania próbki użyto heksanu lub eteru dietylowego do przemywania. W większości przypadków produkty wyodrębniono (z wydajnością 24–89%) przez odparowanie rozpuszczalników na wyparce próżniowej. Wyizolowane sole przechowywano w temp. 5 °C.



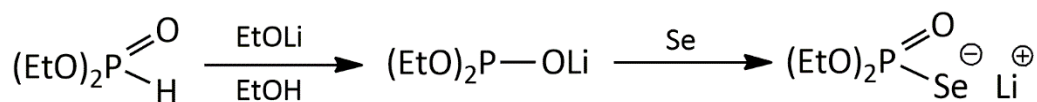
**Rys. 25.** Reakcja otrzymywania *O,O*-dietyloselenofosforanu sodu



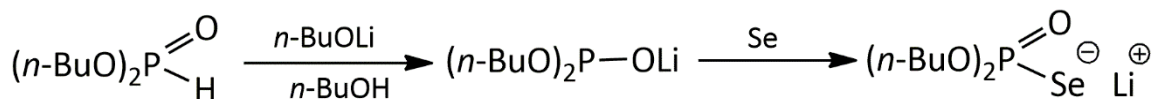
**Rys. 26.** Reakcja otrzymywania *O,O*-di-*n*-butyloselenofosforanu sodu



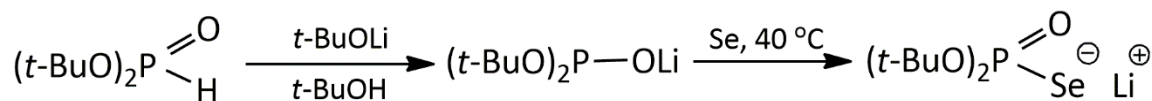
**Rys. 27.** Reakcja otrzymywania *O,O*-di-*t*-butyloselenofosforanu sodu



**Rys. 28.** Reakcja otrzymywania *O,O*-dietyloselenofosforanu litu

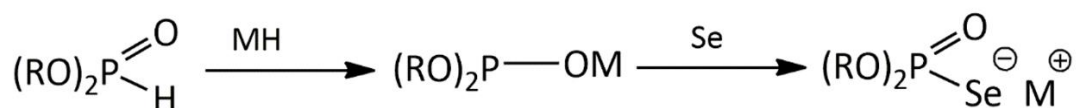


**Rys. 29.** Reakcja otrzymywania *O,O*-di-*n*-butyloselenofosforanu litu



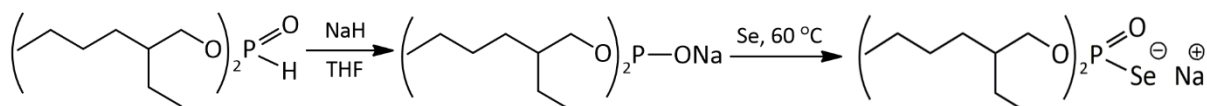
**Rys. 30.** Reakcja otrzymywania *O,O*-di-*t*-butyloselenofosforanu litu

*O,O*-Dialkilo(arylo)selenofosforany sodu z podstawnikiem  $R = C_8H_{17}$  i  $C_6H_5$  otrzymano w reakcji z wodorkiem sodu jako odczynnika deprotonującego wyjściowy fosforyn dialkilowy lub diarylowy, według poniższego schematu (Rys. 31):

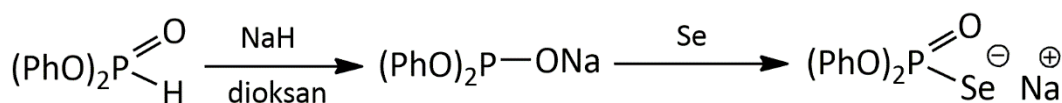


**Rys. 31.** Ogólny schemat otrzymywania *O,O*-dialkilo(arylo)selenofosforanów sodu w reakcji z wodorkiem sodu i elementarnym selenem,  $R = C_8H_{17}, C_6H_5$ ;  $M = Na$

Sole sodowe zsyntezowano dodając wodorek sodu (0,03 mol) do roztworu fosforynu diarylowego lub dialkylowego (0,025 mol) w bezwodnym dioksanie lub THF (50 ml). Kiedy zaobserwowano zakończenie wydzielania wodoru wówczas nieprzereagowany wodorek sodu odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, a do przesączu dodano porcjami Se w postaci proszku (0,025 mol). Całość mieszano na mieszadle magnetycznym, reakcję prowadzono pod chłodnicą pasywną w atmosferze argonu (Rys. 31-33.). Dalsze procedury syntezy i oczyszczania przebiegały podobnie jak w przypadku w reakcji z alkoholami, przy czym do usunięcia zanieczyszczeń stosowano benzynę ekstrakcyjną [243].

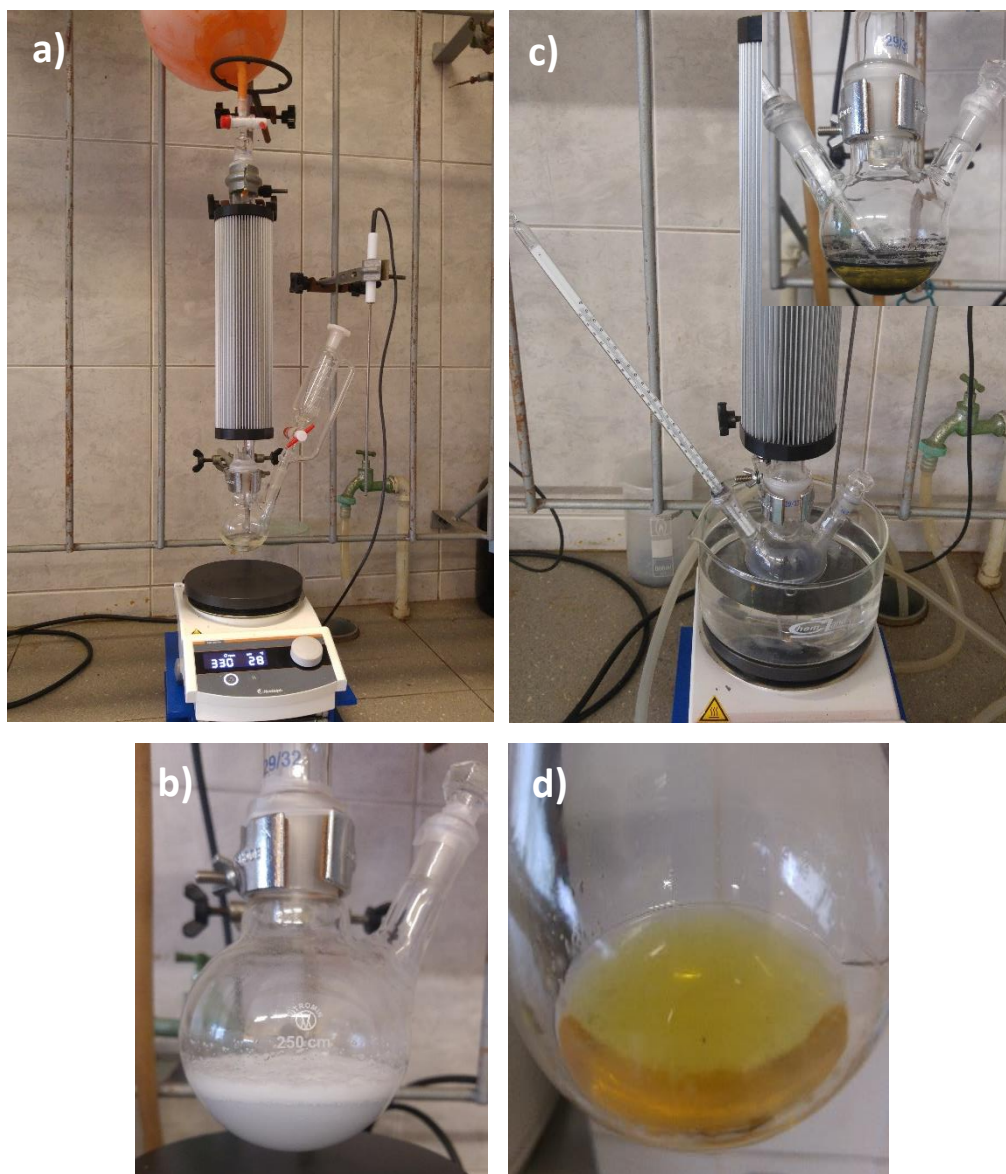


**Rys. 32.** Reakcja otrzymywania *O,O*-bis-2-etyloheksyloselenofosforanu sodu



**Rys. 33.** Reakcja otrzymywania *O,O*-difenyloselenofosforanu sodu

Na Rys. 34 została przedstawiona procedura otrzymywania *O,O*-dialkilo-selenofosforanu sodu z poszczególnymi etapami syntezy.



**Rys. 34.** Proces otrzymywania *O,O*-bis(2-etyloheksylo)selenofosforanu sodu – przykładowe zdjęcia poszczególnych reakcji po dodaniu: a) fosforynu; b) wodorku sodu; c) selenu oraz d) otrzymany produkt po odsączeniu selenu i odparowaniu rozpuszczalnika

Struktury otrzymanych *O,O*-dialkilo(arylo)selenofosforanów sodu (litu) (Rys. 25-30 i 32, 33) potwierdzono za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego  $^1\text{H}$  i  $^{31}\text{P}$ . Analiza widm NMR wykazała, że w otrzymanych próbkach selenofosforanów sodu i litu obecne były w kilku przypadkach zanieczyszczenia, a podjęte próby dalszego ich oczyszczania kończyły

się niepowodzeniem. Opis widm  $^1\text{H}$  i  $^{31}\text{P}$  NMR zawiera dane spektralne przypisane do odpowiednich selenofosforanów sodu i litu, a także obecnych ewentualnych zanieczyszczeń.

Analiza widm związku  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeNa}$   $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ), ( $\delta$ , ppm), 1,09 (tryplet,  $J_{\text{PH}} = 14$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 3,88-3,73 (2 kwartety,  $J_{\text{PH}} = 30$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 8$  Hz, 2H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ).  $\delta_{^{31}\text{P}} = 47,6$  ppm;  $^1J_{\text{PSe}} = 743$  Hz (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Rys. 35.).

Analiza widm związku  $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeNa}$ :  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ , ppm), 0,81 (tryplet,  $J_{\text{PH}} = 14$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 1,35-1,20 (sekszet,  $J_{\text{PH}} = 36$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 6$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 1,58-1,42 (sekszet,  $J_{\text{PH}} = 38$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 6$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ); 3,91-3,78 (multiplet, 2H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ); 1,12-1,05 oraz 3,57-3,47 (pozostałość eteru dietylowego).  $\delta_{^{31}\text{P}} = 54,4$  ppm; (8,52 ppm pozostałość fosforynu *O,O*-di-*n*-butylowego).  $^1J_{\text{PSe}} = 784$  Hz (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Rys. 36.).

Analiza widm związku  $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeNa}$   $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ , ppm): 1,55 (singlet, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $\delta_{^{31}\text{P}} = 28,4$  ppm; (mały sygnał przy 1,88 ppm to pozostałość fosforynu *O,O*-di-*t*-butylowego).  $^1J_{\text{PSe}} = 754$  Hz (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Rys. 37.).

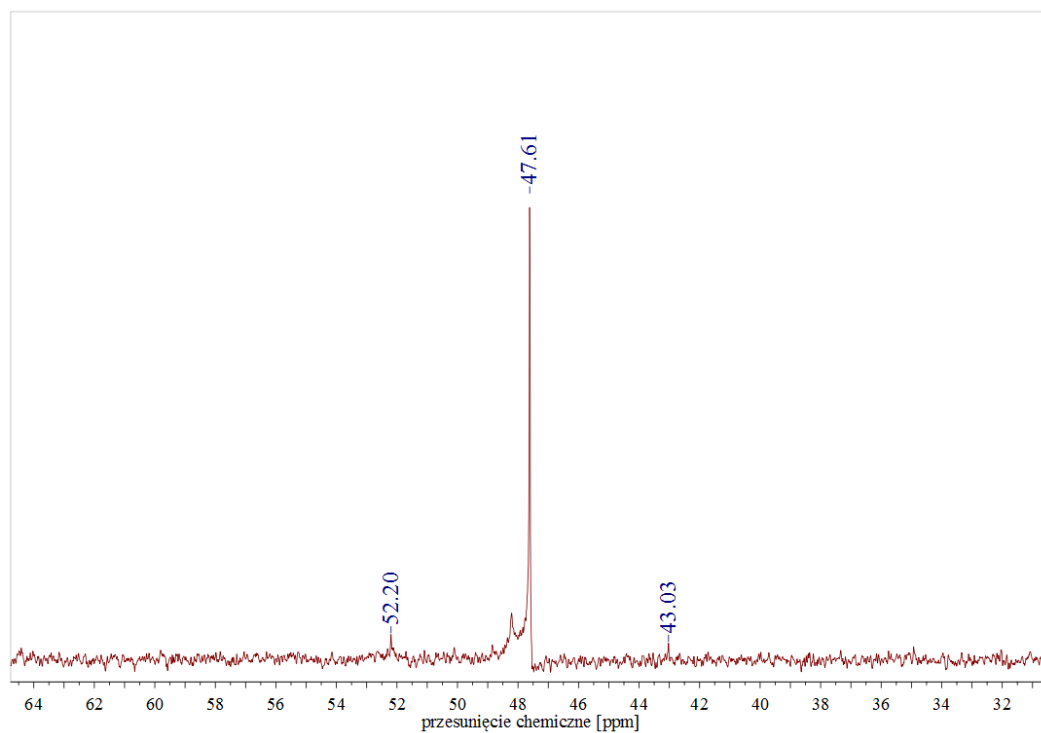
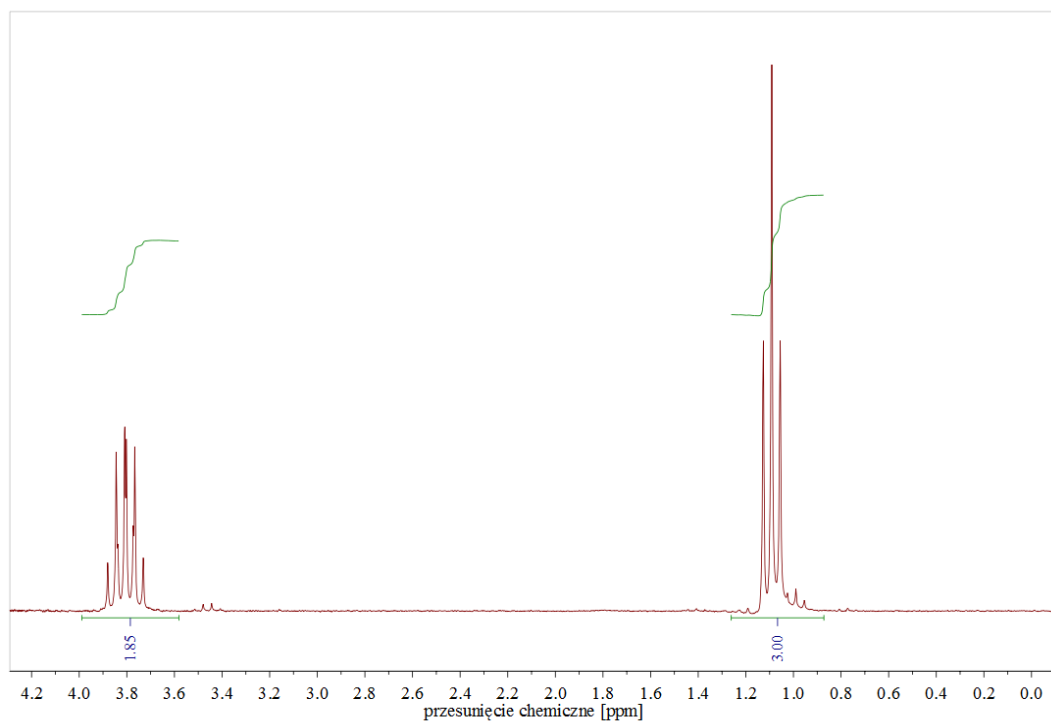
Analiza widm związku  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeLi}$ :  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ , ppm), 1,25 (tryplet,  $J_{\text{PH}} = 25$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 3,94-4,03 (multiplet,  $J_{\text{PH}} = 50$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 5$  Hz, 2H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 1,25 i 3,74-3,70 (pozostałość etanolu).  $\delta_{^{31}\text{P}} = 52,2$  ppm;  $^1J_{\text{PSe}} = 779$  Hz (202,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Rys. 38.).

Analiza widm związku  $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeLi}$ :  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ , ppm), 0,87 (tryplet,  $J_{\text{PH}} = 15$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 1,29-1,35 (sekszet,  $J_{\text{PH}} = 40$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 10$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 1,51-1,57 (sekszet,  $J_{\text{PH}} = 35$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 5$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ); 3,78-3,88 (multiplet, 2H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ); 3,65 (pozostałość *n*-butanolu).  $\delta_{^{31}\text{P}} = 52,2$  ppm;  $^1J_{\text{PSe}} = 776,5$  Hz (202,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Rys. 39.).

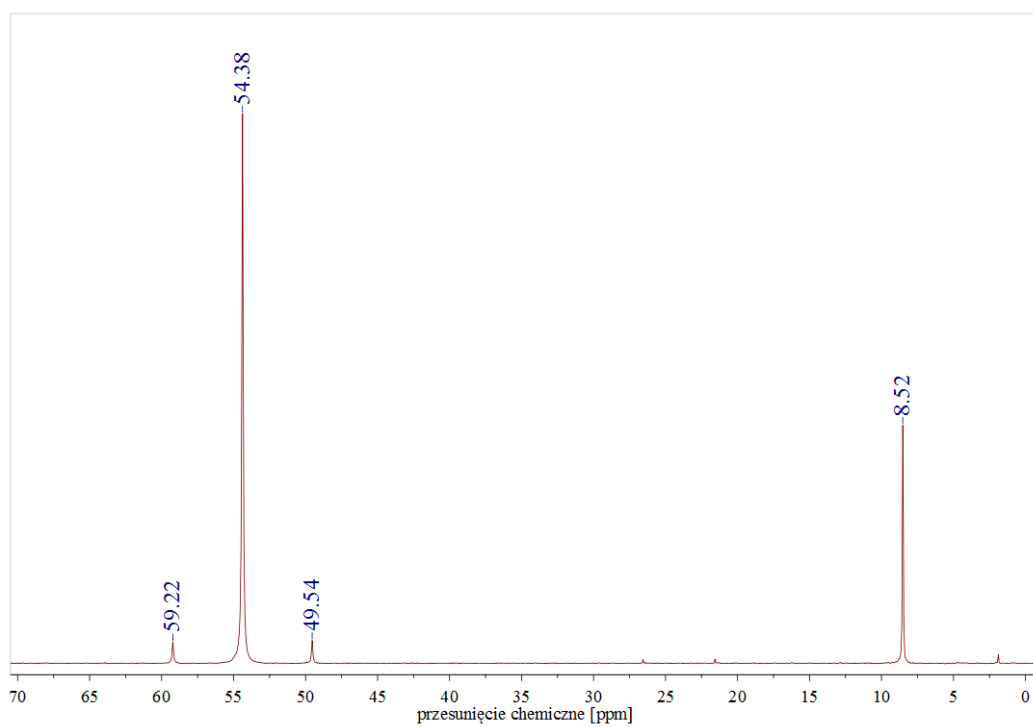
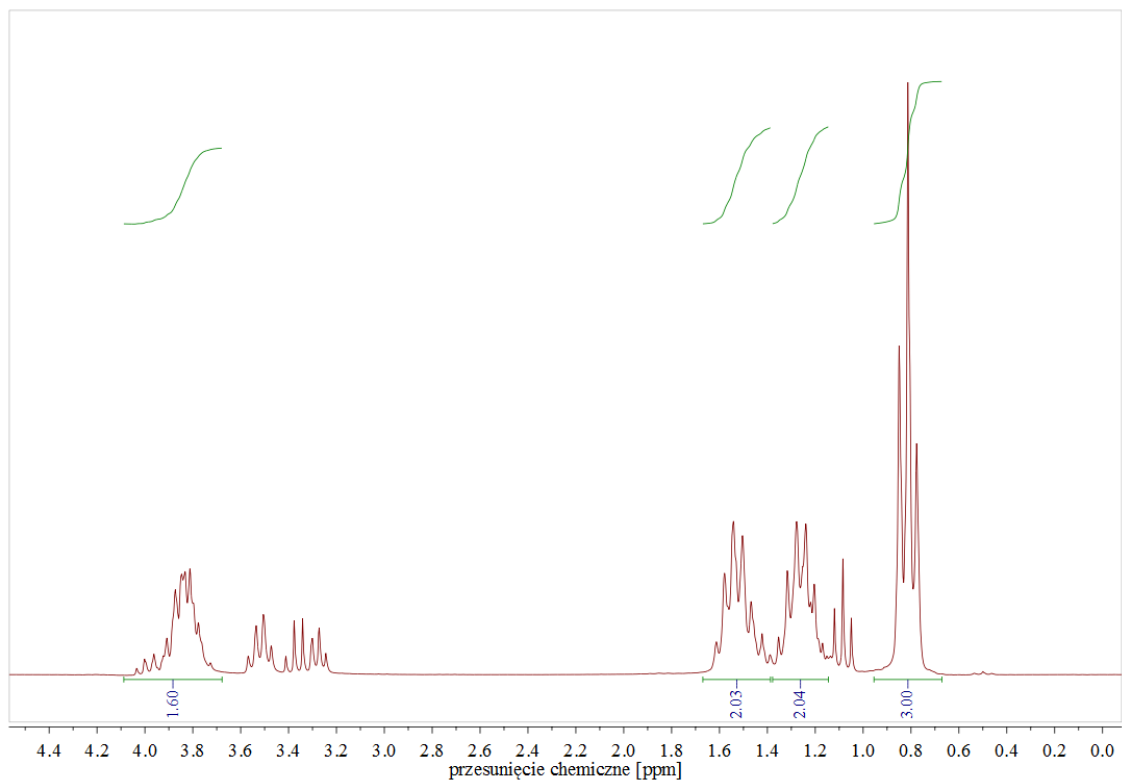
Analiza widm związku  $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeLi}$ :  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ , ppm), 1,50 (singlet, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1,26 (pozostałość *t*-butanolu).  $\delta_{^{31}\text{P}} = 26,4$  ppm;  $^1J_{\text{PSe}} = 736$  Hz (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Rys. 40.).

Analiza widm związku  $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeNa}$ :  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ , ppm): 0,86 (tryplet, 6H,  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$ ); 1,40-1,23 (multiplet, 8H,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ); 1,60-1,51 (multiplet, 1H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)-\text{CH}_2-$ ); 4,04-3,89 (kwartet, 2H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-$ ).  $\delta_{^{31}\text{P}} = 62,7$  ppm; (8,84 ppm – fosforyn *O,O*-bis(2-etyloheksylowy), 0,63 ppm – fosforan *O,O*-bis(2-etyloheksylowy)).  $^1J_{\text{PSe}} = 886$  Hz (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Rys. 41.).

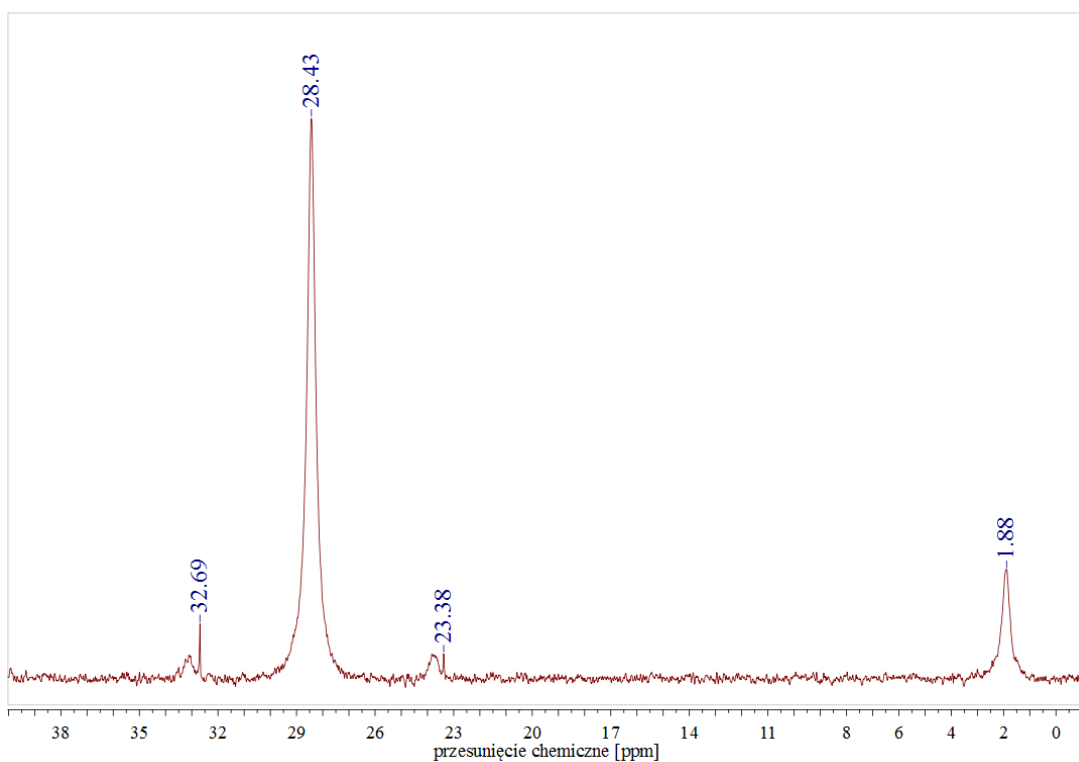
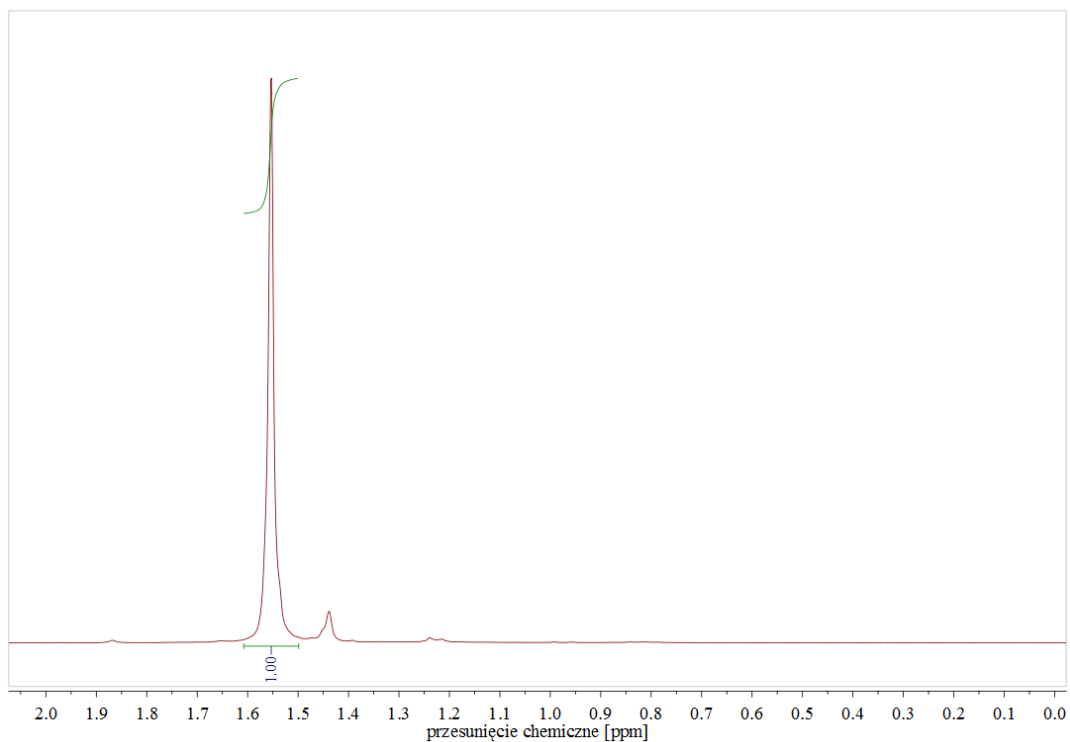
Analiza widm związku  $(C_6H_5O)_2P(O)SeNa$ :  $^1H$  (200 MHz,  $CDCl_3$ ), ( $\delta$ , ppm), 7,46-7,22 (multiplet, 5H, Ar-H); 6,99-6,81 (fenol); 3,79 (rozpuszczalnik - dioksan).  $\delta_{31P} = 58,6$  ppm;  $^1J_{PSe} = 1023$  Hz (81 MHz,  $CDCl_3$ ) (Rys. 42.).



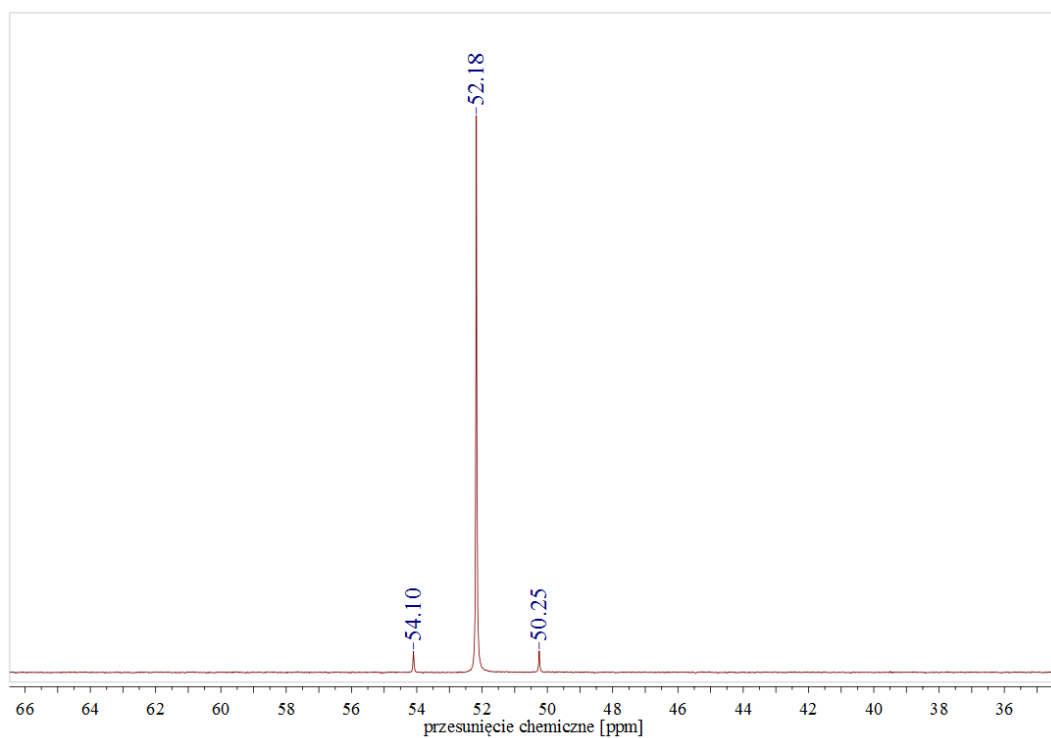
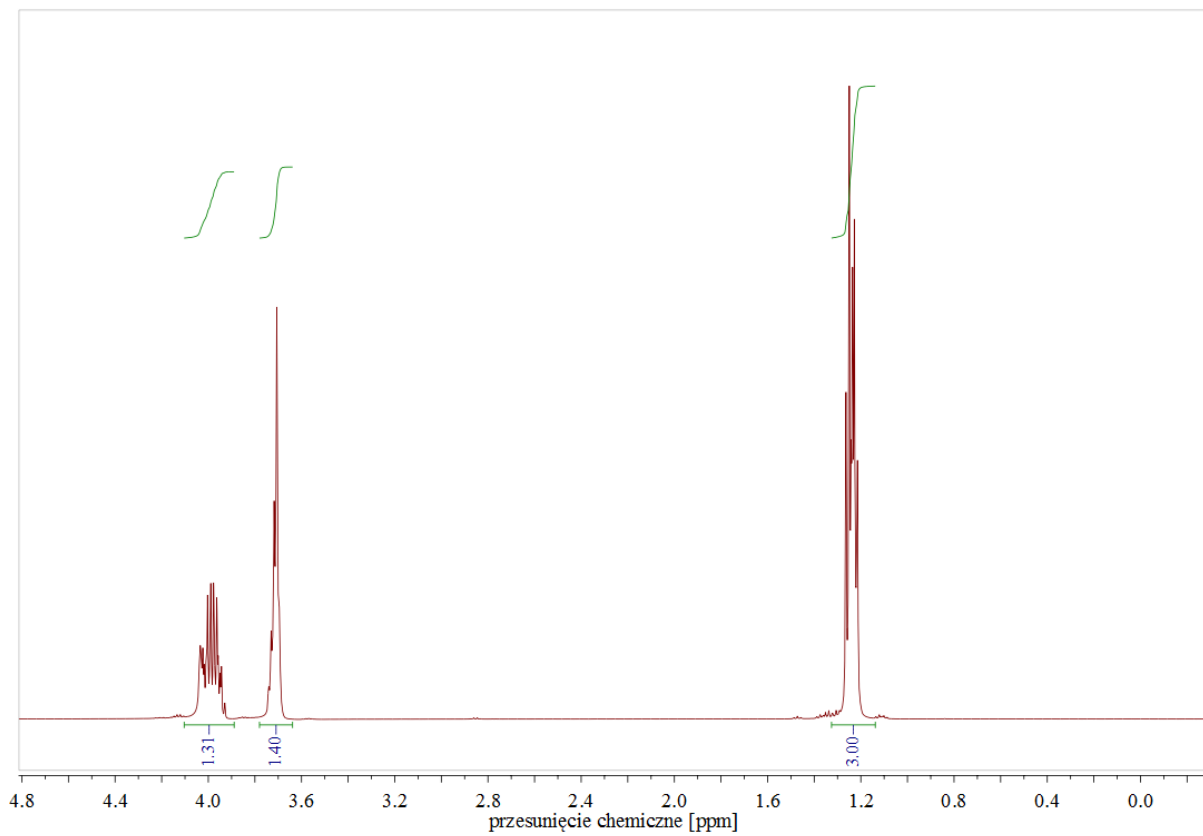
**Rys. 35.** Widma a)  $^1H$ ; b)  $^{31}P$  NMR związku  $(C_2H_5O)_2P(O)SeNa$



**Rys. 36.** Widma a)  $^1\text{H}$ ; b)  $^{31}\text{P}$  NMR próbki związku  $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeNa}$  zawierającego fosforyn di- $n$ -butylowy

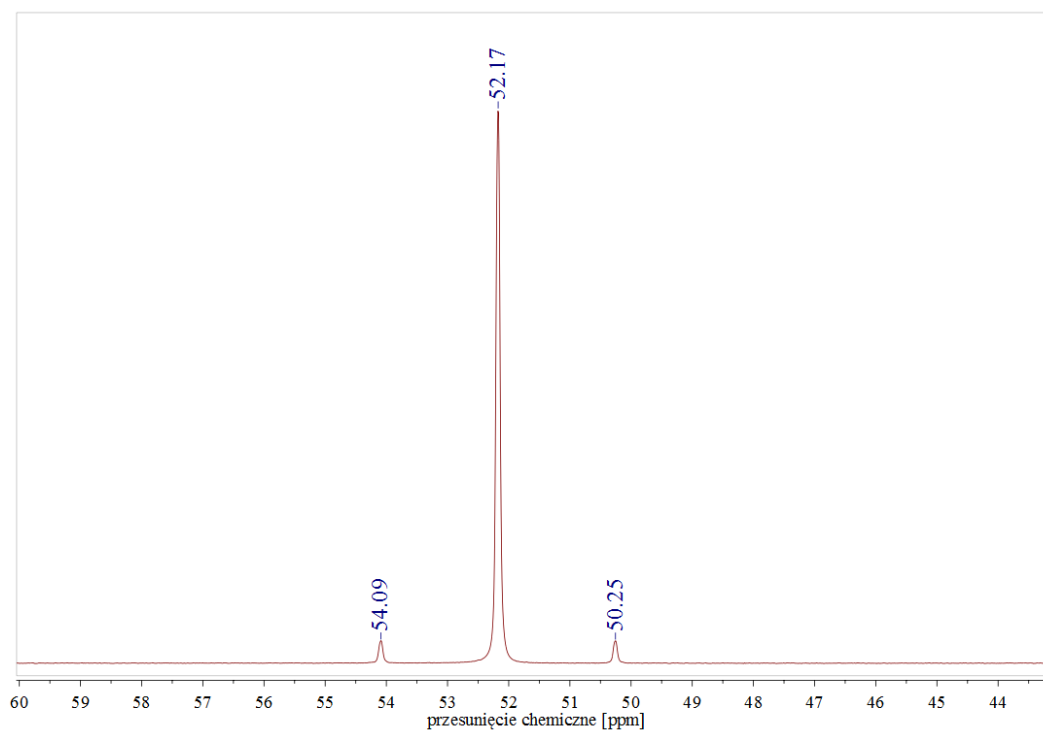
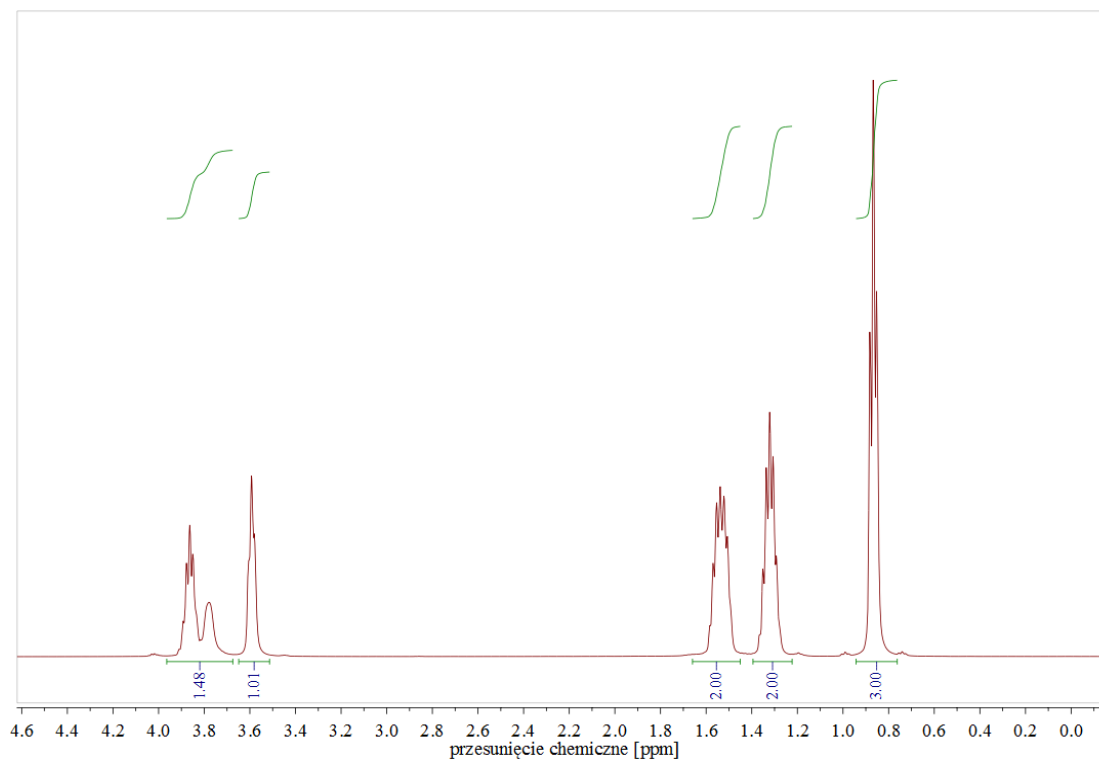


Rys. 37. Widma a)  $^1\text{H}$ ; b)  $^{31}\text{P}$  NMR związku  $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeNa}$

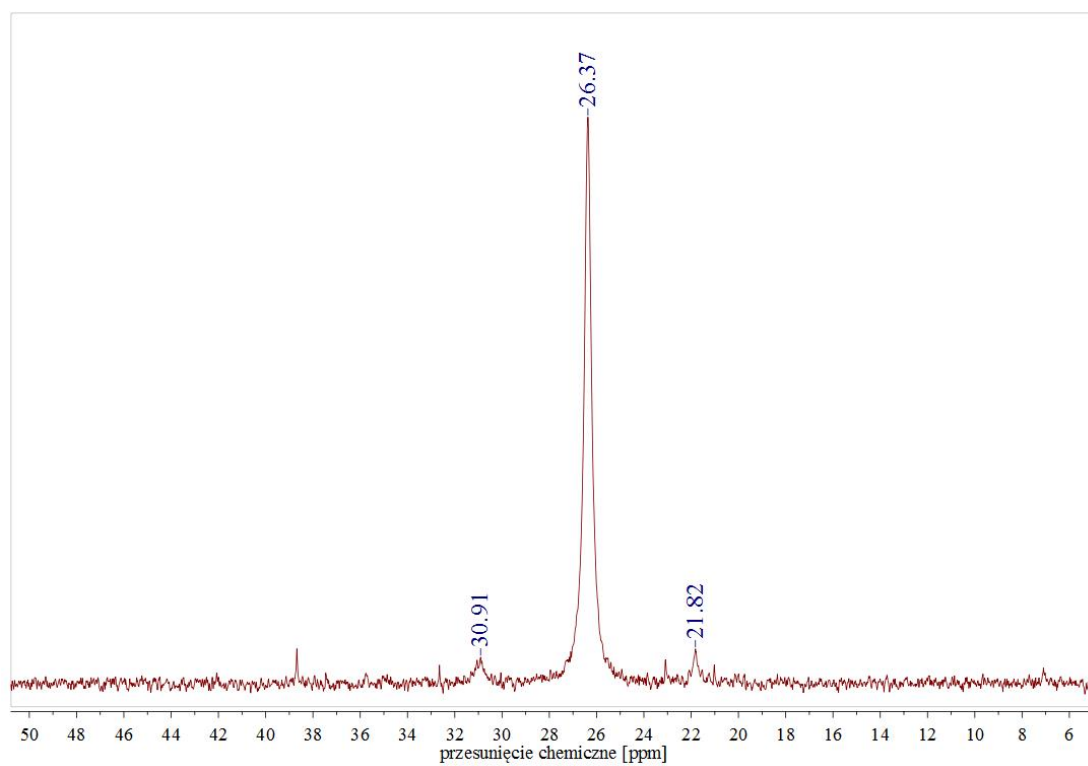
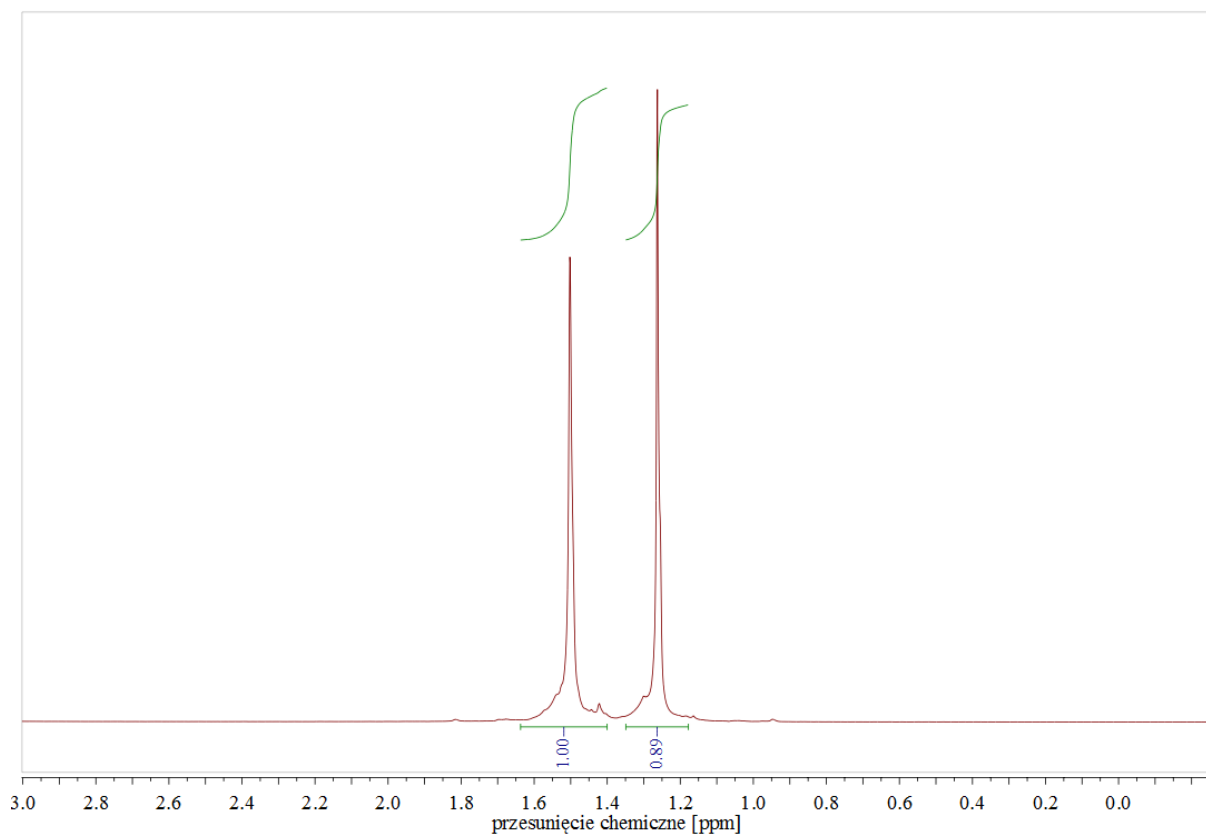


Rys. 38. Widma a)  $^1H$ ; b)  $^{31}P$  NMR związku  $(C_2H_5O)_2P(O)SeLi$

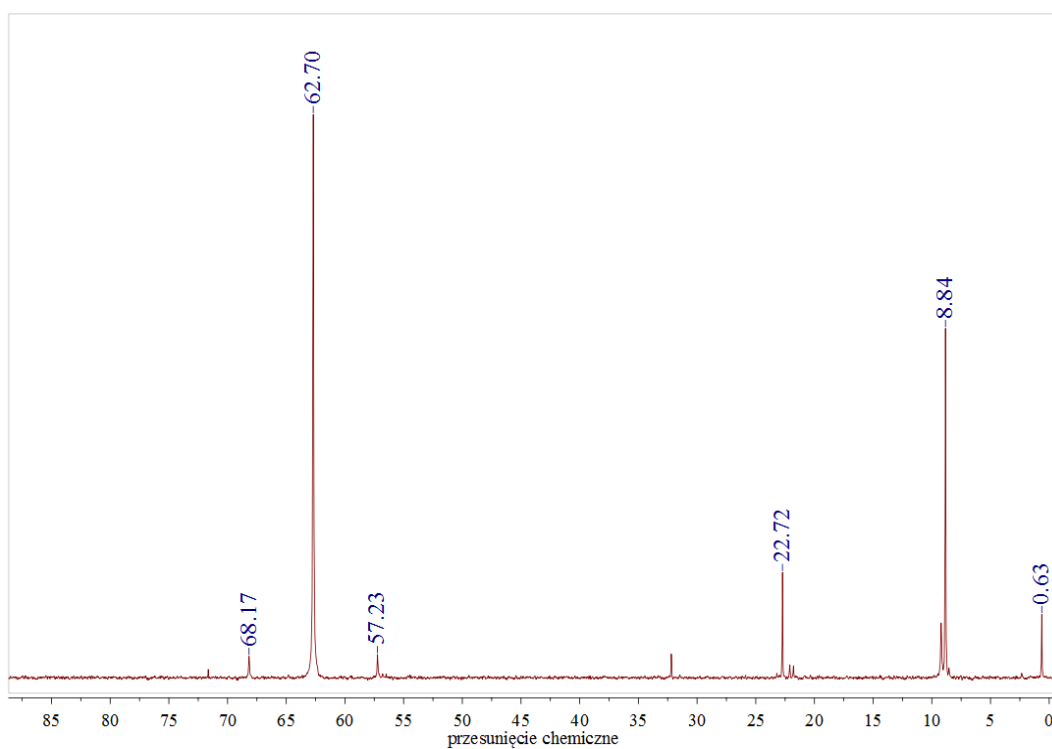
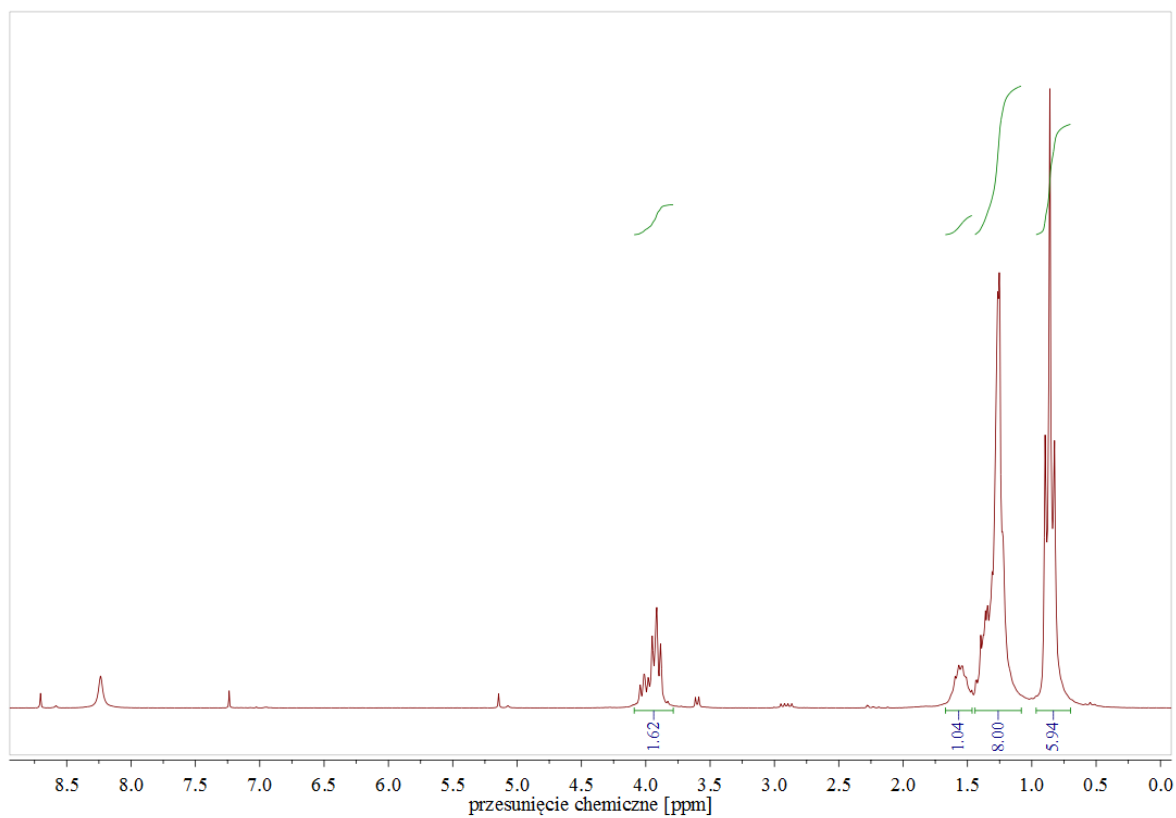




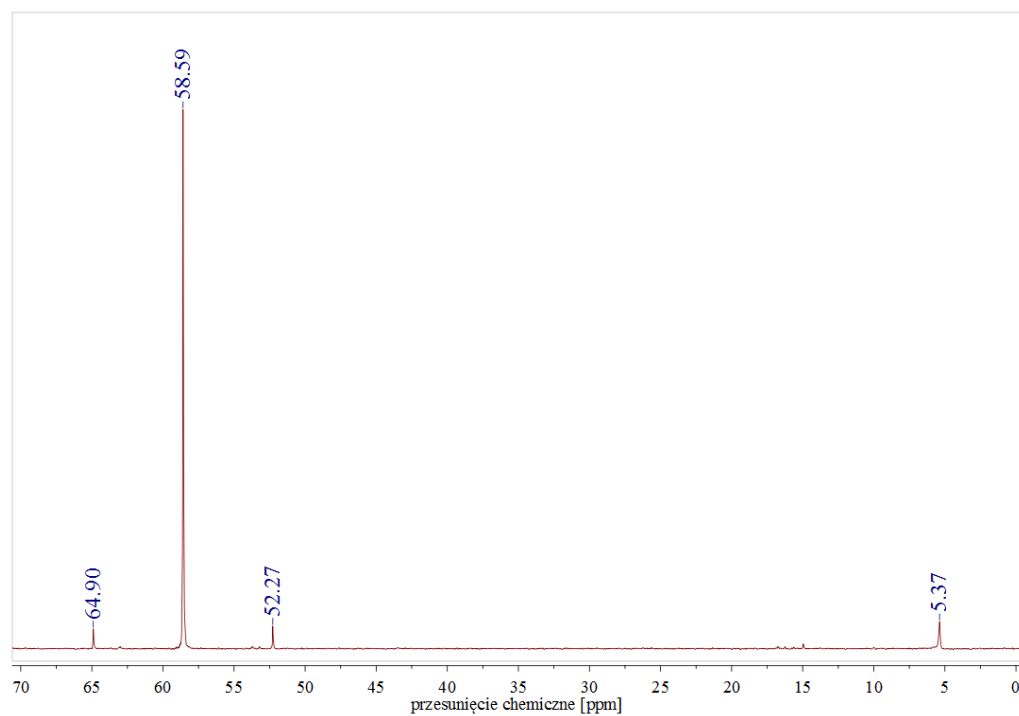
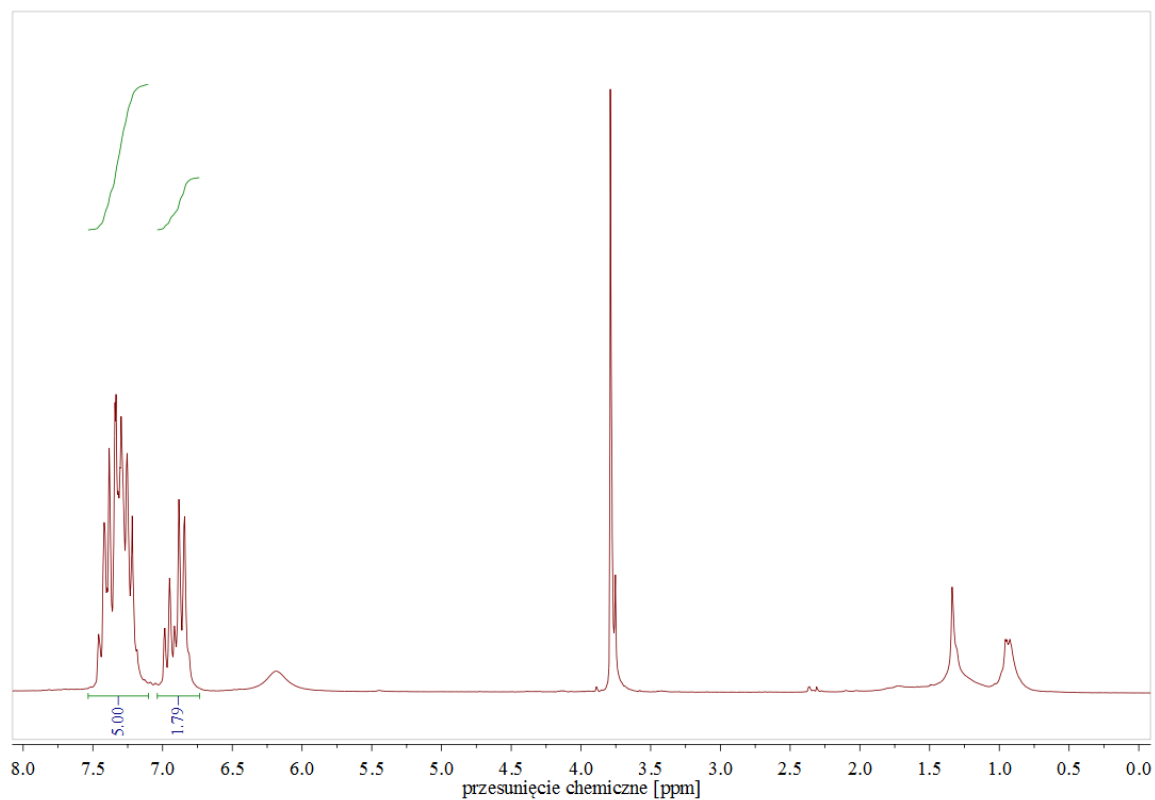
**Rys. 39.** Widma a)  $^1\text{H}$ ; b)  $^{31}\text{P}$  NMR związku  $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeLi}$



**Rys. 40.** Widma a)  $^1\text{H}$ ; b)  $^{31}\text{P}$  NMR związku  $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeLi}$



**Rys. 41.** Widma a)  $^1\text{H}$ ; b)  $^{31}\text{P}$  NMR związku  $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeNa}$



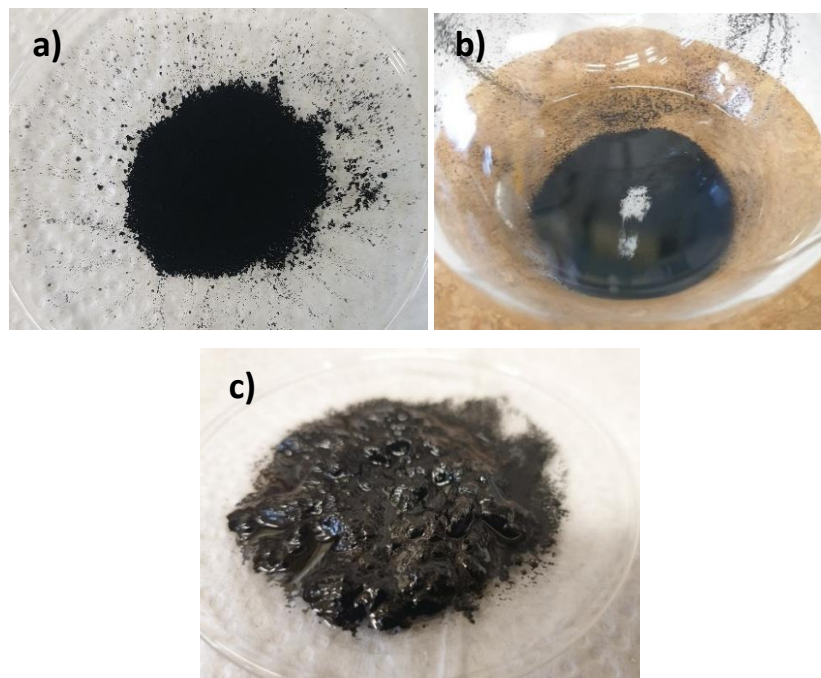
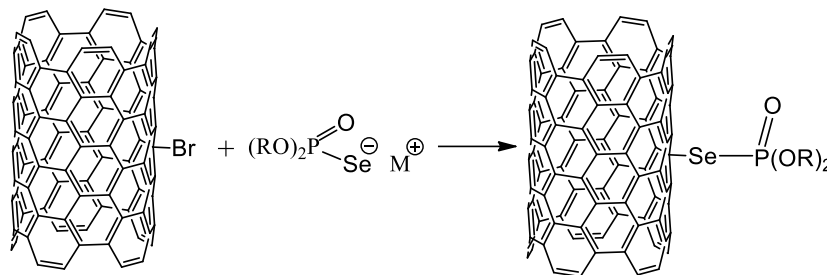
Rys. 42. Widma a)  $^1\text{H}$ ; b)  $^{31}\text{P}$  NMR związku  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SeNa}$

Podjęto również próby otrzymania *O,O*-dibenzyloselenofosforanu sodu (litu), zarówno w reakcji z alkoholanem jak i z wodorkiem sodu (litu). Analiza NMR nie potwierdziła jednak

otrzymania tych związków. Niepowodzeniem okazało się także próby otrzymania *O,O*-bis(2-etyloheksylo)selenofosforanu litu i *O,O*-difenyloselenofosforanu litu.

### 2.3. Funkcjonalizacja bromowanych pochodnych MWCNT

Bromowane nanorurki węglowe umieszczono w kolbie okrągłodennej z 10 ml bezwodnego THF, do której dodano *O,O*-dialkilo(arylo)selenofosforan sodu (litu) w stosunku masowym 1:3. Całość mieszano na mieszadle magnetycznym w atmosferze argonu, w temp. pokojowej przez 72 h. Po tym czasie układ poddano działaniu ultradźwiękom (łaźnia ultradźwiękowa Polsonic, 320 W, 40 kHz) przez 30 min. Schemat reakcji otrzymywania selenofosforowych pochodnych MWCNT zaprezentowano na Rys. 43., a w Tabeli 4. umieszczono wzory sumaryczne otrzymanych związków i ich oznaczenia zastosowane w pracy.



**Rys. 43.** Synteza pochodnych MWCNT w reakcji bromowanych MWCNT z anionami fosforoorganicznych selenokwasów a) natywne nanorurki węglowe przed reakcją; b) po dodaniu rozpuszczalnika; c) otrzymany „surowy” produkt reakcji traktowany ultradźwiękami

**Tabela 4.** Wzory sumaryczne otrzymanych związków i ich oznaczenia zastosowane w pracy

L.p.	Wzór sumaryczny związku	Oznaczenie
1	$(C_2H_5O)_2P(O)SeNa/MWCNT$	MWCNT-I
2	$(n-C_4H_9O)_2P(O)SeNa/MWCNT$	MWCNT-II
3	$(t-C_4H_9O)_2P(O)SeNa/MWCNT$	MWCNT-III
4	$(C_2H_5O)_2P(O)SeLi/MWCNT$	MWCNT-IV
5	$(n-C_4H_9O)_2P(O)SeLi/MWCNT$	MWCNT-V
6	$(t-C_4H_9O)_2P(O)SeLi/MWCNT$	MWCNT-VI
7	$(C_8H_{17}O)_2P(O)SeNa/MWCNT$	MWCNT-VII
8	$(C_6H_5O)_2P(O)SeNa/MWCNT$	MWCNT-VIII

Otrzymany surowy produkt, poddano oczyszczaniu zgodnie z poniższą procedurą:

1. Zdyspergowanie w wodzie destylowanej i metanolu w stosunku objętościowym 1:1 przy użyciu wytrząsarki (typu Vortex ZX4 Fisherbrand, UK), wirowanie przy 14 000 RPM przez 10 min za pomocą wirówki laboratoryjnej (MPW-260R Med. Instruments, Polska) i zdekantowanie supernatantu z nad nanorurek.
2. Dodanie metanolu do pozostałości i wirowanie przez 10 min przy 14 000 RPM, kolejno zdekantowanie metanolu z nad nanorurek (powtórzono dwukrotnie).
3. Umieszczenie pozostałości w suszarce na minimum 12 h w temp. 65 °C.

### **3. Zastosowane techniki i metody analityczne**

#### **3.1. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)**

Skład otrzymanych *O,O*-dialkilo(arylo)selenofosforanów sodu (litu) określono za pomocą pomiarów NMR. Widma  $^1\text{H}$  i  $^{31}\text{P}$  NMR rejestrowano spektrometrem Ultrashield Avance II (Bruker Corporation, USA) z częstotliwością 200 i 500 MHz. Do pomiarów wykonanych w CBMiM PAN w Łodzi zastosowano deuterowane rozpuszczalniki, wodę ( $\text{D}_2\text{O}$ ) lub chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ).

#### **3.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) oraz Mikroanaliza rentgenowska (EDS)**

Morfologię powierzchni natywnych i modyfikowanych MWCNT zbadano przy użyciu wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego Nova Nano SEM 200 (FEI Europe Company, Holandia) z działem z emisją polową (FEG–emiter SCHOTKYEGO) o rozdzielczości do 500 nm i powiększeniu 70–200 000. Próbkę w postaci proszkowej poddano działaniu wiązek o energii 10 kV i 18 kV. Badania wykonano na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Do analizy spektroskopowej w mikroobszarach metodą dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy Tescan Vega 3 SBU (Tescan, Czechy) z analizatorem WDS/EDS.

#### **3.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)**

Mikroskopia transmisyjna w porównaniu do skaningowej dostarcza informacji o wewnętrznej morfologii MWCNT, pozwala m.in. na określenie organizacji ścian czy rozkładu wewnętrznych średnic nanorurek.

Próbki scharakteryzowano za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego z podwójną korekcją FEI Titan<sup>3</sup> G2 (S)TEM 60-300 (Thermo Fisher Scientific, USA) wyposażonego w emiter X-FEG, monochromator wiązki, korektor obrazu i wiązki. Badania prowadzono przy napięciu przyspieszającym 80 kV. Niewielką ilość proszku naniesiono na miedzianą siatkę TEM pokrytą filmem węglowym typu lacey. Próbkę obserwowano bez użycia

dotychczasowych rozpuszczalników w Laboratorium Badań Struktury i Właściwości Materiałów, PORT Łukasiewicz we Wrocławiu.

### 3.4. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS)

Do określenia składu chemicznego powierzchni analizowanych próbek wykorzystano rentgenowską spektroskopię fotoelektronów. Badania prowadzono z wykorzystaniem systemu ultra-wysoko próżniowego Firmy PREVAC (Polska) w konfiguracji 426, wyposażonego w hemisferyczny spektrometr SCIENTA R3000 (Scienta Omicron, Szwecja) oraz monochromatyczne źródło Al K $\alpha$  pracujące z mocą 450 W. Całkowita rozdzielczość spektrometru podczas pomiarów wynosiła 0,7 eV (określona na podstawie szerokości połówkowej (FWHM) linii Ag 3d 5/2). Ciśnienie bazowe w komorze analitycznej było lepsze niż  $3 \times 10^{-10}$  mbar. Dla wszystkich próbek wyznaczono parametr D-Augera, a wszystkie uzyskane widma skalibrowano do wiązania sp<sup>2</sup> przy 284 eV [354]. Po odjęciu tła typu Shirley, szczegółowe widma obszarów C1s, Br3d oraz Se3p zostały rozłożone na główne składowe z uwzględnieniem dopasowania liniami Gaussa-Lorentza (70% G + 30% L). Do opracowania wyników ilościowych i jakościowych wykorzystano oprogramowanie CasaXPS.

Próbki zostały umieszczone w uchwycie pomiarowym, który przetransportowano do komory załadunkowej. Po wstępnym odpompowaniu komory do ciśnienia  $5 \times 10^{-8}$  mbar próbki zostały przetransportowane do komory analizy, gdzie przeprowadzono pomiar XPS. Badania wykonano na Wydziale Fizyki i Astronomii Uniwersytetu Wrocławskiego.

### 3.5. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)

Ocenę skuteczności modyfikacji bromowanych MWCNT przeprowadzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Do wyznaczenia widm dyfrakcyjnych materiału wykorzystano dyfraktometr proszkowy Rigaku MiniFlex 600 (Rigaku, Japonia). Źródłem promieniowania rentgenowskiego była lampa z anodą miedzianą K- $\beta$ , stosowano filtr optyczny niklowy, napięcie robocze 45 kV i prąd roboczy 15 mA, w normalnych warunkach pomiaru. Zastosowano tryb pomiaru skanowania krokowego przy kącie rozproszenia  $2\theta$  w zakresie kątowym od 10 do 100° przy 1-sekundowej wielkości kroku równym 0,02° ( $2\theta$ ). Struktury udokładniono metodą Rietvelda z wykorzystaniem procedur pakietu oprogramowania FullProf (wersja z czerwca 2015) [355].



### 3.6. Spektroskopia Ramana

Metoda spektroskopii Ramana jest przydatna w diagnozowaniu struktury oraz jakościowej i ilościowej identyfikacji materiału. Ponadto dostarcza informacji o składzie chemicznym oraz obecności zanieczyszczeń i defektów.

Widma Ramana MWCNT i ich pochodnych zarejestrowano w spektrometrze Ramana (Renishaw, UK) w zakresie spektralnym  $100 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ , stosując laser He-Ne o długości fali 633 nm i mocy 17 mW, czas ekspozycji na próbkę 10 s. Widma były generowane przy 5% mocy lasera. Rozdzielczość mikroskopu konfokalnego Leica poniżej  $2 \mu\text{m}$ , siatka dyfrakcyjna 1800 lini/mm, 50x powiększenie. Badania wykonano w Instytucie Chemii Molekularnej „Petru Poni” w Rumunii.

### 3.7. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)

Spektroskopia absorpcyjna pozwala na uzyskanie informacji dotyczących czystości i występowania defektów, głównie do identyfikacji grup funkcyjnych przyłączonych do CNT.

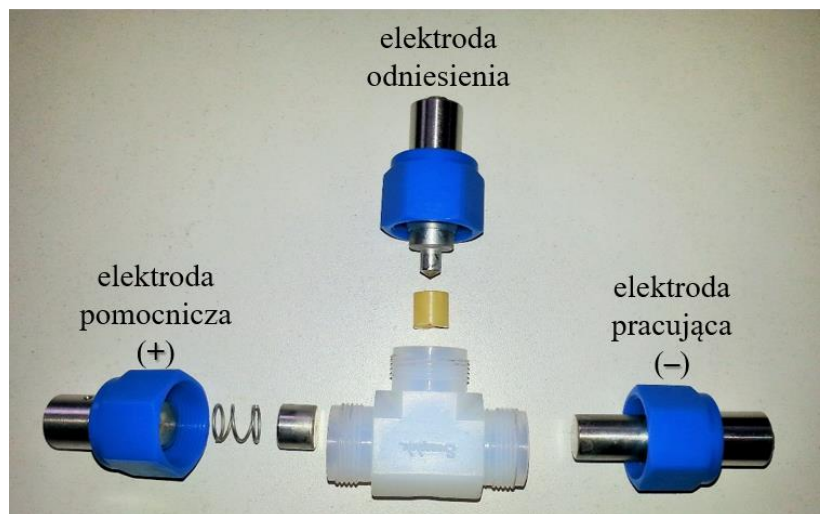
Widma w podczerwieni rejestrowano przy użyciu spektrofotometru FT-IR (Nexus Nicolette, USA) w zakresie falowym  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , przy zdolności rozdzielczej  $4 \text{ cm}^{-1}$  i liczbie skanów równej 32. Próbkę badano w postaci pastylek z bromkiem potasu (KBr), sprasowanych z użyciem ręcznej prasy hydraulicznej.

### 3.8. Analiza termograwimetryczna (TG/DTG)

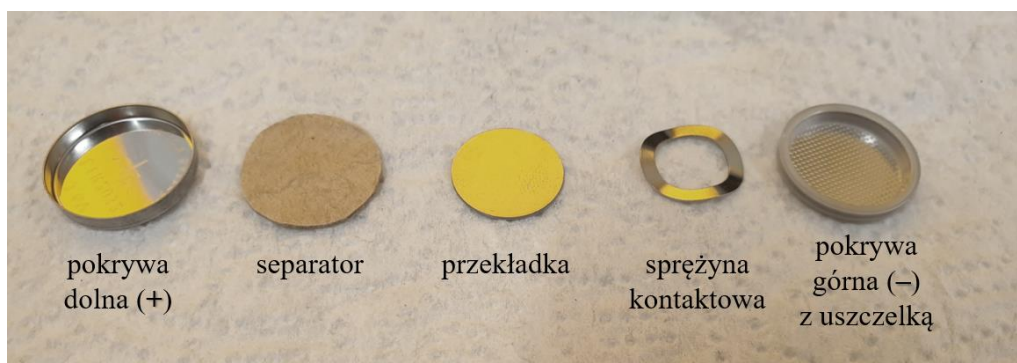
Analizę stabilności termicznej nanorurek węglowych przed i po funkcjonalizacji przeprowadzono z użyciem analizatora termicznego TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo, USA) z zastosowaniem dwóch metod: termograwimetrycznej (TG) i termograwimetrycznej różnicowej (DTG). Badanymi parametrami były początkowa i końcowa temperatura rozkładu, termiczna trwałość próbki (określana przez temp. przy której zaczyna się największa utrata masy próbki) oraz ubytek masy. Pomiary wykonywano w środowisku gazu – azotu z przepływem  $50 \text{ ml/min}$ . Odważone próbki (po ok. 5 mg) umieszczono w tygielkach korundowych i ogrzewano w zakresie temperaturowym od 30 do  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , przy stałym wzroście temperatury wynoszącym  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . Ponadto zarejestrowane termogramy przeanalizowano za pomocą programu STARe Evolution Software.

### 3.9. Badania elektrochemiczne

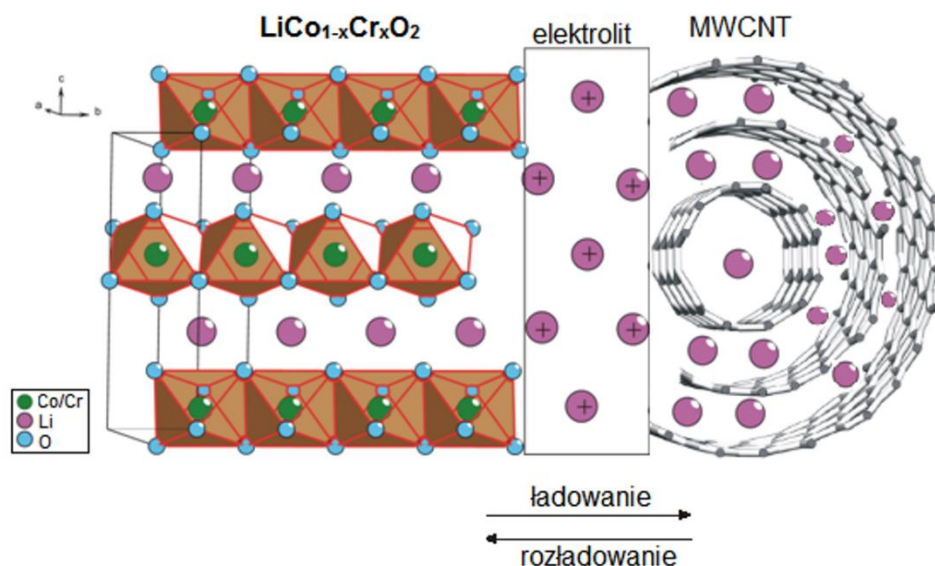
Właściwości elektrochemiczne otrzymanych materiałów analizowano za pomocą elektrochemicznej stacji roboczej (potencjostat/galwanostat) CHI6054E (CH Instruments, USA) oraz ośmiokanałowego analizatora baterii BST8-MA (MTI Corporation, USA). Pierwszy aparat użyto do pomiarów woltamperometrii cyklicznej oraz oceny podatności materiałów na korozję (przez wyznaczenie korozyjnych charakterystyk stałoprądowych). Cykliczne woltamogramy rejestrowano przy szybkości skanowania 0,1 – 0,01 V/s w zakresie potencjału 0 – 4,5 V. Za pomocą drugiego wykonano pomiary chronopotencjometrii cyklicznej. Ładowanie i rozładowanie galwanostaticzne kontrolowano między 0,2 a 4,5 V w stosunku do Li/Li<sup>+</sup> w temperaturze otoczenia. Czas ładowania ustawiono na 120 min, a rozładowania 360 min. Prąd ładowania wynosił 2,0 mA, natomiast prąd rozładowania 0,1 mA. Zdolność do magazynowania energii testowano w ogniwach trzelektrodowych (typu Swagelok®) (Rys. 44.) oraz pastylkowych (Rys. 45.), a działanie takich ogniw przedstawiono na Rys. 46.



Rys. 44. Schemat ogniw Swagelok® [247]



Rys. 45. Schemat budowy ogniw Li-ion typu CR20XX



**Rys. 46.** Schemat działania ogniw elektrochemicznego typu litowo-jonowego, gdzie anodę stanowi układ funkcjonalizowanych nanorurek [247]

W modelowych eksperymentach 10 mg funkcjonalizowanych lub natywnych MWCNT mieszano z 0,1 ml 1 M roztworem elektrolitu: heksafluorofosforanu (V) litu ( $\text{LiPF}_6$ ) w węglanie propylenu. Układ ucierano w moździerzu agatowym przez 2 min. Uzyskaną pastę nałożono na elektrodę pracującą ogniw (anodę), a następnie szczelnie zamknięto. Elektrode pomocniczą (katodę) wykonano analogicznie, przez ucieranie stopu tlenku litowo-kobaltowego ( $\text{LiCoO}_2$ ) z roztworem elektrolitu. Trzecią elektrodą była elektroda odniesienia, którą stanowił metaliczny lit. Oznaczenia prowadzono w warunkach normalnych.

Na Rys. 47. przedstawiono metodę przygotowania baterii w obudowie pastylkowej typu CR20XX. Prototyp tego rodzaju baterii zbudowano podobnie jak dla ogniw typu Swagelok.



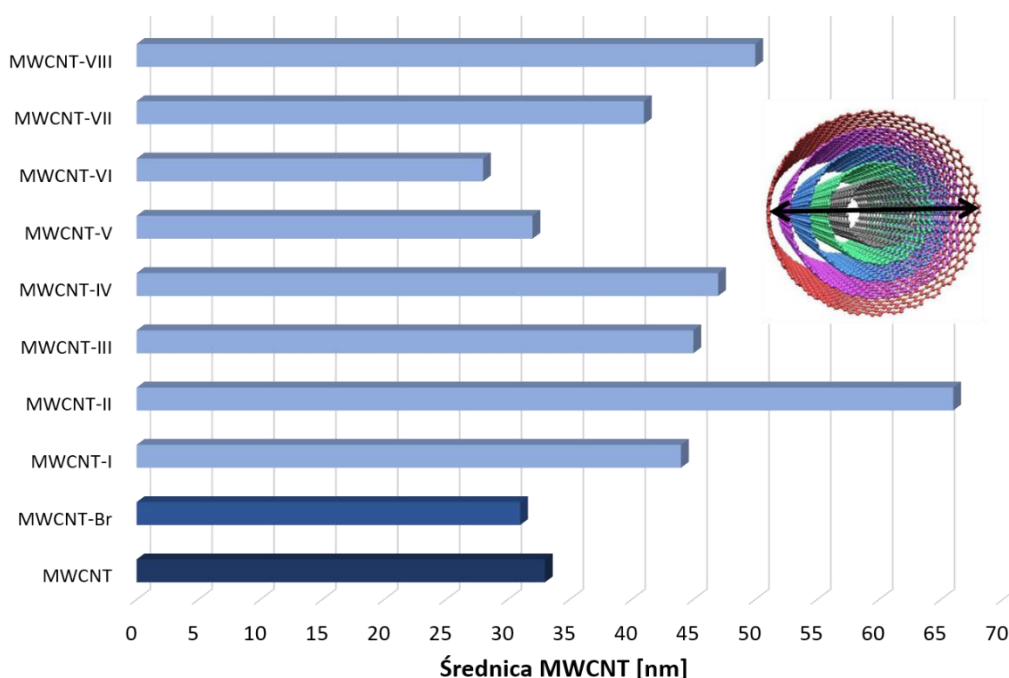
**Rys. 47.** Proces przygotowania baterii pastylkowej [356]

Jako elektrodę odniesienia i pomocniczą zastosowano  $\text{LiCoO}_2$ , a jako pracującą MWCNT. Materiały elektrodowe mieszano z  $\text{LiPF}_6$  w węglanie propylenu. Elektrolitem tym nasączony był również separator. Komponenty ogniwa zostały zamontowane za pomocą elektrycznej maszyny do zaciskania baterii pastylkowych (MSK-160D, MTI Corporation, USA).

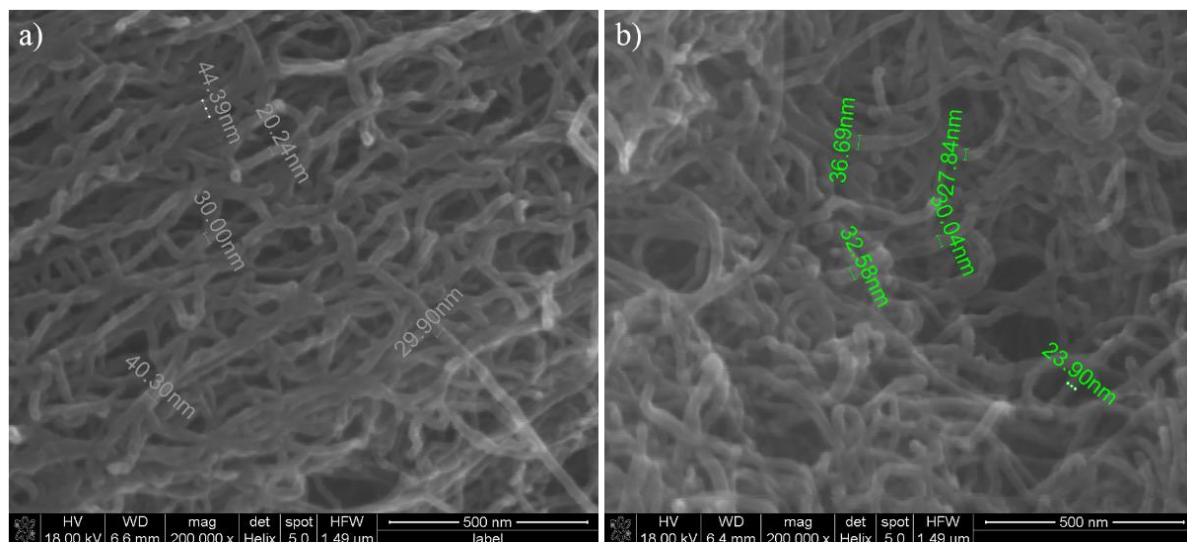
## **IV. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ**

## 1. Analiza mikroskopowa SEM wraz z analizą chemiczną EDS

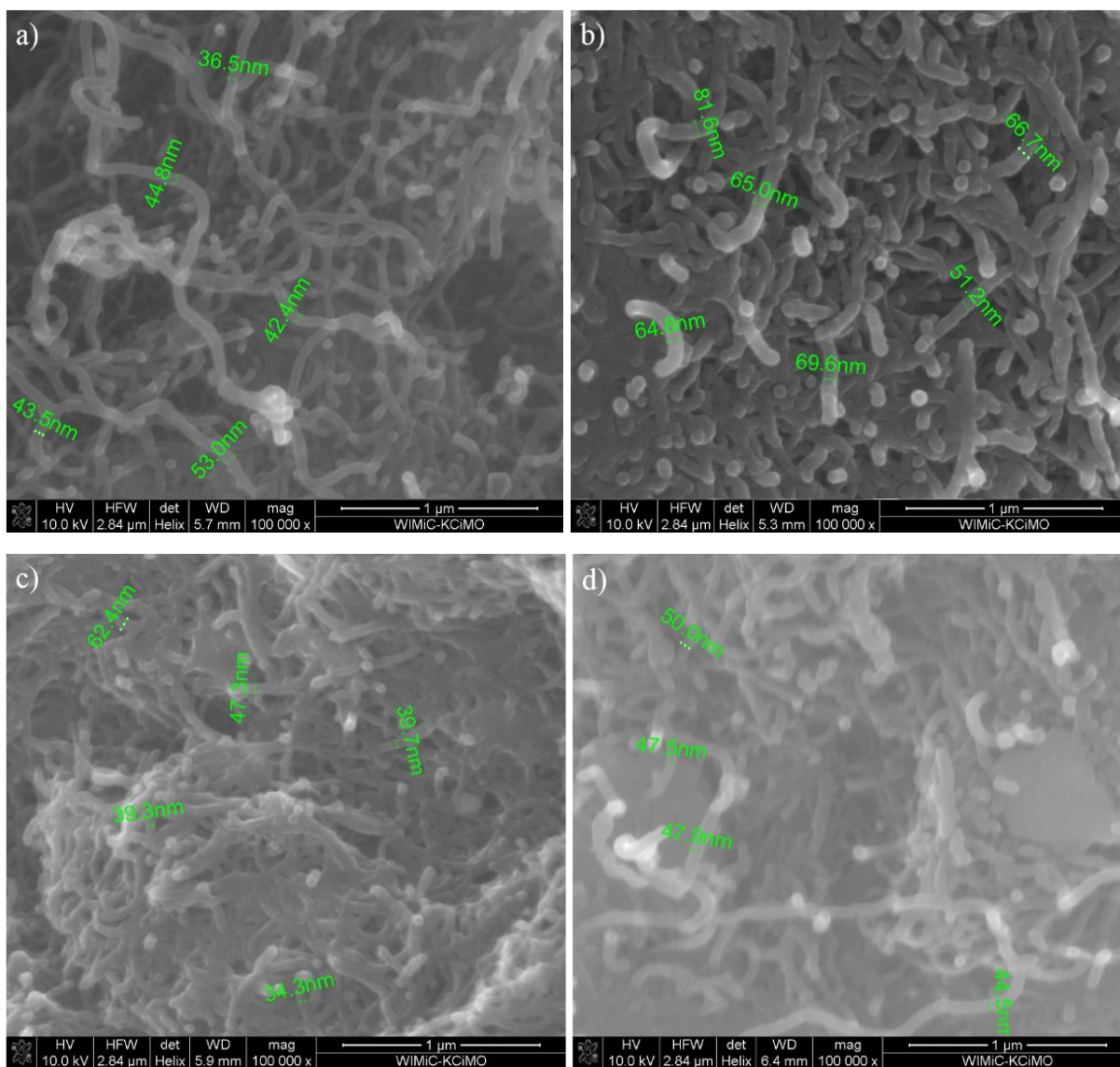
Obrazy mikroskopowe natywnych i modyfikowanych MWCNT przedstawiono na Rys. 49-51. Można zauważyć, że przeprowadzona funkcjonalizacja wpłynęła na strukturę nanorurek. Po modyfikacji średnice zewnętrzne nanorurek wahały się od 28 do 66 nm (Rys. 48). W większości przypadków prowadzone modyfikacje z selenofosforanami powodowały wzrost średnic nanorurek (Rys. 50. a-d oraz 51. g, h). Natomiast dla układów MWCNT-V oraz MWCNT-VI (Rys. 51. e, f) obserwuje się niewielkie zmniejszenie średnic w stosunku do natywnych MWCNT.



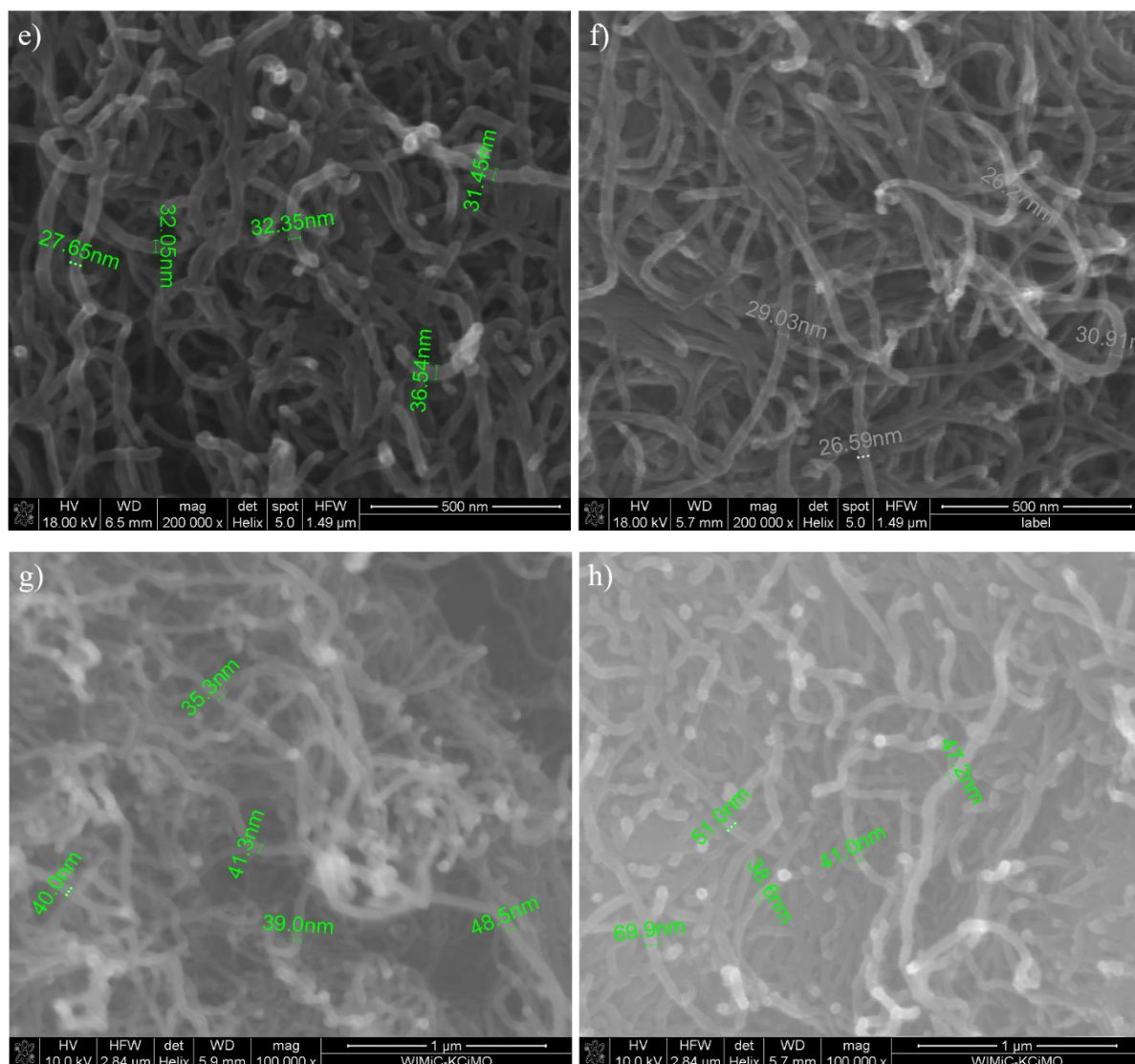
**Rys. 48.** Średnice zewnętrzne nanorurek węglowych zmierzone za pomocą SEM



Rys. 49. Zdjęcia SEM nanorurek a) natywnych i b) bromowanych



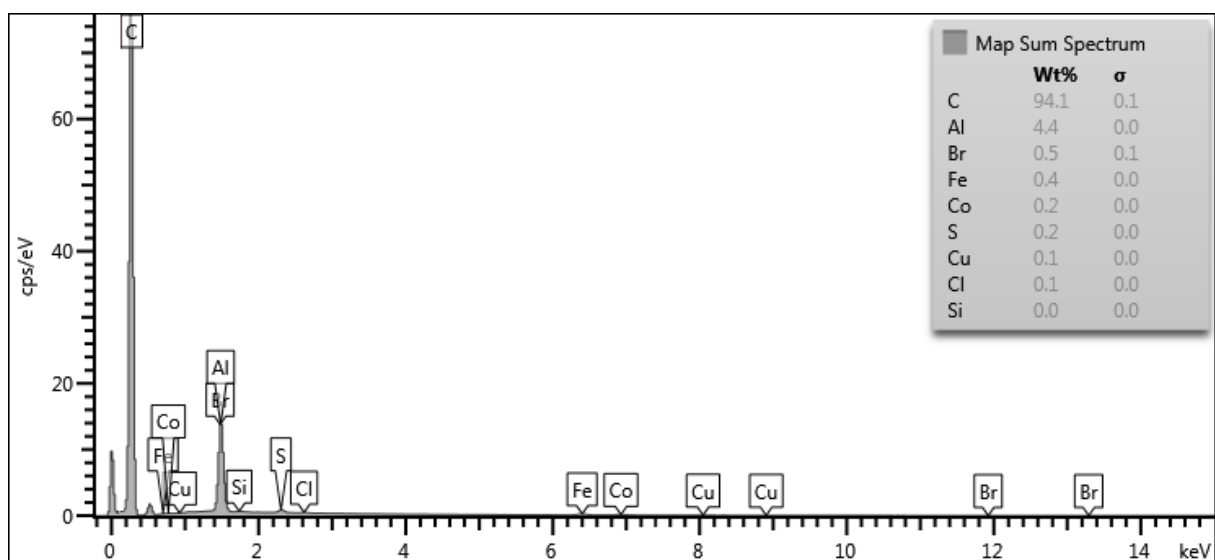
Rys. 50. Zdjęcia SEM układów nanorurek: a) MWCNT-I; b) MWCNT-II; c) MWCNT-III; d) MWCNT-IV



**Rys. 51.** Zdjęcia SEM układów nanorurek: e) MWCNT-V; f) MWCNT-VI; g) MWCNT-VII; h) MWCNT-VIII

Całkowitą zawartość pierwiastków w natywnych nanorurkach węglowych przedstawiono na widmie otrzymanym z wykorzystaniem metody spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) (Rys. 52.). Dane uzyskane z widm EDS, dotyczące składu pierwiastkowego (węgla, bromu, tlenu, selenu oraz fosforu) natywnych i pochodnych MWCNT (bromowanych i selenofosforowych) zamieszczono w tabeli 5. Analiza chemiczna w mikroobszarach oczyszczonych produktów wykazała, że bromowane nanorurki zawierały 8,2 % bromu (związanego chemicznie). Zawartość bromu spadła po modyfikacji z selenofosforanami, do 0,8 % dla próbki MWCNT-IV. Natomiast dla próbki MWCNT-III zaobserwowano najwyższą zawartość selenu i fosforu, odpowiednio 14 i 4,2 % mas.





Rys. 52. Widmo EDS składu pierwiastkowego natywnych nanorurek węglowych

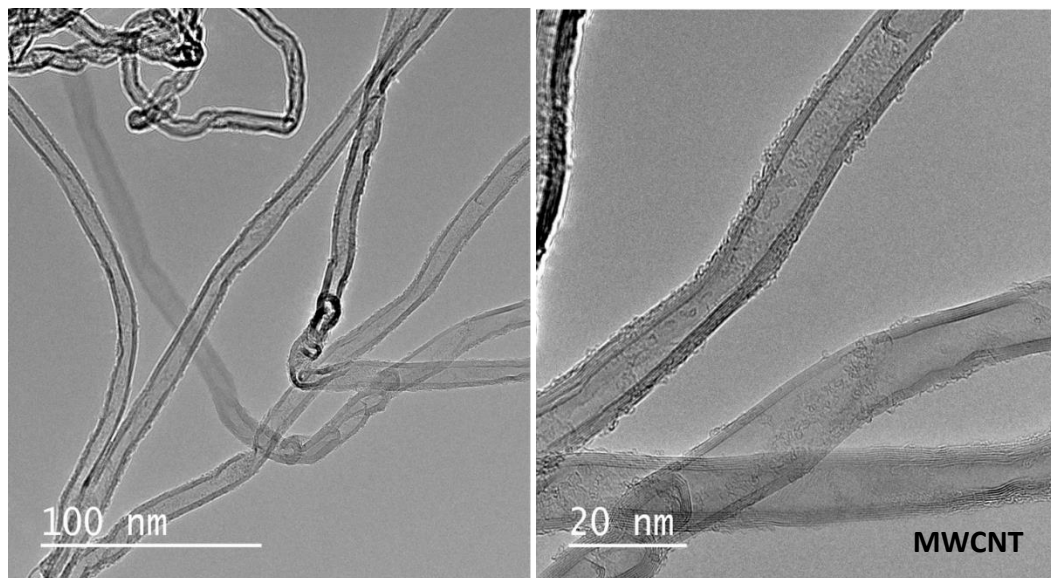
Tabela 5. Skład pierwiastków chemicznych w analizowanych próbkach wyrażony w procentach masowych

Wzór sumaryczny związku	Nazwa próbki	C	Br	O	Se	P
-	MWCNT	90,5	-	9,5	-	-
-	MWCNT-Br	90,2	7,3	2,6	-	-
$(C_2H_5O)_2P(O)SeNa/MWCNT$	MWCNT-I	91,3	4,7	3,5	0,5	-
$(n-C_4H_9O)_2P(O)SeNa/MWCNT$	MWCNT-II	80,2	5,9	9,5	2,6	1,8
$(t-C_4H_9O)_2P(O)SeNa/MWCNT$	MWCNT-III	60,9	3,2	14,0	14,0	4,2
$(C_2H_5O)_2P(O)SeLi/MWCNT$	MWCNT-IV	96,4	0,8	1,3	1,3	0,1
$(n-C_4H_9O)_2P(O)SeLi/MWCNT$	MWCNT-V	96,5	1,0	1,8	0,6	0,2
$(t-C_4H_9O)_2P(O)SeLi/MWCNT$	MWCNT-VI	96,6	1,2	1,6	0,6	-
$(C_8H_{17}O)_2P(O)SeNa/MWCNT$	MWCNT-VII	82,8	7,1	7,8	1,7	0,5
$(C_6H_5O)_2P(O)SeNa/MWCNT$	MWCNT-VIII	97,5	1,0	1,2	0,3	0,1

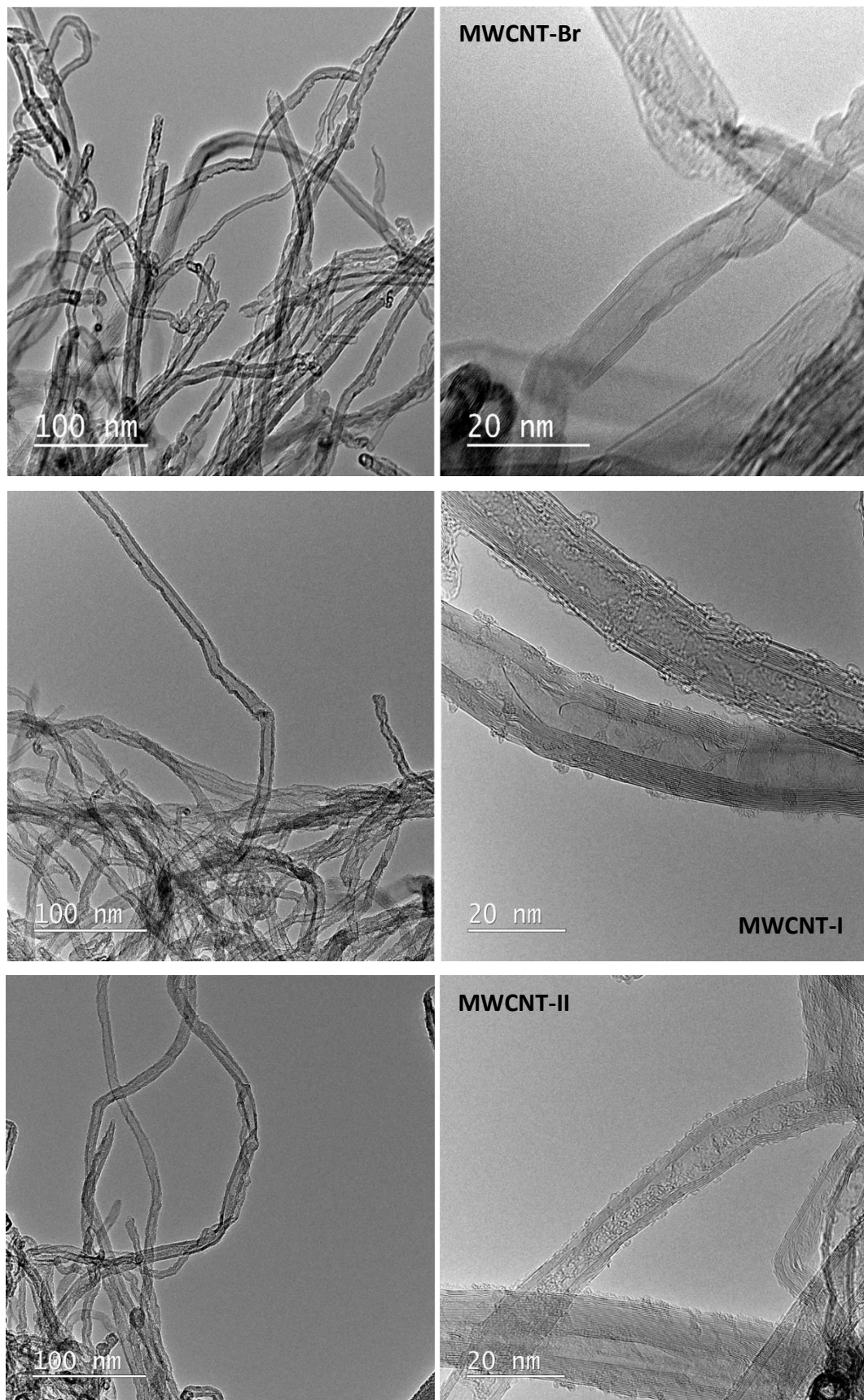
Czułość metody EDS jest niewielka dla pierwiastków o niskich liczbach atomowych, z tego powodu oznaczenie zawartości litu było niemożliwe.

## 2. Analiza mikroskopowa TEM

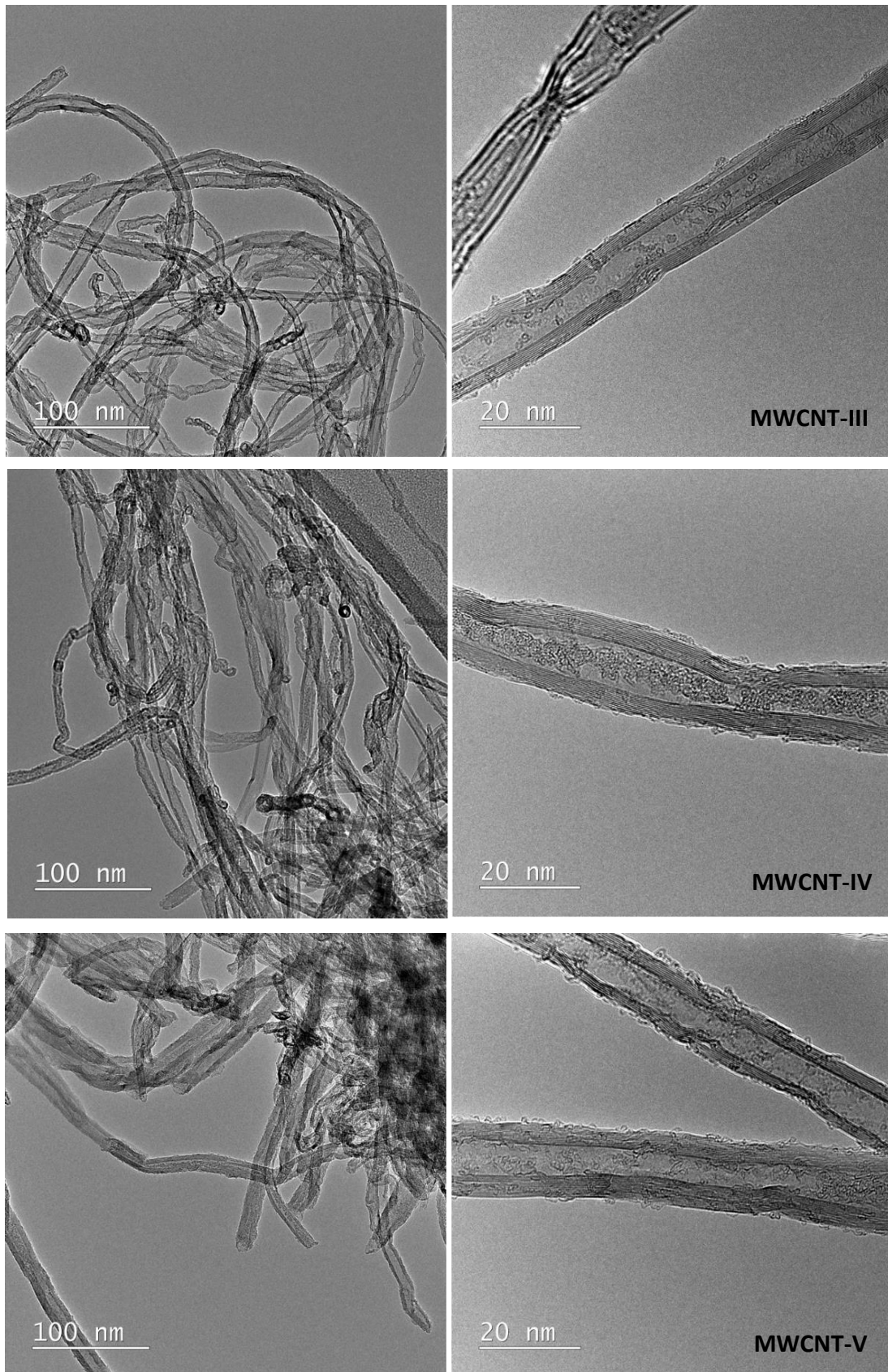
Morfologia wewnętrznej struktury wielościennych nanorurek węglowych została zobrazowana przy użyciu techniki transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM) (Rys. 53-56.). Zdjęcia wykonane przy pomocy mikroskopu transmisyjnego pozwalają oszacować rodzaj i rozmieszczenie zanieczyszczeń, które mogą występować we wnętrzu lub na powierzchni nanorurek. Nanorurki po wprowadzeniu grup funkcyjnych (bromu, selenofosforanów) uległy deformacjom (zgięcia w miejscach występowania par siedmiokąt-pięciokąt), otwarciu na ich końcach oraz eksfoliacji ścian wewnętrznych. W wyniku przeprowadzonych funkcjonalizacji zaobserwowano na powierzchni ścian wewnętrznych i zewnętrznych fizyczną adsorpcję fragmentów amorficznego węgla. Ściany pochodnych nanorurek były bardziej pofałdowane, w porównaniu z materiałem wyjściowym [357].



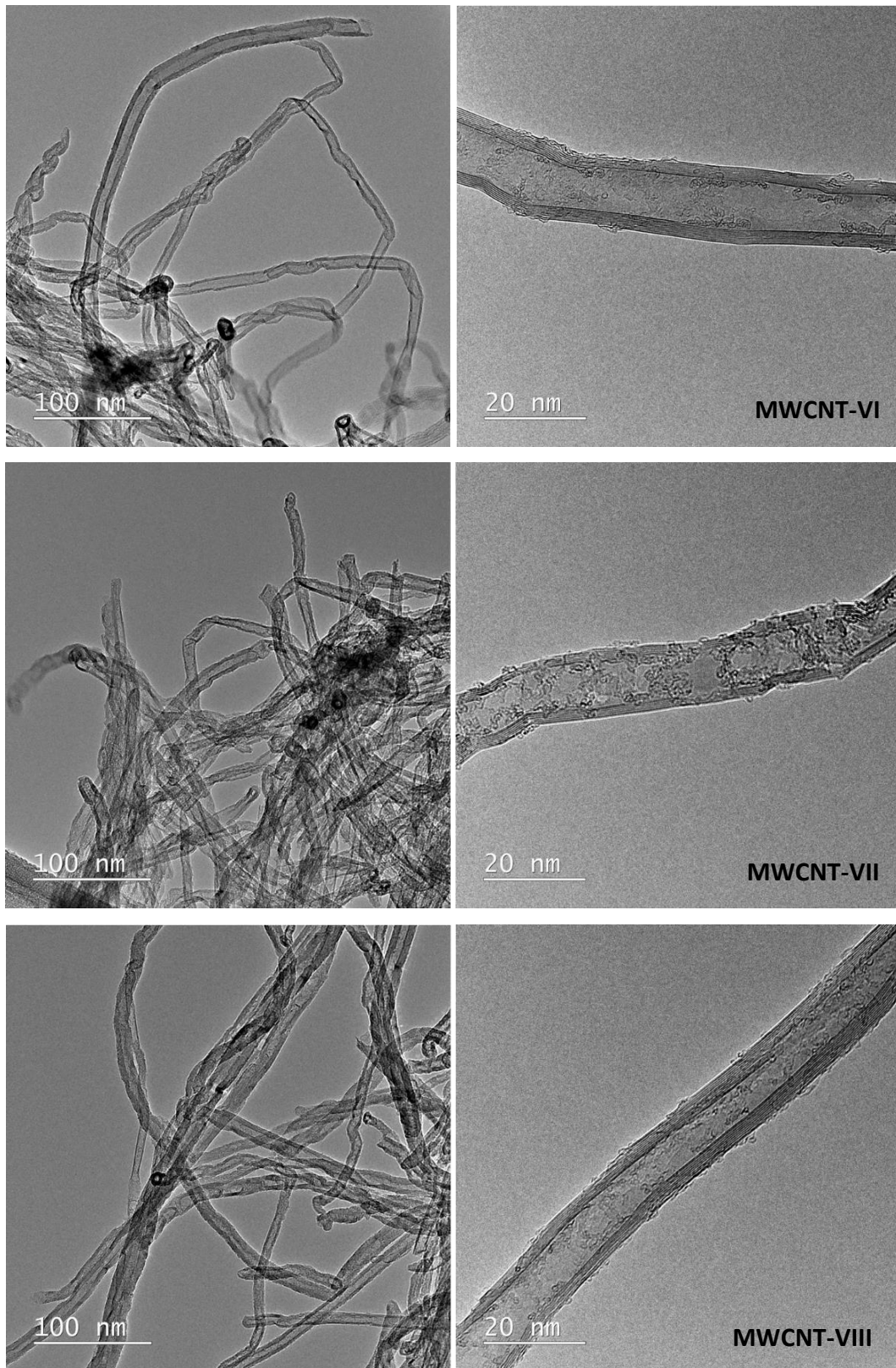
**Rys. 53.** Mikrografie natywnych wielościennych nanorurek węglowych w różnych powiększeniach



Rys. 54. Mikrografie próbek MWCNT-Br, MWCNT-I, MWCNT-II w różnych powiększeniach



**Rys. 55.** Mikrografie próbek MWCNT-III, MWCNT-IV, MWCNT-V w różnych powiększeniach

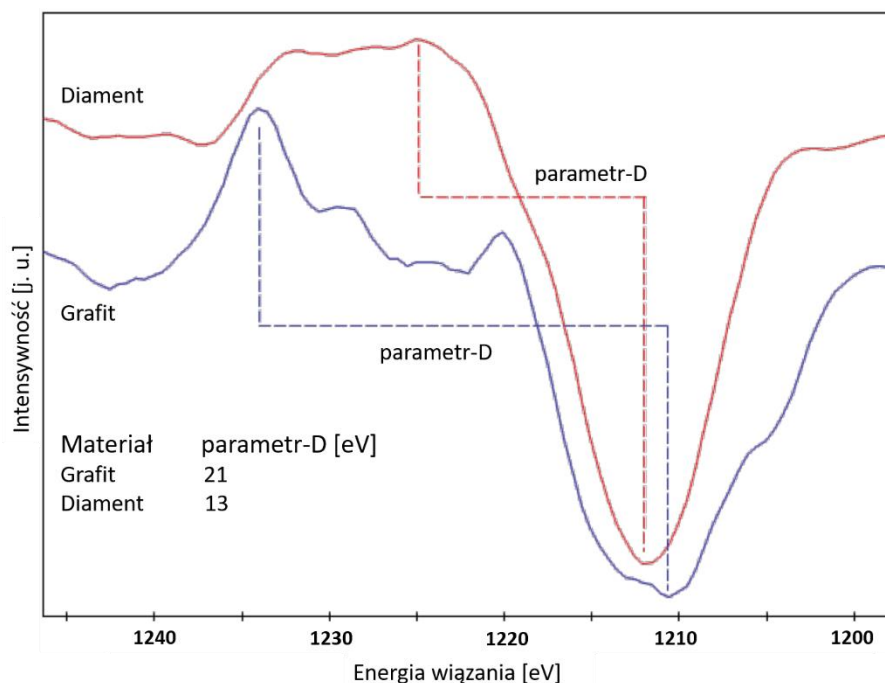


**Rys. 56.** Mikrografie próbek MWCNT-VI, MWCNT-VII, MWCNT-VIII w różnych powiększeniach

### 3. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X

Spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich (XPS) jest jakościową i ilościową techniką pomiaru składu pierwiastkowego powierzchni materiału. Pozwala ona również w procesie dekonwolucji zidentyfikować rodzaje wiązań pierwiastków obecnych na badanej powierzchni. Całkowite stężenia atomów w badanych próbkach wyznaczono na podstawie widm rejestrowanych w szerokim zakresie energii wiązania (od 0 do 1200 eV, z krokiem pomiarowym 0,33 eV, energią przejścia 100 eV). Widma poszczególnych pierwiastków (C, O, Br, P, Se, Na, Li, C KLL) mierzone były również z większą dokładnością (krok pomiarowy 0,03 eV, energia przejścia 100 eV). Na podstawie uzyskanych wyników określono procentową koncentrację atomów dla badanych próbek, a jej wyniki umieszczono w Tabeli 6.

Do określenia rodzajów wiązań węgla ( $sp^2/sp^3$ ) dla badanych próbek wyznaczono parametr Augerowski (parametr D). W oparciu o zróżniczkowany obszar wzbudzeń Augerowskich węgla (C KLL ok. 980 eV), poprzez pomiar odległości pomiędzy minimum, a maksimum w zróżniczkowanej krzywej wyznaczono parametr D, jak pokazano na Rys. 57.



Rys. 57. Przykładowe wyznaczenie parametru Augerowskiego w zależności od rodzaju wiązania C ( $sp^2/sp^3$ ) [358]

Wyznaczone parametry D-Augera wskazują na obecność zarówno wiązań  $sp^2$  jak i  $sp^3$ . W przypadku próbek MWCNT-III – VI materiał zachowuje się jak grafit (21 eV), a w pozostałych przypadkach jak diament (13 eV) (Tabela 6) [354].

W zależności od zastosowanej techniki analizy pierwiastkowej (EDS lub XPS) głębokość interakcji wiązki z badaną warstwą próbki jest różna, dlatego też uzyskiwane wartości składu pierwiastkowego próbek, dla wspomnianych metod, mogą się różnić. Przedstawione w Tabeli 5 dane z pomiarów EDS są powiązane z objętością próbki (do kilku  $\mu\text{m}$ ), natomiast w Tabeli 6 to dane XPS dostarczające informacji na temat otoczenia chemicznego atomów wchodzących w skład badanej warstwy powierzchniowej (głębokość analizy do 10 nm).

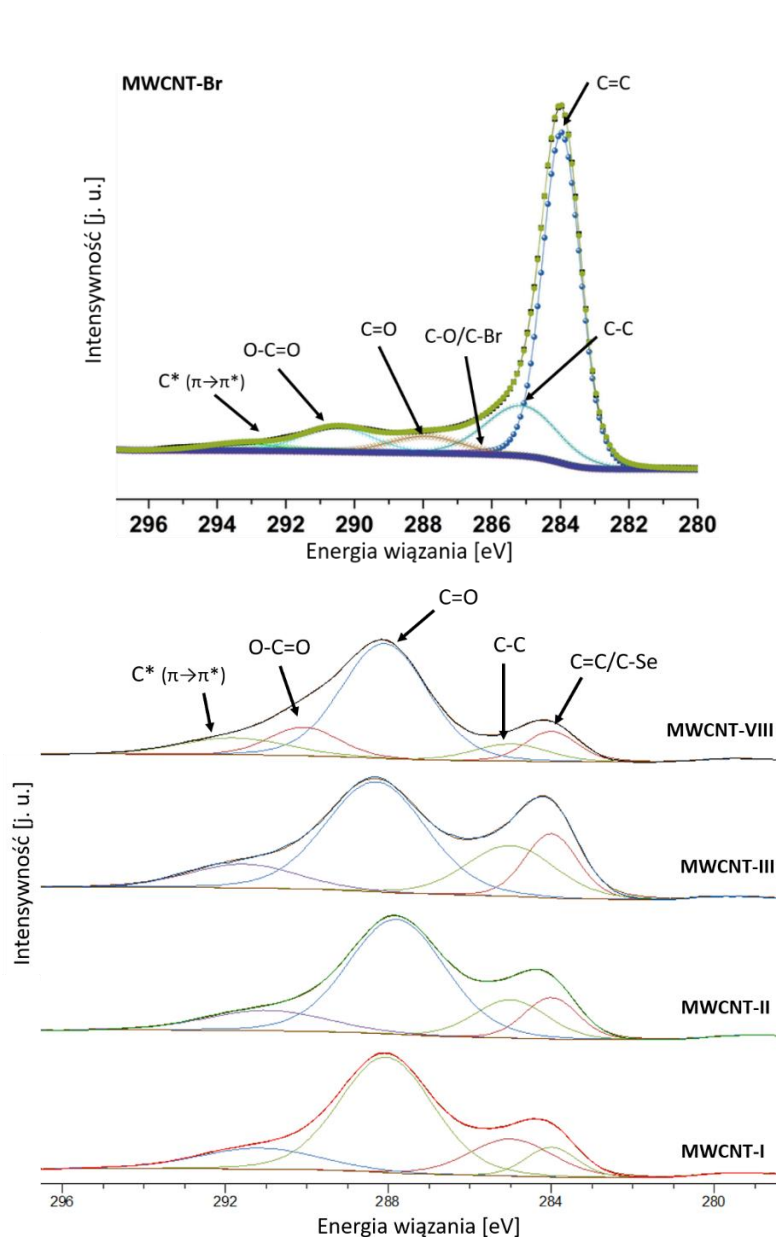
Na podstawie uzyskanych wyników XPS i Tabeli 6. można stwierdzić, że stężenie atomowe Br w bromowanych nanorurkach wyniosło 0,68 %. Natomiast dla pierwiastków P i Se największe stężenie atomowe zaobserwowano dla próbki MWCNT-III, odpowiednio 2,4 i 0,5 %. Porównując materiał wyjściowy z jego pochodnymi widoczny jest znaczny wzrost zawartości tlenu, z 1,3 do nawet 21 %. W przypadku próbek MWCNT-I, -II, -VI i -VIII nie obserwowano obecności fosforu i sodu, a w próbce MWCNT-VI również selenu, co można tłumaczyć ograniczeniami tej metody (badania powierzchniowe).

**Tabela 6.** Stężenie atomowe pierwiastków [%] i parametr D [eV] uzyskane z widm XPS

Nazwa próbki	C	O	Br	P	Se	Na	Li	parametr D
MWCNT	98,58	1,32	-	-	-	-	-	21,8
MWCNT-Br	95,36	3,95	0,68	-	-	-	-	20,0
MWCNT-I	88,12	11,77	0	0	0,12	0	-	15,8
MWCNT-II	88,63	11,28	0	0	0,09	0	-	15,3
MWCNT-III	79,10	15,90	0	2,40	0,49	2,11	-	18,0
MWCNT-IV	92,01	6,38	0,07	0,08	0,04	-	1,42	21,8
MWCNT-V	92,70	6,80	0,16	0,25	0,06	-	0,03	19,3
MWCNT-VI	92,43	6,09	0	0	0	-	1,57	18,6
MWCNT-VII	90,42	8,64	0	0,52	0,1	0,32	-	16,3
MWCNT-VIII	76,10	21,00	0	0	2,9	0	-	14,5

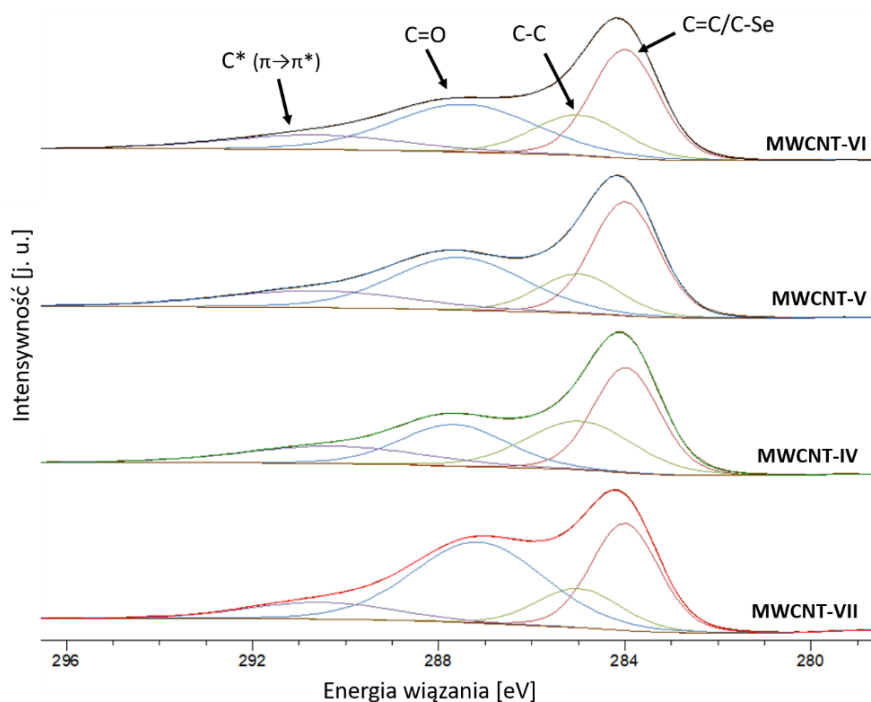
Na Rys. 58 i 59 przedstawiono widma XPS odpowiadające obszarowi węgla C1s dla wszystkich analizowanych próbek MWCNT. Natomiast w Tabeli 7 umieszczono zawartość atomową węgla w grupach funkcyjnych próbek MWCNT. Obszar C1s próbki MWCNT-Br

składał się z następujących grup węglowych:  $sp^2$  (284,0 eV),  $sp^3$  (285,0 eV), C-O/C-Br (286,4 eV), C=O (288 eV), O-C=O (289–290 eV) i  $\pi-\pi^*$  przy około 292 eV. Z kolei obszar C1s próbek MWCNT funkcjonalizowanych selenofosforanami składał się z grup węglowych:  $sp^2$  C=C/C-Se (284,0 eV),  $sp^3$  (285,0 eV), C=O (287,5-288,0 eV) i  $\pi-\pi^*$  przy około 292 eV. C\*  $\pi\rightarrow\pi^*$  to tzw. piki wstrząsów, które pojawiają się przy energiach charakterystycznych dla stanów wzbudzonych pierwiastka w odniesieniu do stanu mierzonego intensywnością zerowych strat [359]. Energia wiązania C-Se wynosi 284,3 eV i może przekrywać się z energią wiązania węgla  $sp^2$  występującego przy 284 eV, dlatego też oba wiązania zostały przedstawione za pomocą jednego pikę o energii 284 eV.



**Rys. 58.** Widma XPS odpowiadające obszarowi C1s próbek po dekonwolucji (MWCNT-Br, MWCNT-I, MWCNT-II, MWCNT-III i MWCNT-VIII) ze wskazaniem różnych grup chemicznych węgla





**Rys. 59.** Widma XPS odpowiadające obszarowi C1s próbek po dekonwolucji (MWCNT-IV, MWCNT-V, MWCNT-VI i MWCNT-VII), ze wskazaniem różnych grup chemicznych węgla

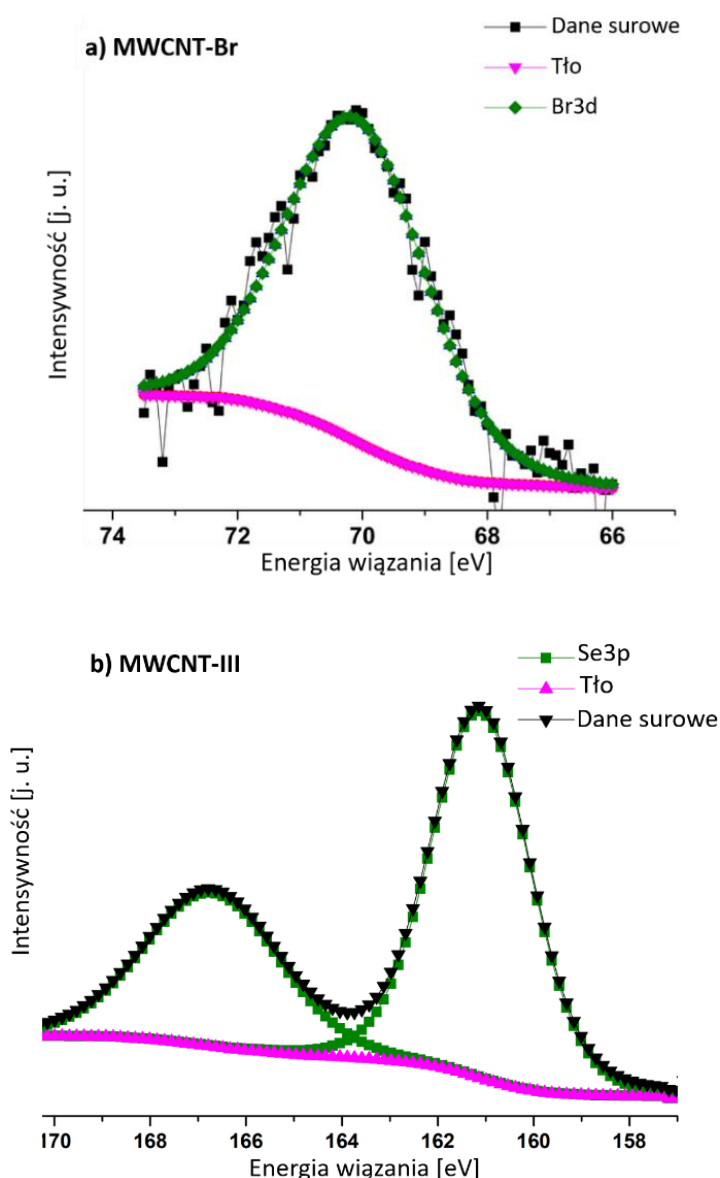
**Tabela 7.** Zawartość atomowa węgla w grupach chemicznych różnych próbek MWCNT po analizie dekonwolucji

próbki	C1s [eV]					
	C (sp <sup>2</sup> ) 284,0	C (sp <sup>3</sup> ) 285,0	C-O/C-Br 286,4	C=O 288,0	O-C=O 289-290	π-π* ok. 292
MWCNT	64,2	15,5	4,4	4,8	7,8	2,4
MWCNT-Br	60,2	17,4	1,1	5,8	8,3	2,5
próbki	C1s [eV]					
	(sp <sup>2</sup> ) C=C/C-Se 284,0	C (sp <sup>3</sup> ) 285,0	C=O 287,5-288,0	O-C=O 290-291,5	π-π* ok. 292	
MWCNT-I	8,5	17,2	60,3	-	14,0	
MWCNT-II	12,0	14,9	59,9	-	13,2	
MWCNT-III	15,9	21,0	51,2	-	11,9	
MWCNT-IV	35,4	26,3	22,4	-	15,9	
MWCNT-V	36,5	15,3	33,0	-	15,2	
MWCNT-VI	35,7	18,2	33,4	-	12,7	
MWCNT-VII	30,6	14,0	44,9	-	10,5	
MWCNT-VIII	9,5	7,7	60,0	11,9	10,9	

Prowadzone w pierwszym etapie halogenowanie bromem MWCNT prowadziło do powstania wiązań C-Br, a kolejne etapy obejmujące ich reakcje z solami selenofosforowymi do wiązań C-Se. Obszar Br3d w próbce MWCNT-Br, przedstawiony na Rys. 60 a), składał się z kowalencyjnie związanych atomów bromu o energii 70 eV [214,360]. Dla przykładu w próbce

MWCNT-III, obszar Se3p (znajdujący się na Rys. 60 b) składał się z kowalencyjnie związanych atomów selenu o energiach 167 i 161 eV odpowiednio dla Se3p<sub>1/2</sub> i Se3p<sub>3/2</sub> [361].

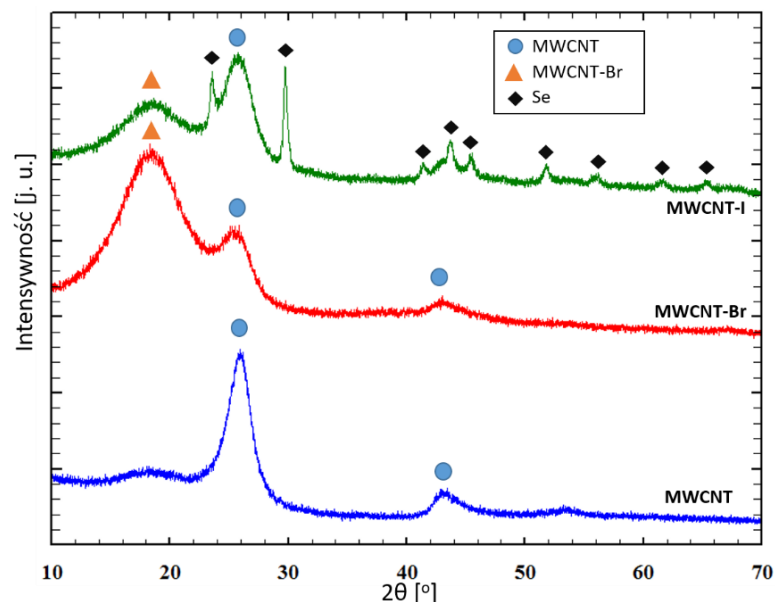
Analiza danych XPS obszaru C1s potwierdziła kowalencyjną funkcjonalizację nanorurek węglowych. W przypadku bromopochodnych nanorurek węglowych można to potwierdzić poprzez zmniejszenie stosunku wiązań C-O do C-Br, natomiast w przypadku ich pochodnych selenofosforowych uwidacznia się to zmianą udziału wiązań węgla sp<sup>2</sup> na korzyść wiązań sp<sup>3</sup> (zmiana typu hybrydyzacji atomów węgla w sieci MWCNT).



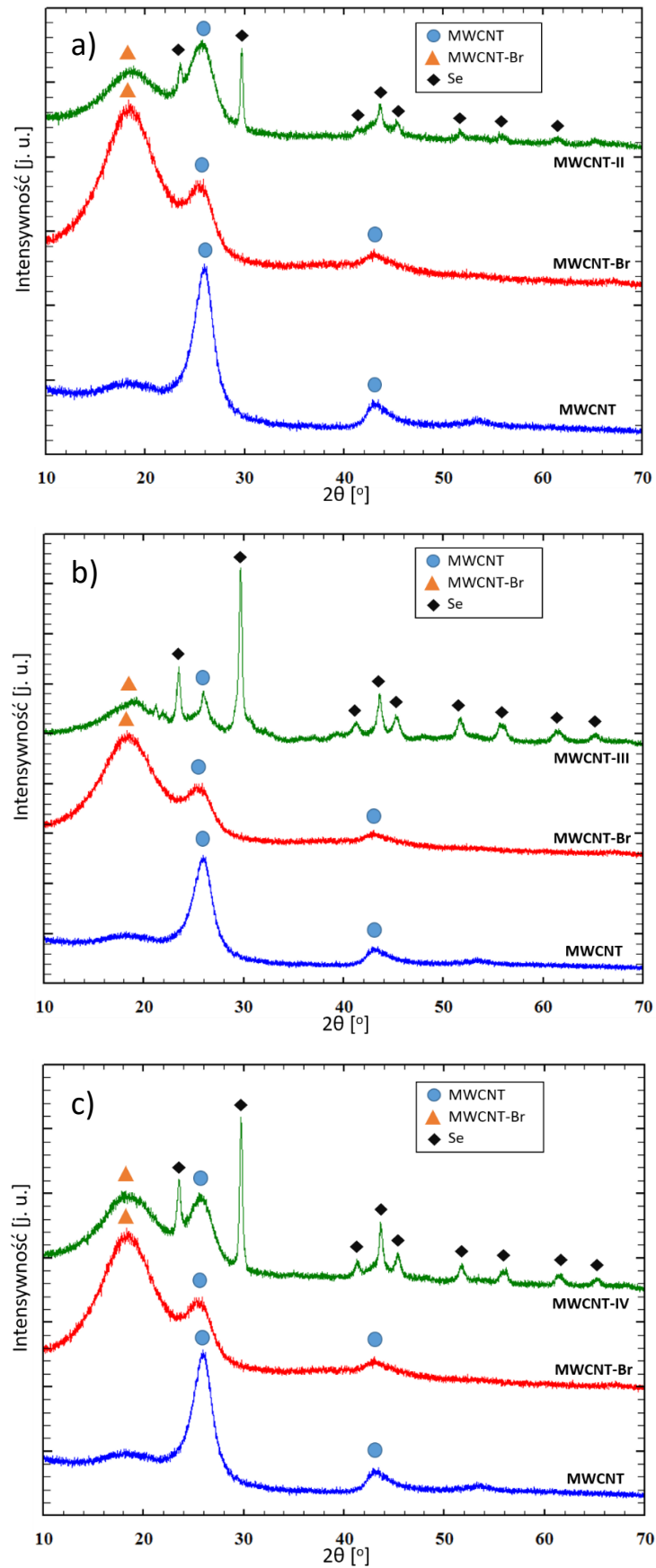
**Rys. 60.** Widmo XPS odpowiadające obszarowi a) Br3d dla MWCNT po procesie bromowania; b) Se3p dla próbki MWCNT-III

## 4. Analiza dyfrakcji rentgenowskiej

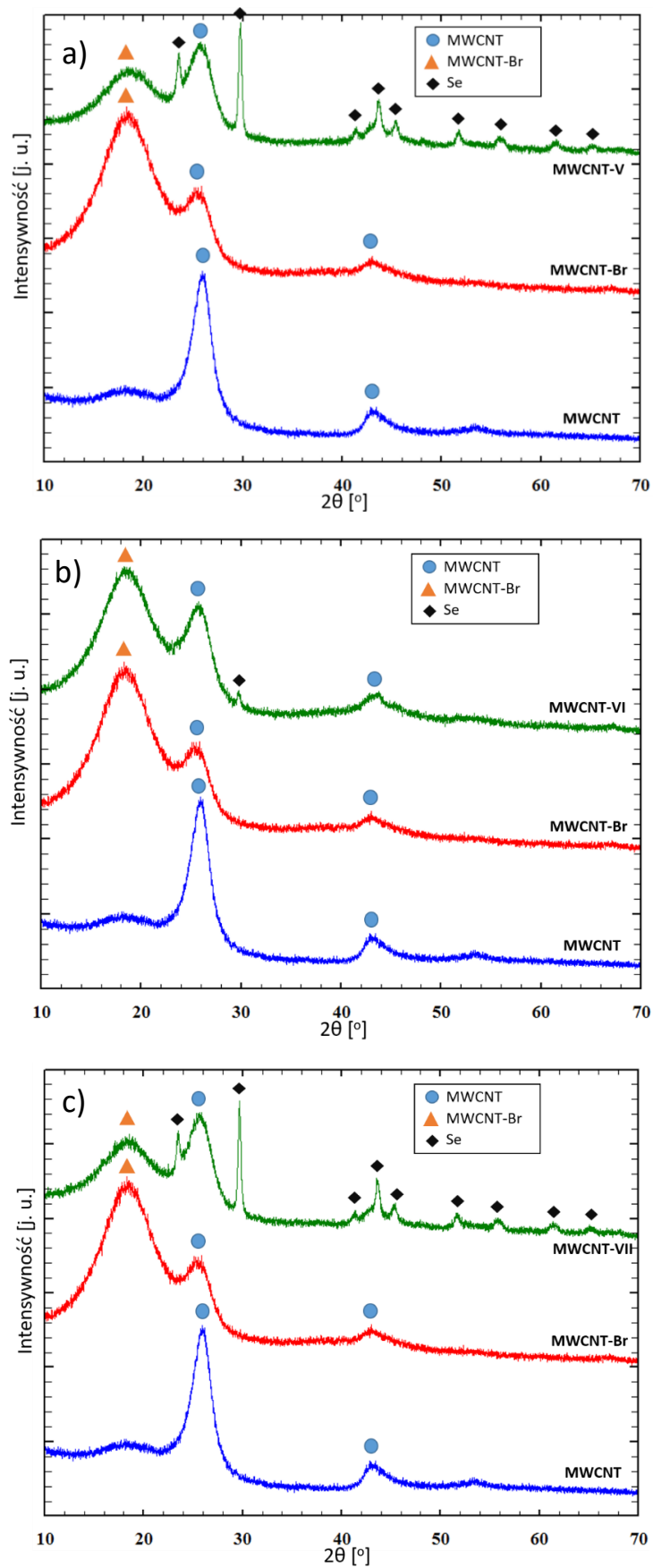
Analizę rentgenowską wykonano w celu potwierdzenia bromowania nanorurek węglowych jak i ich dalszej modyfikacji. Dyfraktogramy XRD nanorurek natywnych, bromowanych i funkcjonalizowanych selenofosforanami przedstawiono na Rys. 61-64. Typowe widmo dyfrakcyjne natywnych MWCNT charakteryzuje się ostrym refleksem przy  $25,7^\circ$  ( $2\theta$ ) oraz szerokim i słabym przy  $42,9^\circ$  ( $2\theta$ ) [362-364]. Na dyfraktogramie MWCNT-Br obserwowano piki dyfrakcyjne pochodzące od natywnych nanorurek. Dodatkowo występuje charakterystyczny refleks przy  $18,3^\circ$  ( $2\theta$ ) [353]. Przesunięcie pików dyfrakcyjnych w kierunku niższych kątów  $2\theta$  dla fazy modyfikowanej bromem (MWCNT-Br) wskazuje na wzrost odległości między warstwami. Dyfraktogramy nanorurek modyfikowanych selenofosforanami w większości przypadków składały się z refleksów pochodzących od natywnych MWCNT (ok.  $26^\circ$ ), bromowanych (ok.  $18^\circ$ ) oraz potwierdzających obecność selenu w próbkach, np.  $24, 30, 44, 51^\circ$  ( $2\theta$ ) (Rys. 61-63). Przy czym obserwuje się przesunięcie pików dyfrakcyjnych selenu w kierunku wyższych kątów  $2\theta$ . Należy zauważyć, że intensywność refleksów fazy niemodyfikowanej była mniejsza w porównaniu z materiałem wyjściowym, jak i fazy bromowanej w stosunku do materiału bromowanego.



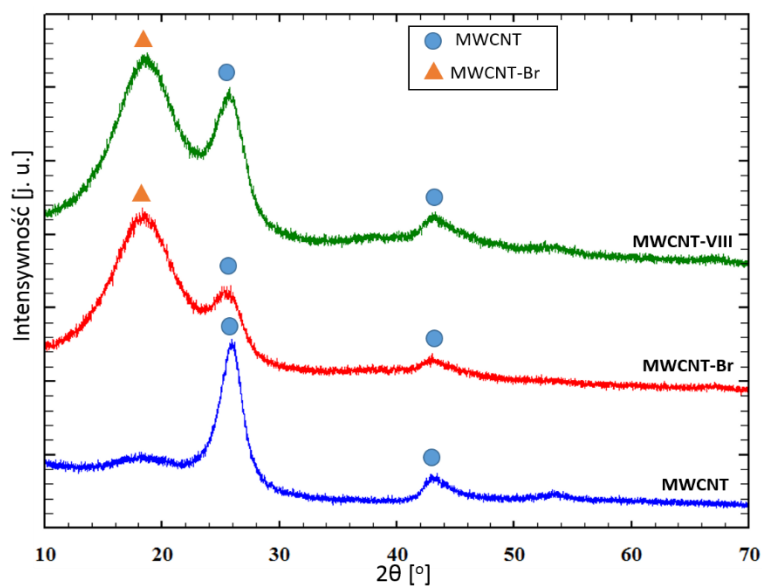
**Rys. 61.** Dyfraktogramy nanorurek natywnych, bromowanych i próbki MWCNT-I. Pozycje pików dyfrakcyjnych zaznaczono jako niebieskie kółka dla natywnych, pomarańczowe trójkąty dla bromowanych MWCNT oraz czarne romby dla selenu



Rys. 62. Dyfraktogramy nanorurek natywnych, bromowanych i próbek a) MWCNT-II; b) MWCNT-III; c) MWCNT-IV



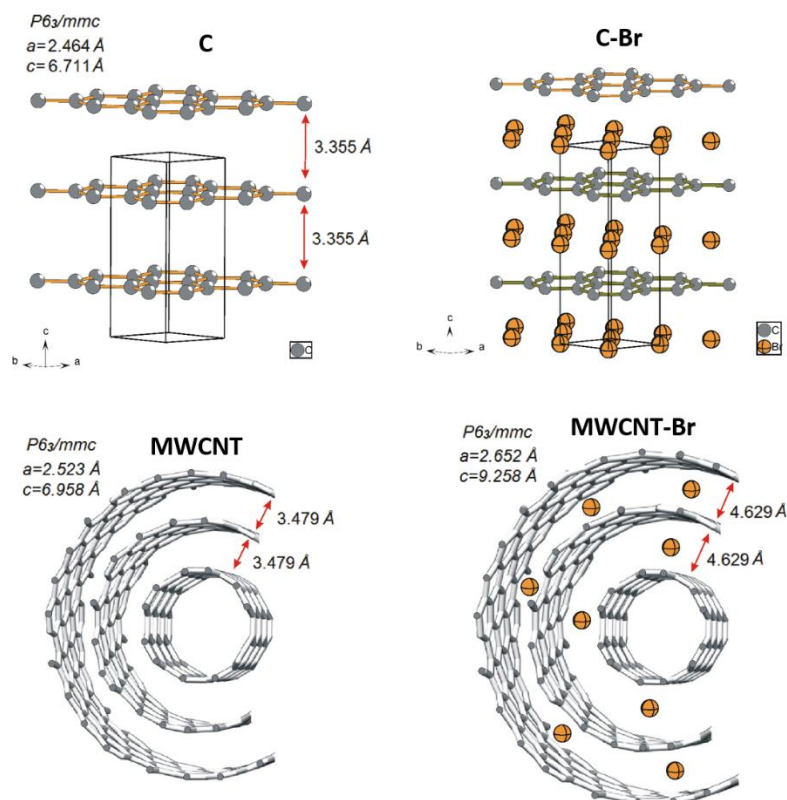
Rys. 63. Dyfraktogramy nanorurek natywnych, bromowanych i próbek a) MWCNT-V; b) MWCNT-VI; c) MWCNT-VII



Rys. 64. Dyfraktogramy nanorurek natywnych, bromowanych i próbki MWCNT-VIII

Dane krystalograficzne wyliczone na podstawie widm dyfrakcyjnych nanorurek natywnych, bromowanych i funkcjonalizowanych selenofosforanami zawierające parametry komórki, odległości międzywarstwowe i grupę przestrzenną umieszczono w Tabeli 8. Na Rys. 65. przedstawiono model struktury natywnych i bromowanych MWCNT. Odległość międzywarstwowa w natywnych MWNCT oszacowana na podstawie danych rentgenowskich wyniosła 3,479 Å. Z kolei dyfraktogram MWCNT-Br wykazał, że odległości między tymi warstwami wzrosły do 4,629 Å.

Wzrost odległości międzywarstwowych, spowodowany przyłączeniem się atomów bromu, selenu, fosforu, sodu czy litu, a co za tym idzie przesunięciem refleksów, wyraźnie wskazuje na możliwość modyfikacji MWCNT. Można zauważyć, że nanorurki w czasie bromowania jak i syntezy ich pochodnych pęczniają w wyniku rozszerzenia wiązań C=C i odległości międzywarstwowych, przy niezmienionej grupie przestrzennej.



Rys. 65. Model struktury natywnych i bromowanych MWCNT [353]

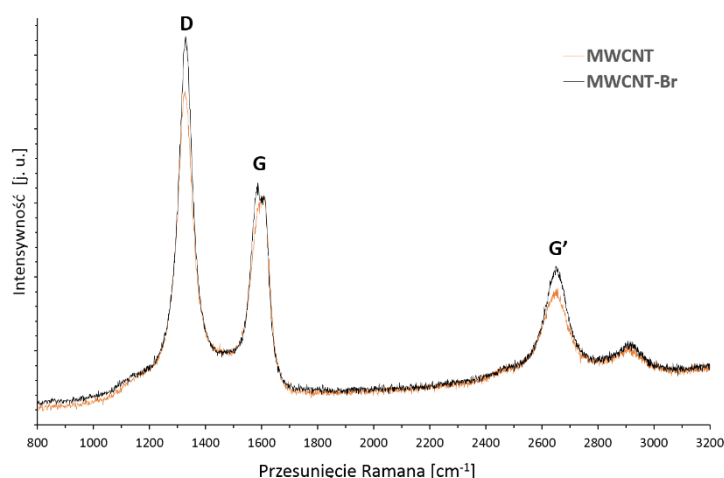
Tabela 8. Dane krystalograficzne dla próbek MWCNT

Wzór sumaryczny związku	Próbka	Parametry komórki [Å]	Odległości międzywarstwowe [Å]	Grupa przestrzenna
-	MWCNT	a = 2,523 c = 6,958	3,479	P6 <sub>3</sub> /mmc
-	MWCNT-Br	a = 2,652 c = 9,258	4,629	P6 <sub>3</sub> /mmc
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa/ MWCNT	MWCNT-I	a = 2,637 c = 9,236	4,618	P6 <sub>3</sub> /mmc
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa/ MWCNT	MWCNT-II	a = 2,642 c = 9,243	4,621	P6 <sub>3</sub> /mmc
(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa/ MWCNT	MWCNT-III	a = 2,624 c = 9,233	4,616	P6 <sub>3</sub> /mmc
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeLi/ MWCNT	MWCNT-IV	a = 2,631 c = 9,236	4,618	P6 <sub>3</sub> /mmc
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeLi/ MWCNT	MWCNT-V	a = 2,644 c = 9,245	4,623	P6 <sub>3</sub> /mmc
(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeLi/ MWCNT	MWCNT-VI	a = 2,625 c = 9,235	4,617	P6 <sub>3</sub> /mmc
(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa/ MWCNT	MWCNT-VII	a = 2,632 c = 9,238	4,619	P6 <sub>3</sub> /mmc
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa/ MWCNT	MWCNT-VIII	a = 2,629 c = 9,234	4,617	P6 <sub>3</sub> /mmc

## 5. Analiza spektroskopowa Ramana

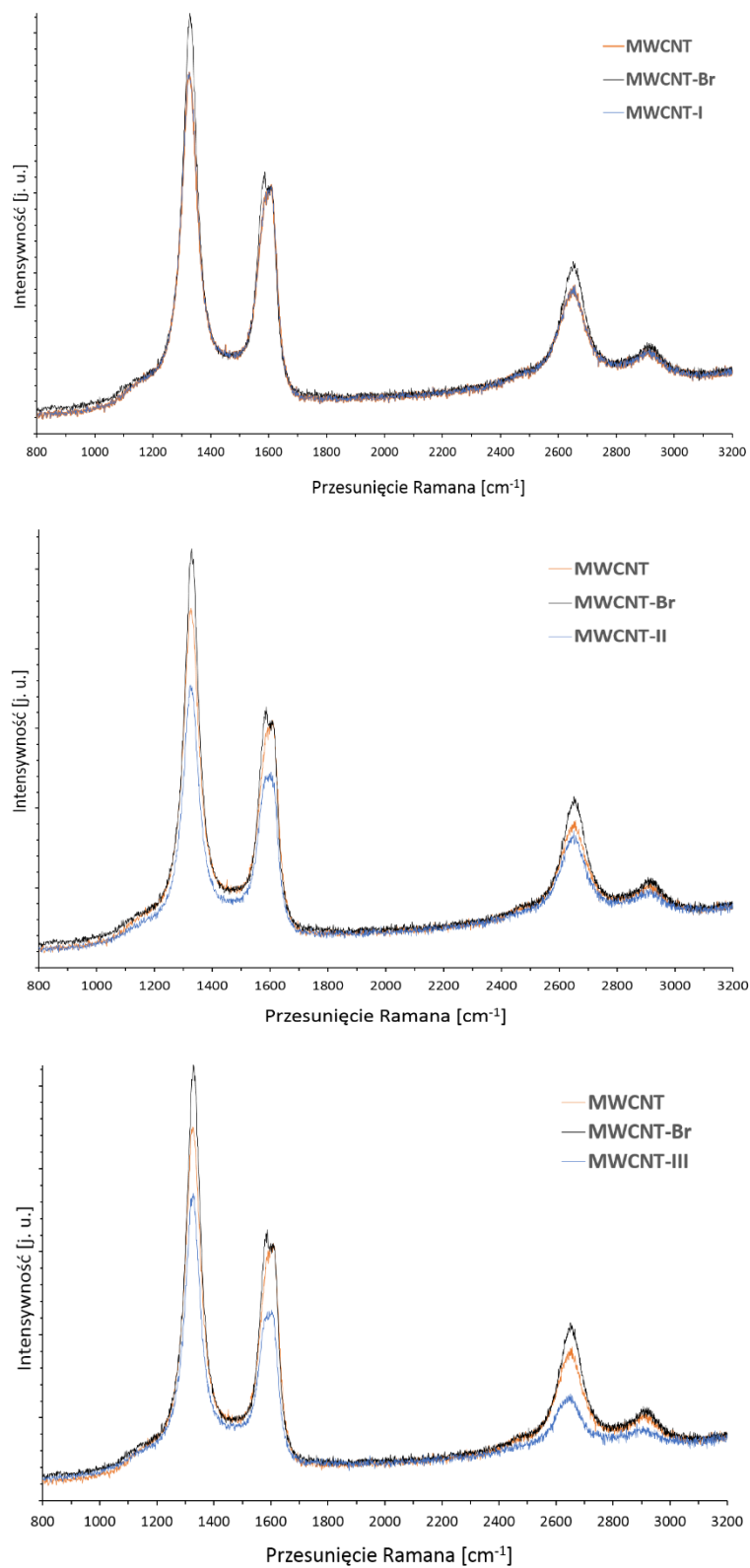
Widmo ramanowskie nanorurek węglowych dostarcza informacji na temat ilości defektów czy stopniu funkcjonalizacji [365-367]. W widmach ramanowskich natywnych i funkcjonalizowanych MWCNT obserwowano 3 główne piki D, G i G' (Rys. 66-69.), natomiast nie obserwowano pasma RBM (ang. *Radial Breath Mode*, pochodzące od „ruchu oddychającego” nanorurek), które jest charakterystyczne tylko dla jednościennej nanorurek węglowych. Położenie pasma D (ok.  $1326\text{ cm}^{-1}$ ) wiąże się z nieuporządkowaniem struktury, a tym samym z ewentualnymi defektami sieci węglowej nanorurek, natomiast pasmo G (ok.  $1595\text{ cm}^{-1}$ ) jest charakterystyczne dla struktury grafitu i pochodzi od ruchów atomów węgla wzdłuż i w poprzek osi CNT, jego intensywność określa stopień grafityzacji próbki. Ponadto pasmo G' (nadton pasma D, ok.  $2646\text{ cm}^{-1}$ ) niezwiązane jest z zaburzeniami struktury, ale świadczy o obecności struktury grafenowej.

W Tabeli 9 porównano położenia przesunięć ramanowskich oraz iloraz intensywności pasma D do G dla MWCNT przed i po modyfikacjach. Zaobserwowano niewielkie przesunięcia sygnałów pochodzących od modyfikowanych MWCNT względem częstotliwości sygnałów dla materiału wyjściowego. MWCNT charakteryzują się większą intensywnością pasma D niż SWCNT co może świadczyć o zanieczyszczeniu próbki węglem amorficznym w przypadku nanorurek wyjściowych (natywnych) lub obecności wiązań kowalencyjnych utworzonych pomiędzy nanorurką a wprowadzanym ugrupowaniem chemicznym [368,369]. Dla wszystkich próbek intensywność pasma D jest większa niż G (Rys. 66-69.) co jest zgodne z literaturą [370].

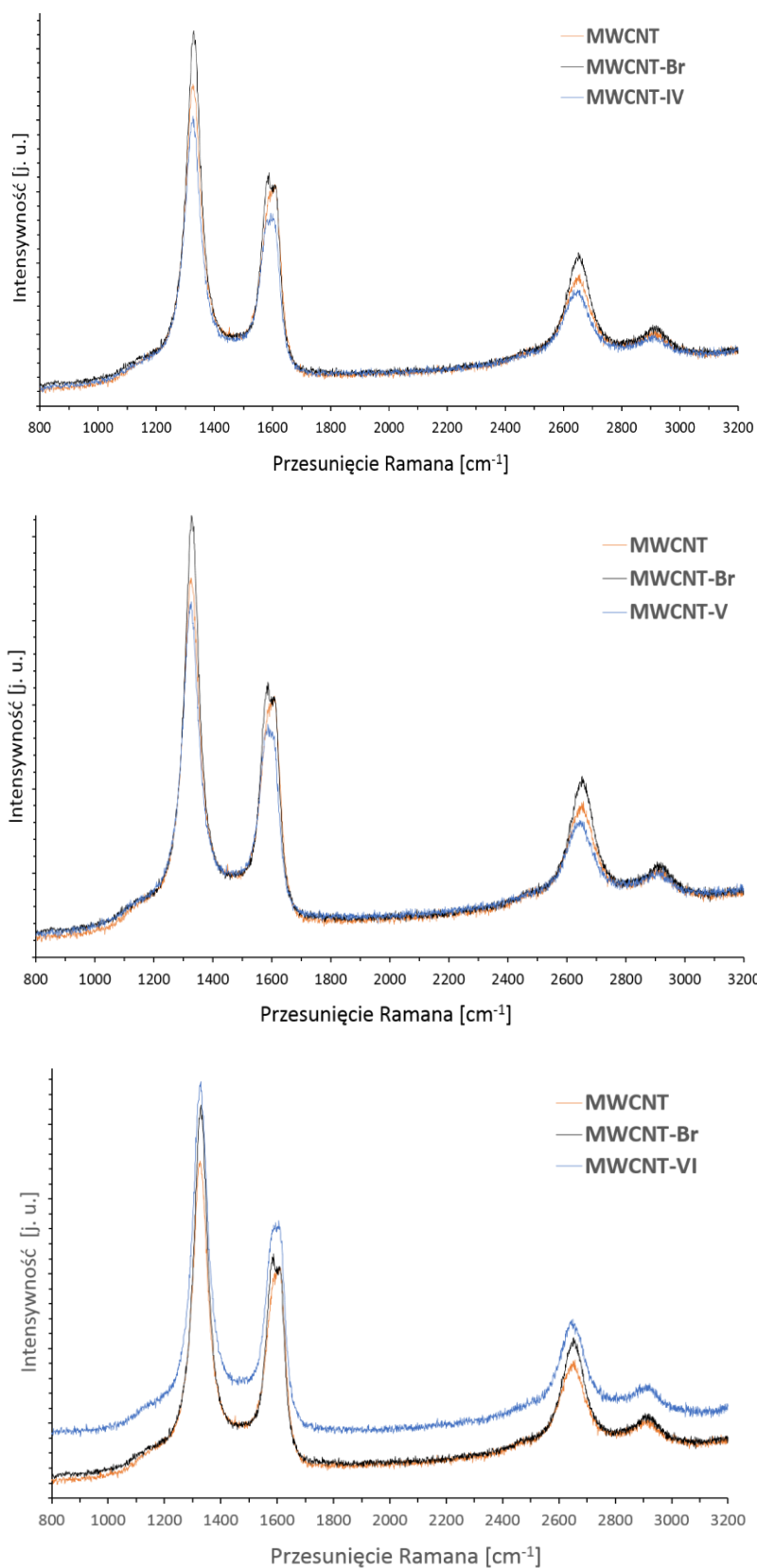


**Rys. 66.** Widma ramanowskie odpowiadające wielościennym nanorurkom węglowym: natywne – pomarańczowa linia; bromowane – czarna linia

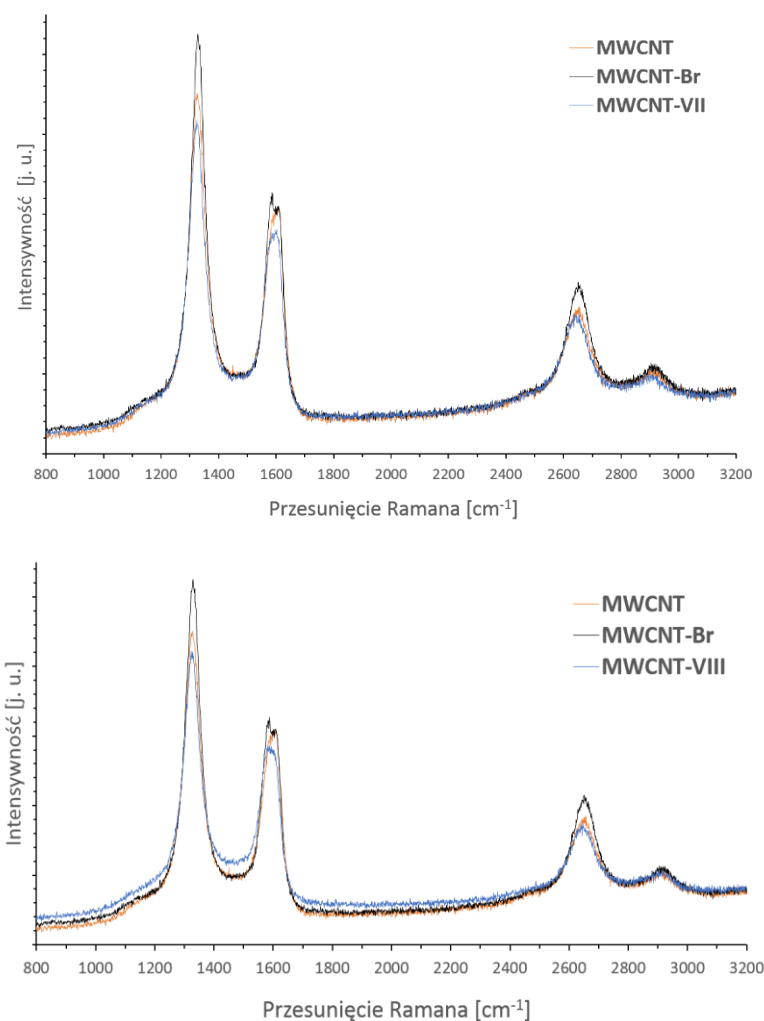




**Rys. 67.** Widma ramanowskie odpowiadające wielościennym nanorurkom węglowym: natywne – pomarańczowa linia; bromowane – czarna linia; MWCNT-I do III – niebieska linia



**Rys. 68.** Widma ramanowskie odpowiadające wielościennym nanorurkom węglowym: natywne – pomarańczowa linia; bromowane – czarna linia; MWCNT-IV do VI – niebieska linia



**Rys. 69.** Widma ramanowskie odpowiadające wielocięnnym nanorurkom węglowym: natywne – pomarańczowa linia; bromowane – czarna linia; MWCNT-VII i VIII – niebieska linia

Wprowadzone grupy selenofosforowe i bromowe nie wpłynęły na kształt widma Ramanowskiego, natomiast wpłynęły na intensywność pasm D, G i G'. W przypadku bromowanych nanorurek intensywność tych pasm znacznie wzrosła w stosunku do postaci natywnej.

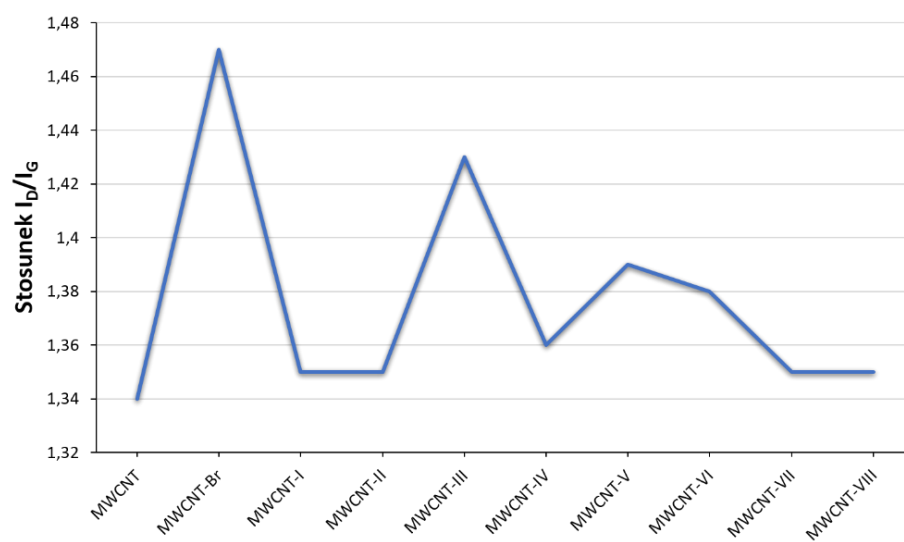
Więcej informacji o chemicznej modyfikacji nanorurek dostarcza porównanie ilorazu intensywności ( $I_D/I_G$ ), uzyskanego przez obliczenie z dopasowanych obszarów Lorentza dla pasm D i G. Świadczy on o zawartości defektów i jest bezpośrednią miarą jakości materiału [234]. Obserwowany wzrost wartości  $I_D/I_G$  z 1,34 dla niemodyfikowanych MWCNT do 1,47 dla MWCNT-Br wskazuje na większe nieuporządkowanie struktury (związane ze zmianą hybrydyzacji atomów węgla w sieci MWCNT z  $sp^2$  do  $sp^3$ ). Spadek wartości  $I_D/I_G$  dla modyfikowanych nanorurek selenofosforanami sugeruje wyższą jakość strukturalną (większą

czystość) próbek wskutek wielokrotnego przemywania nanorurek, usunięcia defektów lub ich wypełnienia oraz wprowadzenia grup funkcyjnych (Rys. 70.). Największą wartość tego stosunku osiągnęły nanorurki modyfikowane *O,O*-di-*t*-butyloselenofosforanem sodu (MWCNT-III) wynoszącą 1,43.

**Tabela 9.** Dane pomiarowe uzyskane z widm Ramana

Wzór sumaryczny związku	Nazwa próbki	Typ drgania [cm <sup>-1</sup> ]			Intensywność [j.u.]			I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
		D	G	G'	D	G	G'	
-	MWCNT	1327	1600	2651	10262	7658	5049	1,34
-	MWCNT-Br	1329	1595	2650	11568	7863	5660	1,47
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa/ MWCNT	MWCNT-I	1328	1597	2651	9477	7026	5242	1,35
( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa/ MWCNT	MWCNT-II	1327	1597	2648	8592	6360	4767	1,35
( <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa/ MWCNT	MWCNT-III	1326	1594	2643	8681	6054	3961	1,43
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeLi/ MWCNT	MWCNT-IV	1326	1593	2647	9287	6812	4677	1,36
( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeLi/ MWCNT	MWCNT-V	1325	1592	2642	9640	6958	4687	1,39
( <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeLi/ MWCNT	MWCNT-VI	1327	1597	2644	12265	8867	6160	1,38
(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa/ MWCNT	MWCNT-VII	1325	1594	2642	9543	7088	4901	1,35
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa/ MWCNT	MWCNT-VIII	1325	1592	2646	9732	7192	4837	1,35

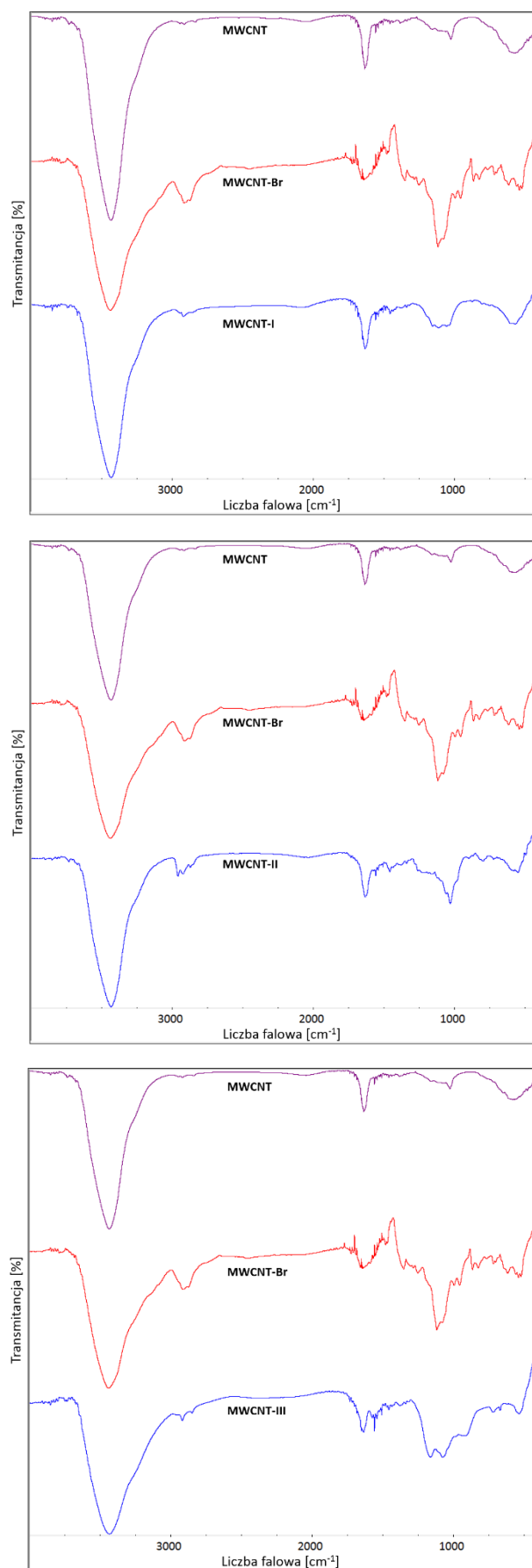
Zaobserwowane przesunięcia sygnałów Ramana pasm D, G i G' świadczą o przegrupowaniu i zmianie typu hybrydyzacji, a tym samym wskazują na powstawanie wiązań kowalencyjnych między nanorurką a wprowadzanymi grupami funkcyjnymi. Również zmiany stosunku I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> pokazują różnicę pomiędzy wyjściowym a modyfikowanym materiałem.



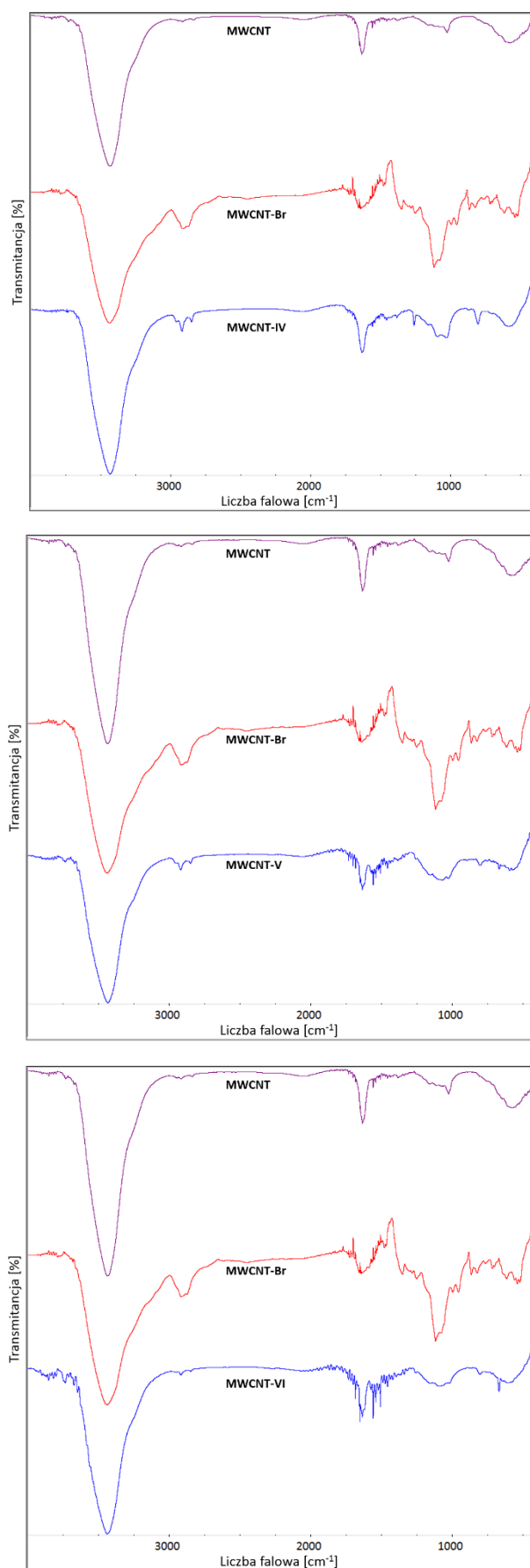
Rys. 70. Porównanie stosunków  $I_D/I_G$  poszczególnych próbek MWCNT

## 6. Analiza widm FT-IR

Analiza spektroskopowa w podczerwieni w przypadku nanorurek węglowych nie zawiera zbyt wielu informacji w odniesieniu do identyfikacji grup organicznych innych niż karboksylowe [371]. W widmach niemodyfikowanych nanorurek (fioletowa linia) można zaobserwować dwa dominujące pasma (Rys. 71-73.) [372]. Pierwsze z nich przy długości fali  $3436\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym wiązania O-H, a drugie przy długości fali  $1635\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym wiązania C=C w pierścieniach benzenowych [373-376]. Pasma te w przybliżonych wartościach długości fali pojawiają się w pozostałych widmach nanorurek modyfikowanych. Na widmie bromowanych MWCNT (czerwona linia) można zauważyć pasmo przy  $1117\text{ cm}^{-1}$  odpowiadające drganiom deformacyjnym grupy  $\text{CH}_2\text{Br}$  oraz pasmo przy  $615\text{ cm}^{-1}$  odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania C-Br, przy czym na widmach nanorurek funkcjonalizowanych selenofosforanami (niebieska linia) pasma te zanikają. Dodatkowo pojawiają się pasma przy ok.  $2900\text{ cm}^{-1}$  (zakres  $2960\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ ), które odpowiadają drganiom rozciągającym wiązania C-H (alifatyczne). W obszarze daktyloskopowym występują pasma w zakresie  $1258\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$  odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania C-O (MWCNT-IV, VI-VIII), pasma w zakresie  $1152\text{-}1163\text{ cm}^{-1}$  odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania P=O (związane), pasma w zakresie  $1027\text{-}1098$  i  $953\text{-}873\text{ cm}^{-1}$  odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania P(O)-C [377] oraz słabe pasma w zakresie  $875\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania C-C (MWCNT-I,II, IV-VIII). Należy nadmienić, że nie można zaobserwować pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym wiązania C-Se, ponieważ występuje przy długości fali  $290\text{-}260\text{ cm}^{-1}$  [378], czyli poza badanym zakresem podczerwieni średniej.

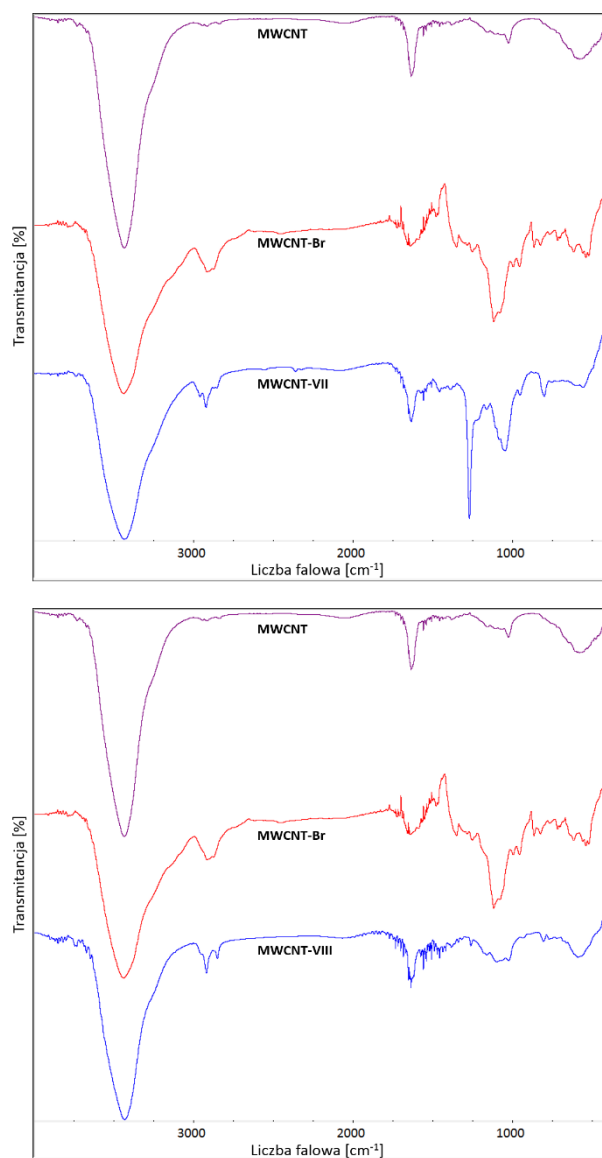


Rys. 71. Widma absorpcyjne FT-IR otrzymane po każdym z etapów modyfikacji próbek MWCNT-I do -III



**Rys. 72.** Widma absorpcyjne FT-IR otrzymane po każdym z etapów modyfikacji próbek MWCNT-IV do -VI

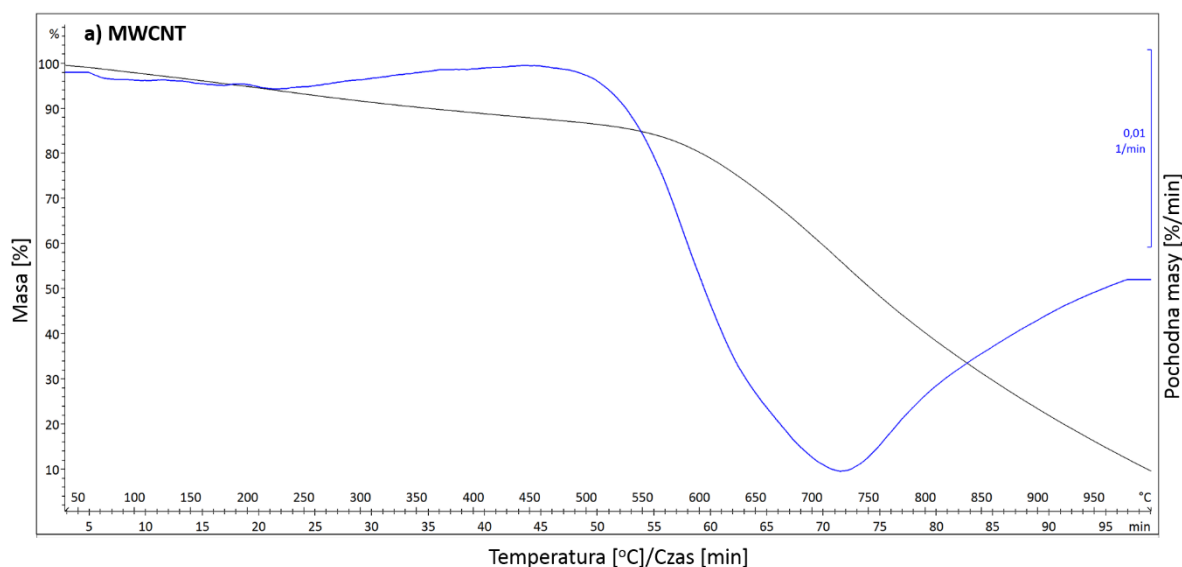




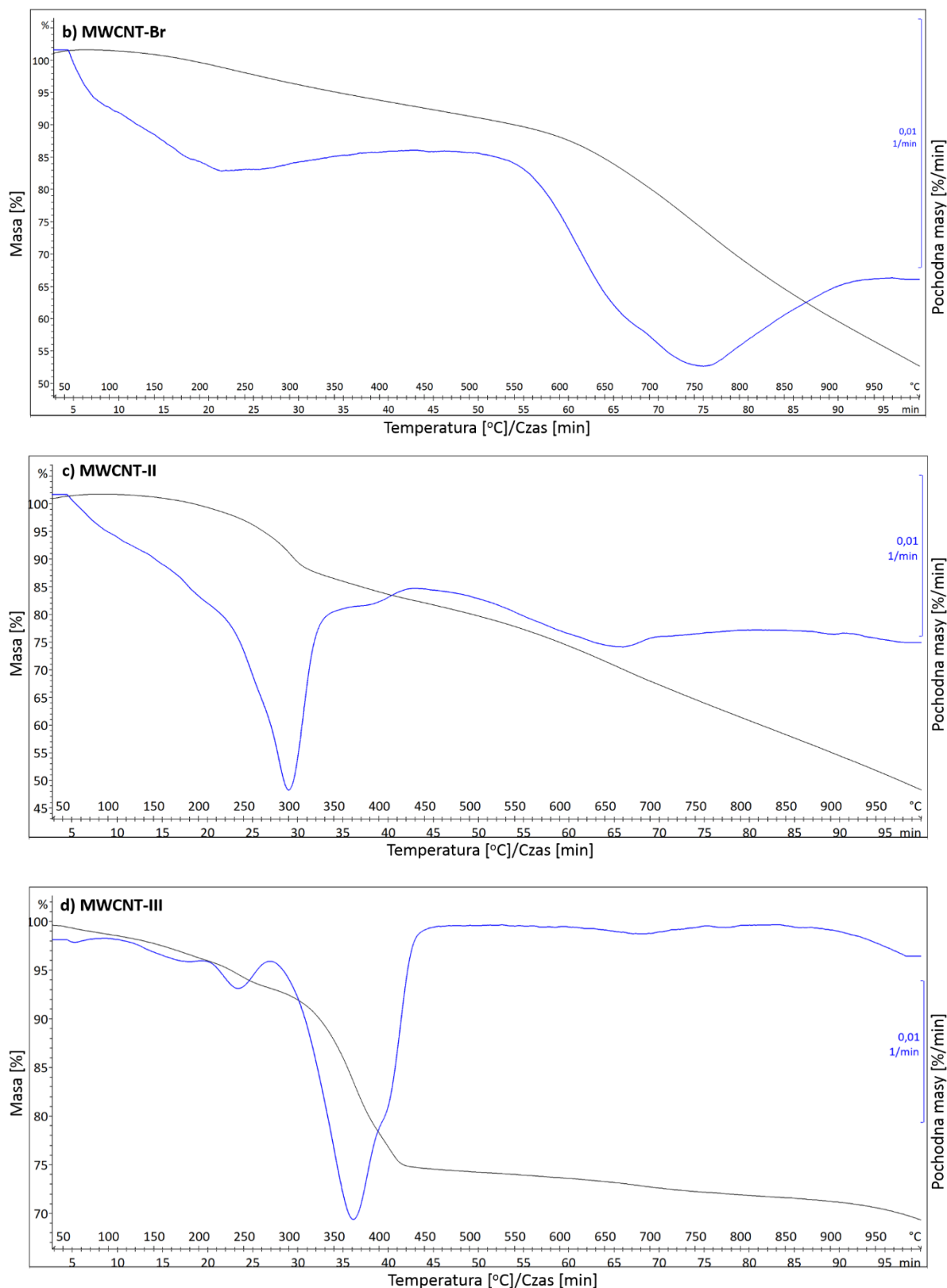
**Rys. 73.** Widma absorpcyjne FT-IR otrzymane po każdym z etapów modyfikacji próbek MWCNT-VII i -VIII

## 7. Analiza właściwości termicznych

Analizę termograwimetryczną badanych próbek przeprowadzono w termowadze, w której materiał był ogrzewany w gazie obojętnym w zakresie temperaturowym 30 – 1000 °C, a wybrane krzywe TG/DTG przedstawiono na Rys. 74 i 75. W przypadku nanorurek otrzymane krzywe zależności ubytku masy od temperatury pozwalają określić zawartość grup funkcyjnych, zanieczyszczeń węglowych czy katalizatora. W tabeli 10 zestawiono dane pochodzące z analizy krzywych termograwimetrycznych i termograwimetrycznych różnicowych. Obserwacja zarejestrowanych termogramów wykazała, że ubytek masy natywnych nanorurek węglowych (Rys. 74.) mieścił się w zakresie 457,5 – 1002 °C i wynosił 77 %, przy czym początkowy ubytek masy zaczynający się od 63,5 °C związany był z utratą amorficznych zanieczyszczeń oraz zaadsorbowanej wody. Wyznaczona z pierwszej pochodnej TG maksymalna temp. rozkładu MWCNT wyniosła ok. 730 °C. Z kolei przyłączenie bromu do nanorurek spowodowało ich stabilizację i zwiększyło odporność na rozkład termiczny. Pierwszy ubytek masy w zakresie 86,4 – 440 °C (8,6 %) odpowiadał za usunięcie halogenu związanego z CNT (Rys. 75. b) [221]. Maksymalna temp. rozkładu wzrosła natomiast do 745 °C.



**Rys. 74.** Krzywe TG (czarna linia) i DTG (niebieska linia) a) natywnych nanorurek



**Rys. 75.** Krzywe TG (czarna linia) i DTG (niebieska linia) nanorurek b) bromowanych i modyfikowanych c) *O,O*-di-*n*-butyloselenofosforanem sodu; d) *O,O*-*t*-butyloselenofosforanem sodu

Analiza danych termicznych zebranych w Tabeli 10 wskazuje, że funkcjonalizacja nanorurek selenofosforanami umożliwiła otrzymanie materiałów o wciąż wysokiej stabilności termicznej. O ile pierwsze znaczne utraty masy (związane z usunięciem powierzchniowych grup funkcyjnych) rejestrowane były w dużo niższym przedziale temperaturowym o tyle te materiały były bardziej odporne na rozkład termiczny w wyższych temperaturach. Porównując wyniki analizy termogravimetrycznej w obrębie samych pochodnych selenofosforowych MWCNT można stwierdzić, że budowa przyłączonych grup funkcyjnych (długość i rozgałęzienie łańcucha alifatycznego oraz jego aromatyczność) determinowała ich stabilność termiczną.

**Tabela 10.** Porównanie właściwości termicznych ( $\Delta T$  – zakres temperaturowy rozkładu,  $\Delta m$  – ubytek masy,  $T_{\max}$  - maksymalna temperatura rozkładu)

Wzór sumaryczny związku	Nazwa próbki	TG		DTG
		$\Delta T$ [°C]	$\Delta m$ [%]	$T_{\max}$ [°C]
-	MWCNT	63,5 – 457,5 457,5 – 1002,0	11,1 77,1	232,3 729,7
-	MWCNT-Br	86,4 – 440,0 475,7 – 969,4	8,6 36,9	227,8 745,4
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa/ MWCNT	MWCNT-I	93,5 – 499,1	17,4	119,8 304,8 417,0
		499,7 – 759,0	15,5	637,0
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa/ MWCNT	MWCNT-II	109,8 – 445,2	19,3	304,0
		445,7 – 810,6	21,6	655,0
(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa/ MWCNT	MWCNT-III	101,0 – 489,1	24,3	178,4 247,8 376,5
		527,9 – 788,0	2,2	697,4
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeLi/ MWCNT	MWCNT-IV	100,7 – 480,9	10,8	195,7 321,6 403,4
		482,4 – 939,8	45,8	688,8
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeLi/ MWCNT	MWCNT-V	123,1 – 489,0	10,4	319,6 384,4
		490,6 – 835,5	10,1	678,8
(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeLi/ MWCNT	MWCNT-VI	105,7 – 373,3	4,3	212,1 321,1
		375,9 – 870,6	22,3	681,3

Wzór sumaryczny związku	Nazwa próbki	TG		DTG
		$\Delta T$ [°C]	$\Delta m$ [%]	$T_{max}$ [°C]
(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa/ MWCNT	MWCNT-VII	75,6 – 428,1	9,6	167,3 290,9
		429,1 – 884,9	17,7	703,3
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa/ MWCNT	MWCNT-VIII	91,4 – 516,5	13,1	340,5
		526,8 – 842,7	2,6	718,0

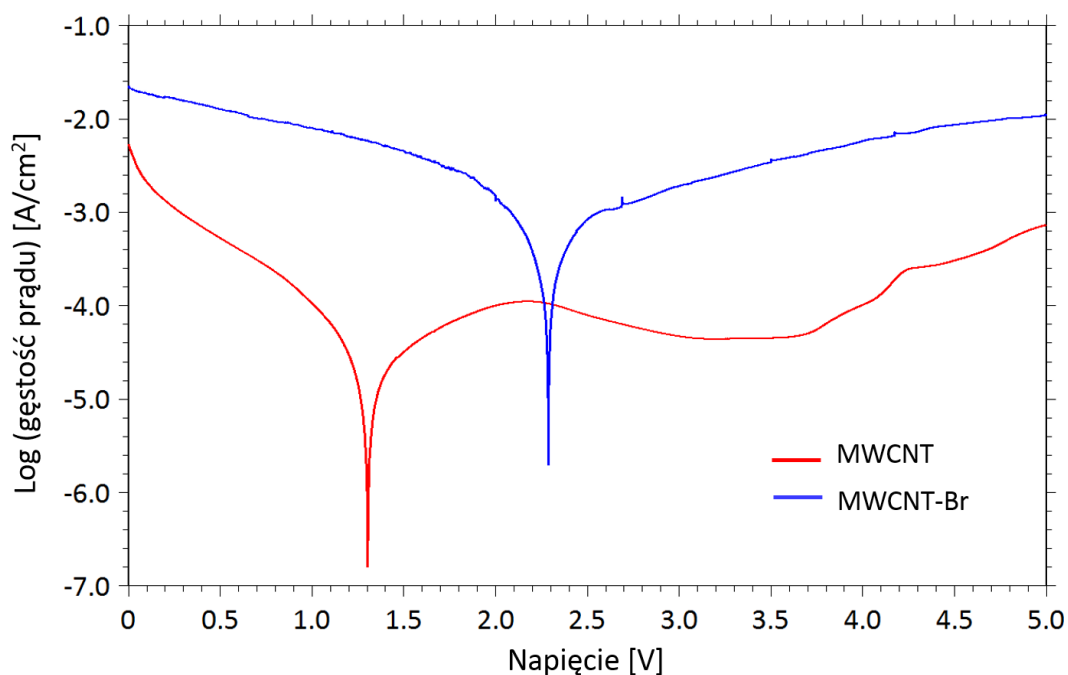
Analiza termogravimetryczna wykazała, że zarówno bromowanie i dalsza modyfikacja ze związkami selenofosforowymi zwiększa stabilność termiczną nanorurek węglowych.

## 8. Ocena właściwości elektrochemicznych

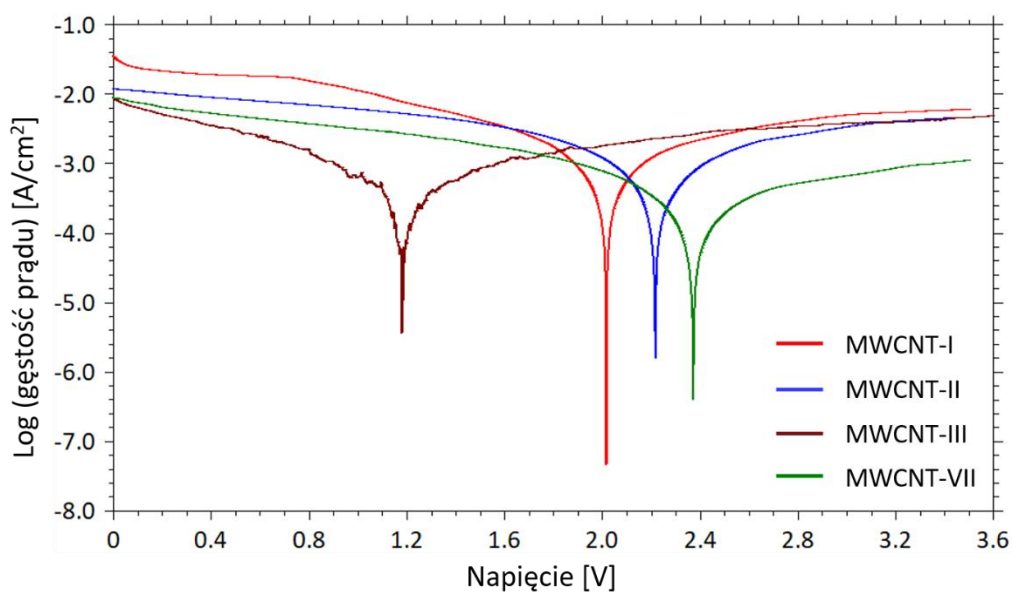
### 8.1. Potencjały korozyjne

W celu wyznaczenia potencjałów korozyjnych i ogólnej charakterystyki korozyjnej niemodyfikowanych i modyfikowanych nanorurek przeprowadzono badania w systemie trójelektrodowym za pomocą aparatu CH Instruments 600E. Materiały analizowano w zakresie potencjałów od 0 do 3,5 V lub 0 do 5 V z szybkością skanowania 0,01 V/s. Na Rys. 76-78 przedstawiono wyniki pomiarów w skali półlogarytmicznej, natomiast w Tabeli 11 zestawiono potencjały korozyjne.

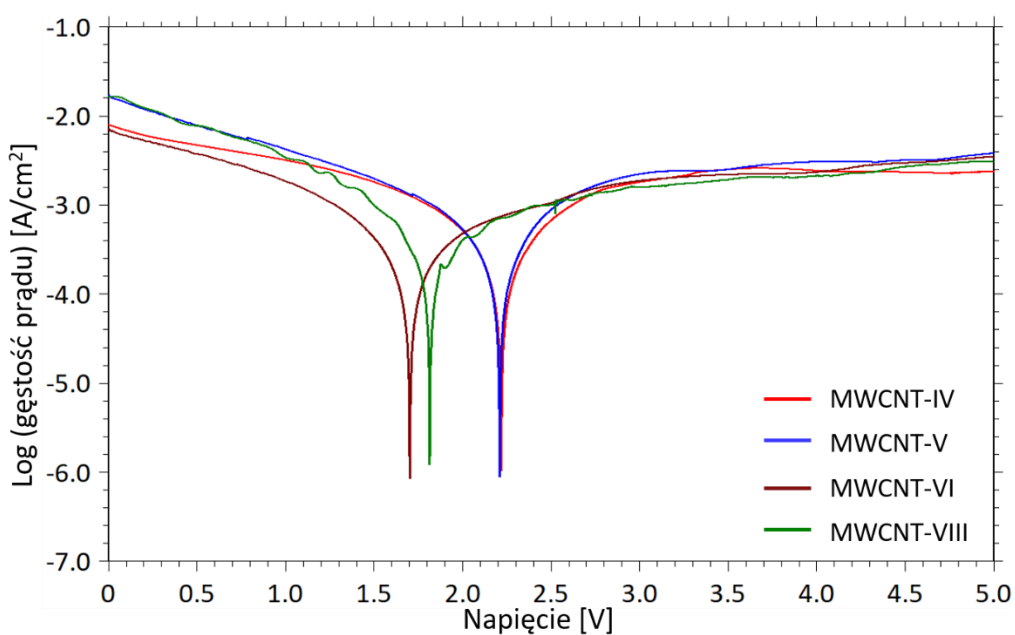
Potencjał korozyjny zmierzony dla natywnych nanorurek wynosił +1,31 V. Z kolei bromowanie przesunęło  $E_{kor}$  do +2,29 V, a dalsza modyfikacja związkami selenofosforowymi z reguły obniżała ten potencjał (+2,22 do +1,19 V). Wyjątek stanowi próbka MWCNT-VII, gdzie  $E_{kor}$  jest równy 2,37 V. Najniższy potencjał korozyjny zarejestrowano dla próbki MWCNT-III. Przesunięcia tych potencjałów w kierunku wyższych wartości wskazują na wzrost odporności na korozję w roztworze elektrolitu, co powoduje wyższą pojemność właściwą i lepszą stabilność cykliczną.



Rys. 76. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji natywnych (czerwony) i bromowanych (niebieski) MWCNT w 1M roztworze LiPF<sub>6</sub> w węglanie propylenu



**Rys. 77.** Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji badanych układów funkcjonalizowanych CNT: MWCNT-I (czerwony); MWCNT-II (niebieski); MWCNT-III (bordowy); MWCNT-VII (zielony) w 1M roztworze LiPF<sub>6</sub> w węglanie propylenu



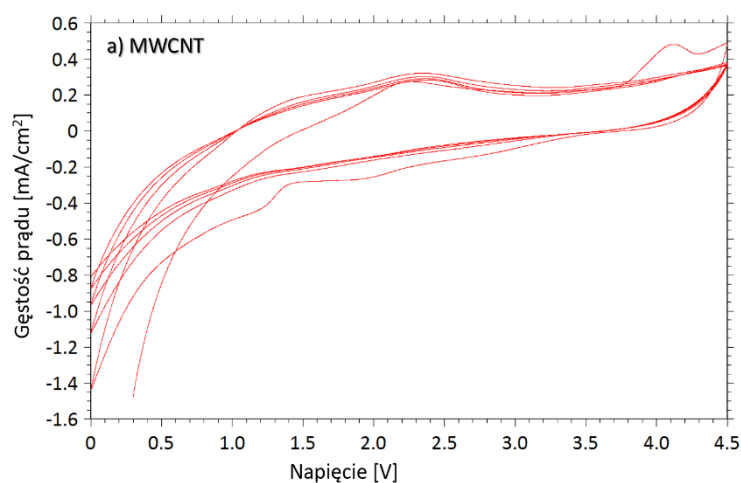
**Rys. 78.** Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji badanych układów funkcjonalizowanych CNT: MWCNT-IV (czerwony); MWCNT-V (niebieski); MWCNT-VI (bordowy); MWCNT-VIII (zielony) w 1M roztworze LiPF<sub>6</sub> w węglanie propylenu

Tabela 11. Zestawienie zmierzonych potencjałów korozyjnych

Wzór sumaryczny związku	Nazwa próbki	Potencjał korozyjny [V]
-	MWCNT	+1,307
-	MWCNT-Br	+2,292
$(C_2H_5O)_2P(O)SeNa/MWCNT$	MWCNT-I	+2,021
$(n-C_4H_9O)_2P(O)SeNa/MWCNT$	MWCNT-II	+2,218
$(t-C_4H_9O)_2P(O)SeNa/MWCNT$	MWCNT-III	+1,186
$(C_2H_5O)_2P(O)SeLi/MWCNT$	MWCNT-IV	+2,222
$(n-C_4H_9O)_2P(O)SeLi/MWCNT$	MWCNT-V	+2,214
$(t-C_4H_9O)_2P(O)SeLi/MWCNT$	MWCNT-VI	+1,703
$(C_8H_{17}O)_2P(O)SeNa/MWCNT$	MWCNT-VII	+2,375
$(C_6H_5O)_2P(O)SeNa/MWCNT$	MWCNT-VIII	+1,820

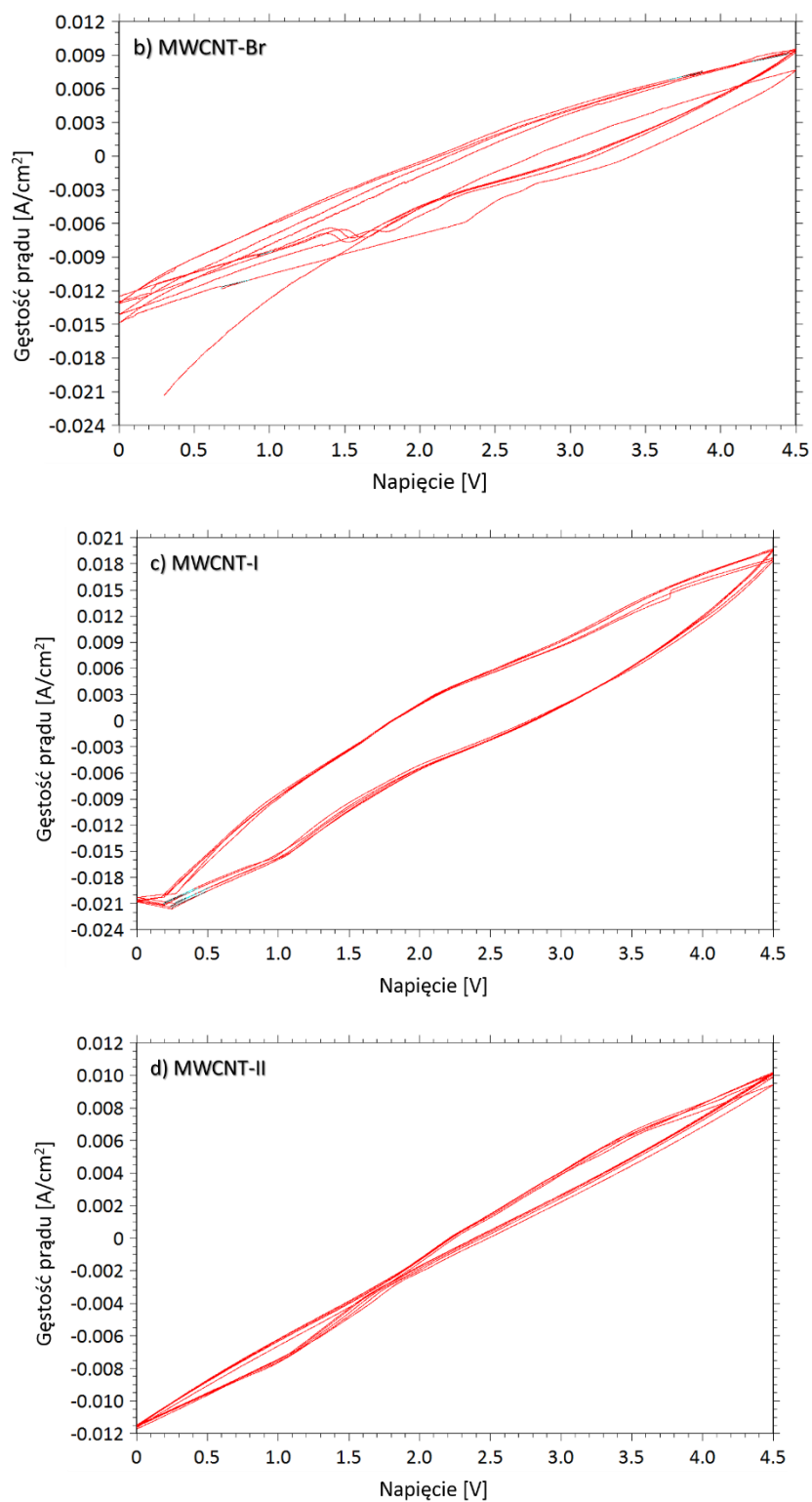
## 8.2. Woltamperometria cykliczna

Za pomocą potencjostatu/galwanostatu przeprowadzono analizę woltamperometrii cyklicznej. Zakres potencjału był zależny od danej próbki i zawierał się w przedziale 0 do +4.5 V. Szybkość skanowania wynosiła 0,01 V/s dla próbek MWCNT-IV – VIII, a dla pozostałych 0,1 V/s. Pomiary zostały przeprowadzone dla 10 pełnych cykli ładowania-rozładowania w celu oceny stabilności zachodzących procesów i ich powtarzalności. Krzywe woltamperometrii cyklicznej przedstawiono na Rys. 79-82.

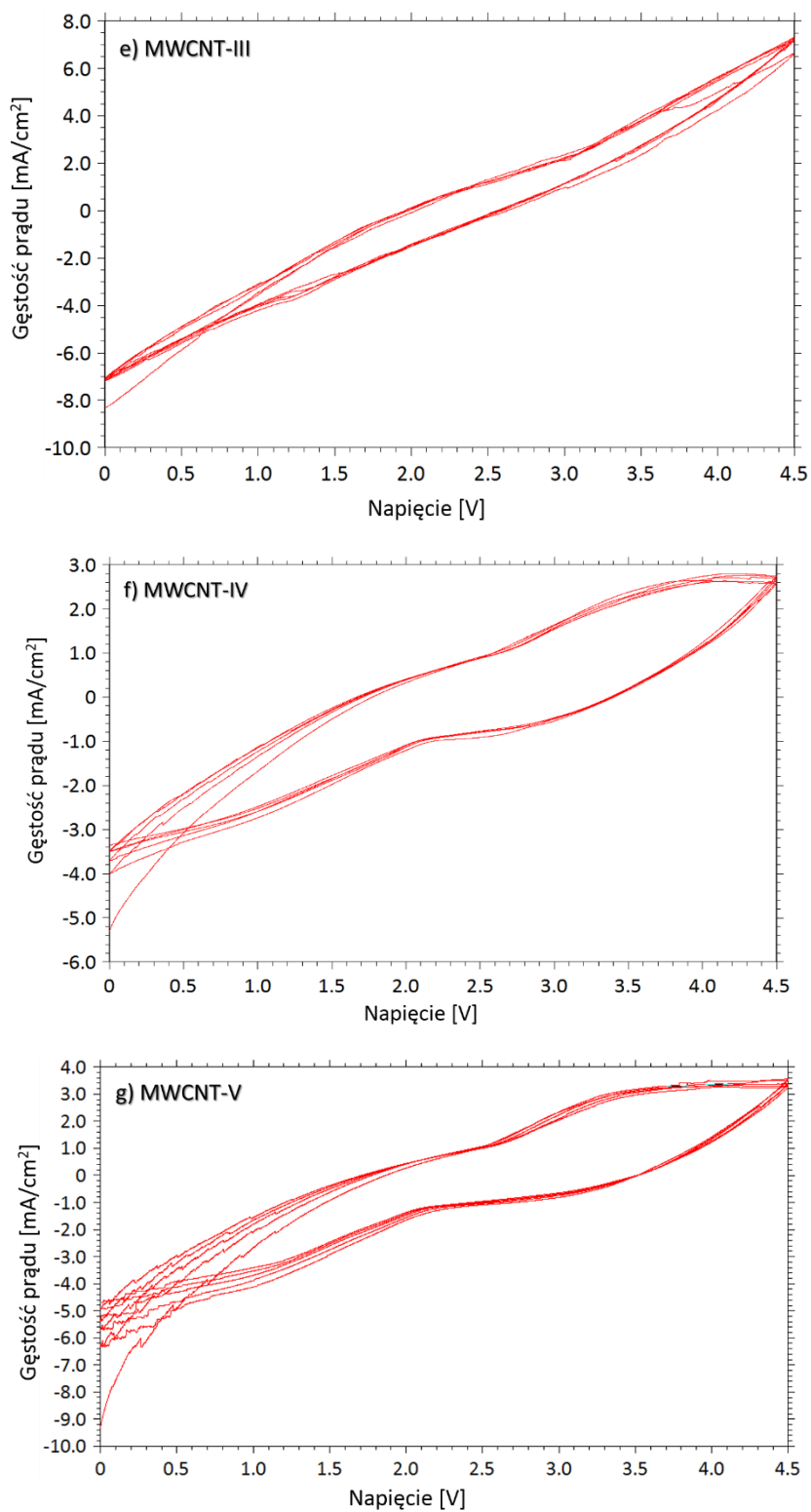


Rys. 79. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbki a) natywnych MWCNT

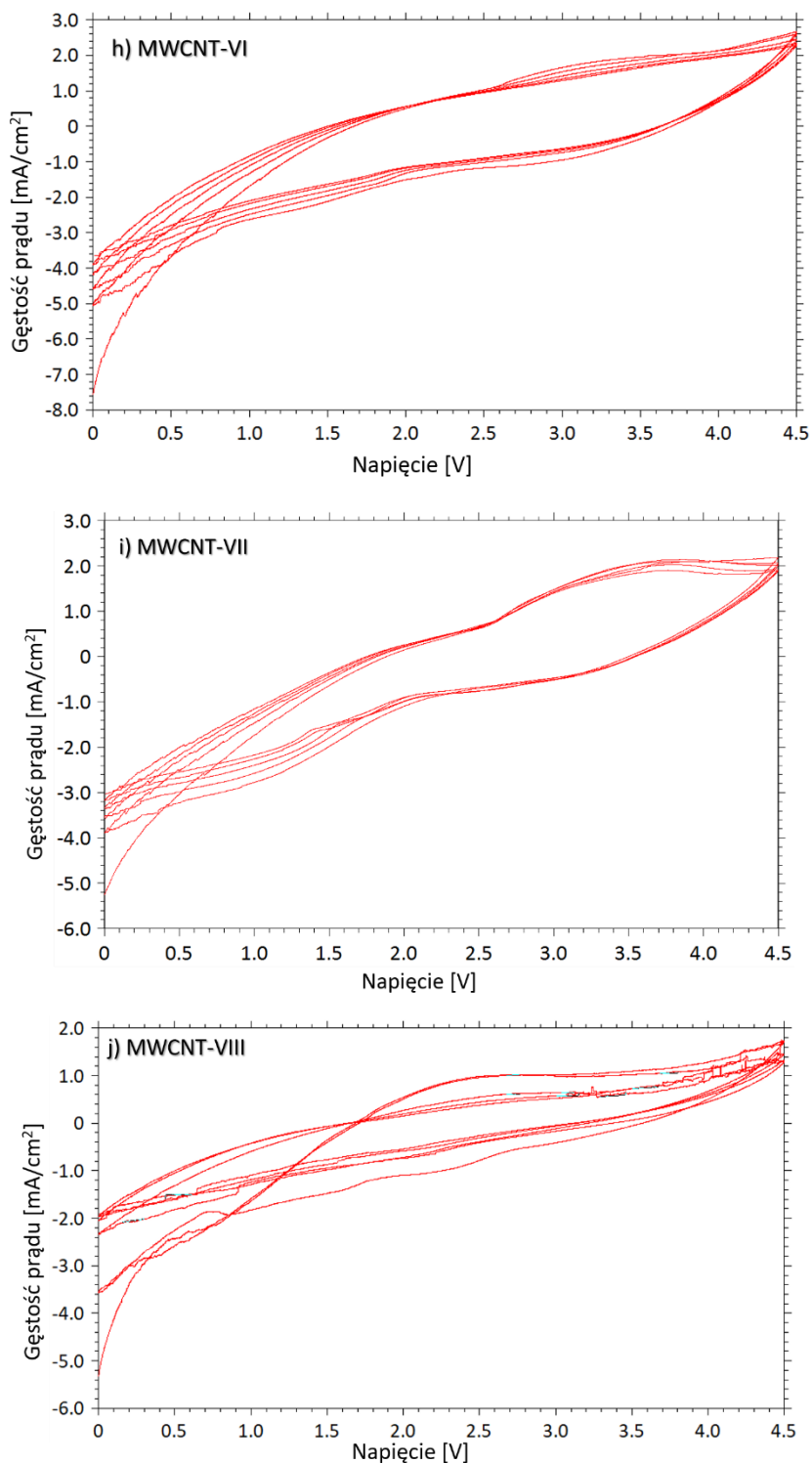




Rys. 80. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbek: b) MWCNT-Br; c) MWCNT-I; d) MWCNT-II



Rys. 81. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbek: e) MWCNT-III; f) MWCNT-IV; g) MWCNT-V



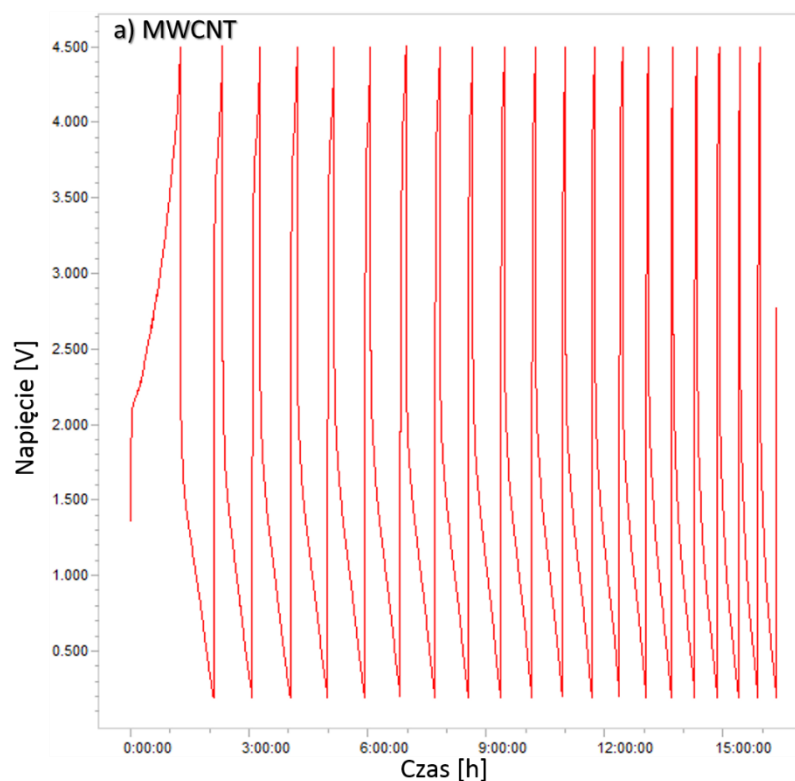
Rys. 82. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbek: h) MWCNT-VI; i) MWCNT-VII; j) MWCNT-VIII

Zarejestrowane cykliczne woltamogramy pokazały odwracalność procesów elektrodowych (redukcja-utlenianie) oraz wysoką stabilność pracy ogniwa. Większość nowo otrzymanych materiałów elektrodowych wykazuje lepsze właściwości elektrochemiczne w porównaniu do wyjściowego materiału – natywnych nanorurek. Niewielkie odstępstwa

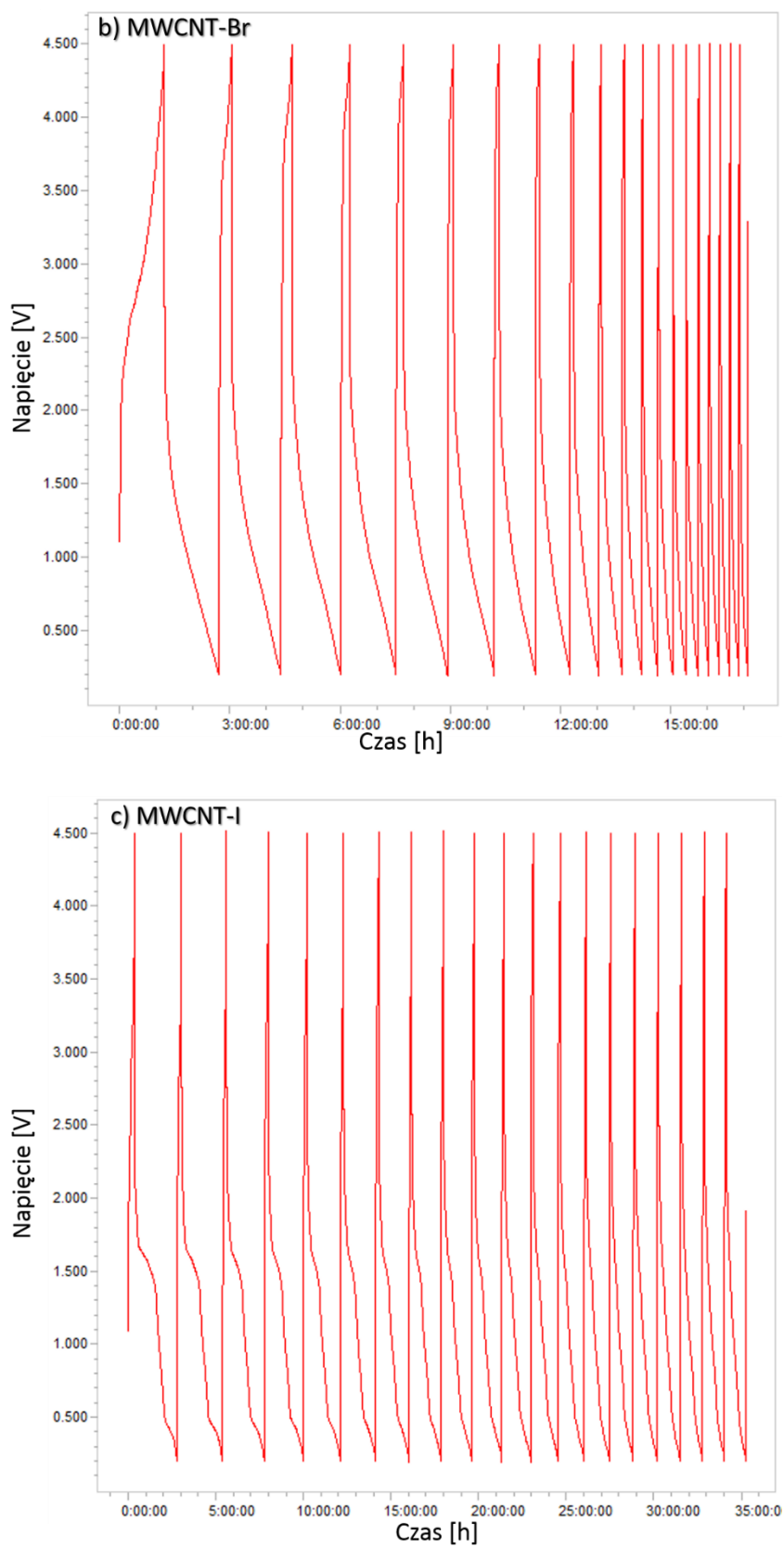
można zauważyć w przypadku próbek MWCNT-V do VII, gdzie pełną stabilność procesów zachodzących na elektrodzie badanej obserwuje się w zakresie potencjału 1 – 4,5 V, natomiast najmniej stabilny okazał się materiał MWCNT-VIII (Rys. 82. j). Można zatem wnioskować, że funkcjonalizowane selenofosforanami wielościenne nanorurki węglowe wykazują duży potencjał jako materiały służące do magazynowania energii.

### 8.3. Chronopotencjometria cykliczna

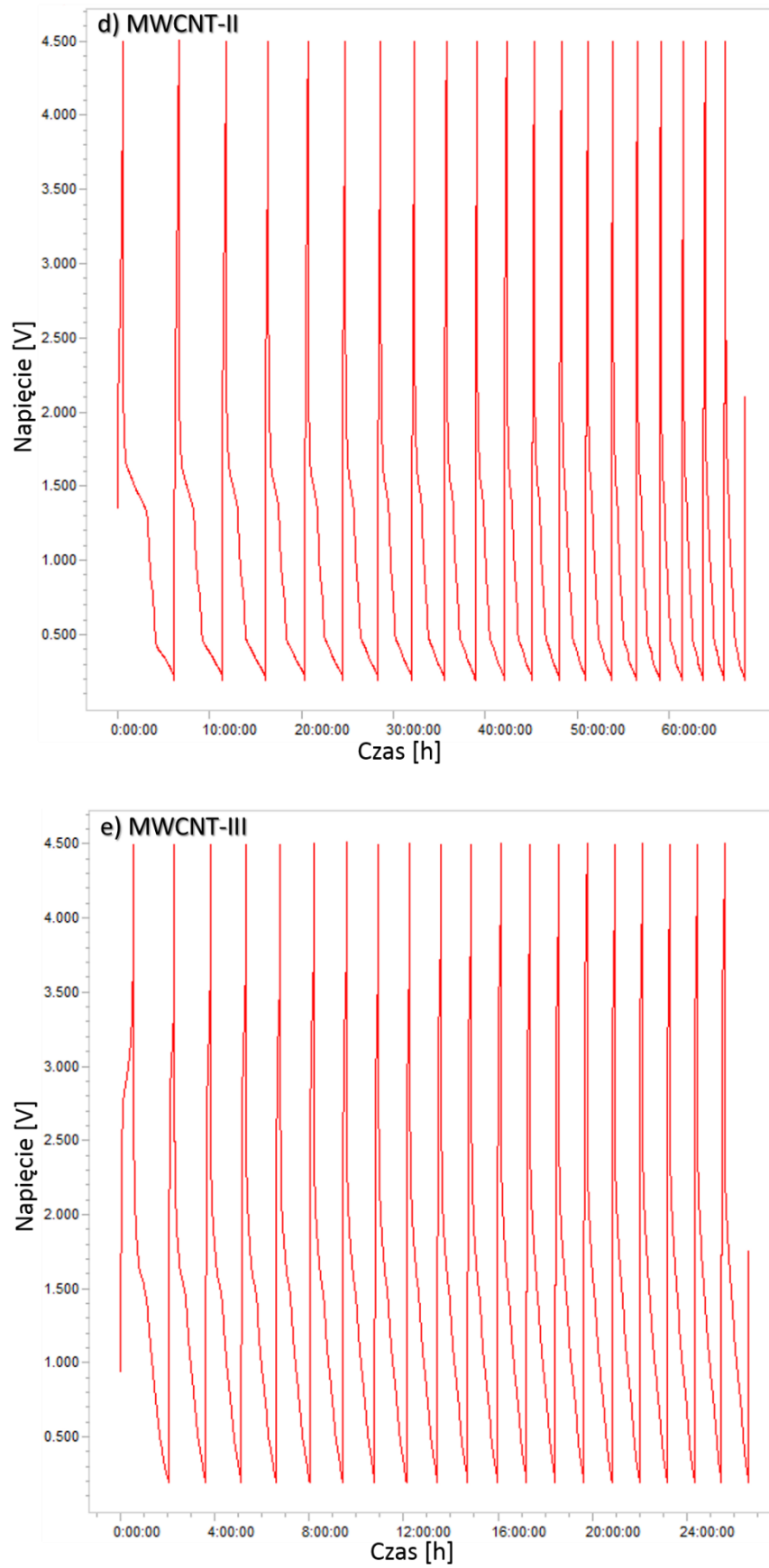
Badanie chronopotencjometryczne przeprowadzone na analizatorze baterii składało się z 42 cykli ładowania oraz rozładowania. Zastosowano następujące parametry: prąd ładowania 2 mA w czasie 120 min, prąd rozładowania 0,1 mA w czasie 360 min. Maksymalną wartość napięcia ustawiono na 4,6 V, a minimalną wartość, do którego następowało rozładowanie na 0,1 V. Wykresy przedstawiające krzywe ładowania i rozładowania pierwszych 20 cykli pracy baterii pastylkowej znajdują się na Rys. 83-88. Kilka pojedynczych cykli ładowania - rozładowania wybrano i zaprezentowano na Rys. 89 i 90.



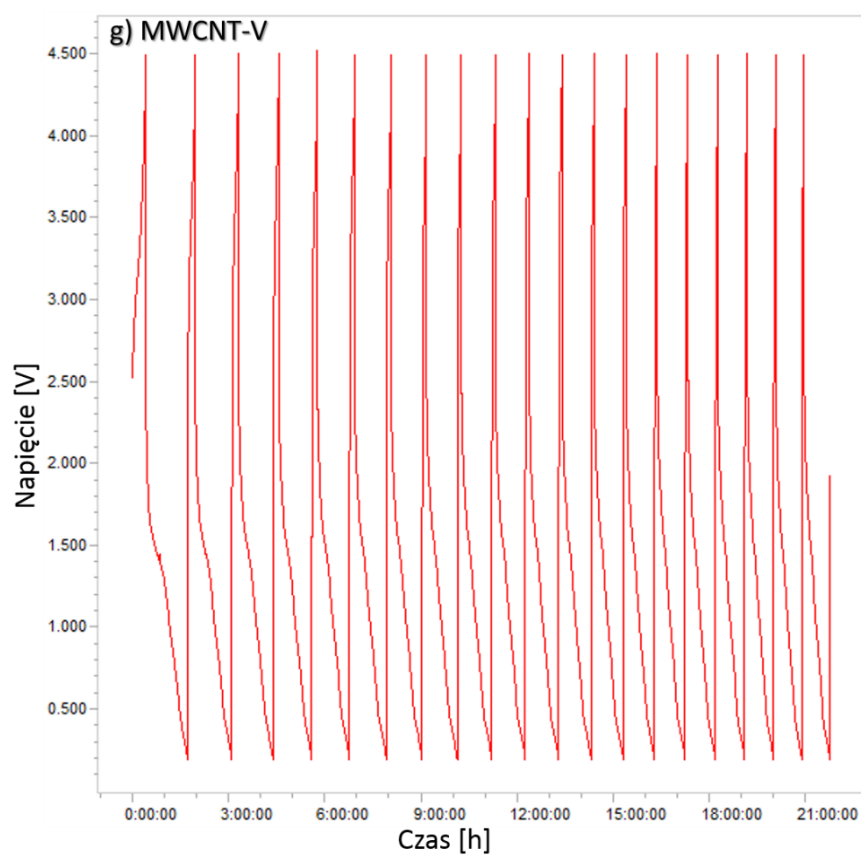
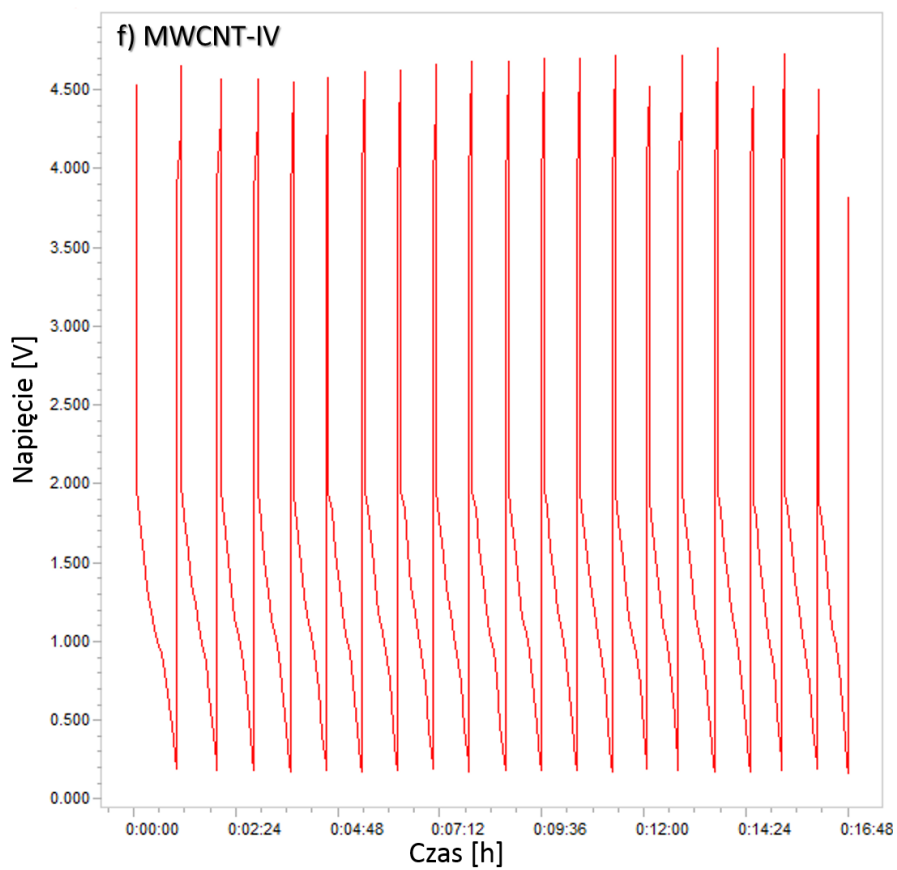
Rys. 83. Krzywe ładowania-rozładowania zarejestrowane dla próbki a) natywnych MWCNT



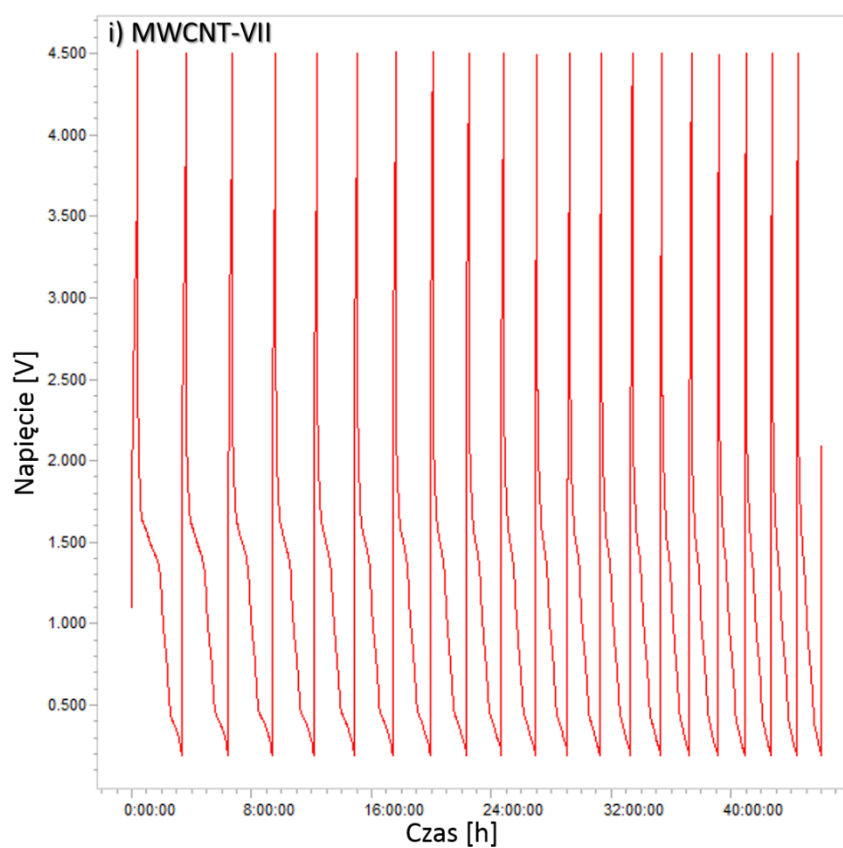
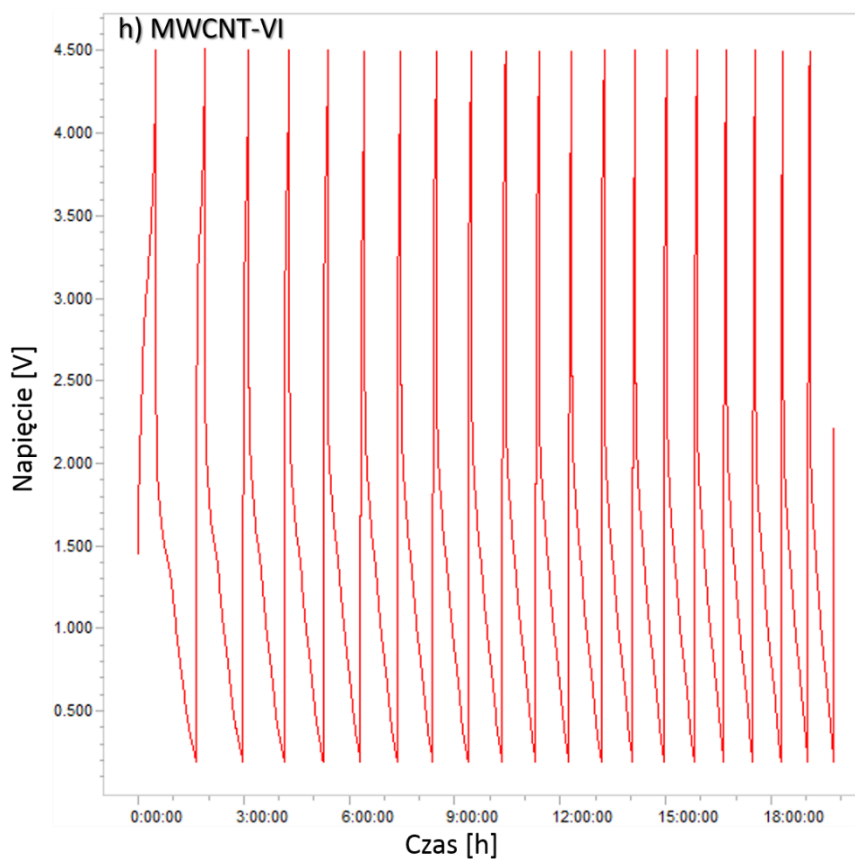
Rys. 84. Krzywe ładowania-rozładowania zarejestrowane dla próbek: b) MWCNT-Br; c) MWCNT-I



Rys. 85. Krzywe ładowania-rozładowania zarejestrowane dla próbek: d) MWCNT-II; e) MWCNT-III

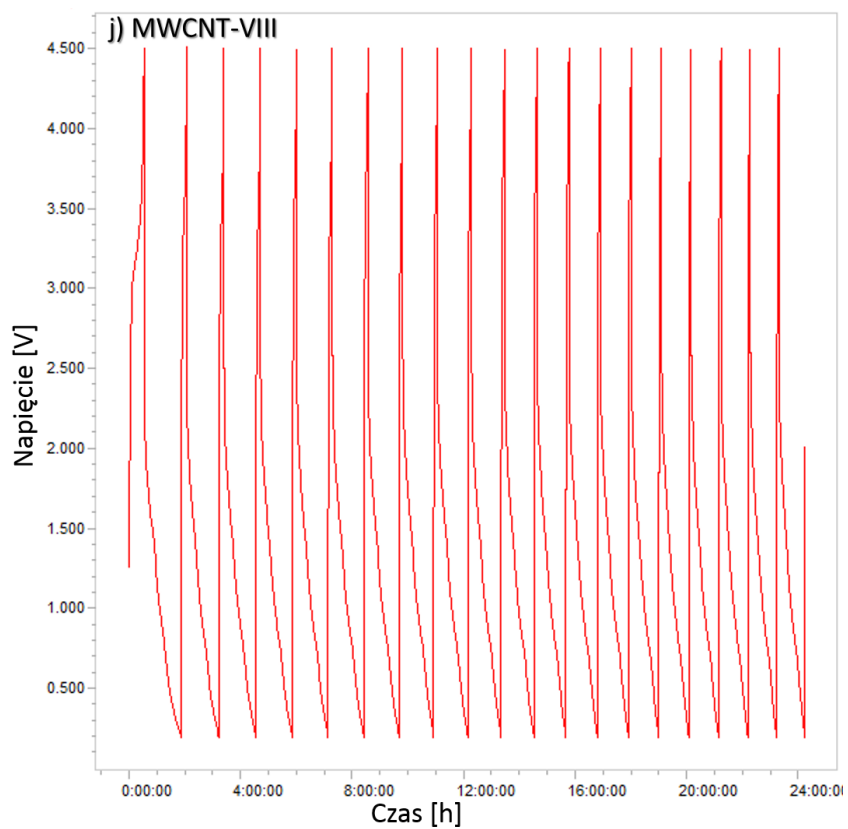


Rys. 86. Krzywe ładowania-rozładowania zarejestrowane dla próbek: f) MWCNT-IV; g) MWCNT-V

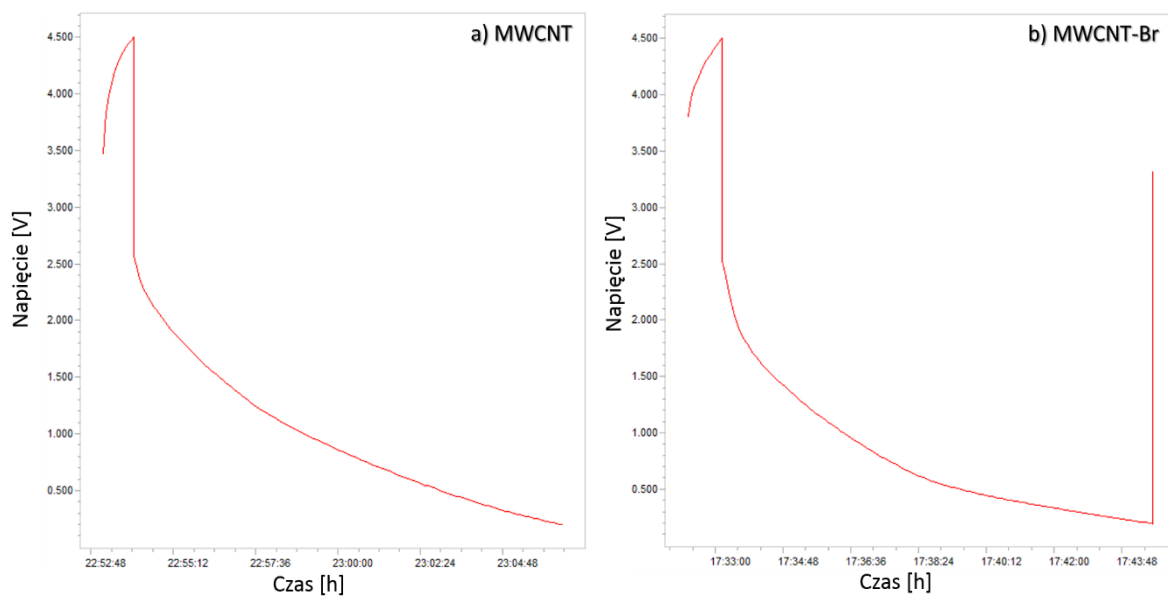


Rys. 87. Krzywe ładowania-rozładowania zarejestrowane dla próbek: h) MWCNT-VI; i) MWCNT-VII

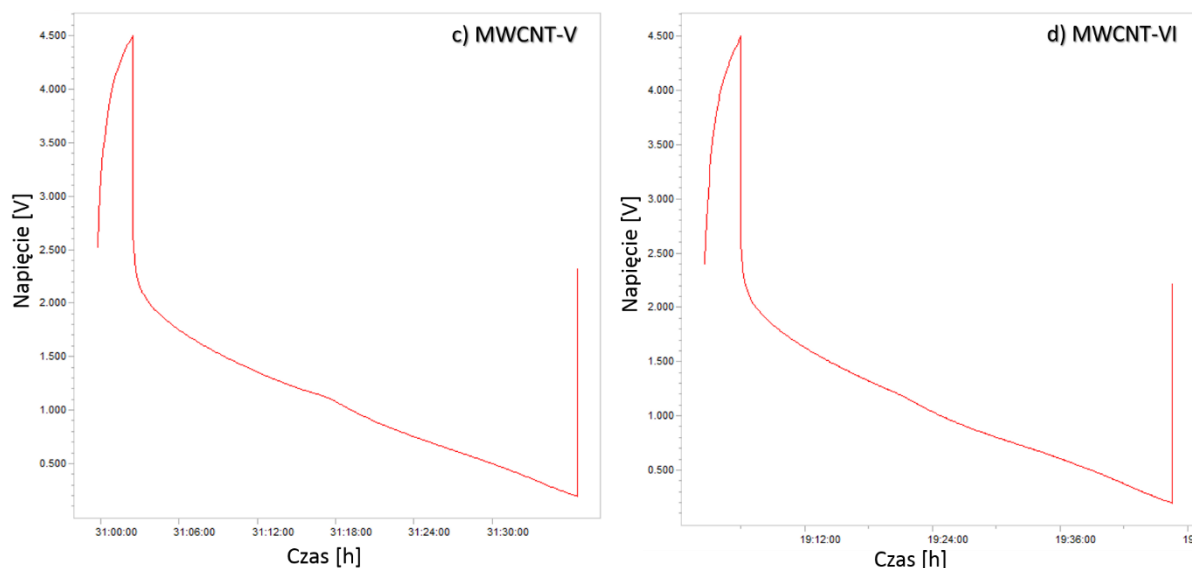




Rys. 88. Krzywe ładowania-rozładowania zarejestrowane dla próbki j) MWCNT-VIII



Rys. 89. Pojedyncze cykle ładowania-rozładowanie próbek: a) MWCNT (cykl 42) oraz b) MWCNT-Br (cykl 23)



**Rys. 90.** Pojedyncze cykle ładowania-rozładowania próbek: c) MWCNT-V (cykl 33) oraz d) MWCNT-VI (cykl 20)

Pomiar metodą chronopotencjometrii cyklicznej wykazał, że otrzymane materiały charakteryzowały się bardzo dobrą stabilnością pracy. Cykle ładowania i rozładowania występowały bez znacznej utraty wydajności ogniwa. Badane elektrody pracowały stabilnie w zakresie 0,2 – 2,5 V. Wartości maksymalnej pojemności ładowania i rozładowania wyznaczone dla poszczególnych próbek zestawiono w Tabeli 12, przy czym masa aktywna próbki wynosiła 0,002 g.

**Tabela 12.** Wartości pojemności ładowania-rozładowania

Wzór sumaryczny związku	Nazwa próbki	Pojemność ładowania [mAh/g]	Pojemność rozładowania [mAh/g]
-	MWCNT	16,389	10,434
-	MWCNT-Br	16,389	9,557
$(C_2H_5O)_2P(O)SeNa/MWCNT$	MWCNT-I	39,147	34,081
$(n-C_4H_9O)_2P(O)SeNa/MWCNT$	MWCNT-II	516,480	280,921
$(t-C_4H_9O)_2P(O)SeNa/MWCNT$	MWCNT-III	67,222	39,585
$(C_2H_5O)_2P(O)SeLi/MWCNT$	MWCNT-IV	0,833	0,564
$(n-C_4H_9O)_2P(O)SeLi/MWCNT$	MWCNT-V	45,556	27,578
$(t-C_4H_9O)_2P(O)SeLi/MWCNT$	MWCNT-VI	58,578	33,792

Wzór sumaryczny związku	Nazwa próbki	Pojemność ładowania [mAh/g]	Pojemność rozładowania [mAh/g]
$(C_8H_{17}O)_2P(O)SeNa$ / MWCNT	MWCNT-VII	58,889	46,102
$(C_6H_5O)_2P(O)SeNa$ / MWCNT	MWCNT-VIII	62,498	35,769

Modyfikacje nanorurek wpływają na poprawę właściwości elektrochemicznych – odwracalnej interkalacji litu. Najkorzystniejszy efekt obserwowano przy pomiarach selenofosforowych pochodnych MWCNT z podstawnikiem di-*n*-butylowym (MWCNT-II), gdzie maksymalna wartość pojemności rozładowania wzrosła nawet 28-krotnie. Natomiast w przypadku próbki MWCNT-IV (pochodnych MWCNT z podstawnikiem dietylowym) wartość ta uległa 18-krotnemu zmniejszeniu, w stosunku do materiału wyjściowego.

## WNIOSKI

Na podstawie wyników z przeprowadzonych badań i ich dyskusji sformułowano następujące wnioski:

- Pomyślnie przeprowadzono halogenowanie natywnych wielościennych nanorurek węglowych w oparach bromu, co zwiększyło ich reaktywność.
- Otrzymano nowe, wcześniej nieopisane, selenofosforany sodu (*O,O*-di-*t*-butylowy, bis(2-etyloheksylowy) i *O,O*-difenylowy) oraz litu (*O,O*-dietylowy, *O,O*-di-*n*-butylowy i *O,O*-di-*t*-butylowy).
- Zsyntezowano nowe selenofosforowe pochodne wielościennych nanorurek węglowych, co zostało potwierdzone metodami spektroskopowymi i rentgenowskimi.
- Na utworzenie wiązań kowalencyjnych pomiędzy nanorurką a wprowadzanymi grupami chemicznymi wskazywała zmiana uporządkowania i typu hybrydyzacji atomów węgla.
- Reakcje bromowanych nanorurek z selenofosforanami umożliwiły otrzymanie materiałów o wysokiej stabilności termicznej, szczególnie bardziej odpornych na rozkład termiczny w wyższych temperaturach.
- Rodzaj podstawnika miał wpływ na właściwości elektrochemiczne pochodnych MWCNT. Wraz ze wzrostem łańcucha alifatycznego i jego rozgałęzieniem pojemność ogniw rosła, zarówno w przypadku soli sodowych jak i litowych, natomiast podstawnik aromatyczny powodował obniżenie stabilności cyklicznej w porównaniu do pozostałych układów.
- Ogniwa złożone z MWCNT-Br modyfikowanych selenofosforanami wykazywały wzrost odporności na korozję w roztworze elektrolitu, co powodowało wyższą pojemność właściwą i lepszą stabilność cykliczną (cykle ładowania i rozładowania występowały bez znacznej utraty wydajności ogniwa).
- Przedstawione w niniejszej pracy pochodne wielościennych nanorurek węglowych mogą znaleźć potencjalne zastosowanie jako komponenty ogniw litowo-jonowych.

**LITERATURA CYTOWANA**

1. Krueger A., Carbon Materials and Nanotechnology, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.* Weinheim, Germany, **2010**.
2. Meyyappan M. Carbon Nanotubes. Science and Applications, *CRC Press LLC*, Boca Raton, **2005**.
3. Wang N., Tang Z.K., Li G.D., Chen J.S. Single-walled 4 Å carbon nanotube arrays. *Nature*, **2000**, 408, 50–51.
4. Zhao X., Liu Y., Inoue S., Suzuki T., Jones R.O., Ando Y. Smallest carbon nanotube is 3 Å in diameter. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 12, 125502-1–125502-3.
5. Ng M.-F., Sun S.L., Zhang R.Q. Potential visible light absorption in 3-Å-diam carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 033406-1–033406-4.
6. Gonsalves K.E., Halberstadt C.R., Laurencin C.T., Nair L.S. Biomedical Nanostructures, *John Wiley & Sons, Inc.*, New Jersey, **2008**.
7. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Physical Properties of Carbon Nanotubes, *Imperial College Press*, London, **1998**.
8. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, *Academic Press*, San Diego, USA, **1996**.
9. Dai H. Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties. *Accounts Chem. Res.* **2002**, 35, 12, 1035–1044.
10. Rahmandoust, M., Öchsner, A. Buckling behaviour and natural frequency of zigzag and armchair single-walled carbon nanotubes, *Journal Nano Res.* **2011**, 16, 153-160.
11. Huczko A. Nanorurki węglowe. Czarne diamenty XXI wieku, *Wydawnictwo BEL*, Warszawa, **2004**.
12. Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Compos. Sci. Technol.* **2001**, 61, 1899–1912.
13. Przygocki W., Włochowicz A. Fulereny i Nanorurki, *WNT Warszawa*, **2001**.
14. Yamada T., Namail T., Hata K., Futaba D. N., Mizuno K., Fan J., Yudasaka M., Yumura M., Iijima S. Size-selective growth of double-walled carbon nanotube forests from engineered iron catalysts. *Nat. Nanotechnol.* **2006**, 1, 131-.
15. Zhu H.W., Xu C.L., Wu D.H., Wei B.Q., Vajtai R., Ajayan P.M. Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands. *Science*, **2002**, 296, 884–886.
16. <https://nanografi.com/blog/double-walled-carbon-nanotubes-dwcnts/> (data dostępu: 20.08.2021)
17. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **1993**, 363, 603–605.
18. Mukhopadhyay S.M., Nanoscale Multifunctional Materials. Science and Applications, *John Wiley & Sons, Inc.*, New Jersey, **2012**.
19. Zhang X., Ju H., Wang J. Electrochemical Sensors, Biosensors and Their Biomedical Applications, *Elsevier Inc.*, San Diego, **2008**.
20. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sugihara K., Spain I.L., Goldberg H.A. Graphite Fibers and Filaments, *Springer-Verlag*, Berlin, **1988**.
21. Zhang L., Chen L., Liu J., Fang X., Zhang Z. Effect of morphology of carbon nanomaterials on thermo-physical characteristics, optical properties and photo-thermal conversion performance of nanofluids. *Renew. Energy* **2016**, 99, 888–897.
22. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, 354, 56–58.
23. Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* **1993**, 363, 605–607.
24. Dai H., Nanotube growth and characterization. w: Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris P. (red.), Carbon Nanotubes, *Springer*, Berlin, Germany, **2001**, 29–53.
25. Dobrzańska-Danikiewicz A.D., Łukowiec D., Cichocki D., Wolany W., Nanokompozyty złożone z nanorurek węglowych pokrytych nanokryształami metali szlachetnych. *Annal V* **2015**, 2, 1–131.
26. Ebbesen T.W., Ajayan P.M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature* **1992**, 358, 220–222.

27. Łukaszczuk P. Badania nad technologią separacji i dyspersji jednościennych nanorurek węglowych na metaliczne i półprzewodnikowe. Praca doktorska, Szczecin **2013**.
28. Guo T., Nikolaev P., Rinzler A.G., Tomanek D., Colbert D.T., Smalley R.E. Self-Assembly of Tubular Fullerenes. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10694–10697.
29. Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 49–54.
30. Gore J.P., Sane A. Flame Synthesis of Carbon Nanotubes. w: Yellampalli S. (red.) Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications, *InTech*, **2011**, 121–146.
31. Kumar M., Ando Y. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. *J Nanosci Nanotech* **2010**, 10, 3739–3758.
32. Zhang Q., Huang J., Zhao M., Qian W., Wei F. Carbon nanotube mass production: principles and processes. *Chem Sus Chem.* **2011**, 4, 864–889.
33. Zhang G., Mann D., Zhang L., Javey A., Li Y., Yenilmez E., Wang Q., McVittie J.P., Nishi Y., Gibbons J., Dai H. Ultra-high-yield growth of vertical single-walled carbon nanotubes: Hidden roles of hydrogen and oxygen. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, 102, 16141–16145.
34. Hofmann S., Ducati C., Robertson J., Kleinsorge B. Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 135–137.
35. Choi Y.C., Shin Y.M., Lee Y.H., Lee B.S., Park G.-S., Choi W.B., Lee N.S., Kim J.M. Controlling the diameter, growth rate, and density of vertically aligned carbon nanotubes synthesized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2367–2369.
36. Yun Y., Shanov V., Tu Y., Subramaniam S., Schulz M.J. Growth Mechanism of Long Aligned Multiwall Carbon Nanotube Arrays by Water-Assisted Chemical Vapor Deposition. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 23920–23925.
37. Futaba D.N., Hata K., Namai T., Yamada T., Mizuno K., Hayamizu Y., Yumura M., Iijima S. 84% Catalyst Activity of Water-Assisted Growth of Single Walled Carbon Nanotube Forest Characterization by a Statistical and Macroscopic Approach. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8035–8038.
38. Yamada T., Maigne A., Yudasaka M., Mizuno K., Futaba D.N., Yumura M., Iijima S., Hata K. Revealing the Secret of Water-Assisted Carbon Nanotube Synthesis by Microscopic Observation of the Interaction of Water on the Catalysts. *Nano Lett.* **2008**, 8, 4288–4292.
39. Xu Y., Dervishi E., Biris A.R., Biris A.S. Chirality-enriched semiconducting carbon nanotubes synthesized on high surface area MgO-supported catalyst. *Mater. Lett.* **2011**, 65, 1878–1881.
40. Morsy M., Helal M., El-Okr M., Ibrahim M. Preparation, purification and characterization of high purity multi-wall carbon nanotube. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* **2014**, 132, 594–598.
41. Matsuzawa Y., Takada Y., Kodaira T., Kihara H., Kataura H., Yoshida M. Effective nondestructive purification of single-walled carbon nanotubes based on high-speed centrifugation with a photochemically removable dispersant. *J Phys Chem C.* **2014**, 118, 5013–5019.
42. Zaytseva O., Neumann G. Carbon nanomaterials: production, impact on plant development, agricultural and environmental applications. *Chem. Biol. Technol. Agric.* **2016**, 3, 17, 1-26.
43. Gupta N., Gupta S.M., Sharma S.K. Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications. *Carbon Lett.* **2019**, 29, 419–447.
44. Prasek J., Drbohlavova J., Chomoucka J., Hubalek J., Jasek O., Adam V., Kizek R. Methods for carbon nanotubes synthesis—review. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 15872–15884.
45. Meyyappan M., Delzeit L., Cassell A., Hash D. Carbon nanotube growth by PECVD: a review. *Plasma Sources Sci Tech* **2003**, 12, 205–216.
46. Chen M., Chen C.-M., Chen C.-F. Preparation of high yield multi-walled carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition at low temperature. *J. Mater. Sci.* **2002**, 37, 3561–3567.
47. Krzysztof K., Boskovic B.O., Yahya N. Synthesis of carbon nanostructures by CVD method. W: Yahya N. (red.) Carbon and oxide nanostructures, Synthesis, Characterisation and Applications, *Springer*, Berlin, **2010**, 23–49.

48. Wang J.-G., Liu H., Zhang X., Li X., Liu X., Kang F. Green synthesis of hierarchically porous carbon nanotubes as advanced materials for high-efficient energy storage. *Small* **2018**, 14, 13, 1703950.
49. Tripathi N., Pavelyev V., Islam S.S. Synthesis of carbon nanotubes using green plant extract as catalyst: unconventional concept and its realization. *Applied Nanoscience* **2017**, 7, 8, 557–566.
50. Hakim Y.Z., Yulizar Y., Nurcahyo A., Surya M. Green synthesis of carbon nanotubes from coconut shell waste for the adsorption of Pb (II) ions. *Acta Chimica Asiana* **2018**, 1, 1, 6–10.
51. Hamid Z.A., Azim A.A., Mouez F.A., Rehim S.S.A. Challenges on synthesis of carbon nanotubes from environmentally friendly green oil using pyrolysis technique. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2017**, 126, 218–229.
52. Paul S., Samdarshi S.K. A green precursor for carbon nanotube synthesis. *New Carbon Mater.* **2011**, 26, 2, 85–88.
53. Shalu S., Dasgupta K., Kumari A., Dasgupta B.G. Carbon Nanotubes: A Concise Review of The Synthesis Techniques, Properties, and Applications. w: Vakhrushev A.V., Kodolov V.I., Haghi A.K., Ameta S.C. (red.) Carbon Nanotubes and Nanoparticles. *Apple Academic Press*, New York. **2019**, 1–26.
54. Huczko A., Kurcz M., Poplawska M. Nanorurki Węglowe. Otrzymywanie, Charakterystyka, Zastosowanie, *Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego*, Warszawa, **2014**.
55. Mukhopadhyay S.M., Nanoscale Multifunctional Materials. Science and Applications, *John Wiley & Sons, Inc.*, New Jersey, **2012**.
56. Łukowiec D., Struktura i własności nanokompozytów składających się z nanorurek węglowych pokrywanych nanocząstkami platyny. Rozprawa doktorska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, Gliwice, **2014**.
57. Huang J.Y., Chen S., Wang Z.Q., Kempa K., Wang Y.M., Jo S.H., Chen G., Dresselhaus M.S., Ren Z.F. Superplastic carbon nanotubes. *Nature* **2006**, 439, 281–281.
58. Ding F., Jiao K., Lin Y., Yakobson B.I. How Evaporating Carbon Nanotubes Retain Their Perfection? *Nano Lett.* **2007**, 7, 681–684.
59. Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature* **1996**, 381, 678–680.
60. Wong E.W., Sheehan P.E., Lieber C.M. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. *Science* **1997**, 277, 1971–1975.
61. Yu M.F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S. Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. *Science* **2000**, 287, 637–640.
62. Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T.W., Yianilos P.N., Treacy M.M.J. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 14013–14019.
63. Yakobson B.I., Brabec C.J., Bernholc J. Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 2511–2514.
64. Yakobson B., Smalley R. Fullerene nanotubes: C-1000000 and beyond. *Am. Sci.* **1997**, 85, 324–337.
65. Dumitrica T., Hua M., Yakobson B.I. Symmetry-, time-, and temperature-dependent strength of carbon nanotubes. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, 103, 6105–6109.
66. Bielajew N.M. Wytrzymałość materiałów, *Wyd. MON*, Warszawa, **1954**.
67. Dai H.J. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surf. Sci.* **2002**, 500, 218–241.
68. Hong S., Myung S. A flexible approach to mobility. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 207–208.
69. Iijima S. Carbon nanotubes: past, present, and future. *Physica B* **2002**, 323, 1–5.
70. Song S.N., Wang X.K., Chang R.P., Ketterson J.B. Electronic properties of graphite nanotubules from galvanomagnetic effects. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 697–700.
71. Dai H.J., Wong E.W., Lieber C.M. Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual Carbon Nanotubes. *Science* **1996**, 272, 523–526.
72. Li Q., Li Y., Zhang X., Chikkannanavar S.B., Zhao Y., Dangelewicz A.M., Zheng L., Doorn S.K., Jia Q., Peterson D.E., Arendt P.N., Zhu Y. Structure-Dependent Electrical Properties of Carbon Nanotube Fibers. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3358–3363.

73. Mizuno K., Ishii J., Kishida H., Hayamizu Y., Yasuda S., Futaba D.N., Yumura M., Hata K. A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2009**, 106, 6044–6047.
74. Ajiki H., Ando T. Magnetic Properties of Carbon Nanotubes. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1993**, 62, 2470–2480.
75. Xu Z., Lu W., Wang W., Gu C., Liu K., Bai X., Wang E., Dai H. Converting Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes into Semiconductors by Boron/Nitrogen Co-Doping. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 19, 3615–3619.
76. Mühl T., Ritschel M., Kozhuharova R., Elefant D., Graff A., Leonhardt A., Mönch I., Schneider C.M., Groudeva-Zotova S. Magnetic properties of aligned ferromagnetically filled carbon nanotubes. *Highlights* **2002**, 27–30.
77. Ning G. Improvement of Fe/MgO Catalysts by Calcination for the Growth of Single- and Double-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 1201–1205.
78. Collins P.G., Avouris P. Nanotubes for Electronics. *Sci. Amer.* **2000**, 283, 6, 38–45.
79. Kim P., Shi L., Majumbar A., McEuen P.L. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 21, 215502-1–215502-4.
80. Lan Y., Wang Y., Ren Z.F. Physics and applications of aligned carbon nanotubes, *Adv. Phys.* **2011**, 60, 4, 553–678.
81. Belin T., Epron F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Mater. Sci. Eng. B* **2005**, 119, 105–118.
82. <https://www.alliedmarketresearch.com/carbon-nanotube-market> (data dostępu: 7.09.2021).
83. M.F.L. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science* **2013**, 339, 6119, 535–539.
84. Avouris, P., Chen, Z., Perebeinos, V. Carbon-based electronics. *Nature Nanotech.* **2007**, 2, 605–615.
85. Coll B.F., Dean K.A., Howard E., Johnson S.V., Johnson M.R., Jaskie J.E. Nano-emissive display technology for large-area HDTV. *J. Soc. Inf. Display* **2006**, 14, 5, 477–485.
86. <https://nano-magazine.com/news/2018/10/3/the-everyday-objects-which-could-soon-be-revolutionised-by-nanotechnology> (data dostępu: 09.09.2021).
87. Che G., Lakshmi B.B., Fisher E.R., Martin C.R. Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production. *Nature* **1998**, 393, 346–349.
88. Frackowiak E., Béguin F. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. *Carbon* **2002**, 40, 1775–1787.
89. Xiao Q., Zhou, X. The study of multiwalled carbon nanotube deposited with conducting polymer for supercapacitor. *Electrochimica Acta* **2003**, 48, 575–580.
90. Niu C., Sichel E.K., Hoch R., Moy D., Tennent, H. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 1480–1482.
91. Wong H.-S.P., Appenzeller J., Derycke V., Martel R., Wind S., Avouris, P. Carbon nanotube field effect transistors - fabrication, device physics, and circuit implications. Digest of Technical Papers, ISSCC **2003**.
92. Bishop M.D., Hills G., Srimani T., Lau C., Murphy D., Fuller S., Shulaker M.M. Fabrication of carbon nanotube field-effect transistors in commercial silicon manufacturing facilities. *Nature Electronics* **2020**, 3, 8, 492–501.
93. Pavlyuk V., Ciesielski W., Pavlyuk N., Kulawik D., Balińska A., Kluziak K. Enhancement of Y<sub>5</sub>-xPrxSb<sub>3</sub>-yMy (M = Sn, Pb) Electrodes for Lithium- and Sodium-Ion Batteries by Structure Disordering and CNTs Additives. *Materials (Basel)* **2021**, 14, 15, 4331–4347.
94. Lin Y., Lu F., Tu Y., Ren Z. Glucose biosensors based on carbon nanotube nanoelectrode ensembles. *Nano Lett.* **2004**, 4, 2, 191–195.
95. Zhao Q., Gan Z., Zhuang Q. Electrochemical sensors based on carbon nanotubes. *Electroanalysis* **2002**, 14, 23, 1609–1613.
96. Eom J.-Y., Kwon H.-S. Effects of the chemical etching of single-walled carbon nanotubes on their lithium storage properties. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, 126, 1, 108–113.



97. Eom J., Kim D., Kwon H. Effects of ball-milling on lithium insertion into multi-walled carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapour deposition. *J. Power Sources* **2006**, 157, 1, 507–514.
98. DiLeo R.A., Castiglia A., Ganter M.J., Rogers R.E., Cress C.D., Raffaele R.P., Landi B.J. Enhanced Capacity and Rate Capability of Carbon Nanotube Based Anodes with Titanium Contacts for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano* **2010**, 4, 10, 6121–6131.
99. Liu X.-M., Huang Z.d., Oh S.w., Zhang B., Ma P.-C., Yuen M.M.F., Kim J.K. Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, 72, 2, 121–144.
100. Shi Z., Yang Y., Huang Y., Yue H., Cao Z., Dong H., Yin Y., Yang S. Organic Alkali Metal Salt Derived Three-Dimensional N-Doped Porous Carbon/Carbon Nanotubes Composites with Superior Li–S Battery Performance. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 4, 3995–4003.
101. Xu Y.-W., Zhang B.-H., Li G.-R., Liu S., Gao X.-P. Covalently Bonded Sulfur Anchored with Thiol-Modified Carbon Nanotube as a Cathode Material for Lithium–Sulfur Batteries. *ACS Applied Energy Materials* **2020**, 3, 1, 487–494.
102. Xiao B., Rojo T., Li X. Hard Carbon as Sodium-Ion Battery Anodes: Progress and Challenges. *Chem. Sus. Chem.* **2019**, 12, 1, 133–144.
103. Han W., Zhou Y., Zhu T., Chu H. Combustion synthesis of defect-rich carbon nanotubes as anodes for sodium-ion batteries. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 520, 146317.
104. Zhao C., Lu Y., Liu H., Chen L. First principles computational investigation of nitrogen-doped carbon nanotubes as anode materials for lithium-ion and potassium-ion batteries. *RSC Adv.* **2019**, 9, 30, 17299–17307.
105. Wang Y., Wang Z., Chen Y., Zhang H., Yousaf M., Wu H., Zou M., Cao A. Hyperporous Sponge Interconnected by Hierarchical Carbon Nanotubes as a High-Performance Potassium-Ion Battery Anode. *Adv Mater.* **2018**, 30, 32, 1802074–1802084.
106. Zeng S., Zhou X., Wang B., Feng Y., Xu R., Zhang H., Peng S., Yu Y. Freestanding CNT-modified graphitic carbon foam as a flexible anode for potassium ion batteries. *J. Mater. Chem. A.* **2019**, 7, 26, 15774–15781.
107. Gabaudan V., Touja J., Cot D., Flahaut E., Stievano L., Monconduit L. Double-walled carbon nanotubes, a performing additive to enhance capacity retention of antimony anode in potassium-ion batteries. *Electrochem. Commun.* **2019**, 105, 106493.
108. Swogger S.W., Everill P., Dubey D.P., Sugumaran N. Discrete carbon nanotubes increase lead acid battery charge acceptance and performance. *J. Power. Sources.* **2014**, 261, 55–63.
109. Banerjee A., Ziv B., Shilina Y., Levi E., Luski S., Aurbach D. Single-Wall Carbon Nanotube Doping in Lead-Acid Batteries: A New Horizon. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2017**, 9, 4, 3634–3643.
110. Wang C., Xie Z., Zhou Z. Lithium air batteries: Challenges coexist with opportunities. *APL Materials* **2019**, 7, 4, 040701.
111. Zhu S., Chen Z., Li B., Higgins D., Wang H., Li H., Chen Z. Nitrogen-doped carbon nanotubes as air cathode catalysts in zinc-air battery. *Electrochim Acta.* **2011**, 56, 14, 5080–5084.
112. Tan L., Liu Z.-Q., Li N., Zhang J.-Y., Zhang L., Chen S. CuSe decorated carbon nanotubes as a high performance cathode catalyst for microbial fuel cells. *Electrochim. Acta.* **2016**, 213, 283–290.
113. Deng D., Yu L., Chen X., Wang G., Jin L., Pan X., Deng J., Sun G., Bao X. Iron Encapsulated within Pod-like Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1, 371–375.
114. Xue L., Xu G., Li Y., Li S., Fu K., Shi Q., Zhang X. Carbon-Coated Si Nanoparticles Dispersed in Carbon Nanotube Networks As Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 1, 21–25.
115. An K.H., Kim W.S., Park Y.S., Choi Y.C., Lee S.M., Chung D.C. Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes. *Adv Mater.* **2001**, 13, 7, 497–500.
116. Du C., Yeh J., Pan N. High power density supercapacitors using locally aligned carbon nanotube electrodes. *Nanotechnology* **2005**, 16, 4, 350–353.

117. Capek I. Dispersions, novel nanomaterial sensors and nanoconjugates based on carbon nanotubes. *Adv. Colloid. Interface Sci.* **2009**, 150, 2, 63–89.
118. Hadjipaschalis I., Poullikkas A., Efthimiou V. Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2009**, 13, 6–7, 1513–1522.
119. Hao L., Li X., Zhi L. Carbonaceous Electrode Materials for Supercapacitors. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 3899–3904.
120. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 797–828.
121. Jiang L., Sheng L., Long C., Fan Z. Densely packed graphene nanomesh-carbon nanotube hybrid film for ultra-high volumetric performance supercapacitors. *Nano Energy* **2015**, 11, 471–800.
122. Sun H., You X., Deng J., Chen X., Yang Z., Ren J., Peng H. Novel Graphene/Carbon Nanotube Composite Fibers for Efficient Wire-Shaped Miniature Energy Devices. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 2868–2873.
123. Liu L., Niu Z., Chen J. Unconventional supercapacitors from nanocarbon-based electrode materials to device configurations. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 4340–4363.
124. Dong L., Xu C., Li Y., Huang Z.-H., Kang F., Yang Q.-H., Zhao X. Flexible electrodes and supercapacitors for wearable energy storage: a review by category. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 4659–4685.
125. <https://cordis.europa.eu/project/id/228539/pl> "Thermal management with carbon nanotube architectures" (THEMA-CNT)
126. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing Deep Jariwala, Vinod K. Sangwan, Lincoln J. Lauhon, Tobin J. Marks and Mark C. Hersama *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2824–2860.
127. Kreupl F. Carbon Nanotubes in Microelectronic Applications. W: Hierold Ch. (red.) Advanced Micro and Nanosystems, *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.*, Weinheim, **2008**, 1–41.
128. Zhou G., Li F., Cheng H.-M. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 1307.
129. Linka A., Wróblewska A. Możliwość wykorzystania nanorurek węglowych w obszarze general Aviation. *Transport* **2019**, Prace naukowe Politechniki Warszawskiej, 126, 111–121.
130. <https://naukawpolsce.pap.pl/aktualnosci/news,392412,ulepszony-kompozyt-z-nanorurek-weglowych.html> (data dostępu: 09.09.2021).
131. Janas D., Rdest M., Koziol K.K.K. Free-standing films from chirality-controlled carbon nanotubes. *Materials & Design* **2017**, 121, 119–125.
132. Raji A.-R.O., Varadhachary T., Nan K., Wang T., Lin J., Ji Y., Genorio B., Zhu Y., Kittrell C., Tour, J.M. Composites of Graphene Nanoribbon Stacks and Epoxy for Joule Heating and Deicing of Surfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 5, 3551–3556.
133. Dalton A.B. Collins S., Munoz E. Razal J.M., Ebron V.H., Ferraris J.P., Coleman J.N., Kim B.G., Baughman R.H. Super-tough carbon-nanotube fibres. *Nature* **2003**, 423, 703–703.
134. Zhang M., Zakhidovsergey A.A., Leali B., Alievchristopher E., Williamsken D., Atkinsonand R., Baughman R.H. Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets. *Science* **2005**, 309, 1215–1219.
135. Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A., Shaffer M.S.P., Windle A.H. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer* **2003**, 44, 5893–5899.
136. <https://sklep.3dgence.com/pl/products/filament-3dxtch-pc-esd-black-0-75-kg-209.html> (data dostępu: 09.09.2021).
137. Boncel S., Kolanowska A., Kuziel A.W., Krzyżewska I. Carbon Nanotube Wind Turbine Blades - How Far Are We Today from Laboratory Tests to Industrial Implementation? *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, 1, 12, 6542–6555.
138. Eatemadi A., Daraee H., Karimkhanloo H., Kouhi M., Zarghami N., Akbarzadeh, A., Abasi M., Hanifehpou Y., Joo S.W. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, 9, 1, 393–406.

139. Sudhakar C.K., Upadhyay N., Jain S., Charyulu R.N. Carbon nanotubes as versatile carriers in drug delivery. w: Vakhrushev A.V., Kodolov V.I., Haghi A.K., Ameta S.C. (red.) Carbon nanotubes and nanoparticles: Current and Potential Applications, *Apple Academic Press*, New York, **2019**, 1–24.
140. Zhao B., Hu H., Mandal S.K., Haddon R.C. A Bone Mimic Based on the Self-Assembly of Hydroxyapatite on Chemically Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 12, 3235–3241.
141. Yuan W., Hu L.B., Yu Z.B., Lam T., Biggs J., Ha S.M., Xi D.J., Chen B., Senesky M.K., Grüner G., Pei Q. Fault-Tolerant Dielectric Elastomer Actuators using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes. *Adv. Mat.* **2008**, 20, 621–625.
142. Pyrzynska K. Carbon nanotubes as a new solid-phase extraction material for removal and enrichment of organic pollutants in water. *Sep. Purif. Rev.* **2008**, 37, 4, 372–389.
143. Yu X.-H., Yang H., Chen X.-H., Yang Q., Yu L.-Y., Jiang J.-H., Chen X.-Q., Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes, *Sci. Total Environ.* **2014**, 482–483, 241–251.
144. Liao Q., Sun J., Gao L., The adsorption of resorcinol from water using multi-walled carbon nanotubes. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2008**, 2, 160–165.
145. Cong Q., Yuan X., Qu J., A review on the removal of antibiotics by carbon nanotubes. *Water Sci. Technol.* **2013**, 68, 8, 1679–1687.
146. Permana B., Ohba T., Itoh T., Kanoh H., Systematic sorption studies of camptothecin on oxidized single-walled carbon nanotubes. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2016**, 490, 121–132.
147. Chen Ch., Li X., Zhao D., Tan X., Wang X., Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of Th(IV) on oxidized multi-wall carbon nanotubes. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2007**, 302, 449–454.
148. Ihsanullah A., Abbas A.M., Al-Amer T., Laoui M.J., Al-Marri M.S., Nasse M., Khraisheh M., Atieh A., Heavy metal removal form aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Sep. Purif. Technol.* **2016**, 157, 141–161.
149. Gupta N.K., Sengupta A., Understanding the sorption behaviour of trivalent lanthanides on amide functionalized multi walled carbon nanotubes. *Hydrometallurgy* **2017**, 171, 8–15.
150. Gadhave A., Waghmare J., Removal of heavy metal ions from wastewater by carbon nanotubes (CNTs). *Int. J. Chem. Sci. Appl.* **2014**, 5, 2, 2278–6015.
151. Salam M.A., Removal of heavy metal ions from aqueous solutions with multi-walled carbon nanotubes: kinetic and thermodynamic studies. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2013**, 10, 677–688.
152. Mubarak N.M., Sahu J.N., Abdullah E.C., Jayakumar N.S. Rapid adsorption of Pb (II) ions from aqueous solution using multiwall carbon nanotubes synthesized by microwave chemical vapour deposition technique. *J. Environ. Sci.* **2016**, 45, 143–155.
153. Kończyk J. Żarska S., Ciesielski W. Adsorptive removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes functionalised by selenophosphoryl groups: Kinetic, mechanism, and thermodynamic studies. *Colloids and Surfaces A* **2019**, 575, 271–282.
154. Nan C.-W., Shi Z., Lin, Y. A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 375, 666–669.
155. Weisenberger M. C., Grulke E. A., Jacques D., Rantell A.T., Andrews R. Enhanced Mechanical Properties of Polyacrylonitrile/Multiwall Carbon Nanotube Composite Fibers. *J. Nanosci. Nanotech.* **2003**, 3, 6, 535–539.
156. <https://www.trailheadinc.net/articles/easton-bicycle-components-pg237.htm> (data dostępu: 09.09.2021).
157. [http://www.composites.ugent.be/home\\_made\\_composites/composites\\_in\\_daily\\_life.html](http://www.composites.ugent.be/home_made_composites/composites_in_daily_life.html) (data dostępu: 09.09.2021).
158. <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=30661.php> (data dostępu: 09.09.2021).
159. <https://www.skionline.pl/sprzet/nanotechnologia-w-nartach-atomic-a,newsy,1428.html> (data dostępu: 04.09.2021).
160. <https://av.watch.impress.co.jp/img/avw/docs/477/055/jvc1.jpg> (data dostępu: 04.09.2021).

161. Strano M.S., Kyke C.A., Usrey M.L., Barone P.W., Allen M.J., Shan H., Kittrell C., Hauge R.H., Tour J.M., Smalley R.E. Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization. *Science* **2003**, 301, 1519–1522.
162. Li H., Zhou B., Lin Y., Gu L., Wang W., Fernando K.A.S., Kumar S., Allard L.F., Sun Y.-P. Selective Interactions of Porphyrins with Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1014–1015.
163. Niyogi S., Hamon M.A., Hu H., Zhao B., Bhowmik P., Sen R., Itkis M.E., Haddon R.C. Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 12, 1105–1113.
164. Tasis D., Tagmatarchis N., Georgakilas V., Prato M. Soluble Carbon Nanotubes. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 17, 4000–4008.
165. Ludwiczak S: Kinetyka sorpcji wody przez mieszaniny i kompozyty polimerowe zawierające chitozan. Praca doktorska. Politechnika Łódzka **2009**.
166. Afrin R., Shah N.A. Room temperature gas sensors based on carboxyl and thiol functionalized carbon nanotubes buckypapers. *Diam. Relat. Mater.* **2015**, 60, 42–49.
167. Karousis N., Tagmatarchis N. Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 5366–5397.
168. Lii C.Y., Stobinski L., Tomasiak P., Liao C.D. Single-walled carbon nanotube—Potato amylose complex. *Carbohydr. Polym.* **2003**, 51, 93–98.
169. Stobinski L., Tomasiak P., Lii C.Y., Chan H.H., Lin H.M., Liu H.L., Kao C.T., Lu K.S. Single-walled carbon nanotube—amylopectin complexes. *Carbohydr. Polym.* **2003**, 51, 311–316.
170. Polaczek E., Tomasiak P.J., Mazurkiewicz J., Wrzalik R., Stobinski L., Tomasiak P., Lin H.M. Interactions of single-walled carbon nanotubes with monosaccharides. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, 5, 479–483.
171. Stobinski L., Polaczek E., Rebilas K., Mazurkiewicz J., Wrzalik R., Lin H.M., Tomasiak P. Dextran complexes with singlewalled carbon nanotubes. *Polimery* **2008**, 53, 571–575.
172. Stobinski L., Mazurkiewicz J., Lin H.M., Tomasiak P. Complexes of carbon nanotubes with selected carotenoids. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, 5, 2121–2127.
173. Polaczek E., Stobinski L., Mazurkiewicz J., Tomasiak P., Koloczek H., Lin H.M. Interactions of anionic polysaccharides with carbon nanotubes. *Polimery* **2007**, 52, 34–38.
174. Lemek T., Mazurkiewicz J., Stobinski L., Lin H.M., Tomasiak P. Non-Covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes with organic aromatic compounds. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, 9, 3081–3088.
175. Stobinski L., Mazurkiewicz J., Tomasiak P., Peszke J., Lin H.M. Simulated geometry of complexes of CNT with alkanes. *Mater. Sci. Poland* **2007**, 25, 679–686.
176. Chen R.J., Zhang Y., Wang D., Dai H. Noncovalent Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3838–3839.
177. Özmen E.N., Kartal E., Turan M.B., Yazıcıoğlu A., Niazi J.H. Qureshi A. Graphene and carbon nanotubes interfaced electrochemical nanobiosensors for the detection of SARS-CoV-2 (COVID-19) and other respiratory viral infections: a review. *Mater. Sci. Eng. C* **2021**, 129, 112356.
178. Hirsch A., Vostrowsky O. Functionalization of Carbon Nanotubes. W: Schlüter, A.D. (red.) Functional Molecular Nanostructures. Topics in Current Chemistry, *Springer*: Berlin, Germany, **2005**, 245, 193–237, doi:10.1007/b98169.
179. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M. Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 1105–1136.
180. Singh P., Campidelli S., Giordani S., Bonifazi D., Bianco A., Prato M. Organic functionalisation and characterisation of singlewalled carbon nanotubes. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2214–2230.
181. Ouyang M., Huang J.L., Lieber C.M. Fundamental electronic properties and applications of single-walled carbon nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1018–1025.
182. Lu F., Gu L., Meziani M.J., Wang X., Luo P.G., Veca L.M., Cao L., Sun Y.P. Advances in bioapplications of carbon nanotubes. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 139–152.

183. Zhou O., Shimoda H., Gao B., Oh S., Fleming L., Yue G. Materials science of carbon nanotubes: fabrication, integration, and properties of macroscopic structures of carbon nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1045–1053.
184. Bianco A., Kostarelos K., Prato M. Opportunities and challenges of carbon-based nanomaterials for cancer therapy. *Expert Opin. Drug Deliv.* **2008**, 5, 331–342.
185. Prato M., Kostarelos K., Bianco, A. Functionalized carbon nanotubes in drug design and discovery. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 60–68.
186. Adamska M., Narkiewicz U. Fluorination of carbon nanotubes—a review. *J. Fluor.* **2017**, 200, 179–189.
187. Ibrahim S.K. Carbon nanotubes-properties and applications: a review. *Carbon Lett.* **2013**, 14, 3, 131–144.
188. Singh R., Gupta S.M. Introduction to nanotechnology. *OXFORD University Press*, India, **2016**.
189. Ewels C.P., Glerup M. Nitrogen doping in carbon nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, 5, 9, 1345–1363.
190. Melchionna M., Prato M. Functionalizing Carbon Nanotubes: An Indispensable Step towards Applications. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, 2, 10, M3040-M3045.
191. Damian C.M., Pandele A.M., Andronescu C., Ghebaur A., Garea S.A., Iovu H. Epoxy-based nanocomposites reinforced with new amino functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Fuller. Nanotub. Car. N.* **2011**, 19, 3, 197–209.
192. Abdelkader Fernández V.K., Melguizo M., García Gallarín C. López de la Torre M.D., Gutiérrez Valero M.D., Martínez Alonso A., Domingo García M., López Garzón F.J., Pérez Mendoza M. Copper-catalyzed direct amination of the superficial graphenic domains of multi-walled carbon nanotubes. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 15, 3361–3374.
193. Wu J., Guo J., Zhang Q., Gao L., Li H., Deng H., Jiang W., Sui G., Yang X. Effect of different amino functionalized carbon nanotubes on curing behavior and mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites. *Polym. Composites* **2018**, 39, S2, E733–E744.
194. Terrones M., Souza Filho A.G., Rao A.M. Doped carbon nanotubes: synthesis, characterization and applications. *Appl. Phys.* **2008**, 111, 531–566.
195. Souza Filho A.G., Terrones M. Properties and applications of doped carbon nanotubes. B-C-N nanotubes and related nanostructures. *Springer*, New York, **2009**, 223–269.
196. Paraknowitsch J.P., Thomas A. Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbon with boron, sulphur and phosphorus for energy applications. *Energy Environ Sci.* **2013**, 6, 10, 2839–2855.
197. Cruz-Silva E., Cullen D.A., Gu L., Romo-Herrera J.M., Muñoz-Sandoval E., López-Urías F., Sumpter B.G., Meunier V., Charlier J.C., Smith D.J., Terrones H., Terrones M. Heterodoped nanotubes: theory, synthesis, and characterization of phosphorus–nitrogen doped multiwalled carbon nanotubes. *ACS Nano.* **2008**, 2, 441–448.
198. Maciel O.I., Campos-Delgado J., Cruz-Silva E., Pimenta M.A., Sumpter B.G., Meunier V., López-Urías F., Muñoz-Sandoval E., Terrones H., Terrones M., Jorio A. Synthesis, electronic structure, and raman scattering of phosphorus-doped single-wall carbon nanotubes. *Nano Lett.* **2009**, 9, 2267–2272.
199. Maciel O.I., Anderson N., Pimenta M.A., Hartschuh A., Qian H., Terrones M., Terrones H., Campos-Delgado J., Rao A.M., Novotny L., Jorio A. Electron and phonon renormalization near charged defects in carbon nanotubes. *Nat. Mater.* **2008**, 7, 878–883.
200. Romo-Herrera J.M., Cullen D.A., Cruz-Silva E., Ramirez D., Sumpter B.G., Meunier V., Terrones H., Smith D.J., Terrones M. The role of sulfur in the synthesis of novel carbon morphologies: from covalent Y-junctions to sea-urchin-like structures. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1193–1199.
201. Drabowicz J., Krasowska D., Ciesielski W., Kulawik D., Pyzalska M., Zdanowska S., Dudzinski B., Pokora-Sobczak P., Chrzanowski J., Makowski, T. Carbon nanotubes functionalized with sulfur, selenium, or phosphorus or substituents containing these elements. *Phosphorus Sulfur* **2016**, 191, 541–547.

202. Salah L.S., Ouslimani N., Bousba D., Huynen I., Danlée Y., Aksas H., Carbon Nanotubes (CNTs) from Synthesis to Functionalized (CNTs) Using Conventional and New Chemical Approaches, *J. Nanomater.* **2021**, 2021, 4972770, 1–31.
203. Syrgiannis Z., Melchionna M., Prato M. Covalent carbon nanotube functionalization. w: Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, *Springer*, Berlin, Heidelberg, **2014**.
204. Kar T., Bettinger H.F., Scheiner S., Roy A.K. Noncovalent  $\pi$ - $\pi$  Stacking and CH $\cdots$  $\pi$  Interactions of Aromatics on the Surface of Single-Wall Carbon Nanotubes: An MP2 Study. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 20070–20075.
205. Ray S.C., Jana N.R. Application of Carbon-Based Nanomaterials as Biosensor. W: Carbon Nanomaterials for Biological and Medical Applications, *Elsevier*, **2017**, 87–127.
206. Meng L., Fu C., Lu Q. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes. *Prog. Nat. Sci.* **2009**, *19*, 7, 801–810.
207. Cao X.T., Patil M.P., Phan Q.T. Cuong M.Q., Le C.M.Q., Ahn B.-H., Kim G.-D., Lim K.T. Green and direct functionalization of poly (ethylene glycol) grafted polymers onto single walled carbon nanotubes: effective nanocarrier for doxorubicin delivery. *J. Ind. Eng. Chem.* **2020**, *83*, 173–180.
208. Andersson C.H. Chemistry of carbon nanostructures: Functionalization of Carbon Nanotubes and Synthesis of Organometallic Fullerene Derivatives. *Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology*, Uppsala, **2011**.
209. Mittal V. Carbon nanotubes surface modifications: an overview. w: Surface modification of nanotube fillers. *Wiley*, New York, **2011**, 1–23.
210. Jeon I.Y., Chang D.W., Kumar N.A., Baek J.-B. Functionalization of carbon nanotubes. W: Yellampali S. (red.) Carbon nanotubes-polymer nanocomposite, *IntechOpen*, **2011**, 91–110.
211. Kuzmany H., Kukovecz, A., Simon, F., Holzweber, M., Kramberger, C., Pichler, T. Functionalization of carbon nanotubes. *Synth. Met.* **2004**, *141*, (1-2), 113–122.
212. Wepasnick K.A., Smith B.A., Bitter J.L., Fairbrother D.H. Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *396*, 10, 1003–1014.
213. Źarska S., Kulawik D., Drabowicz J., Ciesielski W. A review of procedures of purification and chemical modification of carbon nanotubes with bromine. *Fuller. Nanotub. Car. N.* **2017**, *25*, 10, 563–569.
214. Mazov I., Krasnikov D., Stadnichenko A., Kuznetsov V., Romanenko A., Anikeeva O., Tkachev E. Direct vapor-phase bromination of multiwall carbon nanotubes. *J. Nanotechnol.* **2012**, 1–5.
215. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Flahaut E., Asanov I.P., Gevko P.N., Koroteev V.O., Fedoseeva Y.V., Yaya A., Ewels C.P. Bromination of double-walled carbon nanotubes. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2708–2715.
216. Unger E., Graham A., Kreupl F., Liebau M., Hoenlein W. Electrochemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes for solvation and purification. *Curr. Appl. Phys.* **2002**, *2*, 107–111.
217. Abdelkader V.K., Domingo-Garcia M., Melguizo M., Lopez-Garzon R., Lopez-Garzon F.J., Perez-Mendoza M. Covalent bromination of multi-walled carbon nanotubes by iodine bromide and cold plasma treatments. *Carbon* **2015**, *93*, 276–285.
218. Moradi L., Etesami I. New route for bromination of multiwalled carbon nanotubes under mild and efficient conditions. *Fuller. Nanotub. C. N.* **2016**, *24*, 213–218.
219. Hanelt S., Friedrich J.F., Orts-Gil G., Meyer-Plath A. Study of Lewis acid catalyzed chemical bromination and bromoalkylation of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* **2012**, *50*, 1373–1385.
220. Jin Z.X., Xu G.Q., Goh S.H. A preferentially ordered accumulation of bromine on multi-wall carbon nanotubes. *Carbon* **2000**, *38*, 1135–1139.
221. Diyuk V.E., Zaderko, A.N., Veselovska K.I., Lisnyak V.V. Functionalization of surface of carbon materials with bromine vapors at mediate high temperature: a thermogravimetric study. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *120*, 1665–1678.
222. Friedrich J.F., Wettmarshausen S., Hanelt, S., Mach R., Mix R., Zeynalov E.B., Meyer-Plath A. Plasma-chemical bromination of graphitic materials and its use for subsequent functionalization and grafting of organic molecules. *Carbon* **2010**, *48*, 3884–3894.

223. Chen Y.K., Green M.L.H., Griffin J.L., Hammer J., Lago R.M., Tsang S.C. Purification and opening of carbon nanotubes via bromination. *Adv. Mater.* **1996**, 8, 1012–1015.
224. Vejpravova J., Pacakova B., Kalbac M. Magnetic impurities in single-walled carbon nanotubes and graphene: a review. *Analyst* **2016**, 141, 2639–2656.
225. Fan Y.Y., Kaufmann A., Mukasyan A., Varma A. Single- and multi-wall carbon nanotubes produced using the floating catalyst method: Synthesis, purification and hydrogen up-take. *Carbon* **2006**, 44, 2160–2170.
226. Mackeyev Y., Bachilo S., Hartman K.B., Wilson L.J. The purification of HiPco SWCNTs with liquid bromine at room temperature. *Carbon* **2007**, 45, 1013–1017.
227. Hou P.X., Bai S., Yand Q.H., Liu C., Cheng H.M. Multi-step purification of carbon nanotubes. *Carbon* **2002**, 40, 81–85.
228. Zeynalov E.B., Friedrich J.F., Hidde G., Ibrahimov H.J., Nasibova G.G. Brominated carbon nanotubes as effective catalysts for petroleum hydrocarbons aerobic oxidation. *Oil Gas-Eur Mag.* **2012**, 38, 45–48.
229. Zeynalov E.B., Friedrich J., Meyer-Plath A., Hidde G., Nuriyev L., Aliyeva A., Cherepnova Y. Plasma-chemically brominated single-walled carbon nanotubes as novel catalysts for oil hydrocarbons aerobic oxidation. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, 454, 115–118.
230. Zeynalov E. Friedrich J., Wagner M., Hidde G. Effect of Br-grafted multi-walled carbon nanotubes on the model oxidative environment. *Chem. Chem. Technol.* **2015**, 9, 51–54.
231. Morales-Lara F., Abdelkader-Fernández V.K., Melguizo M., Turco A., Mazzotta E., Domingo-García M., López-Garzón F.J., Pérez-Mendoza M. Ultra-small metal nanoparticles supported on carbon nanotubes through surface chelation and hydrogen plasma reduction for methanol electro-oxidation. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 42, 24502–24514.
232. Colomer J.-F., Marega R., Traboulsi H., Meneghetti M., van Tendeloo G., Bonifazi D. Microwave-assisted bromination of double-walled carbon nanotubes. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 20, 4747–4749.
233. Bulusheva L.G., Lobiak E.V., Fedoseeva Yu.V., Mevellec J.-Y., Makarova A.A., Flahaut E., Okotrub A.V., Effect of ultrasound pretreatment on bromination of double-walled carbon nanotubes. *Synthetic Met.* **2020**, 259, 116233.
234. Milowska K.Z., Krzywiecki M., Payne M.C., Janas D. Effective doping of single-walled carbon nanotube films with bromine under ultrasound. *Mater. Design* **2022**, 213, 110310.
235. Stadtman, T.C. Emerging awareness of the critical roles of S-phosphocysteine and selenophosphate in biological systems. *BioFactors* **1994**, 4, 181–185.
236. Kim I.Y., Stadtman T.C. Effects of monovalent cations and divalent metal ions on Escherichia coli selenophosphate synthetase. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1994**, 91, 7326–7329.
237. Michalski J., Markowska A. Organoselenophosphorus Compounds. w: Klayman D.L., Gunther W.H.H. (red.) Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology, *Wiley-Interscience*, New York, **1972**, 326–377.
238. Baxter I., Hill A.F., Malget J.M. Selenoketenyl and selenoalkyne complexes via the reactions of ketenyl complexes with Woollins' reagent. *Chem. Commun.* **1997**, 2049–2050.
239. Hua G., Fuller A.L., Slawin A.M.Z., Woollins J.D. Organo phosphorus – selenium heterocycles derived from haloalkanols and alkenes. *Synlett.* **2012**, 17, 2453–2458.
240. Pistschimuka P.J. *Russ. Phys. Chem. Soc.* **1912**, 44, 1406–1414.
241. Foss O. Di-O-alkylmonothiophosphates and Di-O-alkylmonoselenophosphates and the corresponding pseudohalogens. *Acta Chem. Scand.* **1947**, 1, 8–31.
242. Hua G., Woollins D. Selenophosphorus Compounds. w: Timperley Ch.M. (red.) Best Synthetic Methods, *Academic Press*, **2015**, 633–720.
243. Bruzik K., Katritzky A.R., Michalski J., Stec W.J. <sup>31</sup>P NMR Reinvestigation of Iodine Oxidation Process of Dialkyl Phosphoroselenothioates. *Polish J. Chem.* **1980**, 54, 141–144.
244. Peng X., Wong S.S. Functional Covalent Chemistry of Carbon Nanotube Surfaces. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 625–642.

245. Ciesielski W., Drabowicz J., Kulawik D. The Process of Preparing the Brominated Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT) Containing Bromine Atoms and the Way of Purification Them. *Patent EP3002253*, **2015**.
246. Viswanathan G., Chakrapani N., Yang H., Wei B., Chung H., Cho K., Ryu C.Y., Ajayan P.M. Single-Step in Situ Synthesis of Polymer-Grafted Single-Wall Nanotube Composites. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9258–9259.
247. Pyzalska M., Zdanowska S., Kulawik D., Pavlyuk V., Drabowicz J., Ciesielski W. Właściwości fizykochemiczne bromowanych wielościennych nanorurek węglowych funkcjonalizowanych tiofosforanem O-metylo-O-2-naftylo-L-N-metylofedryniowym. *Przem. Chem.* **2015**, 94, 2189–2194.
248. Zdanowska S., Pyzalska M., Drabowicz J., Kulawik D., Pavlyuk V., Girek T., Ciesielski W. Carbon nanotubes functionalized by salts containing stereogenic heteroatoms as electrodes in their battery cells. *Pol. J. Chem. Technol.* **2016**, 18, 4, 22-26.
249. Krasowska D., Zajac A., Wach-Panfilow P., Ciesielski W., Michalski O., Kulawik D., Pyzalska M., Dudzinski B., Pokora-Sobczak P., Makowski T., Janicka A. stereogenic heteroatom-containing substituent as an inducer of chirality in the derivatives of thiophenes (mono, oligo, and poly), fullerenes C<sub>60</sub>, and multiwalled nanotube. *Phosphorus Sulfur* **2016**, 191, 2, 211–219.
250. Kam N.W.S., Liu Z., Dai H. Functionalization of Carbon Nanotubes via Cleavable Disulfide Bonds for Efficient Intracellular Delivery of siRNA and Potent Gene Silencing. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12492–12493.
251. Liu Z., Sun X., Nakayama-Ratchford N., Dai, H. Supramolecular Chemistry on Water-Soluble Carbon Nanotubes for Drug Loading and Delivery. *ACS Nano* **2007**, 1, 50–56.
252. Chen L., Hu G., Zou G., Shao S., Wang X. Efficient anchorage of Pd nanoparticles on carbon nanotubes as a catalyst for hydrazine oxidation. *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 504–507.
253. Yang D.Q., Rochette J.F., Sacher E. Spectroscopic Evidence for  $\pi$ - $\pi$  Interaction between Poly(diallyl dimethylammonium) Chloride and Multiwalled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 4481–4484.
254. Suri A., Chakraborty A.K., Coleman K.S. A Facile, Solvent-Free, Noncovalent, and Nondisruptive Route To Functionalize Single-Wall Carbon Nanotubes Using Tertiary Phosphines. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1705–1709.
255. Serrano E., Rus G., García-Martínez J., Nanotechnology for sustainable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, 13, 9, 2373–2384.
256. Market Research Report <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/lithium-ion-battery-market-49714593.html> (data dostępu: 21.11.2021).
257. Zhang H., Cao G., Wang Z., Yang Y., Shi Z., Gu Z. Growth of Manganese Oxide Nanoflowers on Vertically-Aligned Carbon Nanotube Arrays for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage. *Nano Lett.* **2008**, 8, 2664–2668.
258. Futaba D.N., Hata K., Yamada T., Hiraoka T., Hayamizu Y., Kakudate Y., Tanaike O., Hatori H., Yumura M., Iijima S. Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes. *Nat. Mater.* **2006**, 5, 987–994.
259. Frackowiak E., Jurewicz K., Delpeux S., Beguin F. Nanotubular materials for supercapacitors. *J. Power Sources* **2001**, 97–98, 822–825.
260. Bordjiba T., Mohamedi L.H.D.M. New class of carbon-nanotube aerogel electrodes for electrochemical power sources. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 815–819.
261. Notarianni M., Liu J., Mirri F., Pasquali M., Motta N. Graphene-based supercapacitor with carbon nanotube film as highly efficient current collector. *Nanotechnology* **2014**, 25, 43, 435405.
262. Fauteux D., Koksang R. Rechargeable lithium battery anodes: alternatives to metallic lithium. *J. Appl. Electrochem.* **1993**, 23, 1–10.
263. Chae S.H., Lee Y.H. Carbon nanotubes and graphene towards soft electronics. *Nano Convergence* **2014**, 1, 15, 1–26.
264. Liu C., Fan Y.Y., Liu M., Cong H.T., Cheng H.M., Dresselhaus M.S. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. *Science* **1999**, 286, 1127–1129.



265. Schlapbach L., Zuttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* **2001**, 414, 353–358.
266. Jones A.D.K., Bekkedahl T.A. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature* **1997**, 386, 377–379.
267. Chen W.X., Tu J.P., Wang L.Y., Gan H.Y., Xu Z.D., Zhang X.B. Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites. *Carbon* **2003**, 41, 215–222.
268. Cheng H.M., Yang Q.H., Liu C. Hydrogen storage in carbon nanotubes. *Carbon* **2001**, 39, 1447–1454.
269. Tang C., Man C., Chen Y., Yang F., Luo L., Liu Z.F., Wong K.W. Realizing the storage of pressurized hydrogen in carbon nanotubes sealed with aqueous valves. *Energy Technol.* **2013**, 1, 5-6, 293–293.
270. Tarascon J.M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **2001**, 414, 359–367.
271. Cano-Marquez A.G., Rodriguez-Macias F.J., Campos-Delgado J., Espinosa-Gonzalez C.G., Tristan-Lopez F., Ramirez-Gonzalez D., Cullen D.A., Smith D.J., Terrones M., Vega-Cantu Y.I. Ex-MWNTs: graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. *Nano Lett.* **2009**, 9, 1527–1533.
272. [https://pl.wikipedia.org/wiki/Niedobór\\_półprzewodników\\_\(2020-2021\)](https://pl.wikipedia.org/wiki/Niedobór_półprzewodników_(2020-2021)) (data dostępu: 10.12.2021).
273. Pacala S., Socolow R. Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies. *Science* **2004**, 305, 968–972.
274. Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today* **2015**, 18, 5, 252–264.
275. Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P.J., Goodenough J.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Solid State Ionics* **1981**, 3-4, 171–174.
276. Winter, M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novák P. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 10, 725–763.
277. Whittingham M.S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 10, 4271–4302.
278. Nagaura T., Tozawa K. Progress in Batteries and Solar Cells, *JEC Press Inc.*, United States, **1990**.
279. Li, Danilov D.L., Bergveld H.J., Eichel R.-A., Notten P.H.L. Understanding Battery Aging Mechanisms. w: Eftekhari A. (red.) Future Lithium-ion Batteries, *The Royal Society of Chemistry*, **2019**, 220–250.
280. Song M.-K., Park S., Alamgir F.M., Cho J., Liu M. Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. *Mater. Sci. Eng. R: Reports* **2011**, 72, 11, 203-252.
281. Scrosati B., Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *J. Power Sources* **2010**, 195, 2419–2430.
282. Yang Z., Zhang J., Kintner-meyer M.C.W., Lu X., Choi D., Lemmon J.P., Liu J. Electrochemical energy storage for green grid. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3577–3613.
283. Mukhopadhyay A., Sheldon B.W. Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries. *Prog. Mater. Sci.* **2014**, 63, 58–116.
284. Choi J.W., Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, 1, 1–16.
285. Battery University <https://batteryuniversity.com/article/bu-301a-types-of-battery-cells> (data dostępu: 09.11.2021).
286. Epec <http://www.epectec.com/batteries/prismatic-pouch-packs.html> (data dostępu: 09.11.2021).
287. Reducing the Fuel Consumption and Greenhouse Gas Emissions of Medium- and Heavy-Duty Vehicles, Phase Two: Final Report. Washington, DC, *The National Academies Press*, **2020**.
288. Bernhart W. Challenges and Opportunities in Lithium-ion Battery Supply. W: Eftekhari A. (red.) Future Lithium-ion Batteries, *The Royal Society of Chemistry*, U.K., **2019**.

289. Banerjee J., Dutta K. Materials for Electrodes of Li-Ion Batteries: Issues Related to Stress Development. *Crc. Cr. Red. Sol. State* **2016**, 42, 3, 218–238.
290. Kar T., Pattanayak J., Scheiner S. Insertion of lithium ions into carbon nanotubes: an ability study. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 45, 10397–10403.
291. Wang X., Liu H., Jin Y., Chen C. Polymer-functionalized multiwalled carbon nanotubes as lithium intercalation hosts. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 10236–10240.
292. Dubot P., Cenedese P. Modeling of Molecular Hydrogen and Lithium Adsorption on Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 24, 241402.
293. Meunier V., Kephart J., Roland Ch., Bernholc J. Ab Initio Investigations of Lithium Diffusion in Carbon Nanotube Systems. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 7, 075506.
294. Zhou Z., Zhao J., Gao X., Chen Z., Yan J., Schleyer P.R., Morinaga M. Do Composite Single-Walled Nanotubes Have Enhanced Capability for Lithium Storage? *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5, 992–1000.
295. Gao B., Kleinhammes A., Tang X.P., Bower C., Fleming L., Wu Y., Zhou O. Electrochemical Intercalation of Single-Walled Carbon Nanotubes with Lithium. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 307, 3–4, 153–157.
296. Claye A.S., Fischer J.E., Huffman Ch.B., Rinzler A.G., Smalley R.E. Solid-State Electrochemistry of the Li Single Wall Carbon Nanotube System. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 8, 2845–2852.
297. Gao B., C. Bower, Lorentzen J.D., Fleming L., Kleinhammes A., Tang X.P., McNeil L.E., Wu Y., Zhou O. Enhanced Saturation Lithium Composition in Ball-Milled Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 327, 1–2, 69–75.
298. Frackowiak E., Gautier S., Gaucher H., Bonnany S., Beguin F. Electrochemical Storage of Lithium in Multiwalled Carbon Nanotubes. *Carbon* **1999**, 37, 1, 61–69.
299. Maurin G., Bousquet Ch., Henn F., Bernier P., Almairac R., Simon B. Electrochemical Intercalation of Lithium into Multiwall Carbon Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 312, 1, 14–18.
300. Ishihara T., Kawahara A., Nishiguchi H., Yoshio M., Takita Y. Effects of Synthesis Condition of Graphitic Nanocarbon Tube on Anodic Property of Li-Ion Rechargeable Battery. *J. Power Sources* **2001**, 97–98, 129–132.
301. Maurin G., Henn F., Simon B., Colomer J.-F., Nagy J.B. Lithium Doping of Multiwalled Carbon Nanotubes Produced by Catalytic Decomposition. *Nano Letters* **2001**, 1, 2, 75–79.
302. Carter R., Oakes L., Cohn A.P., Holzgrafe J., Zarick H.F., Chatterjee S., Bardhan R., Pint C.L. Solution Assembled Single-Walled Carbon Nanotube Foams: Superior Performance in Supercapacitors, Lithium-Ion, and Lithium–Air Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 35, 20137–20151.
303. Eom J.-Y., Kwon H.-S. Effects of the chemical etching of single-walled carbon nanotubes on their lithium storage properties. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, 126, 1, 108–113.
304. Eom J., Kim D., Kwon H. Effects of ball-milling on lithium insertion into multi-walled carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapour deposition. *J. Power Sources* **2006**, 157, 1, 507–514.
305. DiLeo R.A., Castiglia A., Ganter M.J., Rogers R.E., Cress C.D., Raffaele R.P., Landi B.J. Enhanced Capacity and Rate Capability of Carbon Nanotube Based Anodes with Titanium Contacts for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano*. **2010**, 4, 10, 6121–6131.
306. Shimoda H., Gao B., Tang X.P., Kleinhammes A., Fleming L., Wu Y., Zhou O. Lithium Intercalation into Opened Single-Wall Carbon Nanotubes: Storage Capacity and Electronic Properties. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 88, 1, 015502.
307. Zhang L.L., Zhao X.S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem Soc Rev.* **2009**, 38, 9, 2520–2531.
308. Zhang H., Cao G., Wang Z., Yang Y., Shi Z., Gu Z. Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability. *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 1056–1059.
309. Xiong Z., Yun Y.S., Jin H.-J. Applications of Carbon Nanotubes for Lithium Ion Battery Anodes. *Materials* **2013**, 6, 3, 1138–1158.
310. de las Casas C., Li W. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. *J Power Sources* **2012**, 208, 74–85.

311. Nishidate K., Hasegawa M. Energetics of lithium ion adsorption on defective carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 24, 245418.
312. Mi C.H., Cao G.S., Zhao X.B. A non-GIC mechanism of lithium storage in chemical etched MWNTs. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 562, 2, 217–221.
313. Yang S., Huo J., Song H., Chen X. A comparative study of electrochemical properties of two kinds of carbon nanotubes as anode materials for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta.* **2008**, 53, 5, 2238–2244.
314. Meunier V., Kephart J., Roland C., Bernholc J. Ab Initio Investigations of Lithium Diffusion in Carbon Nanotube Systems. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 7, 075506.
315. Prem Kumar T., Ramesh R., Lin Y.Y., Fey G.T.-K. Tin-filled carbon nanotubes as insertion anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, 6, 520–525.
316. Oktaviano H.S., Yamada K., Waki K. Nano-drilled multiwalled carbon nanotubes: Characterizations and application for LIB anode materials. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 25167:1–25167:7.
317. Eom J.Y., Kwon H.S., Liu J., Zhou O. Lithium insertion into purified and etched multi-walled carbon nanotubes synthesized on supported catalysts by thermal CVD. *Carbon* **2004**, 42, 2589–2596.
318. Yang Z.-H., Wu H.-Q. Electrochemical intercalation of lithium into carbon nanotubes. *Solid State Ionics* **2001**, 143, 173–180.
319. Klink S., Ventosa E., Xia W., La Mantia F., Muhler M., Schuhmann W. Tailoring of CNT surface oxygen groups by gas-phase oxidation and its implications for lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.* **2012**, 15, 10–13.
320. Wang X.X., Wang J.N., Su L.F. Preparation and electrochemical performance of ultra-short carbon nanotubes. *J. Power Sources* **2009**, 186, 1, 194–200.
321. Wang X.X., Wang J.N., Chang H., Zhang Y.F. Preparation of Short Carbon Nanotubes and Application as an Electrode Material in Li-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 17, 3613–3618.
322. Hosam M.S., Martin K. Introductory Chapter: Carbon Nanotubes. W: Hosam E.-D.S., Said Moawad M.E.-S. Perspective of Carbon Nanotubes, *IntechOpen*, **2019**.
323. Zhao M., Xia Y., Liu X., Tan Z., Huang B., Li F., Ji, Y. Song, C. Curvature-induced condensation of lithium confined inside single-walled carbon nanotubes: First-principles calculations. *Phys. Lett. A* **2005**, 340, 434–439.
324. Liu Y., Yukawa H., Morinaga M. First-principles study on lithium absorption in carbon nanotubes. *Comp. Mater. Sci.* **2004**, 30, 50–56.
325. Garau C., Frontera A., Quiñero D., Costa A., Ballester P., Deya P.M. Ab initio investigations of lithium diffusion in single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys.* **2004**, 297, 85–91.
326. Zhang D., Zhao Y., Goodenough J.B., Lu Y., Chen C., Wang L., Liu J. Exfoliation from carbon nanotubes versus tube size on lithium insertion. *Electrochem. Commun.* **2011**, 13, 125–128.
327. Zhang Y., Chen T., Wang J., Min G., Pan L., Song Z., Sun Z., Zhou W., Zhang J. The study of multi-walled carbon nanotubes with different diameter as anodes for lithium-ion batteries. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258, 4729–4732.
328. Udomvech A., Kerdcharoen T., Osotchan T. First principles study of Li and Li<sup>+</sup> adsorbed on carbon nanotube: Variation of tubule diameter and length. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 406, 161–166.
329. Scott Morris R., Dixon B.G., Gennett T., Raffaele R., Heben M.J. High-energy, rechargeable Li-ion battery based on carbon nanotube technology. *J. Power Sources* **2004**, 138, 277–280.
330. Cui L.-F., Hu L., Choi J.-W., Cui Y. Light-weight free-standing carbon nanotube-silicon films for anodes of lithium ion batteries. *ACS Nano* **2010**, 4, 3671–3678.
331. Gwon H., Kim H.-S., Lee K.-U., Seo D.-H., Park Y.-C., Lee Y.-S., Ahn B.-T., Kang K. Flexible energy storage devices based on graphene paper. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 1277–1283.
332. Ng S.H., Wang J., Guo Z.P., Chen J., Wang G.X., Liu H.K. Single wall carbon nanotube paper as anode for lithium-ion battery. *Electrochim. Acta* **2005**, 51, 23–28.
333. Li X., Yang J., Hu Y., Wang J., Li Y., Cai M., Li R., Sun X. Novel approach toward a binder-free and current collector-free anode configuration: Highly flexible nanoporous carbon nanotube

- electrodes with strong mechanical strength harvesting improved lithium storage. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 18847–18853.
334. Landi B.J., Ganter M.J., Schauerman C.M., Cress C.D., Raffaele, R.P. Lithium ion capacity of single wall carbon nanotube paper electrodes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 7509–7515.
335. DiLeo R.A., Frisco S., Ganter M.J., Rogers R.E., Raffaele R.P., Landi B.J. Hybrid germanium nanoparticle—Single-wall carbon nanotube free-standing anodes for lithium ion batteries. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 22609–22614.
336. Lahiri I., Oh S.-W., Hwang J.Y., Cho S., Sun Y.-K., Banerjee R., Choi W. High capacity and excellent stability of lithium ion battery anode using interface-controlled binder-free multiwall carbon nanotubes grown on copper. *ACS Nano* **2010**, 4, 3440–3446.
337. Chen J., Liu Y., Minett A., Lynam C., Wang J., Wallace G.G. Flexible, aligned carbon nanotube/conducting polymer electrodes for a lithium-ion battery. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3595–3601.
338. Chew S.Y., Ng S.H., Wang J., Novák P., Krumeich F., Chou S.L., Hu J.C., Liu K. Flexible free-standing carbon nanotube films for model lithium-ion batteries. *Carbon* **2009**, 47, 13, 2976–2983.
339. Masarapu C., Subramanian V., Zhu H., Wei B. Long-Cycle Electrochemical Behavior of Multiwall Carbon Nanotubes Synthesized on Stainless Steel in Li Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 7, 1008–1014.
340. Li J., Kaur A.P., Meier M.S., Cheng Y.-T. Stacked-cup-type MWCNTs as highly stable lithium-ion battery anodes. *J. Appl. Electrochem.* **2014**, 44, 1, 179–187.
341. Wang L., Guo W., Lu P., Zhang T., Hou F., Liang J. A Flexible and Boron-Doped Carbon Nanotube Film for High-Performance Li Storage. *Front. Chem.* **2019**, 7, 832.
342. Li X., Liu J., Zhang Y., Li Y., Liu H., Meng X., Yang J., Geng D., Wang D., Li R., Sun X. High concentration nitrogen doped carbon nanotube anodes with superior Li<sup>+</sup> storage performance for lithium rechargeable battery application. *J. Power Sources* **2012**, 197, 238–245.
343. Jin E.M., Jin B., Park K.H., Gu H.-B., Park G.-C., Kim K.-W. Electrochemical Characteristics of Lithium Iron Phosphate with Multi-Walled Carbon Nanotube for Lithium Polymer Batteries. *J. Nanosci. Nanotech.* **2008**, 8, 5057–5061.
344. Guoping W., Qingtang Z., Zuolong Y., Mei Zheng Q. The effect of different kinds of nano-carbon conductive additives in lithium ion batteries on the resistance and electrochemical behavior of the LiCoO<sub>2</sub> composite cathodes. *Solid State Ionics* **2008**, 179, 7, 263–268.
345. Chiu T.-M., Barraza-Fierro J.I., Castaneda H. Comprehensive Interfacial Mechanisms of LiMnPO<sub>4</sub>-MWCNT Composite ratios in Acidic Aqueous Electrolyte. *Electrochim. Acta* **2017**, 253, 93–103.
346. Van Le T., Le M.L.P., Van Tran M., Nguyen N.M.T., Luu A.T., Nguyen H.T. Fabrication of Cathode Materials Based on LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNT and LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>/CNT Nanocomposites for Lithium Ion Batteries Application. *Mater. Res.* **2015**, 18, 1044–1052.
347. Wang B., Li X., Luo B., Zhang X., Shang Y., Cao A., Zhi L. Intertwined Network of Si/C Nanocables and Carbon Nanotubes as Lithium-Ion Battery Anodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 14, 6467–6472.
348. Reddy A.L.M., Shaijumon M.M., Gowda S.R., Ajayan P.M. Coaxial MnO<sub>2</sub>/carbon nanotube array electrodes for high-performance lithium batteries. *Nano Lett.* **2009**, 9, 1002–1006.
349. Bhaskar A., Deepa M., Narasinga Rao T. MoO<sub>2</sub>/Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNT) Hybrid for Use as a Li-Ion Battery Anode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 7, 2555–2566.
350. Zhang H., Wang Y., Zhao W., Zou M., Chen Y., Yang L., Xu L., Wu H., Cao A. MOF-Derived ZnO Nanoparticles Covered by N-Doped Carbon Layers and Hybridized on Carbon Nanotubes for Lithium-Ion Battery Anodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 43, 37813–37822.
351. Bhandavat R., Singh G. Stable and Efficient Li-Ion Battery Anodes Prepared from Polymer-Derived Silicon Oxycarbide–Carbon Nanotube Shell/Core Composites. *J. Phys. Chem, C* **2013**, 117, 23, 11899–11905.
352. NC7000™—Technical Data Sheet. <https://www.nanocyl.com/download/tds-nc7000/> (data dostępu 16.12.2021).

353. Zarska S., Kulawik D., Pavlyuk V., Tomasik, P., Bachmatiuk, A., Szukiewicz R., Ciesielski W. A Facile and Efficient Bromination of Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Materials* **2021**, 14, 3161.
354. Lesiak B., Kövér L., Tóth J., Zemek J., Jiricek P., Kromka A., Rangam N. C sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> hybridisations in carbon nanomaterials – XPS and (X)AES study. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 452, 223–231.
355. Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Diffraction. Phys. B* **1993**, 192, 55–69.
356. Ciesielski W., Kulawik D., Żarska S., Folentarska A., Drabowicz J. Sfunkcjonalizowane wielościenne nanorurki węglowe, sposób ich wytwarzania i ich zastosowanie. *Patent P.240569*, **2019**.
357. Y. Liu, G. Cui, C. Luo, L. Zhang, Y. Guo, Sh. Yan. Synthesis, characterization and application of amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes for effective fast removal of methyl orange from aqueous solution. *RSC Adv.* **2014**, 4, 55162–55172.
358. [www.jp.xpsimplified.com](http://www.jp.xpsimplified.com) (data dostępu: 03.05.2022).
359. CasaXPS [http://www.casaxps.com/help\\_manual/XPSInformation/IntroductiontoXPS.htm](http://www.casaxps.com/help_manual/XPSInformation/IntroductiontoXPS.htm) (data dostępu: 28.04.2022).
360. Jankovský O., Šimek P., Klimová K., Sedmidubský D., Matějková S., Pumerac M., Sofer Z. Towards graphene bromide: bromination of graphite oxide. *Nanoscale* **2014**, 6, 6065–6074.
361. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database [https://srdata.nist.gov/xps/EngElmSrchQuery.aspx?EType=PE&CSOpt=Retri\\_ex\\_dat&Elm=Se](https://srdata.nist.gov/xps/EngElmSrchQuery.aspx?EType=PE&CSOpt=Retri_ex_dat&Elm=Se) (data dostępu: 28.04.2022).
362. Rasel D., Abd Hamid S.B., Ali M.E., Seeram R., Wu Y. Carbon nanotubes characterization by X-ray powder diffraction—A review. *Curr. Nanosci.* **2015**, 11, 23–35.
363. Li Z.Q., Lu C.J., Xia Z.P., Luo Z.Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon* **2007**, 45, 8, 1686–1695.
364. Johra F.T., Lee J.-W., Jung W.-G. Facile and safe graphene preparation on solution-based platform. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 20, 2883–2887.
365. Dresselhaus M.S., Saito G., Jorio R.A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Phys. Rep.* **2005**, 409, 2, 47–99.
366. Hároz E.H., Rice W.D., Lu B.Y., Ghosh S., Hauge R.H., Weisman R.B., Doorn S.K., Kono J. Enrichment of Armchair Carbon Nanotubes via Density Gradient Ultracentrifugation: Raman Spectroscopy Evidence. *ACS Nano* 2010, 4, 4, 1955–1962.
367. Strano M.S., Zheng M., Jagota A., Onoa G.B., Heller D.A., Barone P.W., Usrey M.L. Understanding the Nature of the DNA-Assisted Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Fluorescence and Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **2004**, 4, 4, 543–550.
368. Fantini C., Usrey M.L., Strano M.S. Investigation of Electronic and Vibrational Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Functionalized with Diazonium Salts. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 48, 17941–17946.
369. Liu J., Dossot M., Olevik D., Mamane V., Vigolo B., Abrahamsson D., Jonsson H., Fort Y., Humbert B., Soldatov A.V., McRae E. Preferential functionalisation of carbon nanotubes probed by Raman spectroscopy. *Physica E* **2008**, 40, 7, 2343–2346.
370. DiLeo R., Landi B., Raffaele R. Application of the G'/D Raman Ratio for Purity Assessment of Multi-Walled Carbon Nanotubes. *MRS Online Proceedings Library* **2007**, 1018, 511.
371. Musso S., Porro S., Vinante M., Vanzetti L., Ploeger R., Giorcelli M., Possetti B., Trotta F., Pederzoli C., Tagliaferro A. Modification of MWNTs obtained by thermal-CVD. *Diamond Relat. Mater.* 2007, 16, 4-7, 1183–1187.
372. Lehman J.H., Terrones M., Mansfield E., Hurst K.E., Meunier V. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon* **2011**, 49, 8, 2581–2602.
373. Skoog D.A., Holler F.J., Crouch S.R. Principles of Instrumental Analysis. Belmont, Thomson Brooks/Cole, **2007**.
374. Kitamura H., Sekido M., Takeuchi H., Ohno M. The method for surface functionalization of single-walled carbon nanotubes with fuming nitric acid. *Carbon* **2011**, 49, 3851–3856.

- 
375. Pilehvar S., Rather J.A., Dardenne F., Robbens J., Blust R., Wael K.D. Carbon nanotubes based electrochemical aptasensing platform for the detection of hydroxylated polychlorinated biphenyl in human blood serum. *Biosen. Bioelectron.* **2013**, 54, 78–84.
376. Pavia D., Lampman G., Kriz G., Vyvyan J. Introduction to Spectroscopy, Bellingham, Washington, DC, USA, **2008**.
377. Jia Z., Yin P., Yang Z., Xu Y., Liu X., Wang F., Yang H., Sun W. Facile preparation of multiphosponic acid functionalised multi-walled carbon nanotubes for enhanced adsorption properties for heavy metal ions from wastewaters. *Micro Nano Lett.* **2020**, 15, 10, 703–708.
378. Helios K., Pietraszko A., Zierkiewicz W., Wójtowicz H., Michalska D. The crystal structure, infrared, Raman and density functional studies of bis(2-aminophenyl) diselenide. *Polyhedron* **2011**, 30, 15, 2466–2472.

## SPIS RYSUNKÓW

<b>Rys. 1.</b> Schemat przedstawiający: a) płaszczyznę grafenową uwzględniającą wektor chiralny $C_h$ , kąt chiralny $\theta$ i wektory sieciowe $a_1$ i $a_2$ oraz jednościaną nanorurkę węglową o strukturze: b) zygzakowatej; c) krzesłowej i d) chiralnej.....	<b>14</b>
<b>Rys. 2.</b> Modele nanorurki węglowej: a) dwuściennej; b) wielościennej.....	<b>14</b>
<b>Rys. 3.</b> Metody wytwarzania nanorurek węglowych.....	<b>16</b>
<b>Rys. 4.</b> Wyładowanie łukowe: a) schemat aparatury do syntezy CNT w łuku elektrycznym; b) depozyt węglowy; c) łuk węglowy.....	<b>16</b>
<b>Rys. 5.</b> Schemat otrzymywania nanorurek węglowych przy wykorzystaniu metody laserowej.....	<b>17</b>
<b>Rys. 6.</b> Schematyczne przedstawienie procesu chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD): a) uproszczony schemat reaktora CVD do syntezy CNT; b) model wzrostu korzeniowego; c) model wzrostu końcówkowego.....	<b>18</b>
<b>Rys. 7.</b> Wykres podatności magnetycznej podstawowych form węgla.....	<b>23</b>
<b>Rys. 8.</b> Przegląd zastosowań nanorurek węglowych.....	<b>24</b>
<b>Rys. 9.</b> Wykorzystanie CNT w życiu codziennym: a) Narty Atomic model Izor wyposażone w ramę z nanowłókien; b) Słuchawki JVC HA-FX40 z membraną z CNT.....	<b>28</b>
<b>Rys. 10.</b> Schematyczne przedstawienie modyfikacji powierzchni CNT.....	<b>30</b>
<b>Rys. 11.</b> Schemat reakcji otrzymywania amidopochodnych MWCNT (etylenodiamina–EDA, dietylotoluenodiamina–DETDA).....	<b>32</b>
<b>Rys. 12.</b> Metody kowalencyjnej funkcjonalizacji CNT najpowszechniej stosowane w ostatnich latach: a) opublikowane artykuły naukowe; b) rodzaje przeprowadzonych addycji.....	<b>33</b>
<b>Rys. 13.</b> Schemat reakcji dotychczas otrzymanych <i>O,O</i> -dialkiloselenofosforanów sodu (a-g) lub potasu (h-o).....	<b>36</b>
<b>Rys. 14.</b> Schemat reakcji otrzymywania <i>O,O</i> -dietyloselenofosforanu sodu, gdzie $R = CH_3CH_2$ .....	<b>37</b>
<b>Rys. 15.</b> Reakcja bromowanych MWCNT z anionem pochodzącym z organicznego tiokwasu zawierającego atom fosforu ( $R = MeO$ ; $R_1 = 1$ -naftył; $M^+ = H_2N^+MeCH(Me)-CHPhOH$ ).....	<b>38</b>
<b>Rys. 16.</b> Reakcja bromowanych MWCNT z anionem pochodzącym z organicznego ditiokwasu zawierającego atom fosforu ( $R = EtO$ ; $M^+ = Na$ ).....	<b>38</b>
<b>Rys. 17.</b> Klasyfikacja materiałów elektronicznych od sztywnych do miękkich.....	<b>41</b>
<b>Rys. 18.</b> Schemat typowego ogniwa litowo-jonowego.....	<b>42</b>
<b>Rys. 19.</b> Przybliżony zakres średnich potencjałów rozładowania i pojemności właściwej niektórych z najpopularniejszych katod typu interkalacyjnego.....	<b>44</b>

<b>Rys. 20.</b> Kształty i elementy różnych konfiguracji baterii litowo-jonowych: a) cylindrycznej; b) pryzmatycznej; c) guzikowej oraz d) kieszeniowej.....	<b>44</b>
<b>Rys. 21.</b> Zmienność stosunku Li/C w funkcji średnicy nanorurki.....	<b>49</b>
<b>Rys. 22.</b> Schemat wytwarzania elektrod MnO <sub>2</sub> /CNT do baterii litowej na bazie CNT (z lewej). Na obrazie SEM wyraźnie widać powłokę MnO <sub>2</sub> i rdzeń z CNT (z prawej).....	<b>50</b>
<b>Rys. 23.</b> Schemat reakcji bromowania MWCNT wraz z teoretycznym przedstawieniem możliwości przyłączenia bromu do nanorurki węglowej: a) w pozycji meta; b) kowalencyjne przyłączenie do zewnętrznej ściany; c) w pozycji para przy wykorzystaniu wakancji; d) uformowanie pentagonalnej formy C <sub>4</sub> Br.....	<b>56</b>
<b>Rys. 24.</b> Ogólny schemat otrzymywania O,O-dialkilo-selenofosforanów sodu (litu) w reakcji fosforynów dialkylowych z selenem w obecności alkoholanów ROM, <b>R</b> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; <b>M</b> = Li, Na.....	<b>56</b>
<b>Rys. 25.</b> Reakcja otrzymywania O,O-dietylo-selenofosforanu sodu.....	<b>57</b>
<b>Rys. 26.</b> Reakcja otrzymywania O,O-di- <i>n</i> -butylo-selenofosforanu sodu.....	<b>57</b>
<b>Rys. 27.</b> Reakcja otrzymywania O,O-di- <i>t</i> -butylo-selenofosforanu sodu.....	<b>57</b>
<b>Rys. 28.</b> Reakcja otrzymywania O,O-dietylo-selenofosforanu litu.....	<b>57</b>
<b>Rys. 29.</b> Reakcja otrzymywania O,O-di- <i>n</i> -butylo-selenofosforanu litu.....	<b>57</b>
<b>Rys. 30.</b> Reakcja otrzymywania O,O-di- <i>t</i> -butylo-selenofosforanu litu.....	<b>58</b>
<b>Rys. 31.</b> Ogólny schemat otrzymywania O,O-dialkilo(arylo)selenofosforanów sodu w reakcji z wodorkiem sodu i elementarnym selenem, <b>R</b> = C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; <b>M</b> = Na.....	<b>58</b>
<b>Rys. 32.</b> Reakcja otrzymywania O,O-bis-2-etyloheksylo-selenofosforanu sodu.....	<b>58</b>
<b>Rys. 33.</b> Reakcja otrzymywania O,O-difenylo-selenofosforanu sodu.....	<b>58</b>
<b>Rys. 34.</b> Proces otrzymywania O,O-bis-2-etyloheksylo-selenofosforanu sodu – przykładowe zdjęcia poszczególnych reakcji po dodaniu: a) fosforynu; b) wodorku sodu; c) selenu oraz d) otrzymany produkt po odsączeniu selenu i odparowaniu rozpuszczalnika.....	<b>59</b>
<b>Rys. 35.</b> Widma a) <sup>1</sup> H; b) <sup>31</sup> P NMR związku (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa.....	<b>61</b>
<b>Rys. 36.</b> Widma a) <sup>1</sup> H; b) <sup>31</sup> P NMR związku ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa.....	<b>62</b>
<b>Rys. 37.</b> Widma a) <sup>1</sup> H; b) <sup>31</sup> P NMR związku ( <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa.....	<b>63</b>
<b>Rys. 38.</b> Widma a) <sup>1</sup> H; b) <sup>31</sup> P NMR związku (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeLi.....	<b>64</b>
<b>Rys. 39.</b> Widma a) <sup>1</sup> H; b) <sup>31</sup> P NMR związku ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeLi.....	<b>65</b>
<b>Rys. 40.</b> Widma a) <sup>1</sup> H; b) <sup>31</sup> P NMR związku ( <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeLi.....	<b>66</b>
<b>Rys. 41.</b> Widma a) <sup>1</sup> H; b) <sup>31</sup> P NMR związku (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa.....	<b>67</b>
<b>Rys. 42.</b> Widma a) <sup>1</sup> H; b) <sup>31</sup> P NMR związku (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P(O)SeNa.....	<b>68</b>



<b>Rys. 43.</b> Synteza pochodnych MWCNT w reakcji bromowanych MWCNT z anionami fosforoorganicznych selenokwasów a) natywne nanorurki węglowe przed reakcją; b) po dodaniu rozpuszczalnika; c) otrzymany „surowy” produkt reakcji traktowany ultradźwiękami.....	<b>69</b>
<b>Rys. 44.</b> Schemat ogniwa Swagelok® .....	<b>74</b>
<b>Rys. 45.</b> Schemat budowy ogniwa Li-ion typu CR20XX.....	<b>74</b>
<b>Rys. 46.</b> Schemat działania ogniwa elektrochemicznego typu litowo-jonowego, gdzie anodę stanowi układ funkcjonalizowanych nanorurek.....	<b>75</b>
<b>Rys. 47.</b> Proces przygotowania baterii pastylkowej.....	<b>76</b>
<b>Rys. 48.</b> Średnice zewnętrzne nanorurek węglowych zmierzone za pomocą SEM.....	<b>78</b>
<b>Rys. 49.</b> Zdjęcia SEM nanorurek a) natiwnych i b) bromowanych.....	<b>79</b>
<b>Rys. 50.</b> Zdjęcia SEM układów nanorurek: a) MWCNT-I; b) MWCNT-II; c) MWCNT-III; d) MWCNT-IV..	<b>79</b>
<b>Rys. 51.</b> Zdjęcia SEM układów nanorurek: e) MWCNT-V; f) MWCNT-VI; g) MWCNT-VII; h) MWCNT- VIII.....	<b>80</b>
<b>Rys. 52.</b> Widmo EDS składu pierwiastkowego natiwnych nanorurek węglowych.....	<b>81</b>
<b>Rys. 53.</b> Mikrografie natiwnych wielościennych nanorurek węglowych w różnych powiększeniach..	<b>82</b>
<b>Rys. 54.</b> Mikrografie próbek MWCNT-Br, MWCNT-I, MWCNT-II w różnych powiększeniach.....	<b>83</b>
<b>Rys. 55.</b> Mikrografie próbek MWCNT-III, MWCNT-IV, MWCNT-V w różnych powiększeniach.....	<b>84</b>
<b>Rys. 56.</b> Mikrografie próbek MWCNT-VI, MWCNT-VII, MWCNT-VIII w różnych powiększeniach.....	<b>85</b>
<b>Rys. 57.</b> Przykładowe wyznaczenie parametru Augerowskiego w zależności od rodzaju wiązania C ( $sp^2/sp^3$ ).....	<b>86</b>
<b>Rys. 58.</b> Widma XPS odpowiadające obszarowi C1s próbek po dekonwolucji (MWCNT-Br, MWCNT-I, MWCNT-II, MWCNT-III i MWCNT-VIII) ze wskazaniem różnych grup chemicznych węgla.....	<b>88</b>
<b>Rys. 59.</b> Widma XPS odpowiadające obszarowi C1s próbek po dekonwolucji (MWCNT-IV, MWCNT-V, MWCNT-VI i MWCNT-VII), ze wskazaniem różnych grup chemicznych węgla.....	<b>89</b>
<b>Rys. 60.</b> Widmo XPS odpowiadające obszarowi a) Br3d dla MWCNT po procesie bromowania; b) Se3p dla próbki MWCNT-III.....	<b>90</b>
<b>Rys. 61.</b> Dyfraktogramy nanorurek natiwnych, bromowanych i próbki MWCNT-I. Pozycje pików dyfrakcyjnych zaznaczono jako niebieskie kółka dla natiwnych, pomarańczowe trójkąty dla bromowanych MWCNT oraz czarne romby dla selenu.....	<b>91</b>
<b>Rys. 62.</b> Dyfraktogramy nanorurek natiwnych, bromowanych i próbek a) MWCNT-II; b) MWCNT-III; c) MWCNT-IV.....	<b>92</b>
<b>Rys. 63.</b> Dyfraktogramy nanorurek natiwnych, bromowanych i próbek a) MWCNT-V; b) MWCNT-VI; c) MWCNT-VII.....	<b>93</b>

---

<b>Rys. 64.</b> Dyfraktogramy nanorurek natywnych, bromowanych i próbki MWCNT-VIII.....	<b>94</b>
<b>Rys. 65.</b> Model struktury natywnych i bromowanych MWCNT.....	<b>95</b>
<b>Rys. 66.</b> Widma ramanowskie odpowiadające wielościennym nanorurkom węglowym: natywne – pomarańczowa linia; bromowane – czarna linia .....	<b>96</b>
<b>Rys. 67.</b> Widma ramanowskie odpowiadające wielościennym nanorurkom węglowym: natywne – pomarańczowa linia; bromowane – czarna linia; MWCNT-I do III – niebieska linia.....	<b>97</b>
<b>Rys. 68.</b> Widma ramanowskie odpowiadające wielościennym nanorurkom węglowym: natywne – pomarańczowa linia; bromowane – czarna linia; MWCNT-IV do VI – niebieska linia.....	<b>98</b>
<b>Rys. 69.</b> Widma ramanowskie odpowiadające wielościennym nanorurkom węglowym: natywne – pomarańczowa linia; bromowane – czarna linia; MWCNT-VII i VIII – niebieska linia.....	<b>99</b>
<b>Rys. 70.</b> Porównanie stosunków $I_D/I_G$ poszczególnych próbek MWCNT.....	<b>101</b>
<b>Rys. 71.</b> Widma absorpcyjne FT-IR otrzymane po każdym z etapów modyfikacji próbek MWCNT-I do -III.....	<b>103</b>
<b>Rys. 72.</b> Widma absorpcyjne FT-IR otrzymane po każdym z etapów modyfikacji próbek MWCNT-IV do -VI.....	<b>104</b>
<b>Rys. 73.</b> Widma absorpcyjne FT-IR otrzymane po każdym z etapów modyfikacji próbek MWCNT-VII i - VIII.....	<b>105</b>
<b>Rys. 74.</b> Krzywe TG (czarna linia) i DTG (niebieska linia) a) natywnych nanorurek.....	<b>106</b>
<b>Rys. 75.</b> Krzywe TG (czarna linia) i DTG (niebieska linia) nanorurek b) bromowanych i modyfikowanych c) <i>O,O</i> -di- <i>n</i> -butyloselenofosforanem sodu; d) <i>O,O</i> -di- <i>t</i> -butyloselenofosforanem sodu.....	<b>107</b>
<b>Rys. 76.</b> Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji natywnych (czerwony) i bromowanych (niebieski) MWCNT w 1M roztworze $LiPF_6$ w węglanie propylenu.....	<b>110</b>
<b>Rys. 77.</b> Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji badanych układów funkcjonalizowanych CNT: MWCNT-I (czerwony); MWCNT-II (niebieski); MWCNT-III (bordowy); MWCNT-VII (zielony) w 1M roztworze $LiPF_6$ w węglanie propylenu.....	<b>111</b>
<b>Rys. 78.</b> Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji badanych układów funkcjonalizowanych CNT: MWCNT-IV (czerwony); MWCNT-V (niebieski); MWCNT-VI (bordowy); MWCNT-VIII (zielony) w 1M roztworze $LiPF_6$ w węglanie propylenu.....	<b>111</b>
<b>Rys. 79.</b> Wyniki pomiarów cyklicznej voltamperometrii dla próbki a) natywnych MWCNT.....	<b>112</b>
<b>Rys. 80.</b> Wyniki pomiarów cyklicznej voltamperometrii dla próbek: b) MWCNT-Br; c) MWCNT-I; d) MWCNT-II.....	<b>113</b>
<b>Rys. 81.</b> Wyniki pomiarów cyklicznej voltamperometrii dla próbek: e) MWCNT-III; f) MWCNT-IV; g) MWCNT-V.....	<b>114</b>

---

<b>Rys. 82.</b> Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbek: h) MWCNT-VI; i) MWCNT-VII; j) MWCNT-VIII.....	<b>115</b>
<b>Rys. 83.</b> Krzywe ładowania-rozładowania zarejestrowane dla próbki a) natywnych MWCNT.....	<b>116</b>
<b>Rys. 84.</b> Krzywe ładowania-rozładowania zarejestrowane dla próbek: b) MWCNT-Br; c) MWCNT-I..	<b>117</b>
<b>Rys. 85.</b> Krzywe ładowania-rozładowania zarejestrowane dla próbek: d) MWCNT-II; e) MWCNT-III.	<b>118</b>
<b>Rys. 86.</b> Krzywe ładowania-rozładowania zarejestrowane dla próbek: f) MWCNT-IV; g) MWCNT-V.	<b>119</b>
<b>Rys. 87.</b> Krzywe ładowania-rozładowania zarejestrowane dla próbek: h) MWCNT-VI; i) MWCNT-VII.....	<b>120</b>
<b>Rys. 88.</b> Krzywe ładowania-rozładowania zarejestrowane dla próbki j) MWCNT-VIII.....	<b>121</b>
<b>Rys. 89.</b> Wybrane pojedyncze cykle ładowania-rozładowanie próbek: a) MWCNT (cykl 42); b) MWCNT-Br (cykl 23).....	<b>121</b>
<b>Rys. 90.</b> Wybrane pojedyncze cykle ładowania-rozładowanie próbek: c) MWCNT-V (cykl 33) oraz d) MWCNT-VI (cykl 20).....	<b>122</b>

---

## SPIS TABEL

<b>Tabela 1.</b> Porównanie nanorurek jedno- i wielościennych.....	<b>15</b>
<b>Tabela 2.</b> Przykłady zastosowań nanorurek w branżach elektrycznych i elektronicznych.....	<b>25</b>
<b>Tabela 3.</b> Oznaczenia grupy alkilowej ( <b>R</b> ) i metalu alkalicznego ( <b>M</b> ) tworzącego <i>O,O</i> -dialkilo-seleno-fosforan.....	<b>37</b>
<b>Tabela 4.</b> Wzory sumaryczne otrzymanych związków i ich oznaczenia zastosowane w pracy.....	<b>70</b>
<b>Tabela 5.</b> Skład pierwiastków chemicznych w analizowanych próbkach wyrażony w procentach masowych.....	<b>82</b>
<b>Tabela 6.</b> Stężenie atomowe pierwiastków [%] i parametr D [eV] uzyskane z widm XPS.....	<b>88</b>
<b>Tabela 7.</b> Zawartość atomowa węgla w grupach chemicznych różnych próbek MWCNT po analizie dekonwolucji.....	<b>90</b>
<b>Tabela 8.</b> Dane krystalograficzne dla próbek MWCNT.....	<b>96</b>
<b>Tabela 9.</b> Dane pomiarowe uzyskane z widm Ramana.....	<b>101</b>
<b>Tabela 10.</b> Porównanie właściwości termicznych ( $\Delta T$ – zakres temperaturowy rozkładu, $\Delta m$ – ubytek masy, $T_{max}$ - maksymalna temperatura rozkładu).....	<b>109</b>
<b>Tabela 11.</b> Zestawienie zmierzonych potencjałów korozyjnych.....	<b>113</b>
<b>Tabela 12.</b> Wartości pojemności ładowania-rozładowania.....	<b>122</b>

## DOROBEK NAUKOWY

### Publikacje:

1. Pyzalska M., Zdanowska S., Kulawik D., Pavlyuk V., Drabowicz J., Ciesielski W. Właściwości fizykochemiczne bromowanych wielościennych nanorurek węglowych funkcjonalizowanych tiofosforanem O-metylo-O-2-naftylo-L-N-metyloefedryniowym, *Przemysł Chemiczny*, 94, 2189-2194, 2015. IF: 0.367
2. Drabowicz J., Krasowska D., Ciesielski W., Kulawik D., Pyzalska M., Zdanowska S., Dudzinski B., Pokora-Sobczak P., Chrzanowski J., Makowski T. Carbon nanotubes functionalized with sulfur, selenium, or phosphorus or substituents containing these elements, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 191, 3, 541-547, 2016. IF: 0.939
3. Zdanowska S., Pyzalska M., Drabowicz J., Kulawik D., Pavlyuk V., Girek T., Ciesielski W. Carbon nanotubes functionalized by salts containing stereogenic heteroatoms as electrodes in their battery cells, *Polish Journal of Chemical Technology*, 18, 22-26, 2016. IF: 0.84
4. Żarska S., Kulawik D., Drabowicz J., Ciesielski W. A review of procedures of purification and chemical modification of carbon nanotubes with bromine, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 25, 10, 563–569, 2017. IF: 1.087
5. Kulawik D., Żarska S., Folentarska A., Pavlyuk V., Ciesielski W. Synthesis, characterization and catalytic properties of the Li-doped ZnO, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134, 59–69, 2018. IF: 2.522
6. Żarski A., Bajer K., Żarska S., Kapuśniak J. From high oleic vegetable oils to hydrophobic starch derivatives: I. Development and structural studies, *Carbohydrate Polymers*, 214, 124-130, 2019. IF: 7.641
7. Kończyk J., Żarska S., Ciesielski W. Adsorptive removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes functionalised by selenophosphoryl groups: Kinetic, mechanism, and thermodynamic studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 575, 271–282, 2019. IF: 4.210
8. Zarski A., Bajer K., Raszowska-Kaczor A., Rogacz D., Zarska S., Kapusniak J. From high oleic vegetable oils to hydrophobic starch derivatives: II. Physicochemical, processing and environmental properties, *Carbohydrate Polymers*, 243, 116499, 2020. IF: 7.641
9. Zarska S., Kulawik D., Pavlyuk V., Tomasik P., Bachmatiuk A., Szukiewicz R., Ciesielski W. A facile and efficient bromination of multi-walled carbon nanotubes, *Materials* 2021, 14, 3161. IF 3.623

10. Krystyan M., Khachatryan G., Khachatryan K., Krzan M., Ciesielski W., Żarska S., Szczepankowska J. Polysaccharides Composite Materials as Carbon Nanoparticles Carrier, *Polymers* 2022, 14, 948. IF 4.329

**Projekty:**

1. kierownik projektu NCN 2017/27/N/ST8/00662 „Funkcjonalizowane nanorurki węglowe solami selenofosforowymi jako komponenty ogniw litowo-jonowych” 31.07.2018 – 30.12.2022.
2. wykonawca w projekcie badawczo-wdrożeniowym:
  - Inkubator Innowacyjności 2.0 „Opracowanie technologii produkcji innowacyjnych nutraceutyków i kosmetyków z wykorzystaniem odpadów powstałych w produkcji winiarskiej” kierownik dr hab. Wojciech Ciesielski, prof. UJD
  - Inkubator Innowacyjności 4.0 „Opracowanie technologii produkcji innowacyjnych płynów katalizujących zmniejszających emisję szkodliwych gazów do atmosfery” kierownik dr hab. Wojciech Ciesielski, prof. UJD

**Staż naukowe zagraniczne i badania naukowe:**

1. Perugia, Włochy 01.06.2015 – 31.07.2015 Staż zagraniczny w ramach Erasmus+.
2. Bilbao, Hiszpania 04.05.2019 – 23.05.2019 Staż zagraniczny w ramach Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej program PROM.
3. Lwów, Ukraina 20.01.2020 – 03.02.2020 Staż zagraniczny w ramach Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej program PROM.
4. Iasi, Rumunia 17.09.2021 – 26.09.2021 badania naukowe w ramach Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej program PROM.

**Patenty i zgłoszenia patentowe**

1. Ciesielski W., Krystyan M., Folentarska A., Żarska S. Sposób wytwarzania trójskładnikowych biodegradowalnych struktur na bazie surowców odnawialnych Pat.236529 (31.01.2019).
2. Ciesielski W., Kulawik D., Żarska S., Folentarska A., Drabowicz J. Sfunkcjonalizowane wielościenne nanorurki węglowe, sposób ich wytwarzania i ich zastosowanie Pat.240569 (31.01.2019).
3. Drabowicz J., Ciesielski W., Kulawik D., Zdanowska S., Pyzalska M., Dudziński B. Folia supramolekularna zawierająca kompleksy monościennych nanorurek węglowych SWCNT, sposób jej wytwarzania oraz jej zastosowanie, numer P.416275 (25.02.2016).

**Wystąpienia na konferencjach krajowych i zagranicznych (komunikaty ustne):**

1. Drabowicz J., Ciesielski W., Kulawik D., Pyzalska M., Zdanowska S. Modification of carbon nanotubes by salt containing a sulphur and phosphorous heteroatoms, 7th International Meeting on Halogen Chemistry HALCHEM VII, 3-6 September 2015, Czestochowa.
2. Zdanowska S., Pyzalska M., Kulawik D., Ciesielski W., Drabowicz J. Derivatives of multiwalled carbon nanotubes as a new energy storage system, The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, 13-16 September 2015, Lviv Ukraine.
3. Zdanowska S., Pyzalska M., Kulawik D., Ciesielski W., Drabowicz J. Pochodne wielościennych nanorurek węglowych jako nowe systemy magazynowania energii, Pomiędzy Naukami Zjazd Fizyków i Chemików IV Ogólnopolska Konferencja dla Studentów i Doktorantów, 18.09.2015, Chorzów.
4. Zdanowska S. Nanorurki węglowe jako ogniwa w bateriach przyjazne środowisku, 4 Międzynarodowa Konferencja Inżynieria Bezpieczeństwa a Zagrożenia Cywilizacyjne Zagrożenia CBRNE, 8-9.06.2016, Częstochowa.
5. Zdanowska S. Nowe „nano” wcielenie węgla, I Częstochowskie Forum Młodych #Nauka. Lubię to!, 14.06.2016, Częstochowa.
6. Żarska S., Folentarska A., Kulawik D., Ciesielski W., Drabowicz J. Functionalized carbon nanotubes as a new potential green electrode, 6th International Conference Ecological & Environmental Chemistry 2017 (EEC-2017), 2-3 March 2017, Chisinau Republic of Moldova.
7. Żarska S., Kulawik D., Pavlyuk V., Ciesielski W., Drabowicz J. Functionalization of carbon nanotubes with phosphoroselenoate salts as a new potential electrode materials, XVI Scientific Conference “Lviv Chemical Readings-2017”, 28-31 May 2017, Lviv Ukraine.
8. Żarska S., Krasowska D., Drabowicz J., Ciesielski W. Wielościenne nanorurki węglowe funkcjonalizowane podstawnikami selenoorganicznymi: synteza i badania strukturalne, 60 Zjazd Naukowy PTChem, 17-21.09.2017, Wrocław.

**Uzyskane nagrody i wyróżnienia:**

1. Złoty medal na Międzynarodowej Warszawskiej Wystawie Wynalazków IWIS 15-17.10.2018 r.: "Battery prototype with a cell based on carbon nanostructures" - technologia do produkcji ogniw elektrycznych na bazie nanorurek węglowych.
2. Wyróżnienie Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego na Międzynarodowej Warszawskiej Wystawie Wynalazków IWIS 15-17.10.2018 r. za prototyp baterii z ogniwem opartym na nanostrukturach węglowych.

3. Złoty medal na Korea Invention Promotion Association, Seoul, Korea, 6-9.12.2018: „Battery prototype with a cell based on carbon nanostructures”.
4. Srebrny medal na Indonesia Inventors Day, Jakarta, Indonezja 9-12.10.2019: „The new technology of productions nutraceuticals and cosmetics using waste from wine production”.
5. Złoty medal na Międzynarodowej Warszawskiej Wystawie Wynalazków IWIS, 14-16.10.2019, „The technology of producing innovative nutraceuticals and cosmetics using waste from winemaking”.