

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY
W SZCZECINIE**

WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ

**INSTYTUT TECHNOLOGII CHEMICZNEJ NIEORGANICZNEJ
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA**

ZAKŁAD NANOTECHNOLOGII

mgr inż. Błażej Scheibe

**BADANIE TECHNOLOGII FUNKCJONALIZACJI
I FRAKCJONOWANIA NANORUREK WĘGLOWYCH**

Rozprawa doktorska przygotowana pod kierunkiem

prof. dr hab. inż. Ryszarda J. Kaleńczuka

SZCZECIN 2012

Składam serdeczne podziękowania
Panu prof. dr hab. inż. Ryszardowi J. Kaleńczukowi
za wyrozumiałość, poświęcony mi czas, opiekę naukową
oraz cenne uwagi przekazywane w trakcie przygotowywania pracy.

Szczególne podziękowania składam
Pani prof. dr hab. Ewie Mijowskiej
za cenne dyskusje podczas realizacji pracy badawczej.

Dziękuję również wszystkim pracownikom oraz doktorantom
Instytutu Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska
za okazaną życzliwość, pomoc, a także miłą atmosferę podczas wykonywania pracy.

"Nawet najdłuższa droga zaczyna się od pierwszego kroku"

Laozi

SPIS TREŚCI

Spis skrótów	Str. 5
Wprowadzenie	Str. 6

CZEŚĆ LITERATUROWA

1. Nanomateriały - odmiany alotropowe węgla	Str. 9
2. Nanorurki węglowe - budowa i właściwości	Str. 11
2.1 Morfologia nanorurek węglowych	Str. 13
2.2 Chiralność nanorurek węglowych	Str. 14
2.3 Właściwości elektryczne i optyczne nanorurek węglowych	Str. 16
2.4 Właściwości mechaniczne nanorurek węglowych	Str. 18
2.5 Pozostałe właściwości fizyczne nanorurek węglowych	Str. 20
3. Nanorurki węglowe - synteza i oczyszczanie	Str. 21
3.1 Metody otrzymywania nanorurek węglowych	Str. 21
3.2 Metody oczyszczania nanorurek węglowych	Str. 23
4. Nanorurki węglowe - modyfikacja i frakcjonowanie	Str. 25
4.1 Modyfikacja nanorurek węglowych	Str. 25
4.1.1 Funkcjonalizacja endohedralna	Str. 25
4.1.2 Funkcjonalizacja egzohedralna	Str. 26
4.2 Frakcjonowanie nanorurek węglowych	Str. 29
4.2.1 Procesy separacji nanorurek węglowych	Str. 29
4.2.2 Procesy elektroforetyczne	Str. 32
5. Nanorurki węglowe - zastosowanie dziś i jutro	Str. 34
6. Cel pracy	Str. 37

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA - MATERIAŁ I METODY

7. Charakterystyka materiału badanego	Str. 39
8. Charakterystyka stosowanych odczynników	Str. 40
9. Stosowane procedury preparatywne	Str. 41
9.1 Procedura syntezy wielościennych nanorurek węglowych metodą CVD	Str. 41
9.2 Procedury oczyszczania	Str. 42
9.3 Procedury funkcjonalizacji	Str. 45
9.4 Procedury separacji	Str. 47

10. Stosowane metody analityczne	Str. 51
10.1 Spektroskopia Ramana	Str. 51
10.2 Spektroskopia absorpcyjna UV-Vis-NIR	Str. 55
10.3 Spektroskopia absorpcyjna IR z przekształceniem Fouriera (FT-IR)	Str. 58
10.4 Absorpcyjna spektrometria masowa	Str. 59
10.5 Analiza termograwimetryczna	Str. 62
10.6 Transmisyjna mikroskopia elektronowa	Str. 64
10.7 Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego	Str. 67
10.8 Modyfikowane miareczkowanie Boehma	Str. 69

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA - OMÓWIENIE WYNIKÓW

11. Funkcjonalizacja ścian zewnętrznych MWCNTs	Str. 72
12. Swobodna elektroforeza w roztworze	Str. 88
12.1 Przygotowanie materiału badawczego do separacji (SWCNTs-LA1)	Str. 91
12.2 Separacja w systemie anionowym / kationowym (SWCNTs-LA1)	Str. 95
12.3 Przygotowanie materiału badawczego do separacji (SWCNTs-LA2)	Str. 105
12.4 Separacja w systemie anionowym / kationowym (SWCNTs-LA2)	Str. 107
12.5 Separacja w systemie amfoterycznym (SWCNTs-LA2)	Str. 112
13. Gradientowa elektroforeza żelowa	Str. 119
13.1 Opracowanie procedury oczyszczania materiału po procesie separacji	Str. 121
13.2 Separacja SWCNTs pod względem średnicy (SWCNTs-LA1)	Str. 127
13.3 Separacja SWCNTs pod względem średnicy i przewodzenia (SWCNTs-LA2)	Str. 136
13.4 Przygotowanie materiału badawczego do separacji (CNTs)	Str. 143
13.5 Separacja mieszaniny nanorurek węglowych (CNTs)	Str. 146
14. Podsumowanie i wnioski	Str. 151
15. Wykazy	Str. 153
15.1 Wykaz tabel	Str. 153
15.2 Wykaz rysunków	Str. 154
15.3 Wykaz literatury	Str. 158
16. Spis publikacji autora	Str. 167
17. Spis wniosków patentowych autora	Str. 168
18. Spis wystąpień konferencyjnych autora	Str. 169

Spis skrótów:

APTES - 3-aminopropylotrietoksylan

BF - bufor fosforanowy

BKC - chlorek benzalkonium

BO - bufor octanowy

BTA - bufor trycynowo - argininowy

BTB - bufor trisowo - boranowy

BWF - kształt widma w obszarze pik G (Breit-Wigner-Fano)

CNTs - nanorurki węglowe

CPC - chlorek cetylopirydyniowy

CTAB - bromek cetrymonium

CVD - chemiczne osadzanie par

DGU - ultrawierowanie w gradiencie gęstości

DOC - deoksycholan sodu

DWCNTs - dwuścienne nanorurki węglowe

FSE - swobodna elektroforeza w roztworze

FT-IR - spektroskopia absorpcyjna IR z przekształceniem Fouriera

GAGE - gradientowa elektroforeza żelowa

TEM - transmisyjna mikroskopia elektronowa

LA - ablacja laserowa

MWCNTs - wielościenne nanorurki węglowe

Pik 2D - drgania w widmie ramanowskim świadczące o obecności struktury grafenowej

Pik D - drgania w widmie ramanowskim świadczące o defektach w strukturze grafenowej

Pik G - drgania w widmie ramanowskim świadczące o uporządkowaniu struktury grafenowej

Pik RBM - drgania w widmie ramanowskim świadczące o obecności SWCNTs

RO H₂O - wysokiej czystości woda typu 3 otrzymana w procesie odwrotnej osmozy

SCA - cholan sodu

SDS - dodecylosiarczan sodu

SWCNTs - jednościenne nanorurki węglowe

TGA - analiza termogravimetryczna

UP H₂O - ultra czysta woda typu 1 zastosowana podczas miareczkowania Boehma

Wprowadzenie:

Ponad pół wieku minęło od czasu gdy fizyk noblista - Richard P. Feynman, na corocznej konferencji Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego w Kalifornijskim Instytucie Technologii (29.12.1959), wygłosił wykład pod tytułem "There's Plenty of Room at the Bottom" [1]. Autor postawił sobie pytanie co należałoby zrobić aby w urządzeniu wielkości główki od szpilki zmieścić 24 tomową encyklopedię Britannica. W wykładzie oraz późniejszej publikacji, naukowiec przedstawił wizjonerski opis zupełnie nowej dziedziny technologii, dzięki której powszechna miniaturyzacja zmieni oblicze współczesnego świata.

Ze względu na rząd wielkości, dziedzina technologii opisana przez R. P. Feynmana została nazwana nanotechnologią. *Nanos* w języku greckim znaczy karzeł. Natomiast w systemie metrycznym, przedrostek nano odnosi się do jednej miliardowej części (10^{-9}).

Termin ten został pierwszy raz użyty przez Norio Taniguschi w wykładzie "On the Basic Concept of Nano-Technology" wygłoszonym w 1974 roku podczas zjazdu Japońskiego Towarzystwa Inżynierii Precyzyjnej [2]. Zaprezentowana koncepcja, dotyczyła opracowania technologii pozwalającej na osiągnięcie niespotykanej wysokiej precyzji pracy oraz wytwarzania obiektów o ekstremalnie małych rozmiarach, w obszarze około 1 nanometra.

Rozwój nanotechnologii rozpoczął się w latach 80-tych między innymi za sprawą wynalezienia skaningowego mikroskopu tunelowego (1981) oraz odkrycia fulerenów (1985). O znaczeniu tych osiągnięć świadczą nagrody Nobla w dziedzinach fizyki oraz chemii.

Duży wpływ na rozpowszechnianie terminu nanotechnologii miały wizjonerskie prace Erica K. Drexlera [3, 4.] W jego rozumieniu nanotechnologia jest dziedziną technologii opartą na wytwarzaniu i modyfikowaniu struktur na poziomie molekularnym, przy udziale komputerowo zaprogramowanych "assemblerów", zwanych potocznie nanobotami.

W artykule "Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation" [3] uznano, że rolę nanobotów miały pełnić specyficzne białka, enzymy oraz ich syntetyczne pochodne, uprzednio syntetyzowane na podstawie modelowania komputerowego.

W książce "Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology" [4] autor dostrzega wady systemów biologicznych i odwołuje się do drugiej generacji nanobotów - samopowielających się i wytrzymałych na czynniki środowiskowe, które produkując kolejne "pokolenia" umożliwią precyzję pracy oraz budowanie obiektów w skali atomowej.

Współczesną definicję nanotechnologii, podał Albert Franks [5]. Nanotechnologia to produkcja nanosystemów z precyzją w skali od 0.1 do 100 nanometrów w oparciu o wykorzystywane technologie. Nanotechnologia ma odgrywać kluczową rolę w wielu obszarach (przetwórstwo materiałów, mechanika precyzyjna, optyka, elektronika).

Obecnie wizje R. P. Feynmana oraz A. Franksa stają się rzeczywistością. Można to zaobserwować np. w dziedzinie mikroelektroniki, w której mikrochipy zawierają elementy o rzędach wielkości mniejszych niż 100 nm.

Nanotechnologia stała się prężnie rozwijającą się dziedziną technologii, która w sposób interdyscyplinarny korzysta z wiedzy oraz technik preparatywno - analitycznych stosowanych w naukach chemicznych, fizycznych oraz biologicznych.

Prace badawcze w dziedzinie nanotechnologii prowadzone są z udziałem trzech głównych grup nanomateriałów: nanomateriałów mineralnych, związków koloidalnych i nanotlenków metali oraz odmian alotropowych węgla [6, 7].

W nanotechnologii istnieje szereg nierozwiązanych problemów technologicznych natury podstawowej. Dotyczą one wydajnej produkcji, poprodukcyjnego oczyszczania oraz frakcjonowania celem otrzymania materiału o wysokiej homogeniczności cech pożądanых, a także wszelkich modyfikacji strukturalnych badanego materiału.

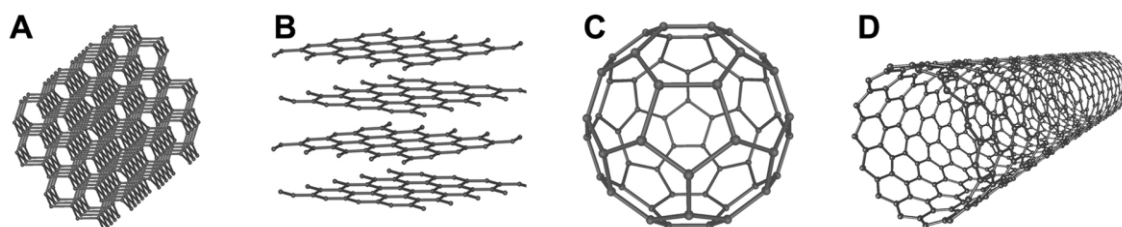
Brak rozwiązań powyższych problemów limituje zastosowanie nanomateriałów w obecnych technologiach. Rozwiązanie tych problemów pozwoli osiągnąć wyższy poziom technologiczny. Nowatorskie rozwiązania w dziedzinach nano-elektronicznych oraz nano-biomedycznych umożliwią ludzkości kolejny skok cywilizacyjny a wizja ery nanotechnologii E. K. Drexlera stanie się rzeczywistością.

CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Nanomateriały - odmiany alotropowe węgla

Alotropia jest zjawiskiem występowania w tym samym stanie skupienia różnych odmian tego samego pierwiastka chemicznego, które mogą różnić się między sobą strukturą krystaliczną lub liczbą atomów w cząsteczce [8].

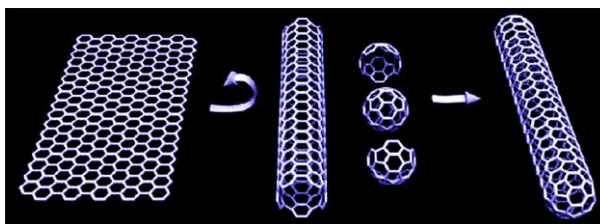
W przypadku alotropii węgla, ze względu na typ wiązania oraz hybrydyzację orbitali walencyjnych wyróżnia się pięć głównych odmian: diament (sp^3), grafit / grafen (sp^2), karbin (sp^1), formy mieszane np. amorficzny węgiel ($sp^3 + sp^2 + sp^1$) oraz formy pośrednie np. fulereny / nanorurki (sp^n , $3 < n < 1$, $n \neq 2$) [8]. Rysunek 1 prezentuje wybrane odmiany główne oraz pośrednie formy alotropowe węgla.



Rys. 1 Odmiany alotropowe węgla: A) diament, B) grafit, C) fuleren, D) nanorurka

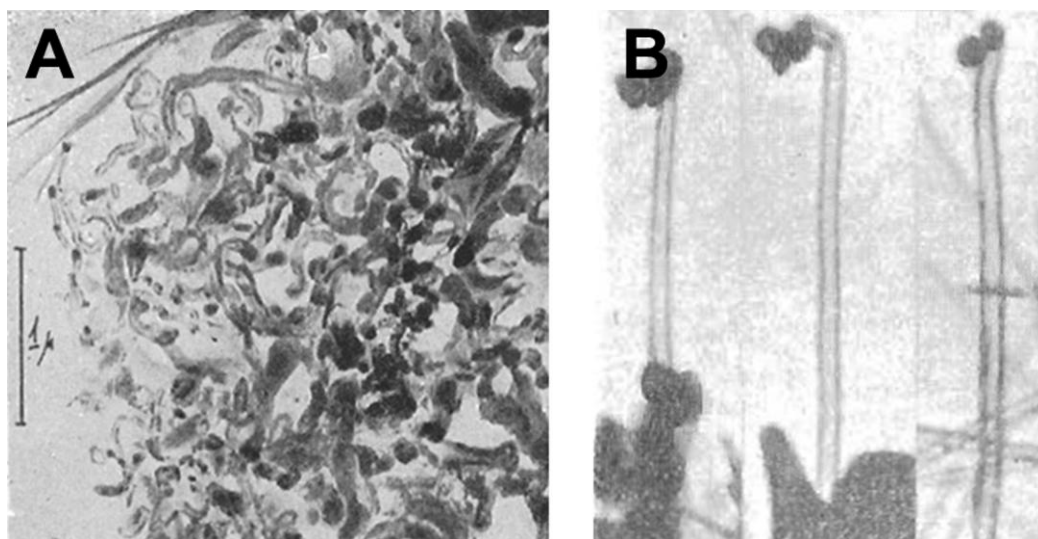
Do roku 1985, gdy nobliści Richard Smalley, Robert Curl oraz Harold Kroto odkryli fulereny [9], wśród odmian alotropowych węgla znane były diament, grafit oraz amorficzny węgiel w postaci sadzy lub czerni węglowej. Unikalne właściwości chemiczne oraz potencjalne zastosowanie technologiczne fulerenów w wielu dziedzinach wywołało "lawinę" prac badawczych [10].

Prace nad fulerenami doprowadziły do odkrycia wielu nowych - będących odmianami alotropowymi - pośrednich form węgla, a także zwróciły uwagę na pozostałe struktury supramolekularne. Jednymi z takich struktur są nanorurki węglowe, które zbudowane są z cylindrycznie zwiniętej warstwy grafenu (Rys. 2) - najmłodszej odmiany alotropowej węgla, która została odkryta w 2004 roku [11, 12].



Rys. 2 Tworzenie się nanorurek poprzez zwijanie się warstwy grafenu

Nanorurki węglowe po raz pierwszy zostały zaobserwowane w rosyjskojęzycznej pracy L. V. Raduszkiewicza i V. M. Lukianowicza, którzy w 1952 roku pokazali mikrografy przedstawiające nanorurki węglowe o średnicy 50 nm (Rys. 3) [13].



Rys. 3 Pierwszy mikrograf TEM obrazujący: A) wiązki oraz B) izolowane nanorurki węglowe [13]

Niestety odbiór pracy był wąski, ze względu na język publikacji oraz obecność w tych czasach "żelazną kurtynę". Istnienie nanorurek węglowych opisywanych jako puste nanowłókna węglowe zostało także zaprezentowane w publikacjach [14, 15], na konferencji naukowej (1979) [16], a nawet w formie wniosku patentowego [17].

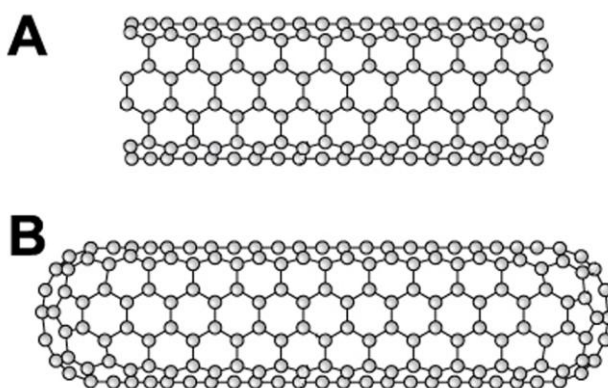
Pomimo istniejących doniesień naukowych, oficjalne odkrycie nanorurek węglowych w 1991 roku przypisuje się Sumio Iijimie [18]. Od tego czasu obserwuje się wzmożone prace badawcze nad tym nanomateriałem.

Nanorurki węglowe, ze względu na nadzwyczajne właściwości fizyko - chemiczne, takie jak niska masa, wysoka trwałość, wytrzymałość na rozciąganie, wysokie przewodnictwo cieplne właściwe oraz elektryczne, a także brak aktywności chemicznej są jednym z najbardziej obiecujących nanomateriałów przyszłości o szerokim spektrum aplikacyjnym w dziedzinach materiałowych, nano - elektroniki czy nano - biomedycyny [19].

Chemik noblista - Richard Smalley powiedział: "Te nanorurki są takie piękne, muszą się do czegoś nadawać". Obecnie zastosowanie nanorurek węglowych ma zakres od nanourządzeń do materiałów w skali makroskopowej. Zakłada się, że do końca 2020 roku światowe zapotrzebowanie na nanorurki węglowe będzie sięgać 200 milionów dolarów.

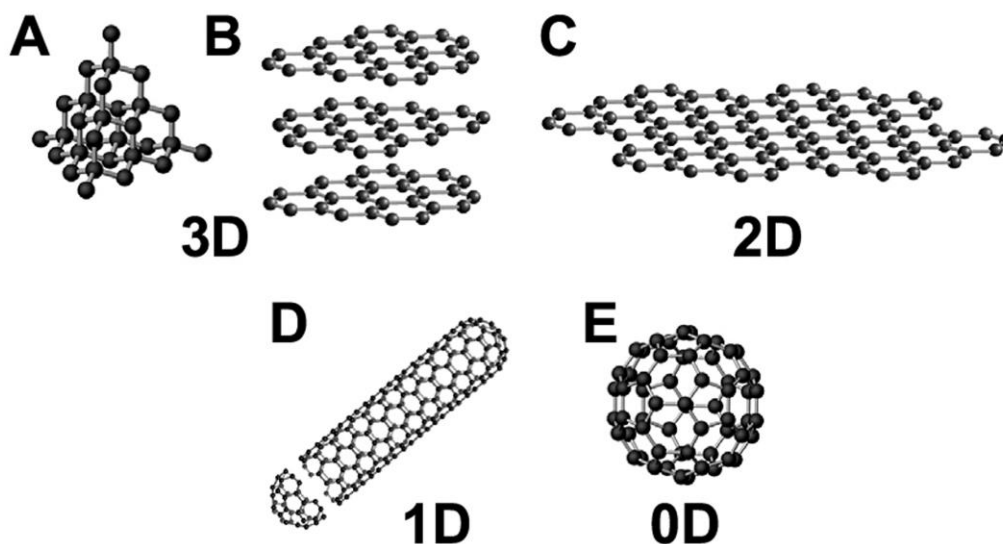
2. Nanorurki węglowe - budowa i właściwości

Nanorurki węglowe są to struktury supramolekularne zbudowane z cylindrycznie zwiniętych warstw grafenu. Gdy struktura nanorurki węglowej występuje w formie zamkniętej, końce nanorurki posiadają sferyczny układ 12 pierścieni pentagonalnych strukturalnie podobnych do połowy fulerenu (Rys. 4) [8]. Zamknięcie nanorurki zapewnia wysycenie występujących na wierzchołkach warstwy wiązań węgiel - węgiel i kompensuje energię swobodną układu.



Rys. 4 Schemat: A) otwartej oraz B) zamkniętej jednościennej nanorurki węglowej

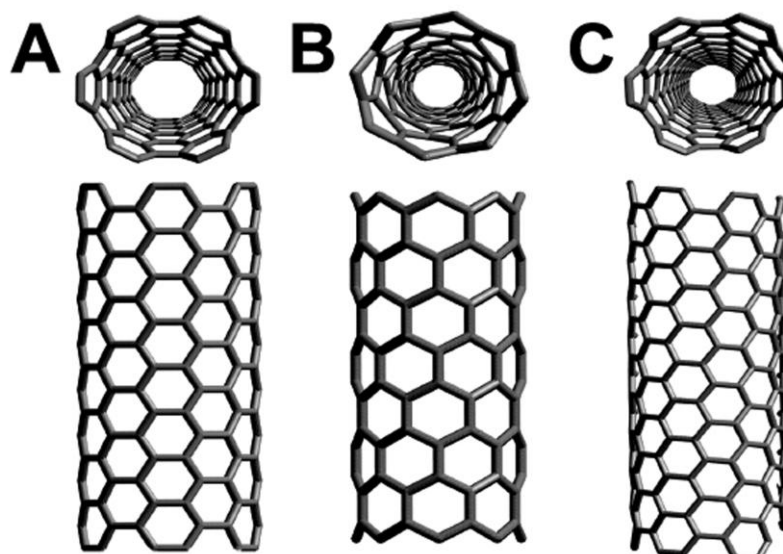
Wśród form alotropowych węgla (Rys. 5), ze względu na stosunek długości nanorurki do jej średnicy (który może osiągać bardzo wysokie wartości od 10^2 do 10^3), nanorurki uważane są za struktury jednowymiarowe (1D) [20].



Rys. 5 Wymiarowość form alotropowych węgla: A) diament, B) grafit, C) grafen, D) SWCNT, E) fuleren C_{60}

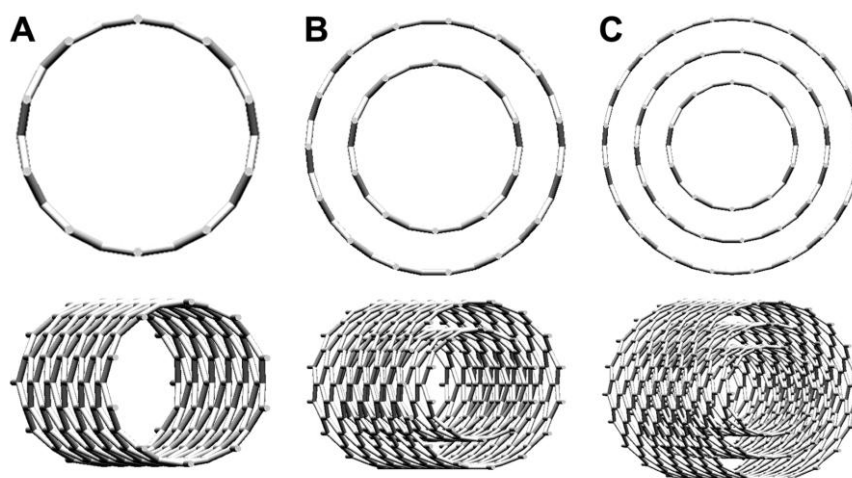
Sposób zwijania oraz liczba warstw grafenowych, obecność zamkniętych lub otwartych końców, długość, a także występowanie defektów strukturalnych determinuje właściwości fizyko - chemiczne nanorurek węglowych [21].

W zależności od sposobu zwijania warstwy grafenowej wyróżniamy poszczególne struktury nanorurek węglowych zaprezentowane na rysunku 6: A) fotelową, B) zygzakowatą oraz C) skrętną [21].



Rys. 6 Podział SWCNTs ze względu na chiralność: A) fotelową, B) zygzakowatą, C) skrętną

Natomiast w zależności od liczby warstw grafenowych budujących strukturę wyróżniamy jednościenne (SWCNT), dwuścienne (DWCNT) oraz wielościenne (MWCNT) nanorurki węglowe (Rys. 7) [21].



Rys. 7 Podział CNTs ze względu na liczbę ścian: A) SWCNT, B) DWCNT, C) MWCNT

2.1 Morfologia nanorurek węglowych

Jednościenne nanorurki węglowe (SWCNTs) zbudowane są z cylindrycznie zwiniętej pojedynczej warstwy grafenu. Odległość pomiędzy atomami węgla w warstwie wynosi 0.144 nanometrów (nm). Średnica nanorurek jednościennych wynosi 0.7 - 3.0 nm, a długość sięga 10^5 mikrometrów (μm). Pośród wszystkich typów morfologicznych nanorurek węglowych, nanorurki jednościenne są najbardziej homogeniczne i posiadają najmniej defektów strukturalnych. Z tego względu posiadają one naturalną tendencję do tworzenia wiązek co związane jest z występującymi między nimi oddziaływaniami van der Waalsa [8].

Dwuścienne nanorurki węglowe (DWCNTs) zbudowane są z dwóch zwiniętych współosiowo warstw grafenu. Odległość pomiędzy warstwami wynosi 0.34 - 0.56 nm. Średnica nanorurek wynosi 0.7 nm - 5.0 nm. W przypadku nanorurek dwuściennych, koncentryczne ułożenie obydwu cylindrów grafenowych pozwala na posiadanie zarówno właściwości elektrycznych, którymi cechują się jednościenne nanorurki węglowe oraz na zachowanie właściwości mechanicznych oraz odporności chemicznej cechującej wielościenne nanorurki węglowe. W porównaniu do SWCNTs, naturalna tendencja DWCNTs do tworzenia wiązek jest słabsza [8].

Wielościenne nanorurki węglowe (MWCNTs) w zależności od liczby tworzących je warstw grafenowych dzielą się na dwa podstawowe typy morfologiczne. Pierwszym typem jest struktura zwoju grafenowego, w której zwój grafenowy jest wielokrotnie zwinięty wokół własnej osi. Drugim typem jest struktura rurkowa zwana inaczej "Matrioszką", którą tworzą trzy lub więcej koncentrycznie zwinięte warstwy grafenowe. Obserwuje się także podtypy morfologiczne: strukturę ośmiornicową, jodłową i bambusową [22].

Obecność słabych oddziaływań sił van der Waalsa pomiędzy warstwami grafenowymi odpowiada za wysoki stopień uporządkowania atomów w strukturze. Odległość pomiędzy warstwami są jednakowe i wynoszą 0.34 - 0.56 nm, jednakże pod wpływem defektów strukturalnych wartości te mogą ulec zmianie a odległość między warstwami może ulec kilkuprocentowemu zmniejszeniu. Średnica nanorurek wynosi 2.0 - 100 nm z zastrzeżeniem, że średnica nanorurki formującej rdzeń struktury nie przekracza kilkunastu nm; długość natomiast wynosi 200 nm - 1 mm. Większość syntetyzowanych MWCNTs zawiera niesymetrycznie zamknięte końce i występuje w małych oraz łatwych do zdyspergowania wiązkach [7].

2.2 Chiralność nanorurek węglowych

Chiralność (spiralność, skrętność właściwa) nanorurek węglowych jest to cecha opisująca sposób cylindrycznego zwiłania warstwy grafenowej tworzącej nanorurkę węglową. Za pomocą określenia typu chiralności, określa się strukturę oraz właściwości nanorurek węglowych. Struktury achiralne są optycznie nieczynne i symetryczne w stosunku do osi i cylindra. Struktury chiralne są optycznie czynne, dzięki czemu posiadają zdolność prawo lub lewostronnego skręcania światła spolaryzowanego rozchodzącego się wzdłuż osi, natomiast nie istnieje możliwość nałożenia na siebie struktury wyjściowej i jej lustrzanego odbicia poprzez proste operacje symetrii [8].

Chiralność nanorurek węglowych opisywana jest za pomocą kąta chiralnego θ zawartego pomiędzy osią symetrii a wektorem chiralnym. Wektor chiralny przedstawia się za pomocą równania:

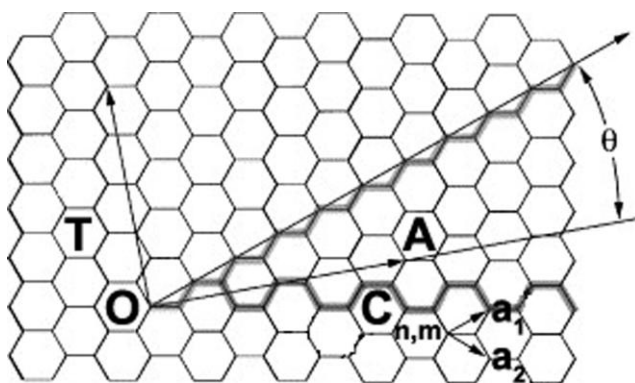
$$\mathbf{Ch} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad [8, 23]$$

gdzie:

$\mathbf{Ch}$ - jest to wektor chiralny określany przez współczynniki n i m , który w przypadku heksagonalnej płaszczyzny grafenowej łączy równoważne krystalograficzne węzły sieci

n i m - są to wskaźniki chiralności oznaczające współrzędne sześciokąta na płaszczyźnie grafenowej, wpływające na właściwości elektronowe nanorurek. Współczynnik n dotyczy właściwości przewodzących, natomiast współczynnik m - właściwości półprzewodzących

$\mathbf{a}_1$ i $\mathbf{a}_2$ - są to wektory elementarnej komórki grafenowej



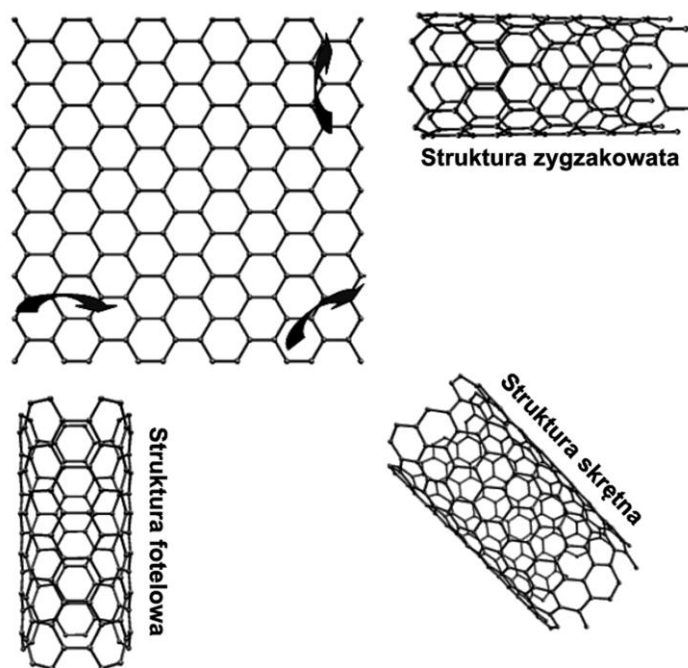
Rys. 8 Schematyczne przedstawienie wektora chiralności na płaszczyźnie grafenowej [24]

Wartość kąta chiralnego mieści się w przedziale $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ i poprzez znajomość wskaźników n i m istnieje możliwość jego wyznaczenia z zależności:

$$\theta = \frac{\arctg(n\sqrt{3})}{(2m+n)} \quad [8]$$

Ze względu na wartości kąta chiralnego wyróżnia się trzy typy konfiguracji strukturalnej nanorurek węglowych, których nazwy pochodzą od ustawienia heksagonów w płaszczyźnie grafenowej względem obwodu nanorurki:

1. Strukturę achiralną typu fotel (ang. *armchair*), która występuje gdy $\theta = 30^\circ$, $n = m$, $m = 0$.
2. Strukturę achiralną typu zygzak (ang. *zigzag*), która występuje gdy $\theta = 0^\circ$, $n = m$, $m = 0$.
3. Strukturę typu skrętnego (ang. *chiral*), która występuje gdy $0^\circ < \theta < 30^\circ$, $n \neq m$.



Rys. 9 Chiralność nanorurek węglowych

Na podstawie zależności wiążących współczynniki n i m , za pomocą równania istnieje możliwość wyznaczenia średnicy nanorurki:

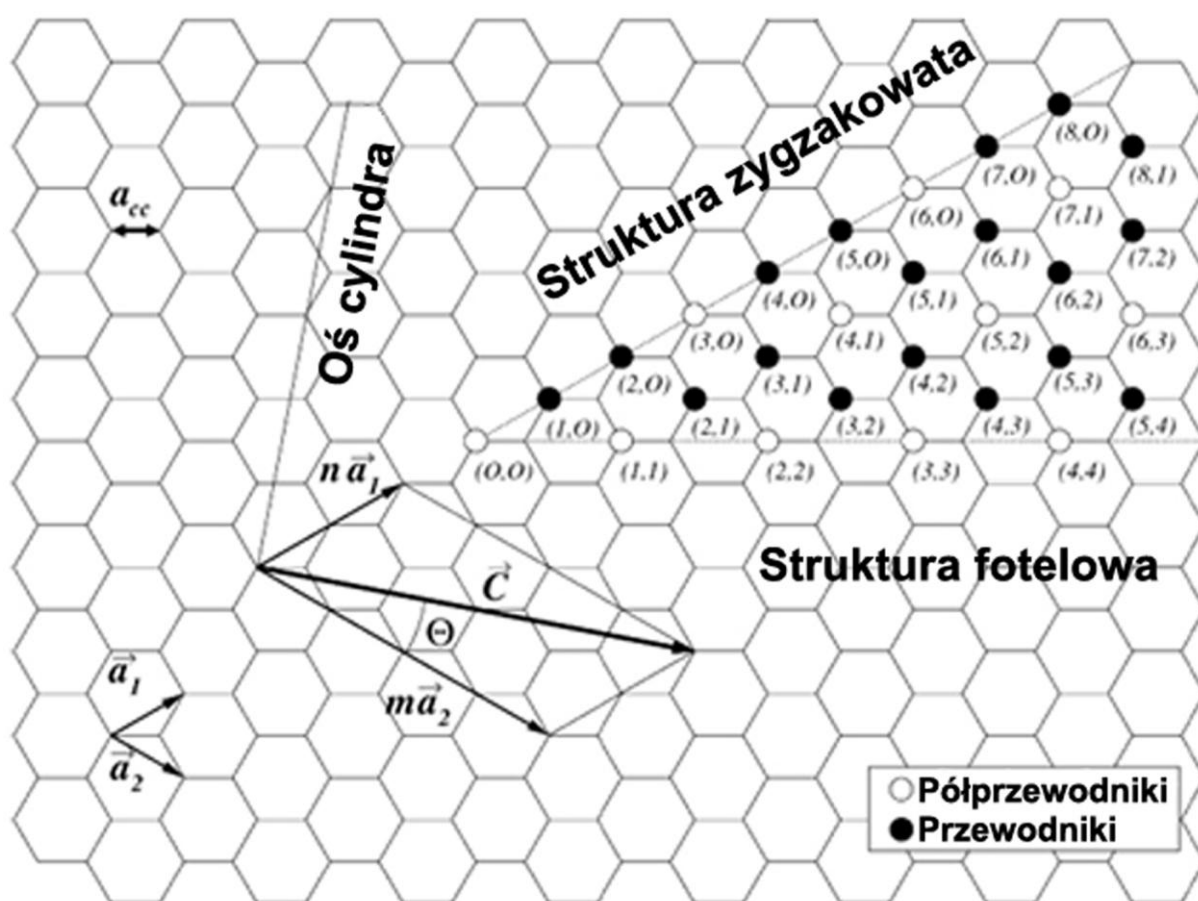
$$d_f = (m^2 + n^2 - nm)^{1/2} \times \frac{(d_0\sqrt{3})}{\pi} \quad [8]$$

gdzie: d_0 - jest to średnia odległość między atomami węgla w sieci grafitowej (0.1421 nm)

2.3 Właściwości elektryczne i optyczne nanorurek węglowych

W odmianach alotropowych węgla zbudowanych z warstw grafenowych takich jak grafit lub nanorurki węglowe obserwuje się stan elektronowy, w którym występuje punktowa styczność pasma przewodzenia z pasmem walencyjnym. Punkt styczności pasm zwany jest punktem Fermiego, a jego obecność w strukturze niemal całkowicie odpowiada za właściwości przewodzące półmetali [25].

Właściwości elektryczne jednościennych nanorurek węglowych są w bezpośredni sposób związane z średnicą oraz chiralnością nanomateriału. W zależności od średnicy i wskaźników chiralności nanorurki węglowe mogą posiadać właściwości przewodzące lub półprzewodzące [26]. Zależność tę przedstawia rysunek 10.



Rys. 10 Zależność pomiędzy chiralnością a właściwościami przewodzącymi SWCNTs [26]

Nanorurki jednościenne o konfiguracji strukturalnej typu fotelowego oraz 33 % nanorurek o konfiguracji strukturalnej typu zygzakowatej lub skrętej wykazuje właściwości przewodzące. Jest to związane z odpowiednią średnicą oraz chiralnością, aby zbiór dozwolonych stanów elektronowych obejmował poziom Fermiego [27].

Jeżeli zostaje spełniona zależność wskaźników chiralności: $n - m = 3k$ (k jest największym wspólnym dzielnikiem obu wskaźników), nanorurki posiadają właściwości przewodzące. Pozostałe SWCNTs zachowują się jak półprzewodniki o różnych przerwach energetycznych, których wielkość związana jest ze średnicą nanorurki węglowej [28].

W przypadku SWCNTs o niewielkich średnicach, duży wpływ na właściwości elektryczne przejawiają efekty zakrzywienia struktury. Z tego względu wąskie nanorurki o konfiguracji strukturalnej typu zygzakowatej lub skrętej, które spełniają zależność wskaźników chiralności i z tego względu powinny posiadać właściwości przewodzące, w rzeczywistości zachowują się jak półprzewodniki [28].

Jeżeli SWCNTs występują w formie wiązek, ich właściwości elektryczne ulegają zmianie. Struktury o konfiguracji fotelowej prezentują pseudo przerwy energetyczne. W mieszaninach nanorurek o niejednorodnym przewodnictwie, przerwy energetyczne półprzewodników są redukowane tworząc półmetal o przewodności rzędu 10^5 S/m [21].

Balistyczny transport elektronów wzdłuż struktury SWCNTs cechuje się zachowaniem stanu kwantowego włącznie ze spinem, a także brakiem efektu rozpraszania będącym przyczyną występowania oporu właściwego u przewodników. Z tego względu, w teorii jednościenne nanorurki węglowe posiadają możliwość przenoszenia prądu elektrycznego o wartościach 4×10^9 A/cm². Jest to wartość ponad tysiąckrotnie większa od przewodników metalicznych takich jak miedź, które przenoszą prąd elektryczny o wartościach $10^5 - 10^6$ A/cm² i u których obserwuje się niekorzystne zjawisko elektromigracji [21].

Wielościenne nanorurki węglowe są dwuwymiarowymi przewodnikami prądu elektrycznego. Mogą wykazywać właściwości nadprzewodników pod warunkiem istnienia wiązań międzywarstwowych [29].

2.4 Właściwości mechaniczne nanorurek węglowych

Nanorurki węglowe są jednymi z najtwardszych obecnie znanych nanomateriałów i odznaczają się nadzwyczajną wytrzymałością na rozciąganie. Jest to spowodowane obecnością wiązań o hybrydyzacji sp^2 pomiędzy atomami węgla, w cylindrycznej strukturze grafenowej. Są one silniejsze niż występujące w strukturze diamentu wiązania o hybrydyzacji sp^3 . Ponadto występuje różnica w długości wiązań C - C, które wynoszą kolejno 0.142 nm dla grafenu oraz 0.154 nm dla diamentu [8].

Wytrzymałość na rozciąganie nanorurek węglowych może być ponad 100 krotnie większa (10 - 200 GPa) [30, 31] niż wytrzymałość stali (0.3 - 1.5 GPa), której wadą jest dodatkowo sześciokrotnie większa masa. Duży rozrzut w wartościach wytrzymałości na rozciąganie związany jest z pochodzeniem materiału oraz obecnością defektów strukturalnych. Obecność wiązań C-C o hybrydyzacji sp^3 związana z zdefektowaniem struktury powoduje zwiększenie miękkości warstwy grafenowej [31, 32].

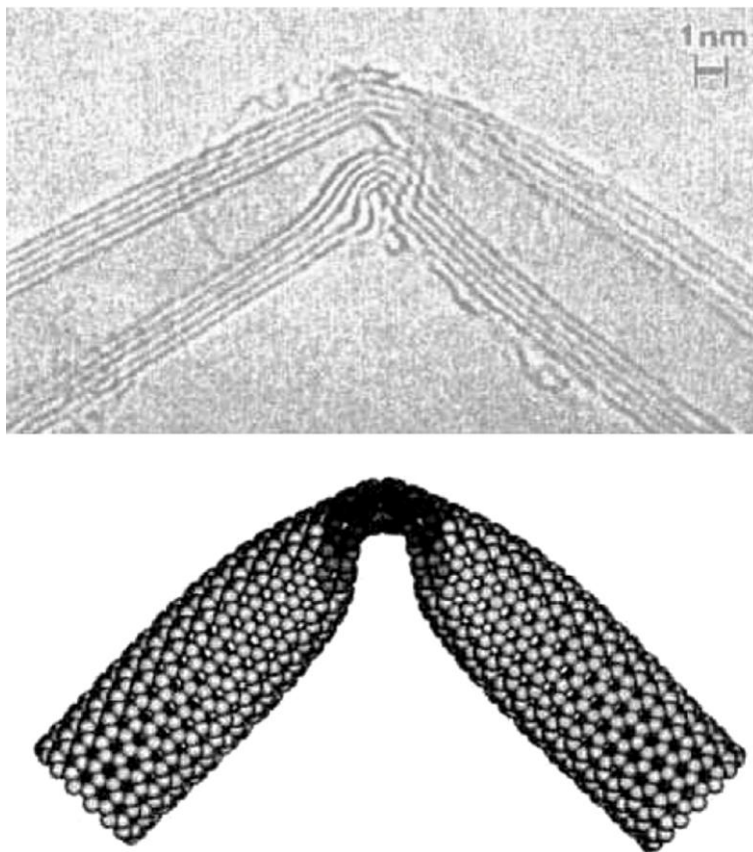
Teoretycznie kabel o średnicy 1 mm² zbudowany z wielościennych nanorurek węglowych wolnych od defektów, posiadający wytrzymałość o wartości 200 GPa jest w stanie wytrzymać obciążenie 20 ton [33]. Z tego względu wizjonerski pomysł wykorzystania nanorurek węglowych jako liny nośnej w "windzie na księżyc" wymagałby idealnego materiału bez skaz strukturalnych.

Badania teoretyczne i eksperymentalne sztywności CNTs wykazały, że wartość modułu Younga może oscylować w granicach 1 TPa (1.25 TPa dla SWCNTs oraz 1.8 TPa dla MWCNTs) [34 - 36].

Właściwości osiowe (wytrzymałość i sztywność) MWCNTs zależą od orientacji płaszczyzn grafenowych wzdłuż osi włókna. Sztywność MWCNTs jest wyższa niż w przypadku SWCNTs i ulega zmniejszeniu wraz ze spadkiem liczby ścian w strukturze.

Właściwości poprzeczne typu elastyczność i sprężystość pozwalają na zginanie, skręcanie oraz osiowe ściskanie nanorurki powodując wygięcie lub wybrzuszenie nanomateriału. Moduł Younga w osi poprzecznej wynosi zaledwie kilka GPa [37]. Deformacja materiału może zostać spowodowana nawet poprzez oddziaływania van der Waalsa pomiędzy dwoma nanorurkami [38]. Jeżeli stopień kąta wygięcia nanorurki nie

przekracza 110° , to odkształcenie materiału jest procesem całkowicie odwracalnym [39]. Rysunek 11 przedstawia mikrograf oraz model matematyczny zgiętej wielościennej nanorurki węglowej.



Rys. 11 Mikrograf oraz model matematyczny zgiętej MWCNT [40]

2.5 Pozostałe właściwości fizyczne nanorurek węglowych

Poza nadzwyczajnymi właściwościami elektrycznymi, optycznymi i mechanicznymi, nanorurki węglowe posiadają wiele innych unikalnych właściwości fizycznych, dzięki którym wzbudzają powszechne zainteresowanie.

Nanorurki węglowe posiadają wysoką powierzchnię właściwą, która wynosi odpowiednio: 100 - 200 m²/g dla SWCNTs oraz 10 - 20 m²/g dla MWCNTs [41].

Gęstość właściwa nanorurek węglowych jest stosunkowo mała i wynosi 0.6 g/cm³ dla SWCNTs oraz 1 - 2 g/cm³ dla MWCNTs [42].

Wszystkie nanorurki węglowe posiadają wysokie przewodnictwo cieplne wynoszące przykładowo 3300 W/(m·K) dla MWCNTs [43].

Termostabilność nanorurek węglowych zależna jest od liczby ścian oraz obecności defektów strukturalnych i wynosi odpowiednio: do 700 °C w powietrzu oraz 2800 °C w próżni [26].

Pod względem właściwości magnetycznych nanorurki węglowe zaliczane są do diamagnetyków, a w odróżnieniu od diamentu i grafitu, podatność diamagnetyczna jest wysoka i wzrasta wraz ze spadkiem temperatury [21].

3. Nanorurki węglowe - synteza i oczyszczanie

Współcześnie istnieje wiele zróżnicowanych metod otrzymywania nanorurek węglowych. W zależności od doboru metody, parametrów procesu oraz rodzaju użytych związków chemicznych, można otrzymać nanorurki węglowe o określonej czystości, liczbie ścian, średnicy, przewodnictwie elektrycznym a nawet chiralności. Niezależnie od zastosowanej metody, zawsze istnieje konieczność post-procesowego oczyszczenia otrzymanego materiału.

3.1 Metody otrzymywania nanorurek węglowych

Współcześnie najważniejszymi metodami otrzymywania nanorurek węglowych są: synteza metodą elektrołukową (ang. *arc discharge*), synteza metodą ablacji laserowej (ang. *laser ablation*) oraz synteza metodą chemicznego osadzania par (ang. *chemical vapour deposition*).

- synteza metodą elektrołukową (AD) - jest to wysokotemperaturowy ($> 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$) proces prowadzony w atmosferze gazu szlachetnego (np. argon), w którym łuk elektryczny wytworzony pomiędzy dwoma grafitowymi elektrodami prowadzi do odparowania atomów węgla do stanu plazmy. Układ składa się z cienkiej anody zużywanej podczas procesu oraz grubszej katody, na której zachodzi osadzanie się nanomateriałów węglowych. Nanorurki węglowe osadzają się na wewnętrznej części katody i otoczone są warstwą innych nanostruktur węglowych. Początkowo otrzymywano wielościenne nanorurki węglowe wraz z fulerenami, nanocebulkami oraz strukturami grafitowymi. Obecnie istnieje możliwość otrzymania materiału o wysokiej zawartości SWCNTs. Rodzaj otrzymanego produktu jest ściśle związany z rodzajem i stężeniem katalizatora, a także z ciśnieniem oraz rodzajem gazu procesowego. Obecność katalizatora jest niezbędna do syntezy SWCNTs. Poprzez zastosowanie odpowiednich stosunków gazu procesowego istnieje możliwość kontroli średnicy syntetyzowanych SWCNTs. Zaletą procesu jest otrzymywanie dużej ilości materiału o wysokiej jakości strukturalnej. Natomiast wadą procesu jest obecność zanieczyszczeń węglowych o zróżnicowanej morfologii, wymuszająca zastosowanie wieloetapowego procesu oczyszczania [44-48].

- synteza metodą ablacji laserowej (LA) - jest to proces prowadzony w atmosferze gazu obojętnego (np. azot, argon) w którym wiązka lasera uderza w tarczę grafitową prowadząc do odparowania atomów węgla do stanu plazmy. Do produkcji nanorurek węglowych stosuje się promieniowanie lasera w trybie pulsacyjnym lub ciągłym. Tarcza grafitowa znajduje się wewnątrz pieca i ogrzewana jest do temperatury około 1200 °C. W zależności od obecności bądź braku katalizatora w tarczy grafitowej otrzymuje się jedno- lub wielościennie nanorurki węglowe. Przepływający w układzie gaz nośny przenosi produkt syntezy z pieca na chłodzony wodą miedziany kolektor. Jako katalizatory do syntezy jednościennych nanorurek węglowych stosuje się najczęściej mieszaniny pierwiastków: Pt, Rh, Ru, Co, Ni, Fe. Wydajność procesu oraz rozkład średnic jest ściśle związana z parametrami procesu syntezy takimi jak temperatura procesu, a także skład i masa użytego katalizatora. Zaletą procesu jest wysoka konwersja grafitu w nanorurki węglowe (70 - 90 %) oraz duża czystość strukturalna i homogeniczność otrzymanego materiału. Natomiast wadą procesu jest stosunkowo niewielka ilość otrzymanego materiału oraz obecność zanieczyszczeń w postaci pozostałości katalizatora [49-52].
- synteza metodą chemicznego osadzania par (CVD) - jest to proces pirolityczno - katalityczny, w którym cząsteczki węgla pochodzące z procesu pirolizy przenoszone są za pomocą gazu nośnego na cząstki katalizatora umieszczone w piecu reakcyjnym. Źródłem węgla w procesie mogą być związki organiczne (węglowodory, alkohole) oraz gazy (CO, CO₂). Katalizatory (Fe, Co, Ni, Cu) osadza się na nośnikach (MgO, Al₂O₃, ZrO₂, CaO, SiO₂). Dodatek promotorów (Mo, Ru) do katalizatora zwiększa wydajność procesu syntezy. Synteza nanorurek przebiega w piecu, w temperaturze o zakresie od 600 - 1200 °C, w atmosferze gazu obojętnego (np. argon) lub w próżni. Metoda ta w zależności od zastosowanych reagentów, parametrów prowadzenia procesu oraz budowy układu pozwala na otrzymanie zarówno dużej ilości wiązek nanorurek węglowych jak i otrzymania pojedynczo ułożonych SWCNTs na podłożu SiO₂ [53-56]. Ze względu na dużą wydajność, prostotę układu oraz łatwość wykonania procesu syntezy, metoda CVD posiada wiele modyfikacji wśród których za najważniejsze można wymienić: plazmowo wzmacniane CVD (PE CVD) [57], wysokociśnieniowe dysproporcjonowanie tlenku węgla (HiPCO) [58] oraz stosowane w pracy badawczej CVD oparte na alkoholu (A-CVD) [59].

3.2 Metody oczyszczania nanorurek węglowych

Oczyszczanie nanorurek węglowych jest procesem wieloetapowym. Materiał otrzymany w procesie syntezy należy poddać charakteryzacji metodami spektroskopowymi, analitycznymi oraz mikroskopowymi celem identyfikacji składu materiału w próbce, a także oceny jakości i skali zanieczyszczeń. W zależności od rodzaju zanieczyszczeń dobiera się odpowiednią procedurę oczyszczania, która umożliwi efektywne usunięcie niepożądanych cząstek / cząsteczek, wpływając w jak najmniejszy sposób na strukturę grafenową nanorurek węglowych. Najpopularniejszymi zanieczyszczeniami występującymi z syntetyzowanymi nanorurkami węglowymi są: cząstki katalizatora z oraz bez otoczek węglowych, amorficzny węgiel, cząstki grafitowe, a także fulereny. Zastosowanie poszczególnych etapów w procesie oczyszczania związane jest z kształtem, wielkością zanieczyszczeń oraz termostabilnością i szybkością ich utleniania [60].

Większość procedur oczyszczania rozpoczyna etap usuwania węgla amorficznego oraz otoczek katalizatora. W etapie tym stosuje się proces utleniania zarówno w środowisku wodnym (stosując np. H_2O_2 , NaOH) jak i prażąc w powietrzu, w temperaturze poniżej temperatury utlenienia nanorurek węglowych (zazwyczaj 400 °C). Parametry utleniania muszą zostać indywidualnie dobrane do danej próbki (profil termiczny można wstępnie określić za pomocą analizy termogravimetrycznej). Celem minimalizacji zdefektowania nanorurek w procesie utleniania, proces można prowadzić wieloetapowo zwiększając kolejno temperaturę w każdym kroku [61-64].

Usunięcie cząstek katalizatora z materiału może zostać osiągnięte za pomocą wielu różnych procesów fizykochemicznych. Najprostszy, aczkolwiek indukujący defekty oraz wprowadzenie egzohedralnych grup funkcyjnych w strukturę nanorurek jest wytrawianie roztworem kwasu/ów. Rodzaj i siła roztworu trawiącego muszą być dostosowane do użytego w procesie syntezy katalizatora. Proces wytrawiania prowadzi się w temperaturze wrzenia roztworu pod chłodnicą zwrotną, w łaźni ultradźwiękowej, a także z zastosowaniem mikrofal. Jako roztwory trawiące stosuje się HCl, HNO_3 , H_2SO_4 oraz ich mieszaniny [65, 66]. Celem zwiększenia wydajności procesu oczyszczania w środowisku płynnym, nanorurki powinny zostać wstępnie zdyspergowane za pomocą ultradźwięków w rozpuszczalniku organicznym lub w wodnym roztworze surfaktantów. Pozwala to na rozbicie wiązek oraz ułatwia dostęp związków chemicznych do zanieczyszczeń w próbce.

Rozbicie wiązek umożliwia także zastosowanie innych technik oczyszczania jak:

- ultrawiórowanie - w której ziarna katalizatora ulegają sedymentacji, a większość nanorurek tworzy zawiesinę w roztworze zbieraną w formie supernatantu [67].
- elektroforeza w roztworze - w której ziarna katalizatora ulegają sedymentacji, natomiast większość nanorurek migruje w kierunku elektrody [66].
- mikrofiltracja - w której wykorzystywana jest różnica między wielkością nanorurek a ziarnami katalizatora. Technika może być stosowana podczas oczyszczania wielościennych nanorurek węglowych o dużych średnicach [68].

Usunięcie cząstek katalizatora poprzez wytrawianie w roztworze indukuje defekty sieci krystalicznej oraz wprowadza w strukturę grupy funkcyjne. Często prowadzi to do przecięcia nanorurek w miejscach defektów, a nawet do eksfoliacji ścian zewnętrznych. Efekt cięcia nanorurek w miejscach defektów wzmacnia każdorazowe zastosowanie ultradźwięków. Dlatego też oczyszczany materiał może ponownie zostać zanieczyszczony amorficznym węglem, warstwami grafenowymi, oraz innymi zanieczyszczeniami węglowymi o strukturze kwasów humusowych, które silnie adsorbują do powierzchni nanorurek obniżając ich jakość strukturalną. W celu pozbycia się zanieczyszczeń stosuje się wielokrotną filtrację kwasowo-zasadową, która powoduje desorpcję zanieczyszczeń z powierzchni nanorurek i wypłukanie ich razem z filtratem [69-72].

Proces filtracji stosowany jest także do usuwania fulerenów oraz węgla poliaromatycznych. W tym celu materiał dysperguje się w roztworze organicznym (benzen, toluen, tetrahydrofuran), a następnie wykorzystując podciśnienie przepuszcza się przez odpowiednio odporne membrany (PTFE). Ponadto proces filtracji i przemywania materiału roztworem wodnym (RO H₂O) lub organicznym (aceton, etanol) powinien być zawsze stosowany po każdym etapie oczyszczania prowadzonym w roztworze.

Ostatnim etapem zamykającym procedurę oczyszczania jest zastosowanie procesu wysokotemperaturowego wygrzewania w wysokiej próżni (10^{-5} - 10^{-6} mbar). Zastosowanie temperatury 600 - 1000 °C umożliwia usunięcie rozpuszczalników, wprowadzonych grup funkcyjnych oraz dekompozycję cząstek grafitowych. Zastosowanie temperatury w zakresie 1000 °C - 1600 °C pozwala na reorganizację struktury oraz usunięcie defektów obecnych w warstwie grafenowej nanorurek węglowych [73].

4. Nanorurki węglowe - modyfikacja i frakcjonowanie

Modyfikacja nanorurek węglowych otrzymanych po procesie oczyszczania, jest jednym z głównych etapów dostosowujących właściwości materiału pod kątem określonych wymagań aplikacyjnych. W tym celu stosuje się procesy funkcjonalizacji wewnętrznej oraz zewnętrznej.

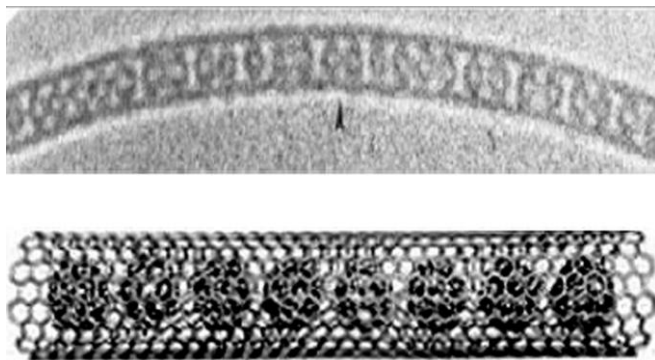
W przypadku, gdy materiał otrzymany podczas procesu syntezy nie spełnia stawianych wymagań aplikacyjnych, np. posiada wysoki rozrzut średnic, różną chiralność lub heterogeniczne przewodnictwo elektryczne, w celu otrzymania nanorurek o pożądanych właściwościach stosuje się odpowiednie metody frakcjonowania materiału. Naturalna skłonność nanorurek do autoagregacji w wiązki wymusza przeprowadzenie funkcjonalizacji zewnętrznej w celu efektywnego przeprowadzenia procesu separacji.

4.1 Modyfikacja nanorurek węglowych

Metody funkcjonalizacji nanorurek węglowych można podzielić na dwie główne grupy: funkcjonalizację wewnętrzną (endohedralną) oraz zewnętrzną (egzohedralną).

4.1.1 Funkcjonalizacja endohedralna

Funkcjonalizacja wewnętrzna polega na wypełnieniu wnętrza pustego cylindra grafenowego różnymi cząsteczkami lub nanocząstkami. Rysunek 12 prezentuje mikrograf TEM oraz schemat jednościennej nanorurki węglowej wypełnionej fulerenem C_{60} [74, 75].



Rys.12 Mikrograf oraz schemat SWCNT wypełnionej fulerenem C_{60}

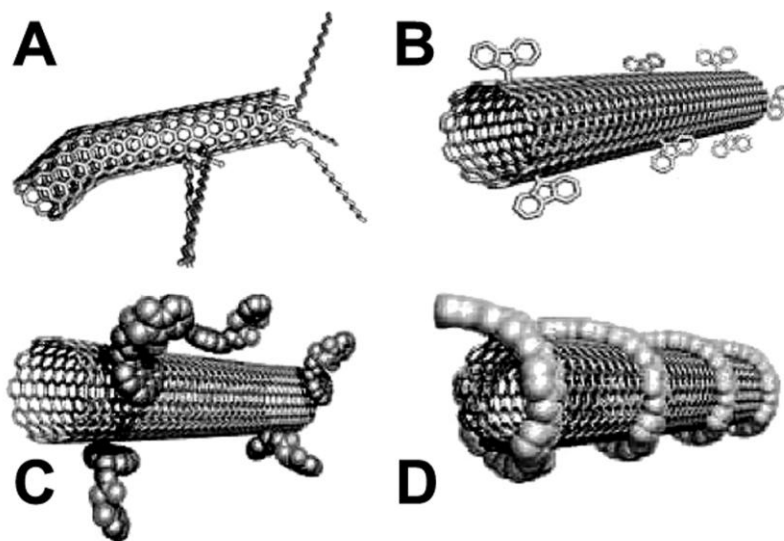
Wypełnienie nanorurek można otrzymać stosując trzy różne metody:

- metodę wykorzystującą zjawisko spontanicznej penetracji - nanorurki umieszcza się w roztworze koloidalnym nanocząstek, a następnie odparowuje się ciecz.
- metodę pułapkowania nanocząstek - nanorurki o sfunkcjonalizowanych końcach umieszcza się w roztworze koloidalnym nanocząstek, a następnie końce zamyka się za pomocą nanosfer krzemionkowych.
- metodę mokrej syntezy chemicznej - nanorurki wypełnia się związkami chemicznymi które reagując w odpowiednich warunkach tworzą nanocząstki, które następnie zostają uwięzione wewnątrz nanorurek węglowych.

W celach aplikacyjnych nanorurki węglowe można wypełnić barwnikami, lekami przeciwnowotworowymi oraz cząstkami ferromagnetycznymi [76-79].

4.1.2 Funkcjonalizacja egzohedralna

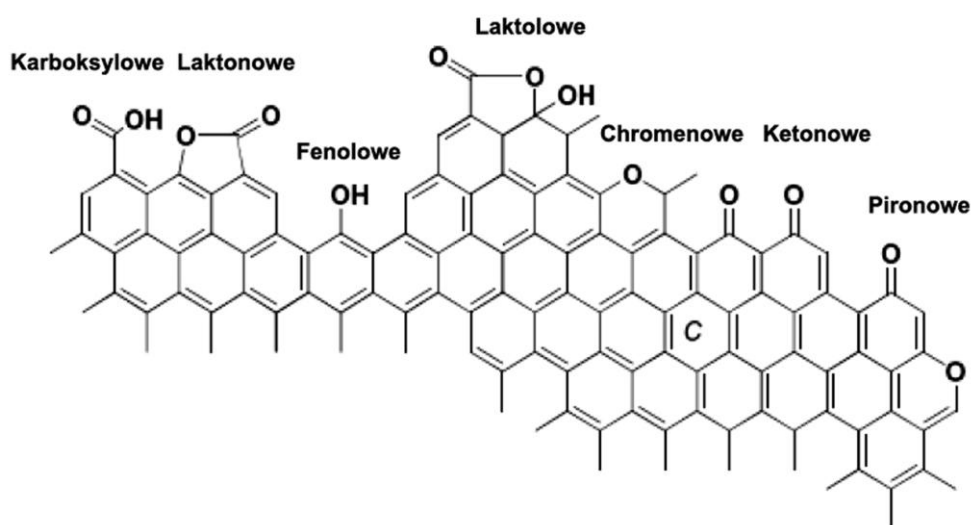
Funkcjonalizacja zewnętrzna polega na modyfikacji zewnętrznej ściany nanorurek węglowych lub jej końców [80]. Modyfikację egzohedralną można otrzymać stosując funkcjonalizację kowalencyjną oraz niekowalencyjną. Rysunek 13 przedstawia możliwe modele modyfikacji egzohedralnej.



Rys. 13 Możliwe modele funkcjonalizacji egzohedralnej: A) funkcjonalizacja końców i miejsc defektów, B) wszczepianie w ściany, C) adsorpcja powierzchniowa, D) otaczanie polimerami

Funkcjonalizacja kowalencyjna - opiera się na dwóch mechanizmach funkcjonalizacji:

- funkcjonalizację otwartych końców nanorurek węglowych lub miejsc defektów (Rys. 13A). Mechanizm ten wykorzystuje grupy funkcyjne powstałe w wyniku oczyszczania nanorurek za pomocą wytrawiania kwasami. Wprowadzone grupy tlenowe (głównie karboksylowe) służą jako miejsce zaczepienia dla nowych związków chemicznych [80-82]. Rysunek 14 prezentuje możliwe grupy funkcyjne obecne w miejscach defektów.



Rys.14 Tlenowe grupy funkcyjne obecne w miejscach defektów

- funkcjonalizację ścian nanorurek węglowych (Rys. 13B). W tym mechanizmie wykorzystuje się procesy wszczepienia grup funkcyjnych w strukturę grafenową. Obejmują one procesy alkilacji, amidacji, bromowania, chlorowania, fluoryzacji, ozonowania, uwodornienia oraz wiele innych [82].

Zastosowanie dowolnego procesu funkcjonalizacji kowalencyjnej w znaczący sposób zmienia właściwości nanorurek węglowych, takie jak: rozpuszczalność czy przewodnictwo elektryczne, dostosowując materiał do konkretnego zastosowania. Nanorurki o mniejszej średnicy wykazują wyższą reaktywność chemiczną niż nanorurki o większej średnicy. Jest to bezpośrednio związane z piramidalizacją atomów węgla oraz niewspółosiowym ułożeniem orbitalu π pomiędzy sąsiednimi atomami węgla w strukturze grafenowej [83]. Niektóre z metod funkcjonalizacji kowalencyjnej stosowane są w celu przygotowania nanorurek do procesu frakcjonowania. Wynika to z faktu selektywnego wiązania się określonych związków chemicznych z SWCNTs o odpowiednim charakterze przewodnictwa elektrycznego [84].

Funkcjonalizacja niekowalencyjna - polega na powierzchniowej adsorpcji cząsteczek (Rys. 13C) na ścianach nanorurek węglowych lub otaczaniu polimerem cylindra grafenowego (Rys. 13D). Mechanizm funkcyjalizacji bazuje na siłach van der Waalsa oraz oddziaływaniu $\pi - \pi$ pomiędzy pierścieniami aromatycznymi ścian nanorurki oraz cząsteczki. Jednym z przykładów silnego oddziaływania $\pi - \pi$ jest adsorpcja pochodnych benzofenantrenu lub porfiryn [85, 86]. Wykorzystanie zjawiska adsorpcji powierzchniowej jest powszechnie wykorzystywane podczas dyspersji wiązek nanorurek węglowych za pomocą surfaktantów w roztworach wodnych [87]. Część hydrofobowa surfaktantu wiąże się z powierzchnią nanorurki, natomiast hydrofilowa główka reaguje z cząsteczkami rozpuszczalnika. W przypadku funkcyjalizacji polimerami jak sulfonian polistyrenowy (PSS), zjawisko otaczania nanorurek pozwala na tworzenie rozpuszczalnych w wodzie wielkocząstkowych kompleksów nanorurkowo - polimerowych [88]. Poprzez adsorpcję istnieje także możliwość wiązania nanorurek z kwasami nukleinowymi [89] oraz białkami w formie natywnej [90].

4.2 Frakcjonowanie nanorurek węglowych

Separacja nanorurek węglowych jest procesem żmudnym oraz wieloetapowym jednakże niezbędnym w przypadku wymogu posiadania materiału o określonych właściwościach fizyko - chemicznych. Przykładowo w technologii tranzystorów polowych (FET) (ang. *field emitter transistor*) bazujących na jednościennych nanorurkach węglowych stosuje się nanorurki o właściwościach półprzewodzących, a w przypadku transparentnych pokryw przewodzących wymagane są nanorurki o właściwościach przewodzących. W obu technologiach, obecność materiału o niepożądanych właściwościach przewodnictwa elektrycznego w negatywny sposób wpływa na funkcjonalność końcowego produktu obniżając jego jakość oraz uniemożliwiając komercjalizację.

Większość procesów frakcjonowania przebiega w roztworach wodnych, w których nanorurki węglowe występują w formie zawiesiny [91]. Pierwszym oraz najważniejszym etapem każdej procedury jest funkcjonalizacja ścian zewnętrznych umożliwiającą dyspersję oraz izolację wiązek i pojedynczych struktur badanego materiału [92]. Funkcjonalizacja egzohedralna może być procesem selektywnym umożliwiającym wiązanie się określonych związków chemicznych za danym typem nanorurek węglowych, a przez to nadającym im nowe cechy wykorzystywane podczas separacji. Natomiast stopień dyspersji jest czynnikiem warunkującym wydajność procesów frakcjonowania. Istnieje wiele metod separacji nanorurek węglowych w zależności od cechy wobec której są one rozdzielane. Współcześnie istnieje możliwość frakcjonowania mieszanin nanorurek pod względem długości, liczby ścian, przewodnictwa elektrycznego, średnicy oraz chiralności [91].

4.2.1 Procesy separacji nanorurek węglowych

Obecnie stosowane metody syntezy nanorurek węglowych są odległe od doskonałości. Wynika to z faktu, że koszty otrzymania materiału spełniającego wymagania stawiane w celach aplikacyjnych (głównie w branży elektronicznej) przekraczają wartość produktu. Z tego względu prowadzone są intensywne badania na opracowaniu taniej oraz wydajnej metody frakcjonowania nanorurek węglowych. Wśród powszechnie stosowanych metod można wyróżnić techniki chromatograficzne, ultrawierowanie w gradiencie gęstości, a także procesy selektywnej destrukcji, dyspersji oraz funkcjonalizacji [91].

Chromatografia - jest to kolumnowa metoda rozdzielania, polegająca na wykorzystaniu różnicy pomiędzy fazą stacjonarną a fazą ruchomą. W obrębie tej metody możemy wyróżnić techniki: filtracyjną (sączenie molekularne), jonowymienną, adsorpcyjną, podziałową oraz powinowactwa. W przypadku separacji nanorurek węglowych, obecnie stosuje się techniki: filtracyjną oraz jonowymienną. Metodą chromatograficzną można rozdzielić nanorurki węglowe pod względem długości, średnicy, chiralności, a także właściwości przewodzących. Działanie metody opiera się na przepływie roztworu nanorurek węglowych przez kolumnę chromatograficzną wypełnioną fazą stacjonarną. Najczęściej stosowanymi związkami do otrzymania roztworu o stabilnej dyspersji nanorurek węglowych są DNA oraz surfaktanty takie jak Triton-X 100 lub dodecylosiarczan sodu [89, 93-104]. Wśród wszystkich metod chromatograficznych, na szczególną uwagę zasługuje sączenie molekularne, które jest prostym oraz tanim procesem. Jest to związane z faktem, że jako fazę stałą stosuje się wypełnienie w postaci kulek szkła porowatego, kulek krzemowych oraz agarozy [105].

Ultrawierowanie w gradiencie gęstości (DGU) - jest to metoda hydrodynamiczna polegająca na wykorzystaniu różnicy w gęstości względnej oraz średnicy nanorurek węglowych. W metodzie tej tworzy się roztwór o określonym gradiencie stężeń. Najczęściej stosowanym medium procesowym jest roztwór jodiksanolu, do którego wprowadza się roztwór nanorurek węglowych. Tańszym zamiennikiem jodiksanolu jest agaroz, aczkolwiek otrzymane frakcje wymagają zwiększonego nakładu czasu na oczyszczanie po-procesowe. Wydajność procesu separacji jest zależna od stopnia dyspersji roztworu oraz stosunku i rodzaju zastosowanych surfaktantów, wśród których standardowo stosuje się dodecylosiarczan sodu, deoksycholan sodu lub cholan sodu. Frakcjonowanie nanorurek metodą DGU pozwala na separację pod kątem długości, średnicy, chiralności oraz właściwości przewodnictwa elektrycznego. Jest to metoda bardzo efektywna lecz czasochłonna. Obecnie znajduje zastosowanie podczas opracowywania materiału do dalszych badań strukturalnych. Niestety, skala procesu oraz koszty uniemożliwiają zastosowanie w skali przemysłowej [106-132].

Metoda selektywnej destrukcji - jest to metoda wykorzystująca czynniki chemiczne bądź fizyczne powodujące usunięcie z materiału badanego niepożądane frakcje. Metodą tą można otrzymać SWCNTs o określonej średnicy, chiralności oraz przewodnictwie elektrycznym. Jako czynniki utleniające można stosować H_2O_2 , OsO_4 , mieszaniny kwasów H_2SO_4/HNO_3 , $AuCl_4$, $NaClO_x$, ozon, powietrze. Natomiast jako fizyczne czynniki destruktywne stosuje się elektryczność, plazmę, promieniowanie laserowe, mikrofalowe oraz wiele innych [91].

Metoda selektywnej dyspersji - jest to metoda wykorzystująca fakt, że pomimo tego, iż nanorurki węglowe nie rozpuszczają się we wszystkich rozpuszczalnikach, mogą zostać rozpuszczone w obecności czynnika rozpuszczającego. Gdy czynnik rozpuszczający wiąże się w sposób selektywny z nanorurką określonego typu, to ten konkretny typ materiału może zostać separowany za pomocą procesu ekstrakcji. Metodą tą można frakcjonować nanorurki węglowe pod kątem średnicy, chiralności oraz właściwości przewodzących. Wśród wielu związków chemicznych używanych do frakcjonowania nanorurek węglowych, w przypadku poszczególnych procesów separacji na uwagę zasługują alkiloaminy, porfiryny, polimery bazujące na fluorenie, polifenylenowinylen oraz pochodne benzofenantrenu [91].

Metoda selektywnej funkcjonalizacji - jest to metoda wykorzystująca powinowactwo określonych związków chemicznych do jednościennych nanorurek węglowych konkretnego typu. Istnieje kilka teorii wyjaśniających specyficzną reaktywność chemiczną. Jedna z nich twierdzi, że reaktywność chemiczna jest ściśle związana ze średnicą oraz chiralnością nanorurek węglowych, a nanorurki węglowe o mniejszej średnicy są bardziej reaktywne. Jest to związane z piramidalizacją oraz niewspółosiowym ułożeniu orbitali π pomiędzy sąsiednimi atomami węgla [133]. Kolejna teoria, specyficzną reaktywność chemiczną ze względu na aromatyczną budowę struktury grafenowej upatruje w teorii orbitali granicznych [134]. W strukturach złożonych z pierścieni aromatycznych, większa reaktywność chemiczna obserwowana jest w cząsteczkach o mniejszej aromatyczności, które posiadają mniejszą przerwę energetyczną pomiędzy najwyższym zajęтым (HOMO) (ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*) oraz najniższym wolnym (LUMO) (ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) orbitalem molekularnym. Według teorii, nanorurki o charakterze przewodzącym posiadające mniejszą przerwę energetyczną są bardziej reaktywne w stosunku do nanorurek o właściwościach półprzewodzących [135]. Teoria znajduje swoje potwierdzenie w reakcjach jednościennych nanorurek węglowych z solami diazoniowymi, których rodniki aryłowe wiążą się z nanorurkami przewodzącymi ze względu na różnicę w poziomach Fermiego [84, 136]. Selektowna funkcjonalizacja jest to wydajna metoda separacji nanorurek pod względem właściwości przewodnictwa elektrycznego. Celem funkcjonalizacji określonego typu SWCNTs, stosuje się selektywne reakcje m.in. z jonami nitroniowymi, karbenem, jonami fluorowymi, solami diazoniowymi, trietylosilanem, fluorynowanymi olefinami oraz ylidem azometynowym [91].

4.2.2 Procesy elektroforetyczne

Mechanika procesu elektroforetycznego polega na migracji w polu elektrycznym obdarzonych ładunkiem molekuł. Migracja cząsteczek spowodowana jest przepływem prądu elektrycznego pomiędzy elektrodami: katodą (-), która oddaje elektrony do anody (+), która je przyjmuje. Ujemnie naładowane jony przenoszące elektrony z katody ze względu na migrację do anody zwane są anionami. Z kolei dodatnio naładowane jony pozbawione elektronów migrują do katody, przez co zwane są kationami. Ruchliwość elektroforetyczna naładowanej cząsteczki zależy od jej ładunku, rozmiaru, kształtu oraz oporów ruchu środowiska [137]. Wszystkie jony w środowisku wodnym występują w postaci uwodnionej, co oznacza, że posiadają otoczkę hydratacyjną, będącą uporządkowanym układem dipoli wodnych związanych z jonem dość słabymi siłami oddziaływania elektrostatycznego. Zasięg tego uporządkowania, choć niewielki, w istotny sposób wpływa na możliwość ruchu cząsteczek w otaczającym środowisku. Właściwości otoczki hydratacyjnej zależą zarówno od rozmiaru jonu i zgromadzonego na nim ładunku elektrycznego jak i od właściwości elektrolitu, takich jak siła jonowa oraz wartość pH, które wpływają na ładunek, szybkość i kierunek migracji cząsteczki. Siła jonowa roztworu buforowego stosowanego podczas procesów elektroforezy wpływa na ilość prądu niesionego przez cząsteczki. W buforach o niskiej sile jonowej, cząsteczki przenoszą stosunkowo duże ilości elektronów dzięki czemu szybko migrują, natomiast w buforach o wysokiej sile jonowej, większość elektronów przenoszona jest przez jony zawarte w buforze [137].

Ze względu na mnogość technik elektroforetycznych zostaną omówione tylko te, które stosowane są do separacji nanorurek węglowych. Metodą elektroforezy można frakcjonować materiał pod względem, długości, średnicy oraz właściwości przewodnictwa elektrycznego [91]. Ze względu na to, że nanorurki węglowe nie posiadają ładunku elektrycznego, celem przygotowania materiału do procesu separacji stosuje się selektywną funkcjonalizację kowalencyjną lub funkcjonalizację adsorpcyjną. Najczęściej, nanorurki dysperguje się w roztworze surfaktantu lub surfaktantów, wśród których niektóre jak dodecylosiarczan sodu oraz cholan sodu wykazują właściwości selektywnej adsorpcji [138]. Do tej pory w separacji nanorurek węglowych, z pozytywnym skutkiem zastosowano różne surfaktanty z grup anionowych, kationowych oraz amfoterycznych. Procesy elektroforetyczne można podzielić ze względu na stosowane medium elektroforetyczne. Obecnie stosuje się procesy separacji nanorurek węglowych w roztworach oraz w nośnikach stałych [139-159].

Techniki separacji w roztworach można podzielić na:

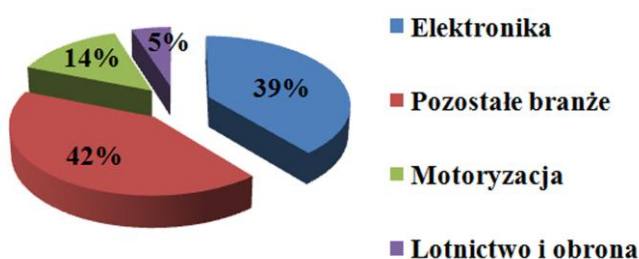
- elektroforezę kapilarną - w której elektrolit wypełnia kapilarę o wewnętrznej średnicy 50 - 100 μm i długości od 20 do 30 cm. Oba końce kapilary zanurzone są w komorach z odpowiednimi elektrolitami. Do obu końców kapilary przykłada się wysokie napięcie, co skutkuje pojawieniem się we wnętrzu kapilary pola elektrycznego. Metoda ta ma zastosowanie w rozdziale enancjomerów związków organicznych oraz nanorurek węglowych pod względem długości.
- swobodną elektroforezę w roztworze - polegającą na migracji obdarzonych ładunkiem cząsteczek, w kierunku elektrody o odpowiednim ładunku elektrycznym. Jest to metoda stosowana do rozdzielania modyfikowanych kwasów nukleinowych oraz polimerów. W odniesieniu do nanorurek węglowych była to pierwsza metoda zastosowana do separacji materiału selektywnie sfunkcjonalizowanego solami diazoniowymi [84]. W technice tej materiał wprowadzany jest trójnikiem do szklanej rurki umieszczonej pomiędzy komorami zawierającymi bufor i elektrody. Następnie, nanorurki migrują w stronę elektrody zgodnie z posiadanym ładunkiem elektrycznym. W kolejnych rozdziałach, znaczna część pracy doktorskiej została poświęcona optymalizacji tej metody.

Najważniejszą z metod separacji w nośnikach stałych jest elektroforeza strefowa, w której stosowany bufor ma w całej objętości stałą wartość pH, natomiast żel stałe stężenie. Różnica dystansów migracji poszczególnych cząsteczek w określonym czasie w bezpośredni sposób wynika z różnicy w ruchliwości elektroforetycznej, która bezpośrednio związana jest z kształtem i masą cząsteczki. Elektroforezę strefową można prowadzić w systemie pionowym lub poziomym:

- System pionowy - jest powszechnie stosowany w preparatyce oraz analizie białek oraz enzymów. Standardowym medium separacyjnym jest żel poliakrylamidowy. Medium to nie nadaje się do separacji nanorurek węglowych.
- System poziomy - jest standardową techniką stosowaną podczas pracy z kwasami nukleinowymi. Jako medium separacyjne stosuje się żel agarozowy. Separacja nanorurek węglowych techniką elektroforezy strefowej jest jedną z najbardziej obiecujących technik frakcjonowania nanorurek węglowych zarówno ze względu na prostotę wykonania jak i koszt oraz skalę procesu [159].

5. Nanorurki węglowe - zastosowanie dziś i jutro

Od momentu odkrycia, nanorurki węglowe w coraz większym stopniu stają się obecne w otaczającym nas świecie. Jest to związane z ich unikatową strukturą oraz właściwościami fizyko - chemicznymi [160]. Rysunek 15 przedstawia światowe zapotrzebowanie na CNTs ze względu na branżę rynkową.



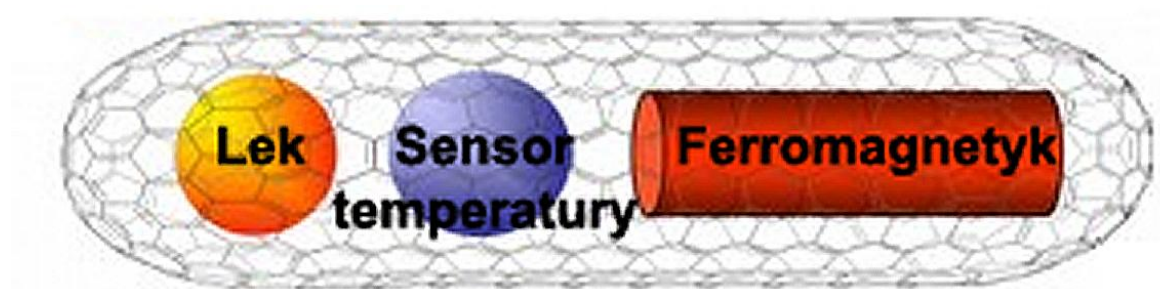
Rys. 15 Światowe zapotrzebowanie na nanorurki węglowe ze względu na branżę rynku

Zastosowanie aplikacyjne nanorurek węglowych można rozpatrywać pod względem wykorzystania ich właściwości fizyko - chemicznych. Właściwości mechaniczne nanorurek znalazły obecnie zastosowanie jako komponent kompozytów polimerowych [161, 162]. Kompozyty zawierające wielościennie nanorurki węglowe, ze względu na zwiększoną wytrzymałość oraz zmniejszoną masę w coraz większym stopniu stosowane są w branży motoryzacyjnej. Współcześnie znane zastosowania nanorurek węglowych w skali makro są to części rowerowe (ramy, ręczki, kierownice) [163, 164], kadłuby bezzałogowych [165, 166] oraz załogowych łodzi motorowych [167], jachtów [168], części samochodowe (strukturalne, gumowe uszczelnienia, przewody paliwowe, zbiorniki termoplastyczne) [169-171], elementy sprzętu sportowego (rakiety tenisowe, kije golfowe, kije baseballowe) [172-175], a nawet łopaty siłowni wiatrowych [176]. Zastosowanie właściwości mechanicznych nanorurek w skali mikro oraz nano cały czas jest w trakcie opracowywania. Jednym z obiecujących zastosowań aplikacyjnych w skali nano są ostrza skanujące w mikroskopach sił atomowych [177]. Rysunek 16 przedstawia wyroby, w produkcji których zastosowano MWCNTs.



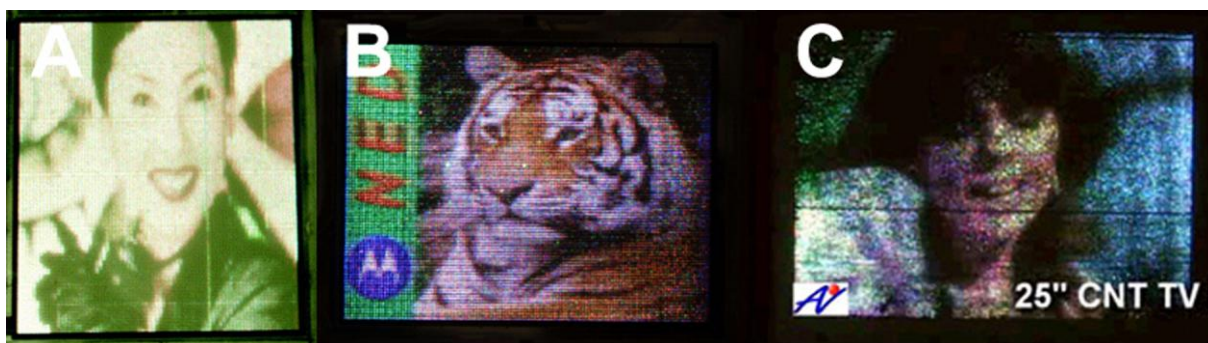
Rys. 16 A) Ramy rowerowe [164], B) Kadłuby łodzi [166], C) Części samochodowe [171]

Ze względu na mały rozmiar, dużą powierzchnię właściwą oraz puste wnętrze, jednym z potencjalnych zastosowań nanorurek węglowych może być produkcja oraz magazynowanie energii. Mogą one być zarówno zbiornikami wodoru jak i przechowywać jony litu [178-180]. Ponadto, nanorurki wypełnione węglnikami metali przejściowych mogą być wykorzystywane w formie nanoprzewodów [181]. Możliwość funkcjonalizacji zewnętrznej oraz wewnętrznej umożliwia także zastosowanie nanorurek w branży biomedycznej. Najbardziej interesującym obszarem badań są tutaj systemy dostarczania leków w terapiach antynowotworowych. Klasyczny układ zakłada wypełnienie nośnika lekiem oraz funkcjonalizację egzohedralną celem biofunkcjonalizacji powierzchni [182, 183]. Wprowadzenie nośnika do organizmu pozwala na zwiększenie dawki leku docierającej do komórek nowotworowych poprawiając skuteczność a zarazem zwiększając bezpieczeństwo terapii. W rozbudowanych systemach stosuje się także wypełnienie ferromagnetykami [184]. W teorii pozwala to na translokację nośnika poprzez błony komórkowe, umożliwiając umieszczenie nośnika w odpowiednim obszarze organizmu za pomocą pola elektromagnetycznego. Umożliwia to stosowanie terapii celowanej, którą można minimalizować toksyczne oddziaływanie leku antynowotworowego na zdrowe obszary organizmu. Obecnie prowadzone są prace nad zastosowaniem nanorurek węglowych w formie biosensorów (opartych na białkach, enzymach oraz przeciwciałach) [185], szkieletu dla odbudowy tkanek kostnych [186], sztucznych mięśni [187], a także w dziedzinie diagnostyki medycznej [188]. Rysunek 17 przedstawia klasyczny schemat nośnika leku antynowotworowego bazującego na nanorurce węglowej.



Rys. 17 Schemat nośnika leku antynowotworowego [189]

Kolejną właściwością jednościennych nanorurek węglowych, wykorzystywaną głównie w branży elektronicznej jest przewodnictwo elektryczne. Jest to bezpośrednio związane ze współczesnym trendem miniaturyzacji urządzeń elektronicznych, w którym ciągle poszukuje się mniejszych, tańszych oraz wydajniejszych materiałów. Zastosowanie nanorurek węglowych obejmuje zintegrowane układy logiczne, oscylatory pierścieniowe, inwertery, sonary oraz sensory chemiczne (m. in. NO_2 , H_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) [190-195]. Ponadto, prowadzone są badania nad zastosowaniem SWCNTs w tranzystorach polowych (FET) jako alternatywy dla klasycznych tranzystorów silikonowych [196-199], w których ze względu na charakter przewodnictwa elektrycznego wymagane jest zastosowanie półprzewodzących SWCNTs. W przypadku zastosowania nanorurek w formie transparentnych pokryw przewodzących będących alternatywą dla współczesnej technologii, w której stosuje się roztwór stały tlenku indy (III) i tlenku cyny (IV) (ITO) (ang. *indium tin oxide*), wymagane jest zastosowanie przewodzących SWCNTs. W obu opracowywanych technologiach obecność materiału o nieporządkanych właściwościach przewodnictwa elektrycznego w znaczący sposób obniża jakość i wydajność produktu [190]. Dlatego też, w technologiach tych należy stosować materiał o wysokim stopniu homogeniczności pod względem właściwości przewodnictwa elektrycznego. Siedem lat temu w laboratoriach Motoroli stworzono udany prototyp 40" płaskiego ekranu typu NED (ang. *Nano Emissive Display*), którego koszt produkcji miał wynosić poniżej 400 \$ [200]. Niestety, ostatecznie koszty produkcji okazały się zbyt wysokie. Z tego względu tak wielkie znaczenie posiada opracowanie tanich oraz wydajnych technologii separacji jednościennych nanorurek węglowych. Rysunek 18 przedstawia wczesne prototypy ekranów bazujących na nanorurkach węglowych.



Rys. 18 Prototypy ekranów bazujących na nanorurkach węglowych: A) FED [197], B) NED [198], C) TV [199]

6. Cel pracy

W trakcie realizacji badań obejmujących tę pracę postanowiono rozwiązać problemy dotyczące opracowania wydajnej metody pokrycia wielościennych nanorurek węglowych homogeniczną powłoką aminosilanową, a także opracowania efektywnej techniki separacji jednościennych nanorurek węglowych ze względu na charakter przewodzenia oraz średnicę.

Jak wynika z przeglądu literatury, problem otrzymania jednościennych nanorurek węglowych o homogenicznych właściwościach przewodzenia oraz średnicy jest do końca nierozwiązany i stanowi istotną barierę dla rozwoju zastosowań nanorurek w nanoelektronice. Do tej pory nie udało się opracować taniej oraz wydajnej metody syntezy określonego rodzaju nanorurek węglowych (przewodzące, nieprzewodzące, o określonej średnicy).

Stwarza to potrzebę opracowania technologii wyodrębniania poszczególnych frakcji oczyszczonego materiału po syntezie. Ponadto, ze względu na fakt, że otrzymany w procesie syntezy materiał nanorurkowy może różnić się liczbą warstw grafenowych, postanowiono opracować technikę frakcjonowania nanorurek pod względem liczby ścian.

Z uwagi na to, że w każdej z dotychczas opisanych metod wskazywano, że separację nanorurek należało poprzedzić procesami funkcjonalizacji, postanowiono opracować wydajną metodę funkcjonalizacji egzohedralnej za pomocą surfaktantów. Natomiast, ze względu na niskie koszty, prostotę wykonania oraz wysoką wydajność przeprowadzenia procesu wybrano techniki elektroforetyczne.

Przed podjęciem pracy założono, że cel może zostać spełniony w pierwszej kolejności poprzez wybór odpowiedniego surfaktantu (lub ich mieszaniny) z grupy: amfoterycznych, anionowych lub kationowych użytego do funkcjonalizacji nanorurek węglowych. Następnie poprzez dobór odpowiedniego medium elektroforetycznego (roztwór lub żel) w zależności od celu separacji (właściwości przewodnictwa elektrycznego, średnicy, liczby ścian). Finalnie, wydajność opracowanych technologii powinna zostać osiągnięta na drodze optymalizacji warunków prowadzenia procesu (rodzaj i pH zastosowanego buforu, odpowiednie stężenie żelu, a także natężenie prądu elektrycznego podczas trwania procesu).

Cel pracy został uszczegółowiony na początku każdego z cykli badawczych, jak to opisano w rozdziałach od 11 do 13.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA
MATERIAŁ I METODY

7. Charakterystyka materiału badanego

W badaniach opisanych w rozprawie doktorskiej przeprowadzono prace eksperymentalne na:

- Wielościenne nanorurkach węglowych (MWCNTs) - materiał syntetyzowany metodą CVD przy udziale katalizatora FeCoMgO, w Zakładzie Nanotechnologii, ZUT w Szczecinie.
- Mieszanie wielo- i jednościenne nanorurek węglowych (CNTs) - materiał syntetyzowany metodą CVD przy udziale katalizatora FeCoMgO, w Zakładzie Nanotechnologii, ZUT w Szczecinie.
- Jednościenne nanorurkach węglowych (SWCNTs-LA1) - materiał syntetyzowany metodą laserowej ablacji przy udziale katalizatora NiCo, otrzymany z Leibniz Institute for Solid State and Materials Research w Dreźnie, w Niemczech.
- Jednościenne nanorurkach węglowych (SWCNTs-LA2) - materiał syntetyzowany metodą laserowej ablacji przy udziale katalizatora PtRhRe, otrzymany z Leibniz Institute for Solid State and Materials Research w Dreźnie, w Niemczech.

8. Charakterystyka stosowanych odczynników

W badaniach używano następujących odczynników chemicznych:

Nazwa	Wzór	Czystość	Dostawca
3-Aminopropylotrietoksylan	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	99 %	Aldrich
Aceton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	99.5 %	Chempur
Agaroza	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_9$	90 %	Sigma
Betaina kokamidopropylowa	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3$	30 %	Mazidla
Borowodorek sodu	NaBH_4	$\geq 98.5 \%$	Sigma - Aldrich
Bromek cetrymonium	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	$> 99 \%$	Sigma
Bromek potasu	KBr	99 %	Merck
Chlorek benzalkonium	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClNR}$ ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$ do $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$)	$\geq 95 \%$	Aldrich
Chlorek cetylpirydyny	$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	99 %	Sigma
Cholan sodu	$\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NaO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$> 99 \%$	Sigma
Czerwień metylowa	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$	95 %	POCH
Deoksycholan sodu	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{NaO}$	$> 97 \%$	Sigma - Aldrich
Diwodorofosforanu (V) sodu	NaH_2PO_4	99 %	Chempur
Dodecylosiarczan (VI) sodu	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S}$	$> 98.5 \%$	Sigma
Etanol bezwodny	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	99.8 %	Eurochem BGD
Karbamid	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	99.5 %	POCH
Kwas azotowy (V)	HNO_3	65 %	Chempur
Kwas borowy	H_3BO_3	99 %	Chempur
Kwas chlorosulfonowy	HClO_3S	99 %	Sigma - Aldrich
Kwas chlorowodorowy	HCl	35 % - 38 %	Chempur
Kwas cytrynowy bezwodny	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	95 %	POCH
Kwas fluorowodorowy	HF	40 %	Chempur
Kwas ortofosforowy (V)	H_3PO_4	85 %	Chempur
Kwas siarkowy (VI)	H_2SO_4	96 %	Cheman
L-Arginina	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$	$> 98 \%$	Sigma - Aldrich
Nadsiarczan amonu	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	98 %	POCH
Nadtlenek wodoru	H_2O_2	30 %	Scherlach
Sodu fosforan (II) bezwodny	Na_2HPO_4	98 %	Chempur
Tris(hydroksymetylo)aminometan	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$	99 %	Poch
Trycyna	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5$	99 %	Sigma
Węglan sodu	Na_2CO_3	99.5 %	POCH
Woda amoniakalna	NH_3	25 %	POCH
Wodorotlenek potasu	KOH	85 %	POCH
Wodorotlenek sodu	NaOH	98.9 %	Chempur
Wodorowęglan sodu	NaHCO_3	99 %	POCH
Zieleń bromokrezolowa	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Br}_4\text{S}$	95 %	POCH

9. Stosowane procedury preparatywne

9.1 Procedura przygotowania katalizatora oraz syntezy wielościennych nanorurek węglowych metodą chemicznego osadzania par (CVD)

1. Mieszaninę katalizatora Fe:Co:MgO (1:1:100) umieścić w zlewce i zalać 20 ml n-butanolu.
2. Roztwór dyspergować w łaźni ultradźwiękowej przez godzinę w temperaturze do 30 °C.
3. Roztwór umieścić w moździerzu agatowym.
4. Całość umieścić na mieszadle magnetycznym w temperaturze 120 °C ciągle mieszając.
5. Otrzymany proszek dokładnie utrzeć, zważyć i umieścić w kuwecie kwarcowej.
6. Kwarcową kuwetę z katalizatorem umieścić w centralnym miejscu pieca rurowego.
7. Włożyć końcówkę termopary dokładnie po środku pieca.
8. Ustawić przepływ argonu przy pomocy U-rurki z olejem silikonowym na 0.2 dm³/min.
9. Za pomocą czaszy grzejnej podgrzać etanol do temperatury wrzenia (80 °C).
10. Celem uzyskania MWCNTs / CNTs ustawić temperaturę pieca na 750 °C / 650 °C.
11. Po osiągnięciu żądanej temperatury zwiększyć przepływ argonu do 0.6 dm³/min.
12. Za pomocą regulatora kontrolować prędkość przepływu gazu.
13. Przeprowadzić proces w czasie 30 minut i wyłączyć regulator temperatury.
14. Schłodzić układ do temperatury pokojowej.
15. Zakręcić butlę z argonem.
16. Usunąć z pieca otrzymany materiał.

9.2 Procedury oczyszczania

9.2.1 Procedura oczyszczania wielościennych nanorurek węglowych

1. Otrzymane MWCNTs umieścić w zlewce i zalać nadmiarem 36 % HCl
2. Materiał dyspergować w łaźni ultradźwiękowej przez 3 godziny w temperaturze do 30 °C.
3. Materiał przefiltrować w systemie Sartorius na membranie poliwęglanowej (0.2 µm).
4. Membranę z filmem wielokrotnie przepłukać RO H₂O do utraty koloru przez filtrat.
5. Otrzymany film spłukać z membrany acetonem do szalki Petriego.
6. Zabezpieczony na szalce materiał wysuszyć na płycie grzejnej w temperaturze 80 °C.
7. Wysuszony materiał umieścić w kwarcowej kuwecie.
8. Kuwetę umieścić pośrodku rury kwarcowej w piecu rurowym.
9. Materiał wygrzać w próżni ($\sim 10^{-3}$ mbar) przez 1 godzinę w temperaturze 180 °C.
10. Usunąć z pieca otrzymany materiał.

9.2.2 Procedura oczyszczania mieszaniny nanorurek węglowych

1. Otrzymane MWCNTs umieścić w zlewce i zalać nadmiarem 36 % HCl.
2. Materiał dyspergować w łaźni ultradźwiękowej przez 15 minut w temperaturze do 30 °C.
3. Materiał przefiltrować w systemie Sartorius na membranie poliwęglanowej (0.2 µm).
4. Membranę z filmem wielokrotnie przepłukać RO H₂O do utraty koloru przez filtrat.
5. Otrzymany film ponownie umieścić w zlewce i powtórzyć dwukrotnie kroki 1-4.
6. Otrzymany film spłukać z membrany acetonem do szalki Petriego.
7. Zabezpieczony na szalce materiał, wysuszyć na płycie grzejnej w temperaturze 80 °C.
8. Wysuszony materiał umieścić w kwarcowej kuwecie.
9. Kuwetę umieścić pośrodku rury kwarcowej w piecu rurowym.
10. Materiał prażyć w powietrzu, przez 1 godzinę w 475 °C.
11. Materiał wygrzać w próżni ($\sim 10^{-5}$ mbar) przez 1 godzinę w temperaturze 1100 °C.
12. Usunąć z pieca otrzymany materiał.

9.2.3 Procedura oczyszczania jednościennych nanorurek węglowych SWCNTs-LA1

1. Materiał umieścić w zlewce i zalać nadmiarem 2.6 M roztworu HNO_3 .
2. Roztwór dyspergować w łaźni ultradźwiękowej przez 30 minut w temperaturze do 30 °C.
3. Przygotować zestaw do gotowania pod chłodnicą zwrotną.
4. Roztwór ze zlewki przenieść do kolby okrągłodennej i umieścić na czaszy grzejnej.
5. Do kolby wrzucić porcelanę, podłączyć chłodnicę zwrotną i włączyć obieg wody.
6. Sprawdzić obecność przecieków.
7. Za pomocą czaszy grzejnej podgrzać roztwór do temperatury 175 °C.
8. Proces wytrawiania materiału roztworem kwasu prowadzić przez 8 godzin.
9. Schłodzić układ do temperatury pokojowej.
10. Roztwór rozcieńczyć RO H_2O .
11. Materiał przefiltrować w systemie Sartorius na membranie poliwęglanowej (0.2 μm).
12. Membranę z filmem wielokrotnie przepłukać RO H_2O do utraty koloru przez filtrat.
13. Membranę z filmem przenieść do zlewki.
14. Zalać membranę świeżym 2.6 M roztworem HNO_3 .
15. Roztwór dyspergować w łaźni ultradźwiękowej przez 15 minut w temperaturze do 30 °C.
16. Usunąć membranę, a roztwór przenieść do kolby i umieścić na czaszy grzejnej.
17. Dwukrotnie powtórzyć kroki 5-15.
18. Membranę z filmem wielokrotnie przepłukać 0.01 M roztworami NaOH oraz HCl.
19. Membranę z filmem wielokrotnie przepłukać RO H_2O do utraty koloru przez filtrat.
20. Membranę z filmem przenieść do szalki Petriego.
21. Zabezpieczony na szalce materiał wysuszyć na płycie grzejnej w temperaturze 80 °C.
22. Wysuszony materiał umieścić w kwarcowej kuwecie.
23. Kuwetę umieścić pośrodku rury kwarcowej w piecu rurowym.
24. Materiał wygrzać w próżni ($\sim 10^{-5}$ mbar) przez 1 godzinę w temperaturze 1100 °C.
25. Usunąć z pieca otrzymany materiał.

9.2.4 Procedura oczyszczania jednościennej nanorurek węglowych SWCNTs-LA2

1. Materiał umieścić w kwarcowej kuwecie pośrodku rury kwarcowej w piecu rurowym.
2. Materiał wygrzać w próżni ($\sim 10^{-5}$ mbar) przez 4 godziny w temperaturze 600 °C.
3. Wygrzany materiał umieścić w zlewce i zalać nadmiarem roztworu wody królewskiej HCl:HNO_3 (v/v = 3:1) czterokrotnie rozcieńczonego RO H_2O .
4. Roztwór dyspergować w łaźni ultradźwiękowej przez 15 minut w temperaturze do 30 °C.
5. Przygotować zestaw do gotowania pod chłodnicą zwrotną.
6. Roztwór ze zlewki przenieść do kolby okrągłodennej i umieścić na czaszy grzejnej.
7. Do kolby wrzucić porcelanę, podłączyć chłodnicę zwrotną i włączyć obieg wody.
8. Sprawdzić szczelność układu.
9. Za pomocą czaszy grzejnej podgrzać roztwór do temperatury 175 °C.
10. Proces wytrawiania materiału roztworem kwasu prowadzić przez 1 godzinę.
11. Schłodzić układ do temperatury pokojowej.
12. Roztwór rozcieńczyć dodatkiem RO H_2O .
13. Materiał przefiltrować w systemie Sartorius na membranie poliwęglanowej (0.2 μm).
14. Membranę z filmem wielokrotnie przepłukać RO H_2O do utraty koloru przez filtrat.
15. Membranę z filmem przenieść do zlewki lub szalki Petriego.
16. Zalać membranę w zlewce świeżym roztworem wody królewskiej.
17. Roztwór dyspergować w łaźni ultradźwiękowej przez 15 minut w temperaturze do 30 °C.
18. Usunąć membranę, a roztwór przenieść do kolby i umieścić na czaszy grzejnej.
19. Powtórzyć kroki 7-18, prowadząc proces wytrawiania przez 4 godziny.
20. Powtórzyć kroki 7-15, prowadząc proces wytrawiania przez 24 godziny.
21. Zabezpieczony na szalce materiał, wysuszyć na płycie grzejnej w temperaturze 80 °C.
22. Wysuszony materiał umieścić w kwarcowej kuwecie.
23. Kuwetę umieścić pośrodku rury kwarcowej w piecu rurowym.
24. Materiał wygrzać w próżni ($\sim 10^{-5}$ mbar) przez 1 godzinę w temperaturze 1100 °C.
25. Usunąć z pieca otrzymany materiał.

9.3 Procedury funkcjonalizacji

9.3.1 Procedura utleniania wielościennych nanorurek węglowych

1. Materiał umieścić w zlewce i zalać nadmiarem 2.6 M roztworu HNO_3 / H_2SO_4 (v/v = 1:3).
2. Mieszaninę dyspergować w łaźni ultradźwiękowej przez 10 minut.
3. Przygotować zestaw do gotowania pod chłodnicą zwrotną.
4. Roztwór ze zlewki przenieść do kolby okrągłodennej i umieścić na czaszy grzejnej.
5. Do kolby wrzucić porcelanę, podłączyć chłodnicę zwrotną i włączyć obieg wody.
6. Sprawdzić szczelność układu.
7. Za pomocą czaszy grzejnej podgrzać roztwór do temperatury 175 °C.
8. Proces wytrawiania materiału roztworem kwasu prowadzić przez 18 godzin.
9. Schłodzić układ do temperatury pokojowej.
10. Roztwór rozcieńczyć dodatkiem RO H_2O .
11. Materiał przefiltrować w systemie Sartorius na membranie poliwęglanowej (0.2 μm).
12. Membranę z filmem wielokrotnie przepłukać RO H_2O do utraty koloru przez filtrat.
13. Otrzymany film spłukać z membrany acetonem do szalki Petriego.
14. Zabezpieczony na szalce materiał, wysuszyć na płycie grzejnej w temperaturze 80 °C.
15. Wysuszony materiał umieścić w kwarcowej kuwecie.
16. Kuwetę umieścić pośrodku rury kwarcowej w piecu rurowym.
17. Materiał wygrzać w próżni ($\sim 10^{-3}$ mbar) przez 1 godzinę w temperaturze 180 °C.
18. Usunąć z pieca otrzymany materiał.

9.3.2 Procedura silanizacji ścian wielościennych nanorurek węglowych (A)

1. Materiał umieścić w próbówce typu Falcon.
2. Materiał zalać RO H₂O i dyspergować w łaźni ultradźwiękowej do otrzymania zawiesiny.
3. Roztwór dyspergować w łaźni ultradźwiękowej przez 20 minut w temperaturze 60 °C przy zastosowaniu pompy próżniowej.
4. Roztwór przefiltrować w systemie filtracji strzykawkowej na membranie poliwęglanowej (0.2 µm).
5. Filtr z otrzymanym filmem umieścić w roztworze acetonu w próbówce typu Falcon.
6. Usunąć membranę pozostawiając film oraz dodać 2 % roztwór APTES w acetonie.
7. Próbówkę umieścić na 15 minut mieszadło magnetycznym w warunkach próżniowych.
8. Próbówkę zamknąć, a roztwór pozostawić na 30 minut ciągle mieszając.
9. Roztwór przefiltrować w systemie filtracji strzykawkowej.
10. Membranę wielokrotnie przepłukać acetonem oraz RO H₂O.
11. Otrzymany film spłukać z membrany acetonem do szalki Petriego.
12. Zabezpieczony na szalce materiał, wysuszyć na płycie grzejnej w temperaturze 50 °C.

9.3.3 Procedura silanizacji ścian wielościennych nanorurek węglowych (B)

1. Materiał umieścić w próbówce typu Falcon.
2. Materiał zalać RO H₂O i dyspergować w łaźni ultradźwiękowej przez 20 minut w temperaturze 60 °C przy zastosowaniu pompy próżniowej.
3. Dyspergowany roztwór zakwasić do pH 4.0 odpowiednią ilością lodowego CH₃COOH.
4. Do zakwaszonego roztworu dodać 2 % roztwór APTES w RO H₂O.
5. Próbówkę umieścić na 15 minut w łaźni ultradźwiękowej w warunkach próżniowych.
6. Próbówkę zamknąć, a roztwór dyspergować przez 3 godziny w temperaturze 40 °C.
7. Roztwór przefiltrować w systemie filtracji strzykawkowej.
8. Membranę wielokrotnie przepłukać acetonem i RO H₂O.
9. Otrzymany film spłukać z membrany acetonem do szalki Petriego.
10. Zabezpieczony na szalce materiał, wysuszyć na płycie grzejnej w temperaturze 50 °C.

9.3.4 Procedura redukcji wielościennych nanorurek węglowych borowodorkiem sodu

1. Materiał umieścić w wysokiej zlewce i zalać nadmiarem bezwodnego etanolu (99.8 %).
2. Mieszaninę dyspergować w łaźni ultradźwiękowej przez 10 minut.
3. Ostrożnie do roztworu MWCNTs dodać w nadmiarze NaBH_4 (w/w = 1:5).
4. Zlewkę umieścić na mieszadle magnetycznym w 4 °C mieszając przez 18 godzin.
5. Materiał przefiltrować w systemie Sartorius na membranie poliwęglanowej (0.2 μm).
6. Membranę z filmem wielokrotnie przepłukać etanolem oraz RO H_2O .
7. Otrzymany film spłukać z membrany acetonem do szalki Petriego.
8. Zabezpieczony na szalce materiał, wysuszyć na płycie grzejnej w temperaturze 80 °C.
9. Wysuszony materiał umieścić w kwarcowej kuwecie.
10. Kuwetę umieścić pośrodku rury kwarcowej w piecu rurowym.
11. Materiał wygrzać w próżni ($\sim 10^{-3}$ mbar) przez 1 godzinę w temperaturze 180 °C.
12. Usunąć z pieca otrzymany materiał.

9.3.5 Procedura funkcjonalizacji nanorurek węglowych surfaktantami

1. Materiał umieścić w próbówce typu Falcon.
2. Materiał zalać wodnym (RO H_2O) roztworem surfaktantu (lub mieszaniny surfaktantów).
3. Roztwór dyspergować w łaźni ultradźwiękowej przez 2 godziny w temperaturze do 30 °C.
4. Roztwór dyspergować na rogu ultradźwiękowym przez 1 godzinę w temp. pokojowej.
5. Roztwór dyspergować w łaźni ultradźwiękowej przez 2 godziny w temperaturze do 30 °C.
6. Roztwór dyspergować na rogu ultradźwiękowym przez 1 godzinę w temp. pokojowej.
7. Roztwór dyspergować w łaźni ultradźwiękowej przez 2 godziny w temperaturze do 30 °C.
8. Roztwór dyspergować na rogu ultradźwiękowym przez 1 godzinę w temp. pokojowej.
9. Roztwór dyspergować w łaźni ultradźwiękowej przez 2 godziny w temperaturze do 30 °C.
10. Roztwór dyspergować na rogu ultradźwiękowym przez 1 godzinę w temp. pokojowej.
11. Zdyspergowany roztwór zabezpieczyć do procesu separacji.

9.4 Procedury separacji metodami elektroforetycznymi

9.4.1 Procedura separacji metodą swobodnej elektroforezy w roztworze

1. Przygotować układ elektroforetyczny.
2. Układ elektroforetyczny wypełnić odpowiednim roztworem buforowym.
3. Usunąć z układu pęcherzyki powietrza
4. Wprowadzić do komór odtłuszczone elektrody i podłączyć źródło prądu.
5. Do układu elektroforetycznego wprowadzić roztwór sfunkcjonalizowanego materiału.
6. Włączyć prąd o odpowiednim napięciu i zaznaczyć czas rozpoczęcia procesu separacji.
7. Wyłączyć prąd po zakończeniu procesu separacji.
8. Ostrożnie usunąć elektrody i zamknąć obszar pomiędzy rurkami a komorami układu.
9. Zabezpieczyć migrujące frakcje materiału z komory lub komór układu.
10. Zabezpieczyć zdekantowaną frakcję kontrolną z obszaru trójkąta i rurek układu.

9.4.2 Procedura oczyszczania materiału po zastosowaniu metody swobodnej elektroforezy w roztworze

1. Każdą z otrzymanych frakcji przefiltrować w systemie filtracji strzykawkowej na membranie poliwęglanowej (0.2 μm).
2. Membranę z filmem wielokrotnie przepłukać RO H_2O oraz acetonem.
3. Membranę z filmem przenieść do próbówki typu Eppendorf wypełnionej acetonem.
4. Usunąć film z membrany za pomocą ultradźwięków bądź wytrząsania na Vortexie.
5. Usunąć membranę z próbówki.
6. Roztwór odparować w próbówce na płycie grzejnej w temperaturze 60 °C.
7. Wyszuszony materiał umieścić w kwarcowej kuwecie.
8. Kuwetę umieścić pośrodku rury kwarcowej w piecu rurowym.
9. Materiał wygrzać w próżni ($\sim 10^{-5}$ mbar) przez 1 godzinę w temperaturze 600 °C.
10. Usunąć z pieca otrzymany materiał.

9.4.3 Procedura przygotowania modułu separacyjnego do separacji metodą gradientowej elektroforezy żelowej

1. Przygotować roztwory o odpowiednim stężeniu agarozы.
2. Zamknąć jeden z końców rurki parafilmem.
3. Umieścić w piecu końcówkę od pipety 1000 μl .
4. Stopniowo podgrzać roztwór o najwyższym stężeniu agarozы do momentu rozpuszczenia.
5. Wprowadzić 1 ml roztworu na dno rurki przy użyciu podgrzanej końcówki pipety.
6. Poczekać aż żel zastygnie.
7. Powtórzyć kroki 3-6 aż do momentu wprowadzenia materiału badanego do żelu. Celem otrzymania żelu o odpowiednim stężeniu wraz z materiałem nanorurkowym należy dodać równe objętości roztworu sfunkcjonalizowanego materiału w buforze oraz roztworu żelu.
8. W przypadku wprowadzania próbki do roztworu buforowego, powtórzyć kroki 3-6 aż do momentu ukończenia tworzenia żelu agarozowego.
9. Drugi koniec przygotowanego modułu separacyjnego należy parafilmem.
10. Moduł separacyjny należy pozostawić na noc w temperaturze 4 °C.

9.4.4 Procedura separacji metodą gradientowej elektroforezy żelowej

1. Przygotować układ elektroforetyczny umieszczając moduł separacyjny.
2. Układ elektroforetyczny wypełnić odpowiednim roztworem buforowym.
3. Usunąć z układu pęcherzyki powietrza.
4. Wprowadzić do komór odtłuszczone elektrody i podłączyć źródło prądu.
5. W przypadku braku materiału w module separacyjnym, do układu elektroforetycznego należy wprowadzić roztwór sfunkcjonalizowanego materiału.
6. Włączyć prąd o odpowiednim napięciu i zaznaczyć czas rozpoczęcia procesu separacji.
7. Wyłączyć prąd po zakończeniu procesu separacji.
8. Ostrożnie usunąć elektrody i zamknąć obszar pomiędzy rurkami a komorami układu.
9. Zabezpieczyć migrujące frakcje materiału z komory lub komór układu.
10. Zabezpieczyć zdekantowaną frakcję kontrolną z obszaru trójkąta i rurek układu i / lub zabezpieczyć moduł separacyjny zawierający frakcjonowany materiał.

9.4.5 Procedura oczyszczania materiału po zastosowaniu metody gradientowej elektroforezy żelowej

1. Otrzymany moduł separacyjny podzielić mechanicznie zgodnie z miejscami styku poszczególnych członów, a człony umieścić w szklanych pojemnikach o pojemności 15 ml.
2. Otrzymane człony żelowych zalać 10 ml 1 M roztworu HNO_3 .
3. Próbówki umieścić w łaźni olejowej na 15 godzin w temperaturze 120 °C.
4. Próbówki umieścić w łaźni ultradźwiękowej na 15 minut.
5. Każdą z otrzymanych frakcji przefiltrować w systemie filtracji strzykawkowej na membranie poliwęglanowej (0.2 μm).
6. Membranę z filmem wielokrotnie przepłukać RO H_2O oraz acetonem.
7. Membranę z filmem przenieść do szklanego pojemnika wypełnionego 10 ml 18 % HCl .
8. Usunąć film z membrany za pomocą ultradźwięków .
9. Usunąć membranę z pojemnika.
10. Roztwór dyspergować przez 4 godziny w temperaturze 50 °C.
11. Roztwór przefiltrować w systemie filtracji strzykawkowej na membranie poliwęglanowej.
12. Membranę z filmem wielokrotnie przepłukać RO H_2O oraz acetonem.
13. Membranę z filmem przenieść do próbówki typu Eppendorf wypełnionej acetonem.
14. Usunąć film z membrany za pomocą ultradźwięków bądź wytrząsania na Vortexie.
15. Usunąć membranę z próbówki.
16. Roztwór odparować w próbówce na płycie grzejnej w temperaturze 60 °C.
17. Wysuszony materiał umieścić w kwarcowej kuwecie.
18. Kuwetę umieścić pośrodku rury kwarcowej w piecu rurowym.
19. Materiał wygrzać w próżni ($\sim 10^{-5}$ mbar) przez 1 godzinę w temperaturze 600 °C.
20. Usunąć z pieca otrzymany materiał.

10. Stosowane metody analityczne

10.1 Spektroskopia Ramana

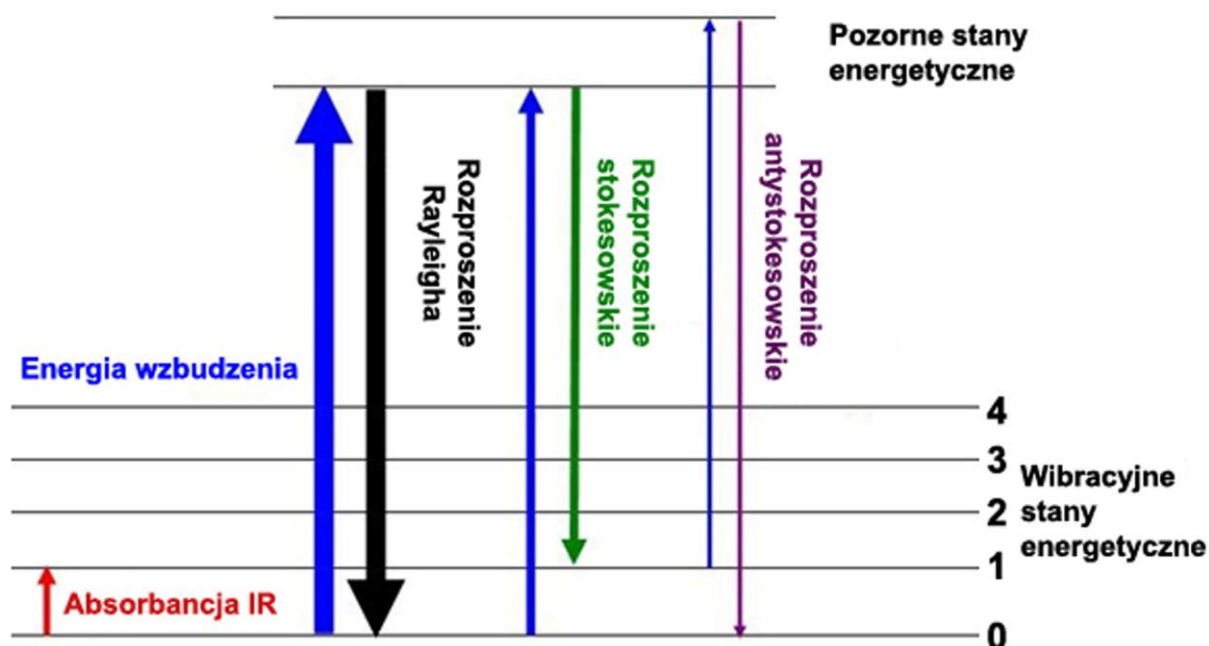
Jest to technika spektroskopowa pozwalająca na charakteryzację nanorurek węglowych. Polega ona na pomiarze rozproszenia wiązki promieniowania elektromagnetycznego z obszaru widzialnego lub nadfioletu. Promieniowanie związane z nieelastycznym rozpraszaniem fotonów zwane jest promieniowaniem Ramana a otrzymane widmo jest funkcją rozproszonego promieniowania od częstości. Warunkiem otrzymania widma Ramana jest występująca podczas drgania normalnego, różna od ekstremum w położeniu równowagi, zmiana polaryzowalności analizowanej cząsteczki. Jej symetria decyduje o tym, które drgania są aktywne w widmie rozproszenia Ramana [201].

Wielkość dipolowej polaryzowalności elektronowej jest zależna od ruchliwości elektronów oraz siły wiązania z jądrami molekuł. Z tego względu, analiza rozproszenia promieniowania Ramana pozwala na otrzymanie informacji o oddziaływaniach elektronowych. Ponadto, dzięki spektroskopowemu kryterium polarności wiązania, technika ta uzupełnia się ze spektroskopią absorpcyjną IR. Analizując widma materiału otrzymane technikami spektroskopii Ramana oraz spektroskopii w podczerwieni, można ocenić stopień spolaryzowania wiązań chemicznych. Polaryzacja wiązania chemicznego rośnie wraz ze wzrostem intensywności pasma w podczerwieni oraz spadkiem intensywności pasma w widmie Ramana. Analogicznie, odwrotny stosunek intensywności wiązań pasma IR do pasma ramanowskiego oznacza wzrost kowalencyjności wiązania [201].

Widmo Ramana charakteryzuje występowanie 3 pasm związanych z interakcjami pomiędzy monochromatyczną wiązką promieniowania elektromagnetycznego i molekułami budującymi materiał badany:

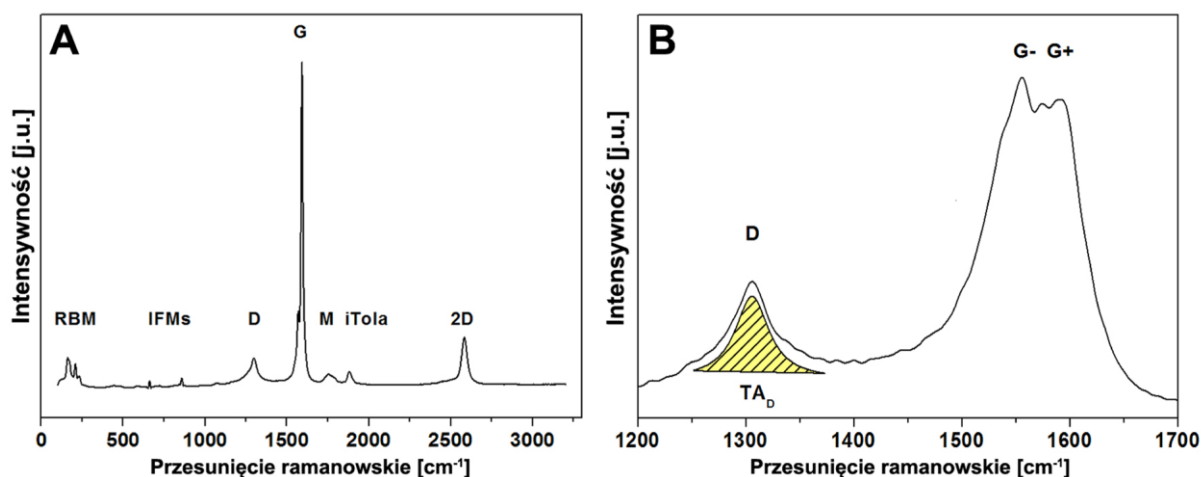
- Pasma Rayleigha - występujące w wyniku bombardowania cząsteczki, fotonami o częstości ν_0 , które nie pasują do jej poziomów energetycznych.
- Pasma stokesowskie - występujące w wyniku przeniesienia cząsteczki na wyższy poziom oscylacyjny, a energia rozproszonych fotonów jest mniejsza o różnicę energii poziomów oscylacyjnych $h\nu$.
- Pasma antystokesowskie - tworzone w wyniku przeniesienia oscylacyjnie wzbudzonej cząsteczki na podstawowy poziom oscylacyjny.

Rysunek 19 przedstawia diagram energii przejść energetycznych w poszczególnych rodzajach rozpraszania.



Rys. 19 Diagram energii przejść w poszczególnych rodzajach rozpraszania

Charakteryzacja nanorurek węglowych techniką spektroskopii ramanowskiej, polega na analizie widma pod kątem obecności, kształtu oraz intensywności charakterystycznych pików [201]. Typowe widmo jednościennej nanorurki węglowej zaprezentowane jest na rysunku 20A.



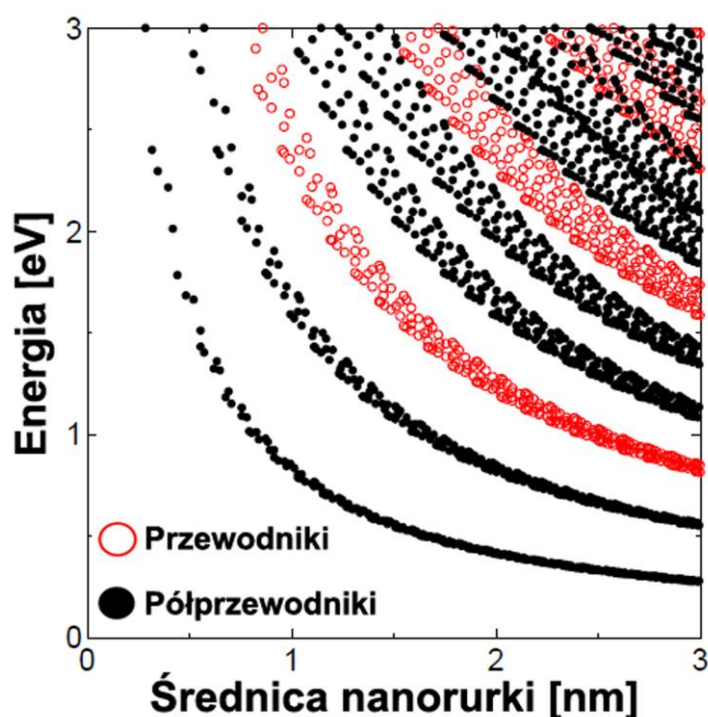
Rys. 20 A) Typowe widmo jednościennej nanorurki węglowej, B) analiza pików D - G

Typowe widmo wiązki jednościennych nanorurek węglowych prezentuje następujące cechy:

1. Piki w zakresie RBM (Radial Breathing Mode) - świadczą o obecności jednościennych nanorurek węglowych. Matematyczne dopasowanie poszczególnych pików funkcją Voigta, Gaussa lub Lorentza daje informację o dystrybucji średnic wśród materiału wzbudzanego określoną energią. Analizując związek średnic dominujących w próbce w stosunku do długości fali wiązki laserowej, na podstawie wykresu Kataury można określić właściwości przewodzące badanego materiału. Metoda ta jest przydatna tylko w stosunku do nanorurek wzbudzanych określoną energią, dlatego też nie nadaje się do oceny wydajności procesów separacji [202].
2. Piki w zakresie IFMs (ang. *Intermediate Frequency Modes*) - świadczą o zmianach w stężeniu defektów strukturalnych [203].
3. Pik D (ang. *Defects*) - występuje zazwyczaj pojedynczo. Szerokość pola powierzchni pod pikiem D określa zawartość amorficznego węgla w próbce, natomiast intensywność jest wyznacznikiem obecności defektów w strukturze grafenowej oraz stopnia funkcjonalizacji egzohedralnej (Rys. 20B) [201].
4. Pik G (ang. *Graphite*) - kształt pików, szerokość oraz obecność jego części składowych, związane są ze stopniem dyspersji badanej próbki. Pośrednio na podstawie zmiany szerokości oraz obecności tzw. linii BWF (Breit-Wigner-Fano) można określić zmiany we właściwościach przewodzących indukowanych domieszkowaniem. Intensywność pików jest wyznacznikiem uporządkowania struktury grafenowej. Celem określenia czystości badanej próbki, stosuje się analizę porównawczą intensywności pików D i G (I_D/I_G) (Rys. 20B). Ponadto, przesunięcie obu pików w widmie w granicach powyżej 4 cm^{-1} także może sugerować domieszkowanie [201, 204].
5. Pik M - jest on związany z nadtonem fononu oTO w graficie i składa się z dwóch pików składowych M+ oraz M-. Intensywność pików jest znaczna w widmach SWCNTs ze względu na efekt występowania osobliwości van Hove'a [205].
6. Pik iTOLA - występowanie pików związane jest z obecnością fononów iTO oraz LA [205].
7. Pik 2D (G') (pochodna pików D) - obecność tego pików świadczy o obecności materiału węglowego o strukturze grafenowej [206-208].

Zastosowanie analizy spektroskopowej określonego obszaru próbki, w zakresie danego pików, umożliwia mapowanie 2D, które przedstawia dystrybucję intensywności pików na danym obszarze. Jest to szczególnie przydatne w przypadku analiz porównawczych, egzohedralnie sfunkcjonalizowanego materiału [209].

Porównując średnicę nanorurek wyznaczoną z pików w zakresie RBM z energią wzbudzenia użytego lasera, można określić właściwości przewodzące jednościennych nanorurek węglowych. Jest to możliwe poprzez zastosowanie teoretycznego wykresu Kataury (Rys. 21), który przedstawia zależność pomiędzy przerwami energetycznymi w strukturze nanorurek a ich średnicą [210].



Rys. 21 Teoretyczny wykres Kataury [210]

Pomiary wykonane techniką spektroskopii Ramana zostały przeprowadzone przy użyciu mikroskopu inVia Raman, firmy Renishaw (Rys. 22).



Rys. 22 Mikroskop inVia Raman firmy Renishaw

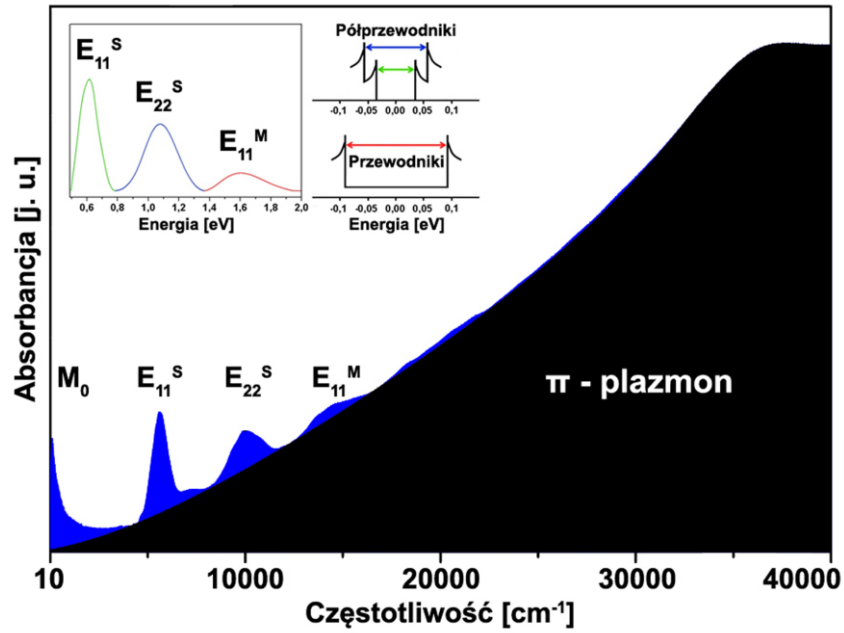
10.2 Spektroskopia absorpcyjna UV-Vis-NIR

Jest to technika analityczna pozwalająca na charakteryzację próbek jednościennych nanorurek węglowych pod kątem właściwości przewodzących, średnicy, czystości oraz funkcjonalizacji. Analizę rozpoczyna się od pomiaru tła. Próbka do analizy może zostać przygotowana za pomocą dwóch metod:

- w formie transparentnej zawiesiny zdyspergowanej w rozpuszczalniku, która podczas badania znajduje się w kwarcowej kuwecie. Utrzymanie stałego stopnia dyspersji materiału w roztworze warunkuje prawidłowe przeprowadzenie pomiaru.
- w formie filmu utworzonego na kryształach KBr lub płytce kwarcowej.

Działanie spektrometru polega na różnicowym pomiarze światła zaabsorbowanego przez badaną próbkę. Wiązka światła o długości fali w zakresie UV-Vis-NIR przechodzi przez próbkę. Część fotonów budujących wiązkę, w momencie interakcji z próbką, może ulec absorpcji zmniejszając liczbę fotonów w wychodzącej wiązce. Absorpcja promieniowania UV-Vis-NIR przez próbkę związana jest ze strukturą wewnętrzną badanych atomów oraz cząsteczek, które mogą występować w różnych stanach o określonej energii. Dlatego też absorpcja fotonów prowadzi tym samym do zmian w stanach elektronowych badanego materiału. Energia dostarczona przez wiązkę światła prowadzi do wzbudzenia elektronowego i przeniesienia go z wiążących (σ , π) i / lub niewiążących (η) orbitali molekularnych na orbitale przeciw wiążące (σ^* , η^*) o wyższej energii.

Światło o niższej intensywności wychodzące z próbki, rejestrowane jest przez detektor. Następnie spektrometr tworzy absorpcyjne widmo optyczne. W przypadku jednościennych nanorurek węglowych, otrzymane widma charakteryzują się obecnością przejść optycznych w formie pików, zwanych osobliwościami van Hove'a [202]. Jest to charakterystyczna cecha kryształów jednowymiarowych, w których przejścia elektronowe w gęstości stanów (DOS) (ang. *density of states*) nie są ciągłą funkcją energii ale naprzemiennie wzrastają oraz opadają. Kształt otrzymanej krzywej zależy od stopnia oczyszczenia oraz stopnia funkcjonalizacji nanorurek węglowych [211]. Z tego względu celem uzyskania rzetelnych informacji na temat średnicy lub właściwości przewodzących, próbka badana musi zostać wygrzana w próżni. Rysunek 23 przedstawia typowe widmo UV-Vis-NIR przed i po normalizacji, na podstawie którego można wyznaczyć średnicę oraz oszacować zawartość nanorurek przewodzących w próbce.



Rys. 23 Widmo absorpcyjne UV-Vis-NIR SWCNTs a gęstość stanów elektronowych

Pozycja pików związana jest z właściwościami przewodzącymi jednościennych nanorurek węglowych. Pozycja pików E_{11} związana jest z pierwszym przejściem optycznym, z pasma walencyjnego do pasma przewodzenia ($V_1 \rightarrow C_1$). W przypadku pików E_{22} , pozycja związana jest z II przejściem optycznym ($V_2 \rightarrow C_2$). Piki E_{11}^S oraz E_{22}^S są charakterystyczne dla półprzewodzących nanorurek węglowych, natomiast obecność pików E_{11}^M świadczy o obecności nanorurek o właściwościach przewodzących. Charakteryzując widma pod kątem właściwości przewodzących, analizie poddaje się różnicę w polach powierzchni pomiędzy pikami E_{22}^S oraz E_{11}^M , a "metaliczność" materiału wyznacza się z następującego wzoru:

$$M = \frac{1}{1 + \left(1.2 \cdot \frac{E_{22}^S}{E_{11}^M}\right)} * 100 \% \quad [212]$$

Pozycja punktów tworzących piki jest odwrotnie proporcjonalna do średnicy badanego materiału. W obrębie danego pików można ją wyznaczyć za pomocą następujących wzorów:

$$d = \frac{2a_0\gamma_0}{E_{11}^S} \quad ; \quad d = \frac{4a_0\gamma_0}{E_{22}^S} \quad ; \quad d = \frac{6a_0\gamma_0}{E_{11}^M} \quad [213]$$

gdzie:

a_0 - dystans pomiędzy atomami węgla w graficie (1.42 Å)

γ_0 - stała (3 eV)

d - średnica jednościennych nanorurek węglowych (nm)

E - wartość energii w określonym punkcie pików (eV)

Celem oceny czystości badanej próbki w nieopracowanym widmie wyodrębnia się odcinek w zakresie NIR, a następnie wyznacza się pole powierzchni pików E_{22}^S oraz pole powierzchni pod powierzchnią pików, które związane jest z absorpcją plazmonów π pochodzących od nanorurek jednościennych oraz zanieczyszczeń węglowych.

Stopień czystości oznacza się według następującego wzoru:

$$P = \frac{T_{A(vHS)}}{T_{A(\pi)}} * \frac{1}{C} \quad [214]$$

gdzie:

$T_{A(vHS)}$ - pole powierzchni osłoniętości van Hove'a (pik E_{22}^S)

$T_{A(\pi)}$ - pole powierzchni pod osłoniętością van Hove'a

C - stała (0.141)

Zastosowanie prawa Lamberta - Beera pozwala wyznaczyć stężenie nanorurek w badanej próbce [215]. W tym celu tworzy się "roztwory wzorcowe" zawierające znaną masę CNTs. Celem utrzymania stałej dyspersji nanorurki muszą zostać idealnie zdyspergowane. W tym celu stosuje się kwas chlorosulfonowy. "Roztwory wzorcowe" można także tworzyć na bazie roztworów RO H_2O , w których materiał zdyspergowany jest za pomocą deoksyholanu sodu. Podczas pomiaru długość fali ustawiana jest w zakresie drugiej osłoniętości van Hove'a (E_{22}^S). Po pomiarze tła oraz uzyskaniu wartości pomiarowych wyznacza się krzywą kalibracyjną, na podstawie której oznacza się stężenie badanej próbki.

W przypadku funkcjonalizacji jednościennych nanorurek węglowych o znanym widmie wzorcowym, wszelkie zaburzenie widma takie jak: dodatkowe piki, cechy, przesunięcia, a także całkowity brak osłoniętości van Hove'a mogą świadczyć o zajściu np. domieszkowania elektronowego, które jest szczególnie widoczne jako zmiany w pikach E_{11}^M .

Pomiary absorpcji w zakresie promieniowania UV-Vis-NIR zostały wykonane spektrometrem UV-Vis V-570, firmy Jasco (Rys.24).



Rys. 24 Spektrofotometr UV-Vis V-570

10.3 Spektroskopia absorpcyjna IR z przekształceniem Fouriera (FT-IR)

Jest to technika analityczna pozwalająca na analizę zarówno struktury cząsteczek jak i ich oddziaływania z otoczeniem [216]. W przypadku analizy nanorurek węglowych jest to jakościowa technika stosowana do wykrywania oraz identyfikacji powierzchniowych grup funkcyjnych. Według schematu ISO 20473, elektromagnetyczne widmo podczerwieni można podzielić na trzy składowe w zależności od odległości w stosunku do światła widzialnego:

- bliską (NIR) o długości fali od 4000 cm^{-1} do $12,800\text{ cm}^{-1}$.
- średnią (MIR) o długości fali od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} .
- daleką (FIR) o długości fali od 400 cm^{-1} do 10 cm^{-1} .

W przypadku charakteryzacji nanorurek węglowych spektroskopia absorpcyjna NIR została omówiona w poprzednim podrozdziale. Spektroskopia absorpcyjna FIR znajduje zastosowanie w spektroskopii rotacyjnej. W celu identyfikacji grup funkcyjnych obecnych na ścianach zewnętrznych nanorurek węglowych, próbkę badaną przygotowuje się zazwyczaj w formie sprasowanej tabletki lub w formie cienkiego filmu na kryształ bromku potasu. Wybór nośnika podyktowany jest transparentnością w stosunku do promieniowania podczerwonego. Proces tworzenia tabletki na bazie KBr polega na zmieszaniu w moździerzu agatowym, sproszkowanego nośnika wraz z wygrzanym uprzednio materiałem. Część proszku zostaje sprasowana pod ciśnieniem tworząc tabletkę zawierającą materiał badany. Doświadczalnie sprawdzono, że ze względu na właściwości adsorpcyjne nanorurek węglowych, materiał analizowany w formie tabletki pozwala na otrzymanie dużo dokładniejszych widm niż materiał analizowany w formie filmu na kryształ KBr. Bromek potasu jest higroskopijny, z tego względu zawilgocenie nośnika niszczy próbkę. Ponadto nośnik nie jest odporny na wysokie temperatury, a zatem nie można poddawać próbki wysokotemperaturowemu wygrzewaniu w próżni. Z tego względu jeśli w przypadku materiału badanego wymagane jest postępowanie post analityczne, jako nośnik dla analizowanego filmu można zastosować płytkę kwarcową. Proces tworzenia filmu zarówno na kryształ KBr jak i na płytce kwarcowej przebiega w identyczny sposób; nanorurki węglowe zostają zdyspergowane w łaźni lub na rogu ultradźwiękowym celem otrzymania zawiesiny o wysokim stopniu izolacji struktur. Następnie zawiesinę w sposób warstwowy, metodą "Drag and Drop" przenosi się na nośnik, umieszczony na płycie grzejnej w temperaturze do $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, aż do otrzymania transparentnego filmu.

W przypadku pracy z KBr, materiał badany musi znajdować się w rozpuszczalniku nieorganicznym. Podczas pomiaru należy minimalizować kontakt próbki oraz wnętrza spektroskopu ze środowiskiem zewnętrznym. Zmiana zawartości wilgotności powietrza oraz stężenia dwutlenku węgla względem wcześniej przeprowadzanych analiz tła, może być bardzo widoczna podczas przeprowadzania długotrwałych procesów pomiarowych.

Częstotliwość promieniowania z zakresu IR jest zbliżona do częstotliwości drgań cząsteczek. Podczas przejścia przez badaną próbkę promieniowanie to jest selektywnie pochłaniane, zwiększając amplitudę drgań w cząsteczkach tej substancji. Absorpcji promieniowania IR towarzyszą zmiany energii oscylacyjnej cząsteczek. Ze względu na skwantowanie energii, absorpcji ulega tylko promieniowanie o energiach charakterystycznych dla grup funkcyjnych wykonujących drgania. Częstotliwość, przy której określona grupa funkcyjna absorbuje promieniowanie IR nazywa się częstotliwością grupową, a drganie grupy funkcyjnej zwane jest drganiem charakterystycznym. Obecnie wartości częstości drgań charakterystycznych ujęte są w formie tabel. Wykonując pomiary spektroskopowe badanego materiału w zakresie podczerwieni posługiwano się spektrometrem Nicolet 6700 FT-IR, firmy Thermoscientific (Rys. 25).



Rys. 25 Spektrometr absorpcyjny Nicolet 6700 FT-IR

10.4 Absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS)

Jest to porównawcza technika analityczna, która pozwala na oznaczenie stężenia danego pierwiastka chemicznego w badanej próbce [217]. Celem wykonania analizy należy przygotować wzorce określonego pierwiastka a następnie wybrać wnękową lampę katodową, emitującą promieniowanie o długości fali identycznej z długością fali emitowaną przez oznaczany pierwiastek. Po wprowadzeniu wzorców i odczytania absorbancji, z uzyskanych wyników wykreśla się krzywą wzorcową a następnie wprowadza się próbki badane w celu określenia stężenia danego pierwiastka. Metoda wprowadzenia próbki jest ściśle związana z zastosowanym atomizerem, którego wybór jest etapem decydującym o czułości oraz poprawności oznaczenia stężenia pierwiastków. Spektrometr zastosowany do analizy materiałów badanych posiada atomizer płomieniowy oraz elektrotermiczny. Atomizery te umieszczone są w dwóch oddzielnych komorach. Rozwiązanie to eliminuje konieczność ingerencji mechanicznej w urządzenie podczas zmiany metody atomizacji.

Rozpoczęcie analizy przy użyciu atomizera płomieniowego polega na pneumatycznej nebulizacji roztworu zawierającego rozpuszczoną próbkę. Otrzymany aerozol mieszany jest z gazem palnym (np. acetylenem) w komorze. Sposób podawania aerozolu pozwala na reakcję z płomieniem kroplom, których wielkość nie przekracza 10 μm . W ten sposób zostaje zanalizowane tylko 5 % próbki pobranej z roztworu celem atomizacji. Podczas procesu analizy przy użyciu atomizera płomieniowego wyróżnia się następujące etapy:

- Suszenie (odparowanie rozpuszczalnika pozostawiając cząstki ciała stałego)
- Parowanie (przejście cząstek ciała stałego w stan gazowy)
- Atomizacja (dysocjacja cząsteczek analitu w stanie gazowym do wolnych atomów)
- Jonizacja (przejście wolnych atomów w formę jonów gazowych)

Każdy z wymienionych etapów może powodować przekłamanie w otrzymanych wynikach ze względu na różny stopień przemiany fazowej pierwiastka w próbce, zarówno w stosunku do stężenia pierwiastka oznaczonego na krzywej kalibracyjnej jak i w badanym roztworze. Szczególnie niepożądany jest etap jonizacji, ponieważ redukuje liczbę dostępnych do analizy atomów a tym samym zmniejsza czułość pomiaru. Z tego względu atomizery płomieniowe wykorzystywane są przy oznaczaniu stężenia pierwiastków w granicach od kilku mg/dm^3 do kilku $\mu\text{g/dm}^3$.

W przypadku rozpoczęcia analizy przy użyciu atomizera elektrotermicznego, najczęściej roztwór zawierający rozpuszczoną próbkę dozowany jest za pomocą mikropipety do kuwety grafitowej, znajdującej się w atmosferze gazu obojętnego (np. Ar). Próbka może zostać wprowadzona manualnie w formie roztworu / zawiesiny (o objętości $\sim 10 - 50 \mu\text{l}$) lub ciała stałego (o masie $\sim 1 \text{ mg}$). Materiał umieszczony w piecu grafitowym ogrzewany jest według zaprogramowanej sekwencji. Podczas procesu wyróżnia się następujące etapy:

- Suszenie (odparowanie rozpuszczalnika pozostawiając cząstki ciała stałego)
- Piroliza (rozkład termiczny większości składników materiału badanego)
- Atomizacja (dysocjacja cząsteczek analitu w stanie gazowym do wolnych atomów)
- Oczyszczanie (wypalanie kuwety grafitowej celem usunięcia pozostałości analitu)

Czułość atomizera elektrotermicznego jest 2-3 krotnie wyższa w stosunku do atomizera płomieniowego. Pozwala to na oznaczenie stężenia pierwiastków chemicznych o wartościach od kilku $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ do kilku ng/g .

Bez względu na rodzaj zastosowanego atomizera, podczas procesu atomizacji powstają wolne atomy, których cechą charakterystyczną jest zdolność do absorbowania promieniowania o długości fali odpowiadającej promieniowaniu emitowanemu przez wzbudzone atomy danego pierwiastka. Elektrony swobodnych atomów na czas kilku nanosekund zostają przeniesione na wyższe orbitale atomowe poprzez absorpcję odpowiedniej ilości energii w formie promieniowania o odpowiedniej długości fali, emitowanej przez wnękową lampę katodową. Energia ta jest specyficzna dla przejść elektronowych w konkretnym pierwiastku, a zatem szczególnie absorbowana długość fali odpowiada tylko jednemu pierwiastkowi. Przepływ promieniowania w atomizerze (zarówno z próbką jak i bez próbki) rejestrowany jest przez detektor, a stosunek pomiędzy różnicą w absorbancji zamieniany jest na stężenie poprzez zastosowanie prawa Lamberta - Beera. W czasie wykonywania pracy posługiwano się spektrometrem absorpcji atomowej Z-2000 z polaryzacją Zeemana, firmy Hitachi (Rys. 26).



Rys. 26 Spektrometr absorpcji atomowej Z-2000 z polaryzacją Zeemana

10.5 Analiza termograwimetryczna (TGA)

Jest to technika analityczna oparta na rejestrowaniu zmiany masy próbki badanej substancji w określonym czasie, temperaturze oraz w określonej atmosferze: utleniającej (powietrze, O_2) lub obojętnej (Ar, N_2) [218].

Analizę termograwimetryczną prowadzi się jako:

- termograwimetrię statyczną, w której rejestruje się zmiany masy w zależności od czasu trwania analizy w stałej temperaturze.
- termograwimetrię dynamiczną, w której rejestruje się zmiany masy w zależności od czasu trwania analizy w zmiennej temperaturze. Zmiana temperatury może być ciągła lub skokowa według ustawionego programu.

Celem wykonania analizy należy wytarować celki w urządzeniu pomiarowym, a następnie odważyć w odpowiedniej celce próbkę o masie minimalnej 5 mg. W przypadku zastosowania próbek o niższych masach, analiza może zakończyć się niepowodzeniem. Ze względu na fakt, że termograwimetrię cechuje destruktywny charakter w stosunku do próbki, w powyższym wypadku materiał badawczy zostanie bezpowrotnie stracony.

Wynik analizy przedstawiony jest graficznie za pomocą termogramu, na którym masa bezwzględna znajduje się na osi Y, a jej zmiany analizuje się w zależności od czasu lub temperatury na osi X.

Analizując krzywą TG można określić początek, koniec oraz liczbę etapów zmiany masy w danym czasie lub temperaturze. Strata masy próbki może być spowodowana: dysocjacją termiczną związaną z utratą wody, sublimacją lub utlenianiem z wydzieleniem produktów gazowych. Masa materiału pozostała po procesie analizy zwana popiołem, jest często wyznacznikiem zawartości pozostałości katalizatora użytego do syntezy nanorurek w próbce [219, 220].

Analizując pochodną krzywej TG (DTG), poprzez dopasowanie matematyczne modelem funkcji Lorenza, Gaussa lub Voigta, można ilościowo określić zmianę masy w danym czasie lub temperaturze. Na podstawie znajomości wytrzymałości termicznej związków w badanej próbce oraz wiedzy teoretycznej dotyczącej procesów, które przypuszczalnie mogą zachodzić podczas analizy, można wytypować związki będące przyczyną zmiany masy.

W przypadku analizy nanorurek węglowych w warunkach tlenowych:

- w temperaturze do 200 °C obserwuje się spadek masy związany z usunięciem wilgoci.
- w temperaturze od 300 °C - 400 °C obserwuje się spadek masy związany z usunięciem amorficznego węgla.
- w temperaturze od 400 °C - 700 °C obserwuje się spadek masy związany z usunięciem nanorurek węglowych o różnym stopniu zdefektowania struktury grafenowej, różnej ilości ścian oraz pochodzących z różnych procesów syntezy.
- w temperaturze powyżej 700 °C obserwuje się spadek masy związany z usunięciem struktur grafitopochodnych.

Termogramy zaprezentowane w pracy, zostały wykonane przy użyciu termowagi Q600 SDT firmy TA Instruments z różnicowym analizatorem termicznym DTA (Rys. 27).



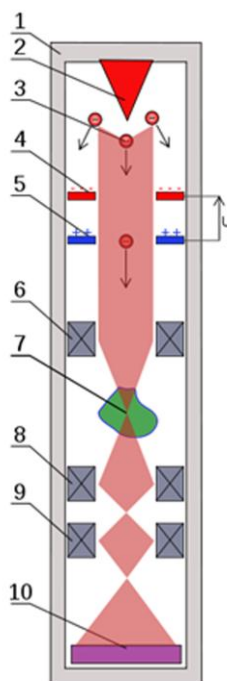
Rys. 27 Termowaga Q600 SDT

10.6 Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Jest to technika umożliwiająca wizualizację topografii oraz morfologii materii na poziomie atomowym [221]. W przypadku charakteryzacji nanorurek węglowych mikroskopia TEM stosowana jest głównie w celu:

- wizualizacji składu materiału badanego pod kątem czystości próbki (obecność lub brak cząstek katalizatora, amorficznego węgla, struktur grafitopodobnych).
- charakterystyki morfologicznej nanorurek (ilość, sposób ułożenia oraz stopień organizacji strukturalnej warstw grafenowych, średnica cylindra, obecność lub brak otwartych końców, stopień funkcjonalizacji wewnętrznej lub zewnętrznej).

Technika opiera się na interakcji materiału badanego z przyspieszoną wiązką elektronów, które trafiają do detektorów. Urządzenia elektroniczne na podstawie zmierzonych sygnałów umożliwiają odtworzenie obrazu badanej próbki. Rysunek 28 przedstawia uproszczony schemat działania transmisyjnego mikroskopu elektronowego.



Rys. 28 Uproszczony schemat działania mikroskopu TEM [222]

Próbka do analizy techniką transmisyjnej mikroskopii elektronowej przygotowywana jest na nośniku, którym jest sitko (np. miedziane) o średnicy 3.05 mm. Ilość porów warunkuje grubość sitka (od 50 - 600 porów) i jest mniejsza od 0.1 μm . Nośnik opcjonalnie może być powleczony warstwą węgla.

Próbka na nośniku może zostać umieszczona za pomocą trzech standardowych procedur:

- delikatnego wtarcia sproszkowanej próbki między pory nośnika.
- przeniesienia w roztworze filmu próbki, uprzednio utworzonego na kryształ KBr.
- przeniesienia zdyspergowanej w rozpuszczalniku próbki metodą "Drag and Drop".

Niezależnie od metody naniesienia próbki, o ile nie wpływa to w sposób destruktywny na materiał badany, zabezpieczony nośnik należy wygrzać w temperaturze do 300 °C celem usunięcia zaadsorbowanej pary wodnej, wody lub rozpuszczalnika (np. aceton, etanol).

Obserwacja materiału przy użyciu mikroskopu możliwa jest dzięki zastosowaniu fali o długości mniejszej niż rozmiar obiektu obserwowanego. Wraz ze zwiększeniem energii elektronów, skróceniu ulega ich fala natomiast wzrasta rozdzielczość optyczna mikroskopu.

Najważniejszym elementem transmisyjnego mikroskopu elektronowego jest kolumna (1), zawierająca działo elektronowe (2), wytwarzające (np. w wyniku termoemisji lub emisji polowej) wiązkę elektronów (3). Uformowana wiązka zostaje rozpędzona w obszarze pomiędzy katodą (4) a anodą (5) uzyskując energię: $E = e U$, gdzie e jest ładunkiem elektronu, a U napięciem między katodą i anodą. Obserwacja materiału badanego w skali nanometrycznej możliwa jest dzięki zwiększeniu napięcia, pozwalającego tym samym na zwiększenie pędu elektronów (przykładowo elektrony przyspieszone pod napięciem 300 kV, zachowują się jak fala o długości $\lambda = 0.0019$ nm). Transmisja elektronów w kolumnie odbywa się w warunkach wysokiej próżni, a wiązka przechodzi przez pole magnetyczne zmieniające bieg elektronów w cewkach ogniskujących (6). Gdy rozpędzona w próżni wiązka elektronów pierwotnych "bombarduje" preparat (7) zachodzą następujące efekty:

- odbicie elektronów napotykających atomy o dużym (ciężkim) jądrze atomowym.
- odpychanie lub absorpcja elektronów w skondensowanych obszarach materiału.
- transmisja elektronów napotykających "lżejsze" atomy lub przechodzących przez mniej skondensowane obszary materiału.

Odbite elektrony mogą wybijać z preparatu elektrony wtórne lub wzbudzać elektrony z powłok atomowych. Wzbudzenie to prowadzi do emisji charakterystycznego promieniowania X. Oba rodzaje elektronów wykorzystuje się w mikroskopach odbiciowych.

Transmisyjny mikroskop elektronowy może pracować w trybie obrazu lub dyfrakcji:

- w trybie obraz - wiązka elektronów przechodząca przez próbkę, kształtowana jest z wykorzystaniem układu obiektyw (8) - okular (9), gdzie zamiast szklanych elementów optycznych stosuje się cewki zmieniające bieg naładowanych cząstek. U podstawy kolumny tworzy się obraz na detektorze (10), którym może być płyta scyntylatora absorbującego energię padających elektronów i konwertującego ją w błyski świetlne. Obecnie stosuje się matryce CCD (ang. *Charge Coupled Device*) umożliwiające odczytanie obrazu jako sygnałów elektrycznych.
- w trybie dyfrakcji - mikroskop nie musi posiadać układu obiektyw - okular, natomiast obraz tworzą elektrony w wyniku zjawiska dyfrakcji na strukturze próbki.

Otrzymany kontrastowy obraz preparatu odpowiada selektywnemu odbiciu lub przejściu elektronów przez próbkę i jest on dwuwymiarowym przeniesieniem wewnętrznej struktury materiału na płaszczyznę ekranu.

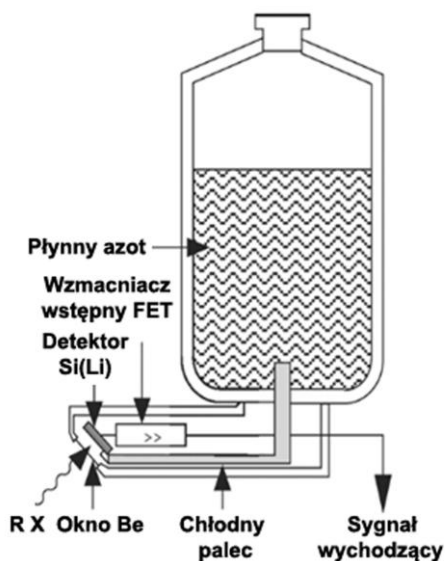
Mikrografy zaprezentowane w pracy, zostały wykonane przy użyciu 200 kV transmisyjnego mikroskopu elektronowego Tecnai G2 F20 S-TWIN firmy FEI, wyposażonego w układ sterujący (STEM), detektorem HAADF oraz moduł analizy spektroskopowej promieniowania RTG z dyspersją energii (EDAX) (Rys. 29).



Rys. 29 Transmisyjny mikroskop elektronowy Tecnai G2 F20 S-TWIN z modulem EDAX

10.7 Spektroskopia promieniowania RTG z dyspersją energii (EDAX)

Jest to technika analityczna, stosowana do jakościowej oraz ilościowej oceny zawartości pierwiastków chemicznych w badanej próbce [223]. Analiza wykonywana jest podczas charakterystyki morfologicznej badanego materiału techniką transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Spektrometr do pomiaru dyspersji energii promieniowania RTG jako moduł mikroskopu TEM przedstawia rysunek 30.



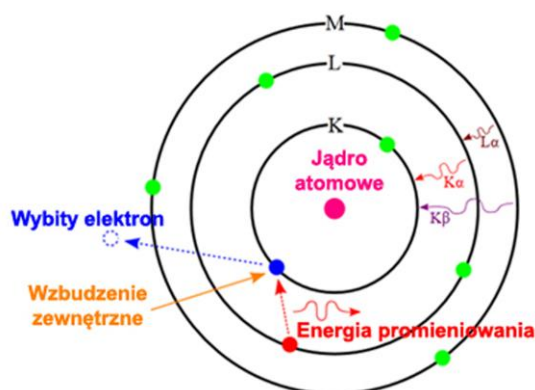
Rys. 30 Schemat modułu analizy spektroskopowej promieniowania RTG z dyspersją energii

Wiązka analityczna skanująca analizowany obszar emitowana jest przez działło elektronowe mikroskopu. W przypadku skanowania ciała stałego następują dwa typy oddziaływania elektronów wiązki prowadzące do powstania promieniowania rentgenowskiego:

- rozpraszanie na jądrach atomowych, prowadzące do powstania ciągłego widma promieniowania rentgenowskiego.
- jonizacja wewnętrznych powłok elektronowych atomu prowadząca do powstawania widma charakterystycznego.

Działanie techniki opiera się na analizie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, emitowanego na skutek wzbudzenia atomów w próbce wiązką elektronów. Emisja promieniowania RTG o długości fali charakterystycznej dla każdego pierwiastka odbywa się podczas relaksacji elektronów wracających do swoich stanów podstawowych.

Rysunek 31 prezentuje schemat powstawania promieniowania charakterystycznego.



Rys. 31 Schemat powstawania charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego

Wybicie elektronu z określonej powłoki (K, L, M) prowadzi do emisji energii związanej z przejściem elektronu na niższą powłokę w celu uzupełnienia luki. Prowadzi to do powstania linii w widmie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Nazwy linii pochodzą od powłok z których pochodzi wybity elektron. W przypadku wybicia elektronu z powłoki K mamy do czynienia z linią K. W przypadku przejścia elektronu z powłoki L lub M, mamy do czynienia z liniami $K\alpha$ lub $K\beta$. Analogicznie linia $L\alpha$ związana jest z wybiciem elektronu z powłoki L i uzupełnieniem luki elektronowej elektronem z powłoki M.

Promieniowanie charakterystyczne wykrywane jest przez detektory, w których natężenie sygnału wyjściowego jest proporcjonalne do energii padających impulsów. Stosuje się tutaj liczniki scyntylacyjne lub detektory Li/Si.

W analizie jakościowej, pierwiastki chemiczne występujące na badanym obszarze próbki identyfikuje się na podstawie obecności charakterystycznych pików w widmie. W przypadku analizy ilościowej ustala się stosunki zawartości pierwiastków chemicznych na podstawie porównania intensywności odpowiednich pików pierwiastków pomiędzy sobą. Jednym z zastosowań omawianej metody jest także tworzenie map rozkładu pierwiastków w materiale polegające na sukcesywnym skanowaniu badanego obszaru wiązką elektronów. Spektrometr wykrywając impuls rentgenowski charakterystyczny dla danego pierwiastka rejestruje punkt na analizowanym obszarze tworząc mapę odwzorowującą rozmieszczenie tego pierwiastka na badanym obszarze.

Zaletą metody jest brak destruktywności w stosunku do badanego materiału. Wadą natomiast jest niska czułość w stosunku do pierwiastków o liczbie atomowej mniejszej od 5.

10.8 Modyfikowane miareczkowanie Boehma

Jest to zmodyfikowana technika analityczna stosowana do ilościowej oceny zawartości tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni analizowanych ciał stałych [224].

Oszacowanie ilości grup funkcyjnych w materiale polega na różnicowej analizie wyników otrzymanych w wyniku miareczkowania neutralizowanych gradientowo próbek oraz odpowiednich wzorców. Modyfikacja metody polega na dostosowaniu procedury analitycznej do małych ilości analizowanego materiału.

Wzorcami do analizy są nisko-molowe roztwory wodorowęglanu sodu, węglanu sodu, wodorotlenku sodu oraz kwasu solnego. Analizowane próbki po dokładnym odpowietrzeniu inkubuje się w roztworach identycznych z wzorcowymi [225]. Materiał inkubowany zostaje usunięty, a próby badane oraz wzorce, w zależności od współczynnika pH, zostają poddane miareczkowaniu alkali- lub acydymetrycznego.

Jako indykator stosuje się roztwór "5.1", który jest mieszaniną roztworów zieleni bromokrezolowej z czerwienią metylową, stającą się bezbarwną przy osiągnięciu pH o wartości 5.1. Otrzymanie bezbarwnego roztworu podczas miareczkowania jest sygnałem do zakończenia procesu analitycznego. Następnie analizuje się różnice w objętości titrantu zużytego do zobojętnienia próby badanych oraz ich wzorców. Roztwory zgodnie z swoją siłą zobojętniają następujące grupy funkcyjne:

- Roztwór NaHCO_3 zobojętnia grupy karboksylowe.
- Roztwór Na_2CO_3 zobojętnia grupy karboksylowe oraz laktonowe / laktolowe.
- Roztwór NaOH zobojętnia wszystkie powyższe wraz z grupami fenolowymi OH .
- Roztwór HCl zobojętnia grupy OH .

Celem określenia stosunków ilościowych pomiędzy kwasowymi grupami funkcyjnymi należy odjąć uprzednio zanalizowane objętości titrantów:

- $v_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - v_{\text{NaHCO}_3}$ w przypadku analizy grup laktonowo / laktolowych.
- $v_{\text{NaOH}} - (v_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - v_{\text{NaHCO}_3})$ w przypadku analizy grup fenolowych OH .

Celem oszacowania procentowych stosunków masowych pomiędzy ilością grup funkcyjnych a nośnikiem, otrzymane wartości należy podstawić do następującego wzoru:

$$w/w = \frac{V * \left(\frac{M * C * R}{10} \right)}{W}$$

w którym:

M - masa cząsteczkowa roztworu titrowanego (g mol^{-1})

C - stężenie molarne titrantu ($\text{mol ml}^{-1} 10^{-3}$)

R - stosunek reakcji pomiędzy titrantem a roztworem titrowanym

V - docelowa objętość titrantu (ml)

W - masa materiału inkubowanego w roztworze titrowanym (g)

10.8.1 Procedura ilościowej analizy grup funkcyjnych zmodyfikowaną metodą miareczkowania Boehma

1. Materiał badany poddać wygrzewaniu w próżni, w piecu w temperaturze $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 60 minut.
2. Określić masę materiału badanego na wadze analitycznej.
3. W 5 próbkach typu Falcon umieścić po 5 mg materiału badanego i szczelnie zamknąć.
4. Przygotować odpowiednie roztwory na bazie wody ultra czystej oraz indykator 5.1.
5. Przygotować po 3 x 5 ml roztworów wzorcowych w próbkach typu Falcon.
6. Przygotować po 1 x 5 ml roztworów wraz z 5 mg materiału badanego.
7. Odpowietrzyć roztwory wzorcowe przy użyciu pompy próżniowej, umieszczając próbkę z roztworem w łaźni ultradźwiękowej na 2,5 minuty ; po odłączeniu od pompy szczelnie zamknąć próbkę.
8. Odpowietrzyć próby badane przy użyciu pompy próżniowej, umieszczając próbkę z roztworem w łaźni ultradźwiękowej na 5 minut ; po odłączeniu od pompy szczelnie zamknąć próbkę.
9. Wzorce i próby inkubować na mieszadle rotacyjnym przez 72 godziny w temperaturze pokojowej.
10. Próby badane odfiltrować w systemie strzykawkowym na membranie poliwęglanowej ($0,2\text{ }\mu\text{m}$).
11. Przemyć materiał badany wodą RO / UP H_2O i acetonem, i zachować do analiz w spektrum IR.
12. Pobrać 3 x 1 ml każdej próby badanej do analizy (15 próbek).
13. Pobrać 1 x 1 ml każdej próby wzorcowej do analizy (15 próbek).
14. Dodać 50 μl indykatora do każdej próby badanej i wzorcowej ; wymieszać na wytrząsarce.
15. Miareczkować próbki przy pomocy pipet nastawnych (2-20 μl , 10-100 μl , 100-1000 μl).
16. Roztwór kwasowy miareczkować 0,05 M NaOH, a roztwory zasadowe roztworem 0,05 M HCl.
17. Zatrzymać miareczkowanie gdy roztwór stanie się bezbarwny ; wymieszać na wytrząsarce.
18. Gdy barwa roztworu powróci należy ostrożnie dodawać pojedyncze krople ciągle mieszając.
19. Odznaczyć ilość zużytego titranta oraz oszacować zawartość grup funkcyjnych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA
OMÓWIENIE WYNIKÓW

11. Funkcjonalizacja ścian zewnętrznych MWCNTs

Celem pracy było opracowanie wydajnej technologii otrzymywania wielościennych nanorurek węglowych pokrytych homogeniczną powłoką aminosilanową. Obecność wysokiego stężenia grup aminowych na powierzchni nanorurek węglowych jest istotne w pracach badawczych dotyczących biofunkcjonalizacji powierzchni, w których modyfikowane nanorurki węglowe ulegają sprzęganiu z biomolekułami poprzez wiązania amidowe.

Materiałem badawczym użytym w cyklu badawczym były wielościenne nanorurki węglowe (MWCNTs) syntetyzowane metodą chemicznego osadzania par [9.1], a następnie oczyszczone z katalizatora i amorficznego węgla (P-MWCNTs) [9.2.1].

Próbka P-MWCNTs została poddana procesowi funkcjonalizacji poprzez utlenianie w roztworze kwasów [9.3.1]. Utlenianie indukuje tworzenie się defektów strukturalnych oraz wprowadza na powierzchnię materiału i w miejsca defektów grupy funkcyjne. Otrzymana utleniona próbka (O-MWCNTs) zawierała wysoką zawartość tlenowych grup funkcyjnych.

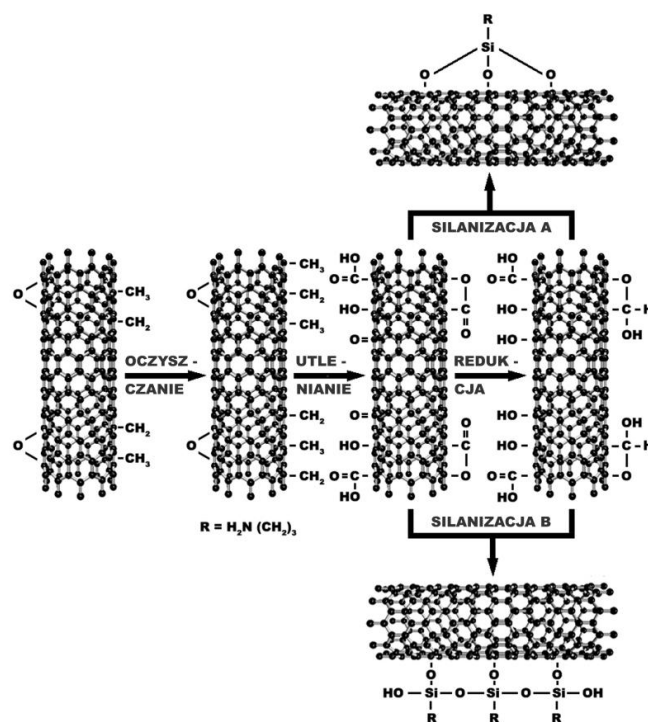
W procesie silanizacji podczas wiązania molekuł aminosilanu z powierzchnią nanorurek węglowych wykorzystywane są grupy hydroksylowe [226]. Z tego względu sfunkcjonalizowany materiał został poddany procesowi redukcji borowodorkiem sodu [9.3.4]. W wyniku przeprowadzonego procesu, otrzymano zredukowaną próbkę (R-MWCNTs) o zwiększonej zawartości grup hydroksylowych.

Każda z otrzymanych próbek (O-MWCNTs i R-MWCNTs) została poddana dwóm procesom silanizacji [9.3.2, 9.3.3]. Zawartość hydroksylowych grup funkcyjnych na powierzchni materiału oraz warunki prowadzenia silanizacji takie jak: czas reakcji, temperatura procesu, stężenie 3-aminopropylotrietoksysilanu (APTES), obecności wody oraz wartość pH w roztworze reakcyjnym istotnie wpływają na proces tworzenia się powłoki aminosilanowej a także jej homogeniczność [226].

Molekułę APTES pod względem stabilności hydrolitycznej można podzielić na dwa wiązania. Wiązanie $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}$ jest ze stabilne, natomiast wiązanie $\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ pod wpływem niskiego pH, wysokiej temperatury oraz środowiska wodnego w łatwy sposób ulega hydrolizie tworząc trisilanoły, które są wysoce reaktywne w stosunku do grup hydroksylowych [226].

W przypadku przeprowadzenia procesu A [9.3.2] silanizacja powierzchni MWCNTs zachodzi w sposób jednoetapowy. Prowadzenie procesu w bezwodnym środowisku acetonu oraz temperaturze pokojowej, powoduje wiązanie się cząsteczek aminosilanu z grupami hydroksylowymi występującymi na powierzchni oraz w miejscach defektów MWCNTs. W przypadku przeprowadzenia procesu B [9.3.3] silanizacja powierzchni MWCNTs zachodzi w sposób dwuetapowy. W pierwszym etapie, zastosowanie kwaśnego środowiska wodnego oraz wydłużenie czasu trwania procesu wraz z podwyższeniem temperatury prowadzi do hydrolizy wiązań trisilanoetoksylowych oraz tworzenia się trisilanoli, które ulegają autokondensacji tworząc wiązania siloksanowe (Si-O-Si). Produktami końcowymi reakcji są alkohol etylowy, woda oraz nierozpuszczalne w wodzie oligomery i polimery zawierające grupy aminopropylowe. W drugim etapie następuje kowalencyjne wiązanie między polimerami a grupami hydroksylowymi występującymi na powierzchni MWCNTs.

Poprzez wykonanie wieloetapowych procesów funkcjonalizacji MWCNTs, otrzymano cztery próbki (OSA-MWCNTs, OSB-MWCNTs, RSA-MWCNTs, RSB-MWCNTs), otoczone powłoką aminosilanu o różnym stopniu homogeniczności i zmodyfikowanych właściwościach fizycznych. Na rysunku 32 przedstawiono schemat w jaki sposób ulegała modyfikacji powierzchnia badanego materiału w zależności od zastosowanego kroku.



Rys. 32 Schemat modyfikacji powierzchni MWCNTs

Po zakończeniu każdego z kroków eksperymentalnych zastosowanych w opisywanym cyklu badawczym, otrzymany materiał podlegał szczegółowym analizom pod względem czystości charakteryzowanej próbki, zawartości defektów strukturalnych, jakości oraz ilości powierzchniowych grup funkcyjnych, homogeniczności powłoki aminosilanowej, a także termostabilności. W celu uzyskania danych do analiz, zastosowano następujące metody: zmodyfikowane miareczkowanie Boehma, spektroskopię absorpcyjną w zakresie podczerwieni z przekształceniem Fouriera (FT-IR), spektroskopię Ramana, spektrometrię rentgenowską z dyspersją energii (EDAX), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM) oraz analizę termogravimetryczną (TGA).

W przypadku prowadzenia wieloetapowych procesów funkcjonalizacji, posiadanie informacji na temat stężenia oraz rodzaju grup funkcyjnych na powierzchni badanego materiału jest niezbędne przed podjęciem następnych kroków eksperymentalnych. Celem uzyskania informacji dotyczących stężenia tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni O-MWCNTs i R-MWCNTs, a także wydajności przeprowadzonego procesu redukcji - materiały badawcze zostały scharakteryzowane zmodyfikowaną metodą miareczkowania Boehma [10.8.1]. Wyniki analiz zostały przedstawione w tabeli 1.

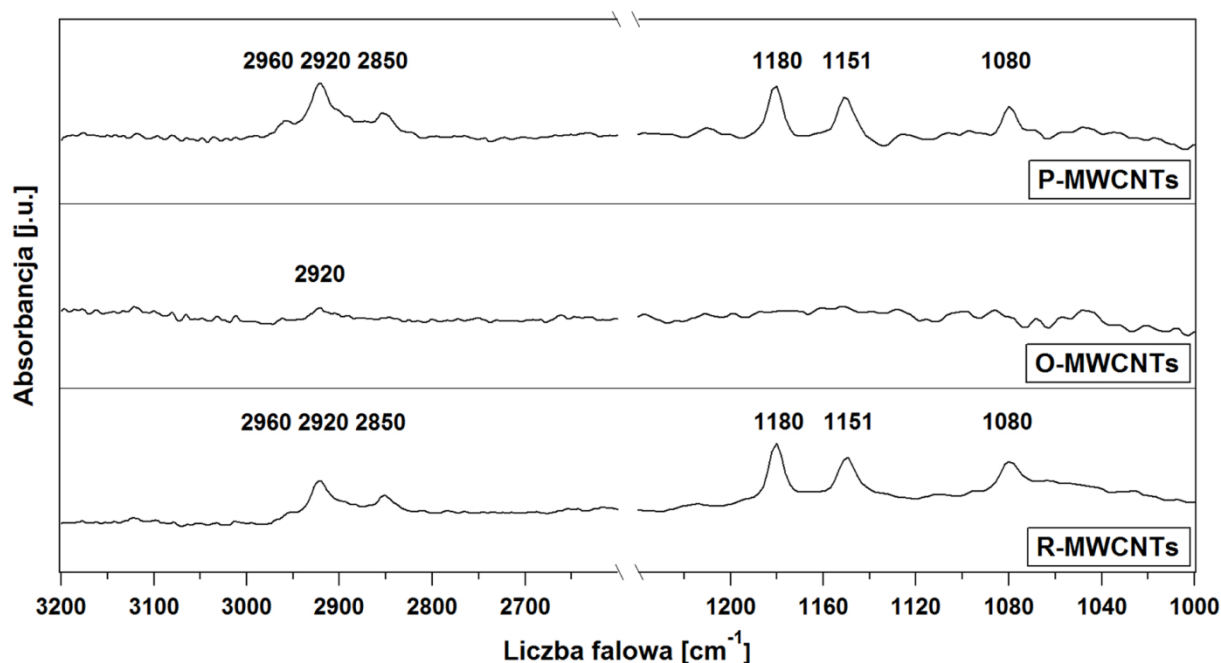
Tabela 1 Zawartość grup funkcyjnych w utlenionym oraz zredukowanym materiale badanym

Zawartość grup funkcyjnych	O-MWCNTs [%] [$\times 10^{-3}$]	R-MWCNTs [%] [$\times 10^{-3}$]
Karboksyłowe	0.50	0.50
Laktonowe	1.48	0.00
Fenolowo-hydroksylowe	0.20	0.20
Hydroksylowe	0.22	0.62

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli, w wyniku przeprowadzenia procesu redukcji, zawartość grup karboksylowych oraz fenolo-hydroksylowych nie uległa zmianie. W wyniku zastosowania NaBH_4 , nastąpiła redukcja grup laktonowych, prawie trzykrotnie zwiększając zawartość grup hydroksylowych. Prawdopodobnie redukcji uległy także pozostałe grupy tlenowe zawierające wiązania karbonyłowe. Przypuszczenie to, wynikające ze znajomości wiedzy teoretycznej, nie miało jednak możliwości potwierdzenia metodami analitycznymi [227].

W celu identyfikacji wszystkich powierzchniowych grup funkcyjnych obecnych w próbkach MWCNTs otrzymanych po każdym procesie funkcjonalizacji zastosowano spektroskopię absorpcyjną FT-IR. Próbkę do analizy zostały przygotowane w formie pastylki

bromku potasu. W zaprezentowanych widmach usunięto tło (widmo KBr wraz z czynnikami środowiska), natomiast w celach porównawczych widma znormalizowano do piku o częstotliwości drgań 3440 cm^{-1} . Rysunek 33 przedstawia część widma w zakresie FT-IR oczyszczonych (P), utlenionych (O) oraz zredukowanych (R) MWCNTs.



Rys. 33 Widma absorpcyjne FT-IR oczyszczonych, utlenionych oraz zredukowanych MWCNTs

W poszczególnych prezentowanych widmach można zaobserwować następujące piki:

- drgania związane z obecnością wiązań węgiel-węgiel (1634 cm^{-1}), charakterystyczne w analizach materiału o strukturze grafenowej.
- drgania świadczące o obecności grup hydroksylowych (3440 cm^{-1}).
- asymetryczne, rozciągające drgania metylowe (2960 cm^{-1}).
- asymetryczne i symetryczne rozciągające drgania metylenowe (2920 cm^{-1} i 2850 cm^{-1}).

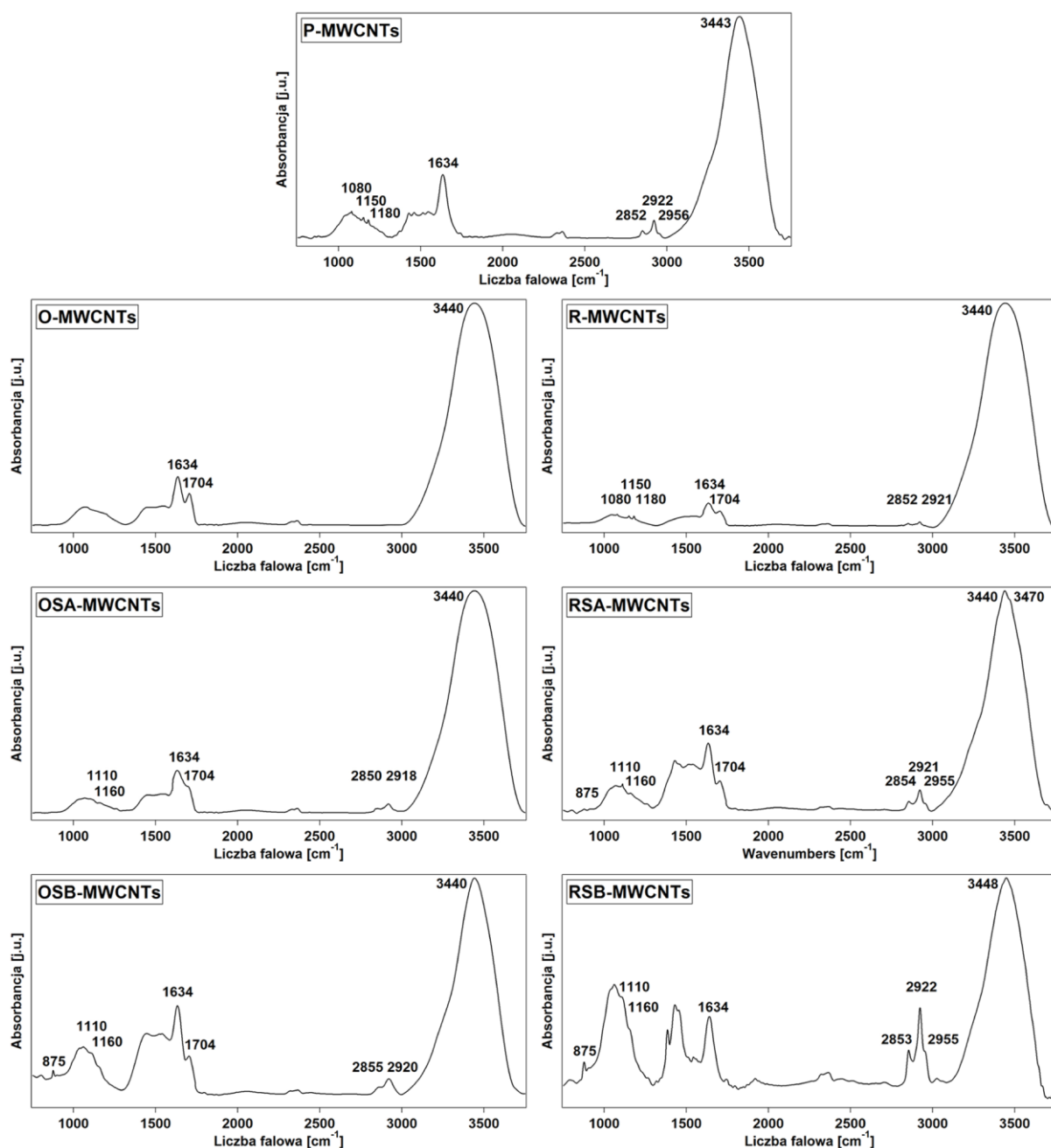
Powszechnie uważa się, że grupy funkcyjne $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_3$ obecne w widmie materiału badawczego P-MWCNTs występują w miejscach defektów [228]. Analiza materiału pozwoliła na wykrycie obecności wiązań C-O (1180 cm^{-1}) oraz typu eterowego, o czym świadczą asymetryczne drgania rozciągające przy częstotliwości 1151 cm^{-1} oraz 1080 cm^{-1} (Rys. 33).

W widmie materiału badawczego O-MWCNTs zmniejszeniu ulega intensywność pików związanych z obecnością grup metylenowych i metylowych, natomiast pojawia się drganie charakterystyczne dla grup karboksylowych (1704 cm^{-1}). Zjawisko to jest związane z występowaniem etapowego mechanizmu wchłaniania i wprowadzania defektów oraz grup funkcyjnych zaproponowanego przez Zhanga [228]. Obserwowany zanik pików przy częstotliwościach 1180 cm^{-1} , 1151 cm^{-1} i 1080 cm^{-1} mógł zostać spowodowany przez rozcięcie wiązania C-O w fragmencie grup typu eterowego (-C-O-C-) poprzez działanie mieszaniną kwasów azotowego (V) i siarkowego(VI) w procesie utleniania (Rys. 33) [229].

Piki te można na nowo zaobserwować w materiale badawczym R-MWCNTs. Bazując na informacjach uzyskanych metodą miareczkowania Boehma oraz spektroskopii absorpcyjnej FT-IR, zjawisko to zostało opisane poprzez następujący mechanizm. W wyniku redukcji grup laktonowych na drodze reakcji z NaBH_4 zostały stworzone grupy hydroksylowe powiązane z fragmentami eterowymi (-C-O-C-). Następnie wystąpiło spontaniczne zerwanie wiązań C-O w fragmentach eterowych [216], w których wysycenie wiązań wolnego węgla nastąpiło poprzez przyłączenie reaktywnych atomów wodoru powstałych podczas procesu redukcji. Dowodem na to, że proponowany mechanizm jest logicznym wyjaśnieniem obserwowanego zjawiska, może być intensyfikacja drgań o częstotliwościach charakterystycznych dla grup $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_3$ występująca po procesie redukcji.

Rysunek 34 prezentuje porównanie widm w zakresie FT-IR materiału przed i po zastosowaniu procesów silanizacji. Silanizacja powierzchni materiałów O-MWCNTs oraz R-MWCNTs została potwierdzona poprzez obserwacje następujących pików:

- drgania związane z obecnością wiązań siloksyłowych (Si-O-C) (1110 cm^{-1}).
- drgania rozciągające związane z obecnością wiązań silanolowych (Si-OH) (875 cm^{-1}).
- drgania związane z obecnością siloksanowych (Si-O-Si) (1161 cm^{-1}) potwierdzające występowanie autokondensacji molekuł aminosilanu.
- drgania charakterystyczne dla wiązań silanolowo-wodorowych (3470 cm^{-1}) występujące w materiale badawczym RSA-MWCNTs. Ze względu na to, że istnieje możliwość nałożenia się pików typowych dla wiązań -OH (3440 cm^{-1}), w pozostałych widmach modyfikowanych próbek wiązanie silanolowo-wodorowe nie jest widoczne.

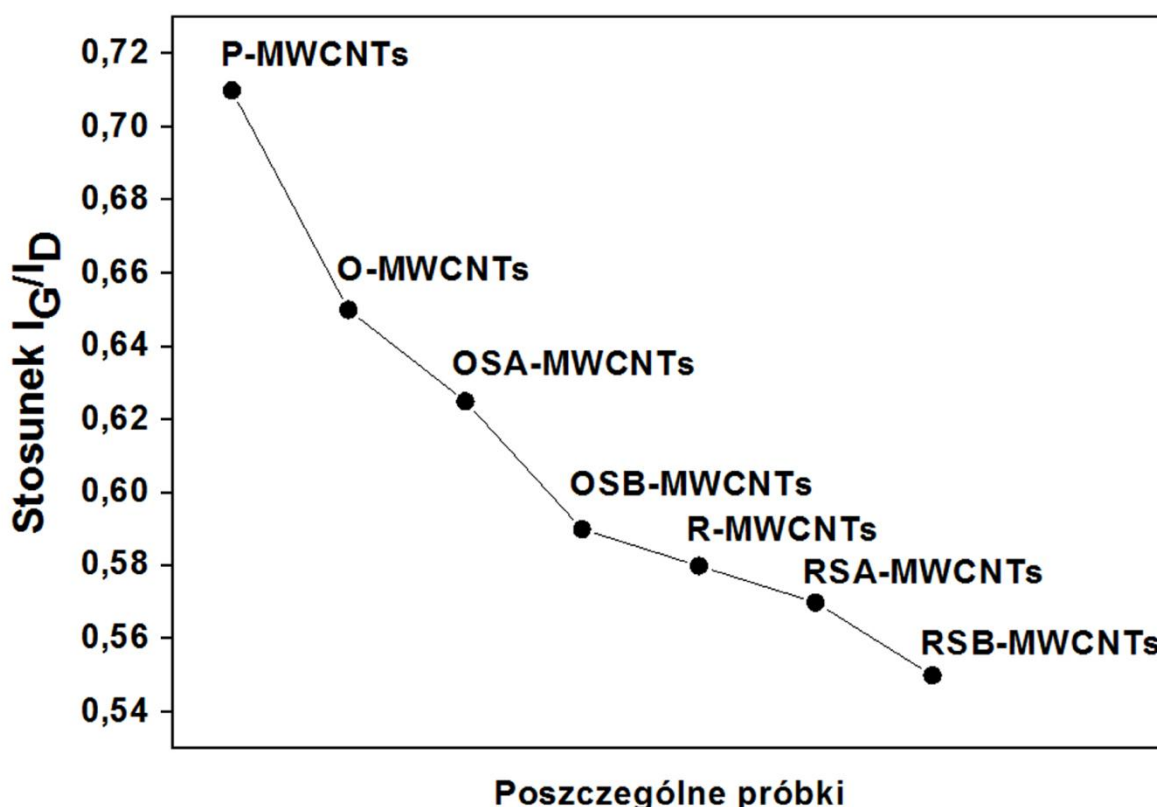


Rys. 34 Widma absorpcyjne FT-IR otrzymane po każdym z etapów modyfikacji MWCNTs

Ponadto wraz ze zwiększeniem zawartości aminosilanu na powierzchni wielościennych nanorurek węglowych można zaobserwować następujące prawidłowości:

- intensywność pików w opisywanych powyżej zakresach wzrasta.
- intensywność pików charakterystycznych dla grup -COOH maleje.
- intensywność pików charakterystycznych dla grup metylenowych jest proporcjonalna do ilości wiązań aminopropylowych powierzchni MWCNTs.

Stopień czystości MWCNTs oraz zmiany zachodzące w strukturze egzohedralnej indukowane na każdym z kroków eksperymentalnych, zostały zanalizowane metodą spektroskopii Ramana w zakresie pików D oraz G. Otrzymane widma zostały znormalizowane do pików G. Celem wyznaczenia stopnia zdefektowania struktury egzohedralnej MWCNTs, w poszczególnych materiałach badawczych wyznaczony został stosunek intensywności pików D do G (I_D/I_G). Uśrednione dane otrzymane z wielokrotnych pomiarów przedstawiono na rysunku 35.



Rys. 35 Porównanie stosunków I_G/I_D poszczególnych próbek MWCNTs

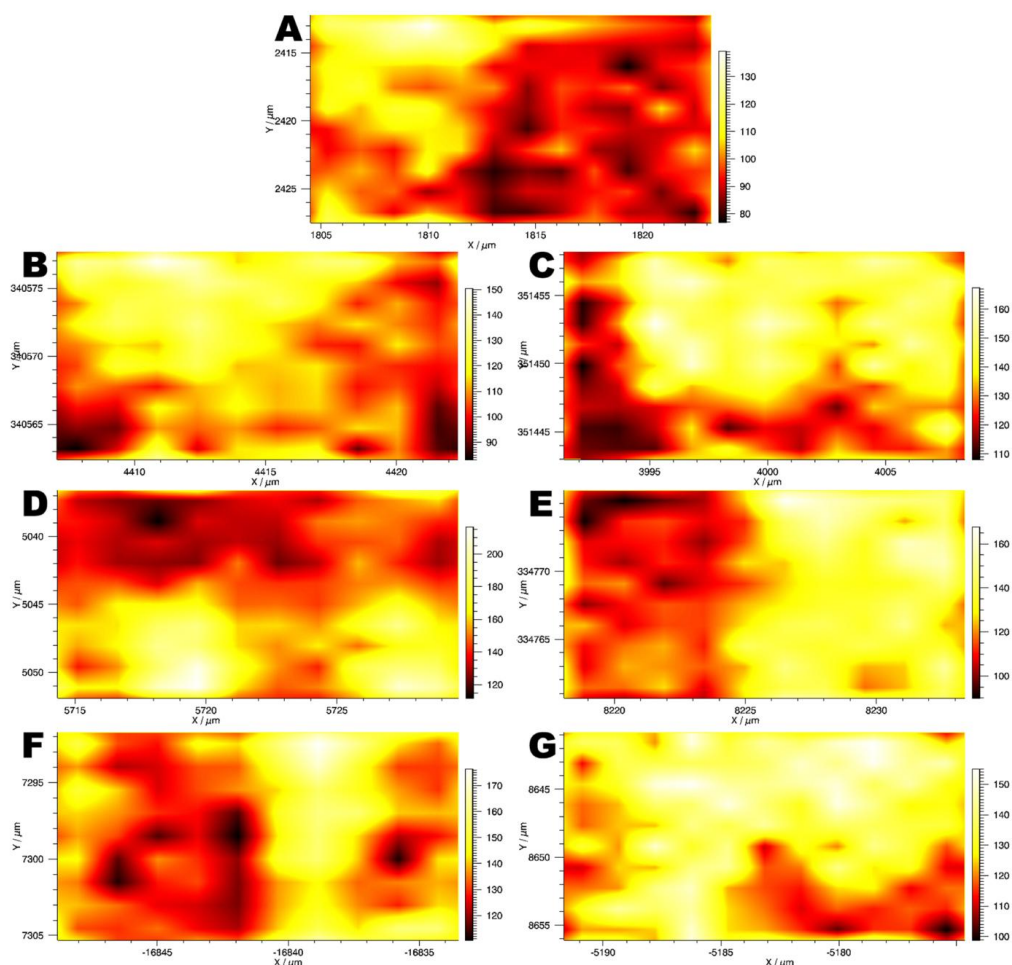
Stosunek I_G/I_D występujący w materiale badawczym P-MWCNTs jest charakterystyczny dla oczyszczonych MWCNTs otrzymanych metodą CVD. Po przeprowadzeniu każdego z procesów funkcjonalizacji, stosunek I_G/I_D ulega obniżeniu, potwierdzając zmodyfikowanie struktury egzohedralnej MWCNTs. Analizując rysunek 35 można uzyskać następujące informacje:

- materiał (P-MWCNTs) użyty w cyklu badawczym charakteryzował się wysoką zawartością defektów strukturalnych, dzięki czemu posiadał wysoką zawartość miejsc aktywnych, które zostały wykorzystane w kolejnych procesach funkcjonalizacji.

- przeprowadzenie procesu utleniania powierzchni MWCNTs metodą wytrawiania w mieszaninie kwasów spowodowało zniszczenie obecnych oraz wprowadzenie kolejnych defektów strukturalnych oraz grup funkcyjnych.
- zastosowanie borowodorku sodu celem redukcji grup funkcyjnych zdefektowało strukturę egzohedralną MWCNTs.
- obniżenie stosunków I_G/I_D obserwowane w widmach materiałów otrzymanych po przeprowadzeniu procesów silanizacji, związane jest z "maskowaniem" sygnału struktury ścian zewnętrznych MWCNTs przez powłokę aminosilanu. Wysokość stosunków I_G/I_D jest wypadkową stopnia zdefektowania struktury modyfikowanego materiału, zawartości grup hydroksylowych oraz zastosowanego procesu silanizacji.
- obniżenie stosunków I_G/I_D obserwowane w widmach materiałów otrzymanych po procesach silanizacji, jest wprost proporcjonalne do stężenia grup hydroksylowych na powierzchni MWCNTs, będących "punktami zaczepienia" dla reaktywnych cząsteczek aminosilanu. Im więcej grup hydroksylowych tym niższy stosunek I_G/I_D .
- obniżenie stosunków I_G/I_D obserwowane w widmach materiałów otrzymanych w procesach A lub B jest wprost proporcjonalne do jakości otrzymanej powłoki aminosilanowej. Im większa powłoka tym niższy stosunek I_G/I_D .

W celu zobrazowania stopnia zdefektowania struktury egzohedralnej badanych MWCNTs oraz stopnia homogeniczności otrzymanych powłok aminosilanowych, w każdej z analizowanych próbek mapowano dystrybucję intensywności defektów w obszarze pików D. Zastosowanie tej techniki umożliwiło otrzymanie map dwuwymiarowych, w których ciemne oraz jasne obszary odpowiadają niskiej i wysokiej intensywności pików D (Rys. 36). Stopień homogeniczności powłoki aminosilanowej jest tym wyższy, im większy obszar mapy 2D pokryty jest jednostajnym jasnym kolorem.

Analiza map 2D materiałów OSA-MWCNTs, OSB-MWCNTs, RSA-MWCNTs i RSB-MWCNTs potwierdza związek pomiędzy homogenicznością powłoki aminosilanowej, a stężeniem grup -OH i zastosowanym typem procesu silanizacji. Największą i najbardziej homogeniczną powłokę aminosilanową posiada materiał badawczy RSB-MWCNTs. Wynika to zarówno z obecności wysokiego stężenia grup hydroksylowych w silanizowanej próbce oraz warunków prowadzenia procesu promującego dwuetapowy przebieg silanizacji.



Rys. 36 Analiza porównawcza map 2D: A) P-MWCNTs, B) O-MWCNTs, C) R-MWCNTs, D) OSA-MWCNTs, E) RSA-MWCNTs, F) OSB-MWCNTs, G) RSB-MWCNTs

Aby potwierdzić opisane zmiany strukturalne, w każdej z badanych próbek, przeprowadzono charakterystykę składu pierwiastkowego metodą spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDAX). Tabela 2 przedstawia procentowy skład pierwiastków chemicznych dla węgla, tlenu, krzemu oraz azotu w badanych próbkach.

Tabela 2. Procentowy skład pierwiastków chemicznych w analizowanych próbkach

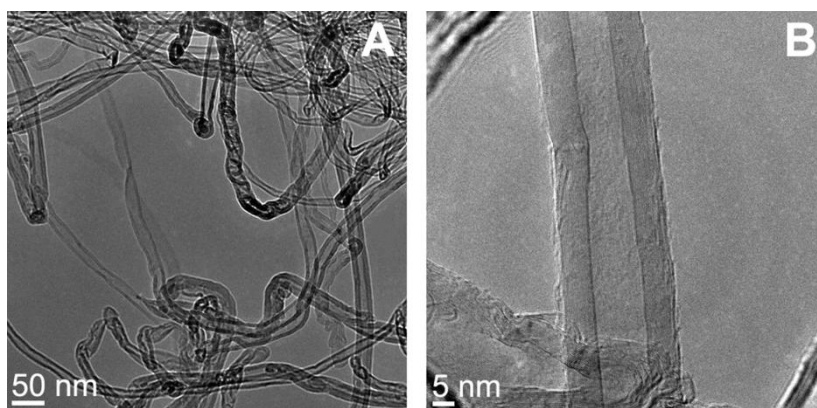
Próbka	C [wt] [%]	O [wt] [%]	Si [wt] [%]	N [wt] [%]
P-MWCNTs	97.91	2.09	0.0	0.0
O-MWCNTs	62.84	37.16	0.0	0.0
R-MWCNTs	59.76	40.24	0.0	0.0
OSA-MWCNTs	94.85	2.02	2.28	0.85
OSB-MWCNTs	90.95	2.87	3.44	2.74
RSA-MWCNTs	87.50	4.24	4.56	3.70
RSB-MWCNTs	82.18	9.04	4.95	3.83

Analizując wyniki przedstawione w tabeli 2 można wysunąć następujące wnioski:

- wprowadzanie defektów strukturalnych i tlenowych grup funkcyjnych na drodze utleniania i redukcji materiału badanego zostało potwierdzone poprzez widocznie zmniejszającą się zawartość węgla oraz zwiększającą się zawartość tlenu.
- obecność krzemu oraz azotu w strukturze MWCNTs potwierdza obecność powłoki aminosilanowej utworzonej w trakcie procesów silanizacji.
- zawartość krzemu i azotu w strukturze jest wprost proporcjonalna do stężenia grup hydroksylowych na powierzchni MWCNTs oraz zastosowanej procedury silanizacji.
- najwyższą zawartością ($\sim 5\%$) atomów krzemu w strukturze charakteryzuje się materiał badawczy RSB-MWCNTs, dzięki wysokiej zawartości grup -OH oraz autokondensacji cząsteczek APTES podczas procesu silanizacji.

Morfologia analizowanych materiałów badawczych została zobrazowana na mikrografiach otrzymanych metodą mikroskopii TEM. Rysunek 37 A obrazuje losową mikroografię MWCNTs otrzymanych po procesie oczyszczenia wraz z przybliżeniem izolowanej struktury (Rys. 37 B).

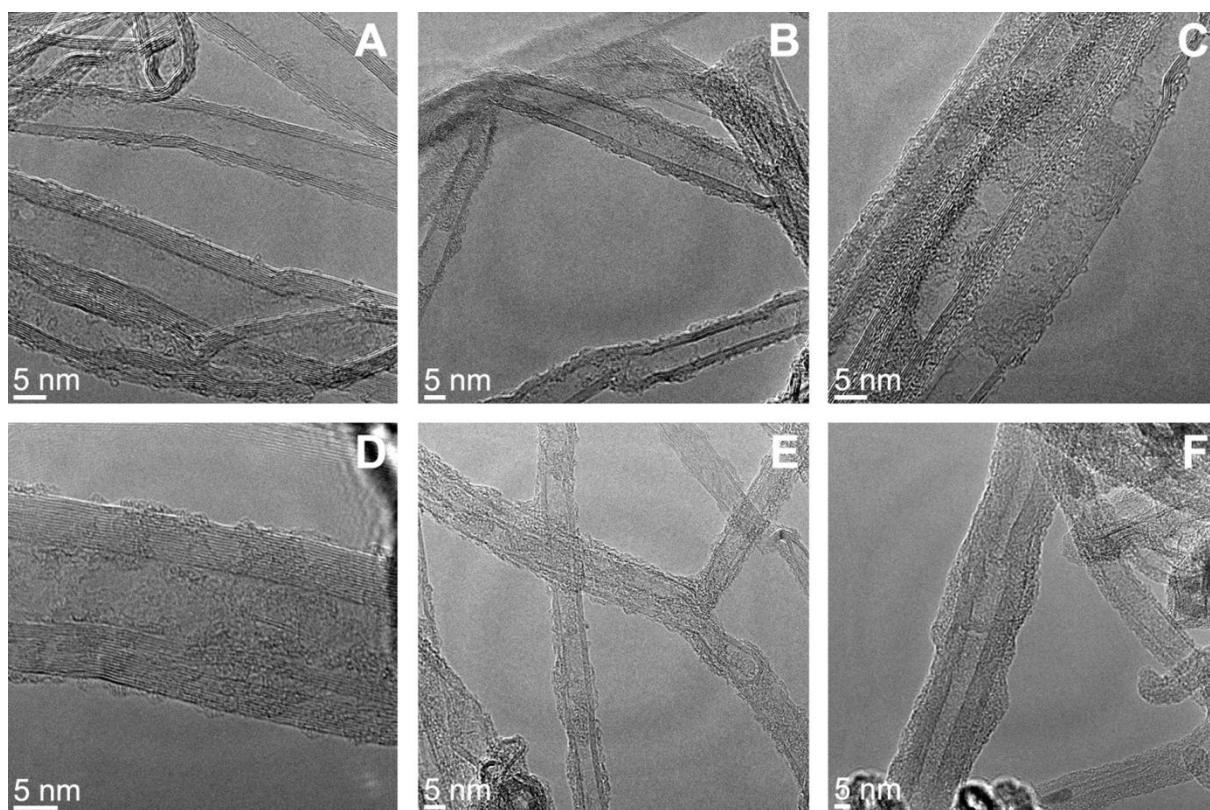
Pomimo zastosowania procesu oczyszczania w materiale można zauważyć nieliczne ziarna katalizatora, aczkolwiek struktura egzohedralna izolowanego materiału jest wolna od powłoki amorficznego węgla.



Rys 37. Mikrografy przedstawiające: A) wiązki P-MWCNTs oraz B) izolowaną P-MWCNT

Zmiany strukturalne w morfologii P-MWCNTs indukowane poprzez zastosowanie procesów utleniania i redukcji można zaobserwować na rysunkach 38 A oraz 38 D.

Utlenianie P-MWCNTs metodą wytrawiania w roztworze kwasów oraz zastosowanie silnego reduktora celem modyfikacji grup funkcyjnych, spowodowało wprowadzenie defektów strukturalnych oraz eksfoliację ścian wewnętrznych. Jak można zauważyć, w wyniku przeprowadzenia procesów na powierzchni ścian wewnętrznych i zewnętrznych doszło do fizycznej adsorpcji fragmentów amorficznego węgla. W zależności od zastosowanego materiału badawczego (O-MWCNTs lub R-MWCNTs) oraz warunków procesu silanizacji (proces A lub B) otrzymano próbki materiału o różnej zawartości i homogeniczności powłoki aminosilanowej (Rys. 38 A-F). Porównując mikrografie próbek analizowanych po procesie silanizacji, nanorurki poddane procesowi redukcji oraz procesowi silanizacji B cechują się grubą oraz homogeniczną powłoką aminosilanową. Rezultat uzyskany na przedstawionej mikrografii potwierdza wydajność opracowanej metodyki funkcjonalizacji badanego materiału (Rys. 38 F).

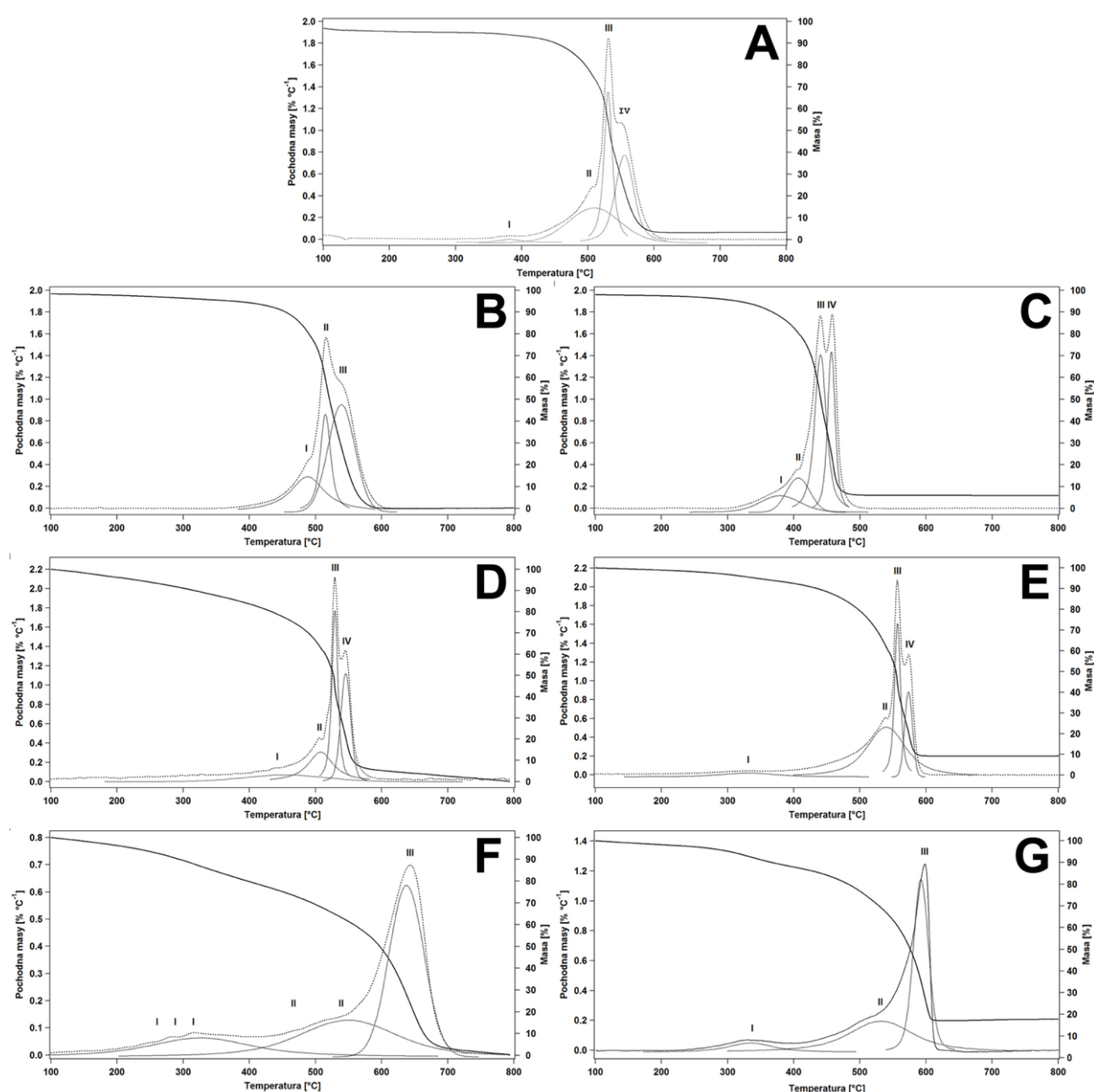


Rys. 38 Mikrografy przedstawiające: A) O-MWCNTs, B) OSA-MWCNTs, C) OSB-MWCNTs, D) R-MWCNTs, E) RSA-MWCNTs, F) RSB-MWCNTs

Zgodnie z oczekiwaniami, ze względu na wysoką zawartość grup hydroksylowych oraz prowadzenie procesu silanizacji w warunkach promujących hydrolizę i autokondensację

molekuł APTES, modyfikacja powierzchni w materiale badawczym RSB-MWCNTs spełnia wymogi stawiane nośnikom przeznaczonym do immobilizacji molekuł biologicznych.

Modyfikacje struktury grafenowej MWCNTs znacząco wpływają na właściwości fizyczne nanomateriału. Na podstawie wyników otrzymanych metodą analizy termograwimetrycznej wykazano wpływ zastosowanych procesów funkcjonalizacji na termostabilność materiału badawczego. Rysunek 39 przedstawia krzywe TG oraz DTG analizowanych próbek otrzymane metodą analizy termograwimetrycznej.



Rys. 39 Krzywe TG oraz DTG analizowanych próbek otrzymane metodą TGA:

- A) P-MWCNTs, B) O-MWCNTs, C) R-MWCNTs, D) OSA-MWCNTs,
E) OSB-MWCNTs, F) RSA-MWCNTs, G) RSB-MWCNTs

Krzywe termograwimetryczne (TG) pokazane na wykresach liniami ciągłymi przedstawiają termostabilność próbek w zależności od wysokości temperatury spalania. W przypadku materiału badawczego otrzymanego po procesie oczyszczania, utleniania oraz redukcji, krzywe TG pokazują interwałowy spadek początkowej temperatury spalania, która wynosi kolejno 350 °C, 300 °C i 250 °C. Spadek termostabilności po procesie utleniania jest bezpośrednio spowodowany wprowadzeniem defektów oraz grup funkcyjnych w strukturę materiału. Natomiast spadek termostabilności po procesie redukcji jest efektem zarówno pogłębienia się defektów strukturalnych w wyniku procesu jak i konwersji grup funkcyjnych o wyższej temperaturze rozkładu do grup o niższej temperaturze dekompozycji.

Z krzywych TG można zauważyć wpływ procesu utleniania kwasami na zawartość popiołu w próbce. P-MWCNTs po procesie spalania zawierał ~ 4.6 % popiołu związanego z obecnością pozostałych cząstek katalizatora. Wytrawianie materiału badawczego kwasami w procesie utleniania spowodowało usunięcie cząstek katalizatora. Stąd zawartość popiołu w O-MWCNTs i R-MWCNTs nie przekracza wartości 0.1 %.

Pochodne krzywych TG (DTG) oraz ich dopasowanie profilem Voigta, przedstawione na wykresach odpowiednio liniami przerywanymi i kropkowanymi pozwoliły na wyznaczenie temperatury spalania dla poszczególnych frakcji materiału w próbce, takich jak amorficzny węgiel, polimery aminosilanowe, czy wielościennie nanorurki węglowe o różnym stopniu zdefektowania oraz modyfikacji powierzchni. Tabela 3 przedstawia oszacowane pola powierzchni (T_A) w zależności od dominujących temperatur utleniania (T_o) we wszystkich badanych próbkach.

Tabela 3. Pola powierzchni oraz maksymalne temperatury utleniania poszczególnych frakcji w próbkach

Frakcja	I		II		III		IV	
Próbka	T_A [%]	T_o [°C]	T_A [%]	T_o [°C]	T_A [%]	T_o [°C]	T_A [%]	T_o [°C]
P-MWCNTs	1.52	380	33.58	507	30.28	530	34.62	550
O-MWCNTs	29.84	489	22.64	515	47.52	547	-	-
R-MWCNTs	13.32	372	14.67	405	43.79	440	28.22	457
OSA-MWCNTs	13.91	440	26.35	506	32.27	529	27.47	545
OSB-MWCNTs	19.90	257, 282, 317	33.70	468, 518	46.40	643	-	-
RSA-MWCNTs	5.60	328	54.14	539	25.87	556	14.39	574
RSB-MWCNTs	8.87	330	43.02	522	48.11	599	-	-

Analizując krzywą DTG materiału badawczego P-MWCNTs widać czterostopniową utratę masy. Dopasowane maksima pików charakterystyczne dla każdego stopnia można przypisać temperaturom oksydacji (T_o) poszczególnych frakcji. Temperatura oksydacji Frakcji I jest charakterystyczna dla amorficznego węgla, natomiast temperatury oksydacji pozostałych frakcji, których T_o oscylują w zakresie 50 °C odnoszą się do nanorurek węglowych o różnym stopniu zdefektowania struktury egzohedralnej.

Krzywą DTG materiału badawczego O-MWCNTs cechuje trójstopniowa utrata masy. W wyniku zastosowania procesu utlenienia, wraz z pozostałościami katalizatora usunięty został amorficzny węgiel, czego dowodem jest brak pików obecnych w P-MWCNTs. Każda z występujących frakcji odpowiada MWCNTs o różnym stopniu zdefektowania struktury oraz różnym stężeniu wprowadzonych grup funkcyjnych. Proces utlenienia obniżył termostabilność materiału względem P-MWCNTs, poprzez stworzenie nowych defektów oraz wprowadzenie grup funkcyjnych (Frakcje I, II). Jednak dla większości sfunkcjonalizowanych MWCNTs (~ 47,5 %) temperatura oksydacji uległa zmniejszeniu tylko o 3 %.

W przypadku krzywej DTG materiału badawczego R-MWCNTs, ponownie widać 4 stopniową utratę masy. Biorąc pod uwagę mikrografię TEM (Rys. 38 D), można wysunąć wniosek, że Frakcja I odpowiada amorficznemu węglowi powstałemu poprzez eksfoliację ścian zewnętrznych MWCNTs, natomiast Frakcja II w R-MWCNTs pochodzi od najbardziej zdefektowanej Frakcji I w O-MWCNTs. Frakcje III i IV w R-MWCNTs, charakteryzujące się różnym stężeniem hydroksylowych grup funkcyjnych, mogą pochodzić od Frakcji II i III w O-MWCNTs.

Analizując krzywą DTG materiału badawczego OSA-MWCNTs można zauważyć czterostopniową utratę masy. W przypadku Frakcji I - T_o odpowiada dekompozycji powierzchniowo związanym z MWCNTs grupom aminopropylowym. Natomiast temperatura oksydacji Frakcji II-IV charakteryzuje silanizowane MWCNTs. W przypadku tych frakcji można wnioskować, że ze względu na niską zawartość grup hydroksylowych w materiale O-MWCNTs oraz brak autokondensacji cząsteczek APTES podczas procesu silanizacji A, grupy aminopropylowe zostały związane głównie w miejscach defektów.

Na wykresie materiału badawczego OSB-MWCNTs obserwuje się wielostopniową utratę masy. We Frakcji I obserwuje się trójstopniową utratę masy świadczącą o termicznej dekompozycji, związanych powierzchniowo grup aminopropylowych o różnym stopniu

kondensacji. We Frakcji II obserwuje się dwustopniową utratę masy związaną z dekompozycją mocniej skondensowanej warstwy aminosilanu, a następnie ze spalaniem wielościennych nanorurek węglowych o wysokiej zawartości defektów strukturalnych. W przypadku Frakcji III można zaobserwować 18 % zwiększenie termostabilności MWCNTs względem najwyższej T_0 źródłowego materiału badawczego (O-MWCNTs).

Wykres DTG materiału badawczego RSA-MWCNTs przedstawia czterostopniową utratę masy. Temperatura oksydacji Frakcji I odpowiada T_0 cząsteczek APTES, podczas gdy Frakcje II, III oraz IV związane są ze spalaniem silanizowanych MWCNTs. Porównując Frakcje IV materiałów badawczych R-MWCNTs oraz RSA-MWCNTs obserwuje się 25.6 % wzrost termostabilności. Wysokie stężenie grup hydroksylowych umożliwia wytworzenie silnie rozbudowanej powłoki aminosilanowej.

Krzywa DTG materiału badawczego RSB-MWCNTs prezentuje trójstopniową utratę masy. Temperatura oksydacji Frakcji I (330 °C) jest zbliżona do T_0 w RSA-MWCNTs (328 °C), aczkolwiek można zaobserwować 3.27 % wzrost stężenia skondensowanych polimerów aminosilanu. Frakcje II oraz III odpowiadają zredukowanym MWCNTs posiadającym rozbudowaną powłokę o wysokiej zawartości grup aminopropylowych. Autokondensacja cząsteczek APTES występująca w procesie B, pozwoliła na zwiększenie termostabilności materiału względem R-MWCNTs o 31.1 %.

Cząstki krzemu z racji wysokiej termostabilności nie ulegają dekompozycji w temperaturze zastosowanej w analizie termogravimetrycznej. Z tego względu krzywe TG silanizowanych materiałów badawczych (OSA-, OSB-, RSA-, RSB-MWCNTs) w pośredni sposób pozwalają estymować zawartość krzemu w analizowanych próbkach. Tabela 4 przedstawia zawartość popiołu pozostałą po analizie materiałów badawczych.

Tabela 4. Zawartość popiołu w silanizowanych próbkach pozostała po badaniu TGA

Próbka	OSA-MWCNTs	OSB-MWCNTs	RSA-MWCNTs	RSB-MWCNTs
Zawartość popiołu [%]	3.13	9.30	5.89	17.7

Dane przedstawione w tabeli są zgodne z wynikami wszystkich wykonanych analiz. Zawartość cząstek krzemu w materiale badawczym wzrasta proporcjonalnie w stosunku do stężenia grup hydroksylowych na powierzchni badanego materiału oraz typu zastosowanego procesu silanizacji. Największą zawartość popiołu w stosunku do próby wzorcowej (R-MWCNTs) obserwuje się w przypadku materiału badawczego RSB-MWCNTs, u którego

wysoka zawartość grup hydroksylowych oraz zastosowanie warunków promujących autokondensację cząsteczek aminosilanu powoduje związanie wysokiej ilości cząstek krzemu.

Analiza termogravimetryczna silanizowanych materiałów badawczych wykazała, że frakcje materiału ulegające dekompozycji w zakresie temperatur 250 °C - 470 °C związane są głównie z rozkładem grup aminopropylowych. Dopiero w temperaturze powyżej 470 °C dochodzi do spalania wielościennych nanorurek węglowych, a temperatura utleniania zależna jest od termostabilności prób wzorcowych. Porównując stabilność termiczną Frakcji III materiałów badawczych OSB-MWCNTs oraz RSB-MWCNTs można zauważyć 44 °C przewagę na korzyść materiału OSB-MWCNTs, w którym nie zastosowano procesu redukcji.

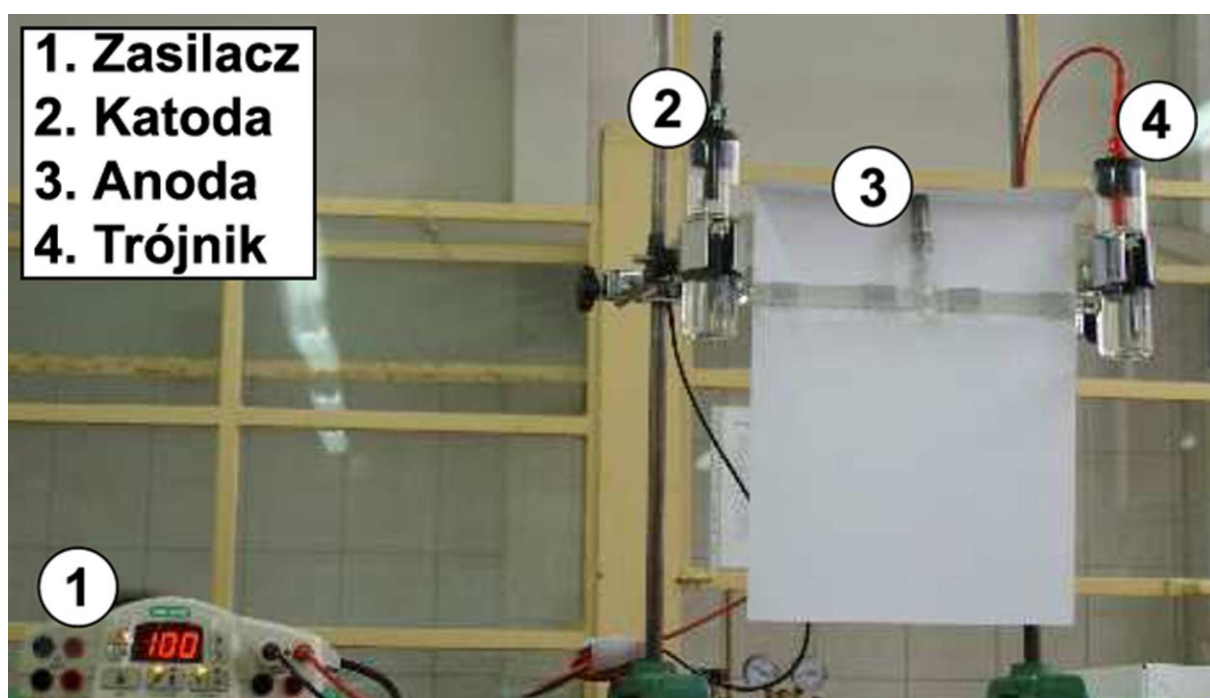
Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że zwiększenie termostabilności ostatnich frakcji silanizowanych materiałów badawczych w stosunku do prób wzorcowych (będących jednocześnie największymi frakcjami pod względem powierzchni, a więc i zawartości MWCNTs), może być związane z inkorporacją atomów krzemu w strukturę ścian zewnętrznych MWCNTs. Obecność wysoko termostabilnych atomów krzemu w miejscach defektów zapobiega termicznej dekompozycji materiału poprzez wzmocnienie struktury egzohedralnej w miejscach podatnych na destruktywne działanie wysokich temperatur.

Wnioski z wykonanej pracy badawczej są następujące:

- w celu otrzymania MWCNTs o zwiększonej termostabilności i niskim zdefektowaniu struktury egzohedralnej należy przeprowadzić proces utleniania, zmodyfikować powierzchnię za pomocą procesu silanizacji B a następnie usunąć grupy aminopropylowe metodą termicznej dekompozycji w zakresie temperatur do 470 °C.
- w celu otrzymania MWCNTs o rozbudowanej powłoce aminopropylsilanowej cechującej się wysokim stopniem homogeniczności należy przeprowadzić proces utleniania powierzchni oraz redukcji grup funkcyjnych a następnie zmodyfikować powierzchnię za pomocą procesu silanizacji B.

12. Swobodna elektroforeza w roztworze

Mechanizm działania swobodnej elektroforezy w roztworze (FSE) (ang. *free solution electrophoresis*) jest to proces migracji cząsteczek obdarzonych ładunkiem elektrycznym w roztworze buforowym pod wpływem prądu elektrycznego. W pracy doświadczalnej zastosowano poziomy system elektroforetyczny przedstawiony na rysunku 40.



Rys. 40 Doświadczalny zestaw elektroforetyczny

System składa się z dwóch komór zawierających platynowe elektrody, połączonych rurkami i trójnikiem, w którym następuje wprowadzenie materiału badanego. Całość umieszczona jest na statywach nośnych i wypoziomowana. Źródłem prądu w systemie elektroforetycznym jest zasilacz o napięciu do 300 V. Natężenie prądu elektrycznego oraz medium elektroforetyczne zostały indywidualnie dobrane do każdego cyklu badawczego.

Celem cykliów badawczych, w których zastosowano swobodną elektroforezę w roztworze, była separacja jednościennych nanorurek węglowych pod kątem właściwości przewodzących na frakcje SWCNTs o charakterze metalicznym lub półprzewodnikowym.

W celu nadania ładunku elektrycznego, użyty w doświadczeniach materiał badawczy został sfunkcjonalizowany za pomocą adsorpcji fizycznej wybranymi surfaktantami z rodzaju: anionowych, kationowych oraz amfoterycznych.

Surfaktanty są to związki chemiczne zbudowane z dwóch grup: hydrofobowej oraz jonowej lub niejonowej grupy hydrofilowej. Wraz ze wzrostem stężenia, cząsteczki surfaktantu tworzą na powierzchni jednorodną warstwę obniżając napięcie międzyfazowe. Powyżej krytycznego stężenia micelnego (CMC) (ang. *critical micellar concentration*), cząsteczki surfaktantu tworzą agregaty zwane micelami. Ilość cząsteczek surfaktantu tworzących micelę zwana jest stopniem agregacji, który zależy od typu surfaktantu, struktury grupy hydrofobowej oraz hydrofilowej, a także obecności i stężenia elektrolitów w układzie.

Zastosowanie surfaktantów w celu funkcjonalizacji egzohedralnej nanorurek węglowych w celu przygotowania materiału badanego do procesu separacji elektroforetycznej posiada trzy zasadnicze funkcje.

Pierwszą funkcją jest dyspersja nanorurek węglowych. Zastosowanie ultradźwięków podczas procesu dyspersji powoduje fizyczne rozbitcie wiązek na izolowane nanorurki. Obecność surfaktantu w dyspergowanym roztworze prowadzi do współzawodnictwa pomiędzy siłami van der Waalsa wraz oddziaływaniami π prowadzącymi do ponownej agregacji materiału, a siłami adsorpcji fizycznej surfaktantu do powierzchni ścian zewnętrznych nanorurek. Funkcjonalizacja egzohedralna nanorurek węglowych cząsteczkami surfaktantu zapobiega ponownej agregacji materiału. Cząsteczki surfaktantu adsorbują w taki sposób, że część hydrofobowa wiąże się z powierzchnią nanorurek węglowych, natomiast w roztworach wodnych część hydrofilowa surfaktantów zawsze skierowana jest w kierunku fazy wodnej. W wyniku zastosowania procesu dyspersji otrzymany materiał badawczy występuje w postaci miceli zawierających wewnątrz izolowane nanorurki węglowe lub ich wiązki o niskiej zawartości nanomateriału. Typ utworzonych micel jest ściśle związany z budową strukturalną wybranego surfaktantu, natomiast stopień izolacji nanorurek oraz stopień ich zawartości w wiązках jest związany z długością czasu trwania procesu dyspersji, zastosowanym natężeniem ultradźwięków, budową strukturalną wybranego surfaktantu, a także stosunkiem pomiędzy stężeniem cząsteczek surfaktantu a zawartością nanorurek w roztworze [230-232].

Drugą funkcją jest nadanie nanorurkom węglowym ładunku elektrycznego. Obecność ładunku elektrycznego jest niezbędna do przeprowadzenia procesu separacji metodą elektroforetyczną. Typ nadanego ładunku wynika z rodzaju zastosowanego surfaktantu [92].

Materiał sfunkcjonalizowany surfaktantem anionowym migruje do anody, natomiast materiał sfunkcjonalizowany surfaktantem kationowym migruje do katody. W przypadku surfaktantów aromatycznych, migracja materiału podczas elektroforezy zależy od pozostałych warunków prowadzenia procesu takich jak: odczyn pH buforu czy natężenie prądu elektrycznego.

Trzecią funkcją jest specyficzność wiązania surfaktantu do materiału o określonym typie przewodnictwa elektrycznego. Specyficzność wiązania wyraża się w ilości zaadsorbowanego surfaktantu na powierzchni nanorurek określonego typu. Teoretycznie materiał o wysokim stopniu funkcjonalizacji jest lepiej zdyspergowany i zawiera więcej określonego ładunku elektrycznego. Dzięki temu łatwiej ulega migracji w procesie elektroforetycznym, pozwalając na separację materiału pod względem właściwości przewodnictwa elektrycznego. Stopień oraz specyficzność adsorpcji danego surfaktantu są ściśle związane z budową strukturalną [92, 126, 138].

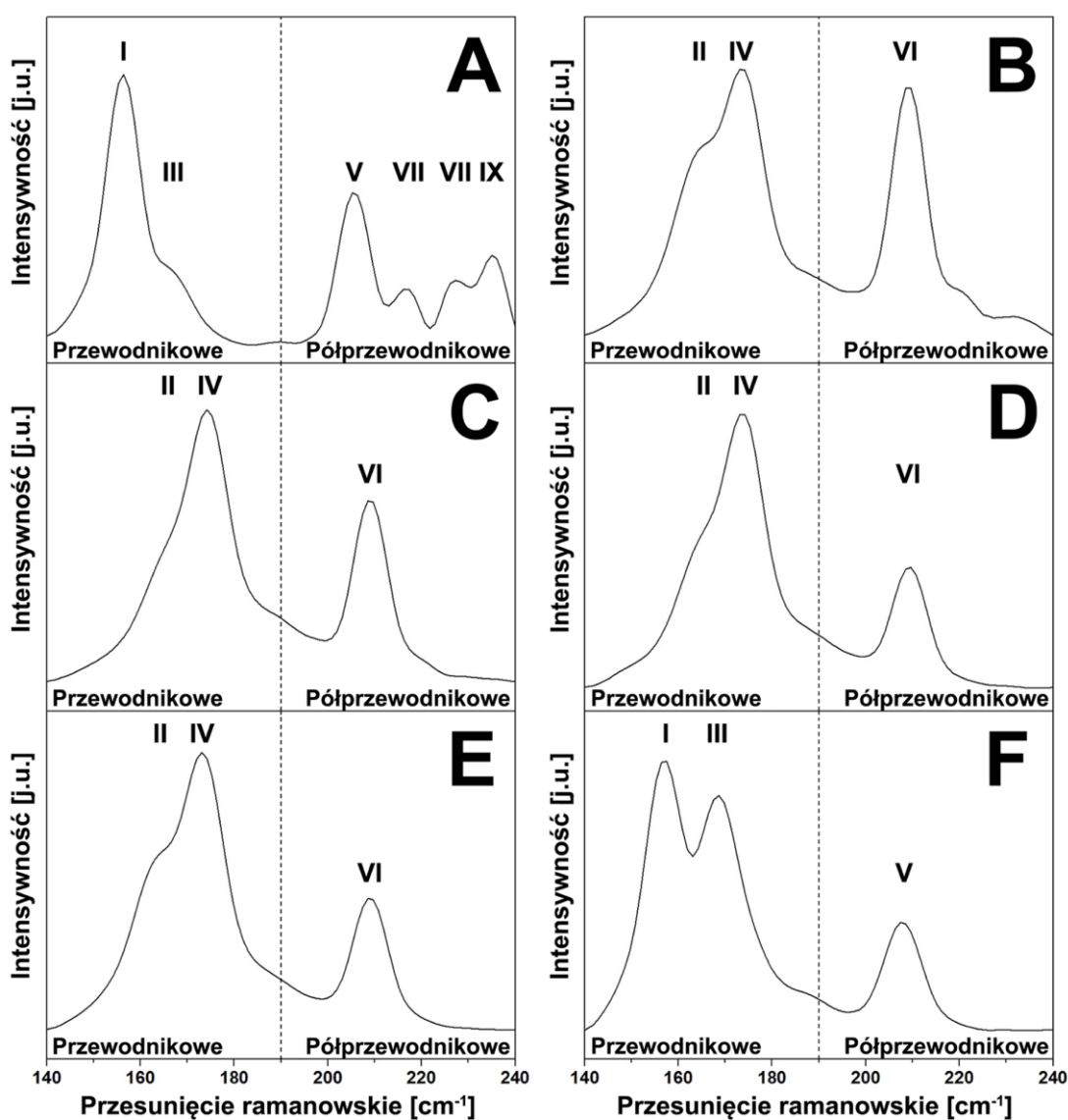
Celem zwiększenia wydajności procesu separacji metodą FSE porównano specyficzność wiązania wybranych surfaktantów do nanorurek węglowych o określonym przewodnictwie elektrycznym. W doświadczeniach zastosowano po trzy surfaktanty z grupy anionowych i kationowych oraz jeden surfaktant amfoteryczny.

Doświadczenia prowadzono nad dwóch grupach jednościennych nanorurek węglowych SWCNTs-LA1 oraz SWCNTs-LA2. Materiał SWCNTs-LA1 syntetyzowany na katalizatorze NiCo posiada wysoki rozrzut średnic, natomiast materiał SWCNTs-LA2 syntetyzowany na katalizatorze PtRhRe posiada wysoki stopień homogeniczności. Różnica w średnicach badanego materiału przypuszczalnie może mieć wpływ na wydajność procesu separacji.

Materiał badany otrzymany po każdym z etapów eksperymentalnych został zanalizowany pod względem czystości charakteryzowanej próbki, zawartości defektów strukturalnych, jakości oraz właściwości przewodzących. Dane do analiz otrzymano stosując następujące metody analityczne: spektroskopię absorpcyjną w zakresie UV-Vis-NIR, spektroskopię Ramana, spektrometrię rentgenowską z dyspersją energii (EDAX) oraz transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM).

12.1 Przygotowanie materiału badawczego do separacji (SWCNTs-LA1)

Otrzymany materiał badawczy zawierał 40 % wagowych nanorurek po procesie syntezy. Obecność fulerenów, nano-struktur grafitowych, amorficznych struktur węglowych, a także wysoka zawartość pozostałości katalizatora (31 %) są to czynniki wymuszające zastosowanie wieloetapowej procedury oczyszczania [9.2.3]. Ze względu na wysoki rozrzut średnic w materiale badanym, zaobserwowano bezpośredni wpływ procesów oczyszczania na jednościenne nanorurki węglowe o określonych średnicach. Rysunek 41 prezentuje widma jednościennych nanorurek węglowych w zakresie RBM, po każdym z etapów oczyszczania, otrzymane metodą spektroskopii Ramana ($\lambda = 785 \text{ nm}$).



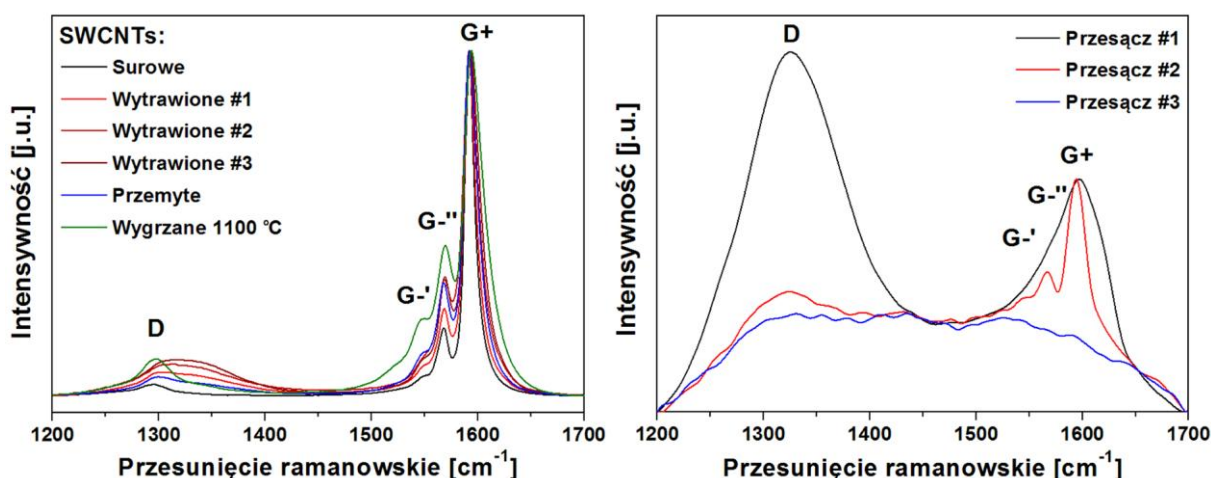
Rys. 41 Widma materiału otrzymane po każdym etapie oczyszczania metodą spektroskopii Ramana w zakresie RBM - A) surowe, B) wytrawiane #1, C) wytrawiane #2, D) wytrawiane #3, E) przemylwane, F) wygrzane

Analizując powyższe widma można zauważyć następujące efekty oczyszczania:

- zanik komponentów VII, VIII, IX w materiale po pierwszym wytrawianiu kwasem.
- przesunięcie pozycji pików w próbkach wytrawianych kwasem o $\sim 7 \text{ cm}^{-1}$ (II) i $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ (IV) w stosunku do pików występujących w surowym materiale.
- przesunięcie pozycji pików w przemywanej próbce o $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ (VI) w stosunku do pików występujących w surowym materiale.
- przywrócenie pierwotnej pozycji pików w wygrzanej próbce.
- zmiana w intensywności wszystkich pików w zakresie RBM.

Średnica SWCNTs została oszacowana według opisywanego wcześniej wzoru korzystającego z odwrotnej relacji pomiędzy pozycją pików w zakresie RBM a średnicą materiału. Widma nanorurek w zakresie RBM prezentują sześć komponentów, które informują o obecności materiału o następujących średnicach: I - $d = 1.60 \text{ nm}$, III - $d = 1.48 \text{ nm}$, V - $d = 1.20 \text{ nm}$, VII - $d = 1.13 \text{ nm}$, VIII - $d = 1.08 \text{ nm}$, IX - $d = 1.04 \text{ nm}$. Oznacza to, że najwięcej materiału w próbce posiada średnice w przedziale od 1.04 nm do 1.60 nm . Długość fali zastosowanego lasera odpowiada energii rzędu 1.58 eV . W przypadku wzbudzenia jednościennej nanorurek węglowych o podanych średnicach, korzystając z wykresu Kataury określono właściwości przewodzące materiału. Zastosowanie procesów wytrawiania w kwasie spowodowało stopniowy zanik komponentów związanych z obecnością nanorurek o właściwościach półprzewodzących (VII, VIII, IX). Oznacza to selektywną destrukcję materiału o najniższych średnicach. Przesunięcie oraz stopniowy spadek intensywności komponentów w wytrawianych próbkach może sugerować występowanie domieszkowania. Efekt ten może być także spowodowany fizyczną adsorpcją zanieczyszczeń powstałych podczas procesów wytrawiania. Przemywanie materiału nisko molowymi roztworami wodorotlenku sodu oraz kwasu chlorowodorowego spowodowało zwiększenie intensywności komponentu II. Prawdopodobnie jest to efekt desorpcji i usunięcia ze ścian nanorurek, zanieczyszczeń powstałych podczas procesów wytrawiania. Pozostające przesunięcie komponentu sugeruje, że część zanieczyszczeń dostała się do wnętrza materiału. Wysokotemperaturowe wygrzewanie materiału w próżni spowodowało całkowite oraz częściowe przywrócenie właściwości wibracyjnych komponentów I, III oraz V (przesunięcie o $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ pozostało). Dowodzi to faktu, że w wyniku procesu wygrzewania, zostały usunięte

tlenowe grupy funkcyjne oraz pozostałe zanieczyszczenia węglowe. Efekt przywrócenia właściwości wibracyjnych materiału zaobserwowano także w innych pracach [233, 234]. Przesunięcie komponentów RBM związane z efektem domieszkowania może zależeć od średnicy SWCNTs. Nanorurki węglowe o większych średnicach, ze względu na większą powierzchnię właściwą łatwiej ulegają procesom funkcjonalizacji. Przesunięcie komponentów RBM może być także spowodowane zwiększeniem średnicy wiązek nanorurek przez interkalację obcych cząsteczek wewnątrz kanałów międzywęzłowych [234]. Wpływ procesów oczyszczania na strukturę SWCNTs został przedstawiony na rysunku 42 A.



Rys. 42 Porównanie widm otrzymanych metodą spektroskopii Ramana w zakresie D i G:

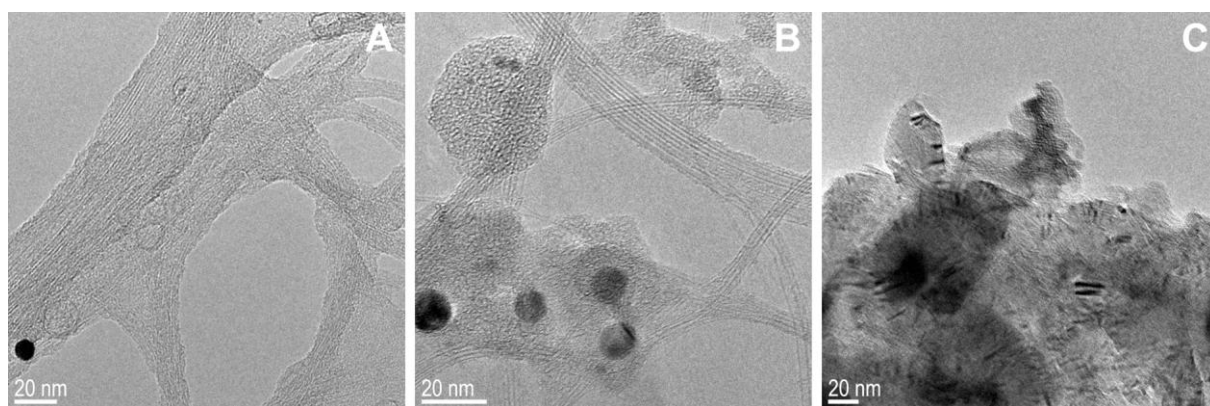
A) próbki otrzymane po każdym z etapów oczyszczania, B) filtry otrzymane po procesie przemycia

W wyniku stosowania procesów wytrawiania kwasem stosunek I_G/I_D w próbkach otrzymanych po każdym etapie w porównaniu do materiału surowego sukcesywnie spadał (47 %, 35 % i 30 %). Stopniowe obniżanie się stosunków I_G/I_D związane jest z gradientowym wprowadzaniem defektów oraz grup funkcyjnych na drodze utleniania ścian zewnętrznych jednościennej nanorurek węglowych. Wraz ze spadkiem stosunku I_G/I_D , następuje wzrost zawartości węgla amorficznego oszacowanego za pomocą pola powierzchni pod pikiem D (TA_D). W przypadku surowego materiału wartość TA_D wynosiła 1.6, utlenianie struktury nanorurek poprzez sukcesywne wytrawianie próbek kwasem spowodowało wzrost amorficznych zanieczyszczeń węglowych zwiększając kolejno wartości TA_D do 6.3, 8.5 i 10.1. Po zastosowaniu przemycia nisko molowymi roztworami NaOH i HCl stosunek I_G/I_D wzrósł z 30 % do 59 % natomiast TA_D uległo obniżeniu do wartości 4.21. Efekt ten jest spowodowany desorpcją zanieczyszczeń węglowych wytworzonych podczas wytrawiania kwasem a następnie zaadsorbowanych na powierzchni nanorurek. Wysokotemperaturowe

wygrzewanie materiału spowodowało przywrócenie kształtu pików D, co jest dowodem na usunięcie wprowadzonych grup funkcyjnych oraz pozostających wewnątrz nanorurek zanieczyszczeń węglowych. Niestety podczas procesu wysokotemperaturowego wygrzewania nie doszło do typowej reorganizacji struktury nanorurek węglowych i stosunek I_G/I_D uległ obniżeniu do 30 %, a TA_D wzrosło do wartości 5.82. Efekt ten prawdopodobnie związany jest z wypaleniem się zanieczyszczeń węglowych wewnątrz nanorurek, co doprowadziło do częściowej dezorganizacji strukturalnej materiału.

Pierwsze z trzech filtratów, o kolorze herbaciano - brunatnym, otrzymanych poprzez płukanie wytrawionego materiału naprzemian roztworami wodorotlenku sodu oraz kwasu solnego poddano analizie metodą spektroskopii Ramana. Rysunek 42 B przedstawia widma w zakresie pików D i G. W próbce Filtratu I, widmo cechuje obecność obu pików gdzie stosunek I_G/I_D wynosi 0.65. Ponieważ podczas analizy nie wykryto pików w regionie RBM oraz 2D widmo w tym zakresie sugeruje obecność amorficznego węgla. Obecność samego pików G w próbce Filtratu II może dowodzić na obecność warstw grafenowych pochodzących ze zniszczonych nanorurek lub grafitowych nanocząstek. Natomiast brak wyraźnych pików w próbce Filtratu III może sugerować obecność karboksylowanych cząstek węglowych [72].

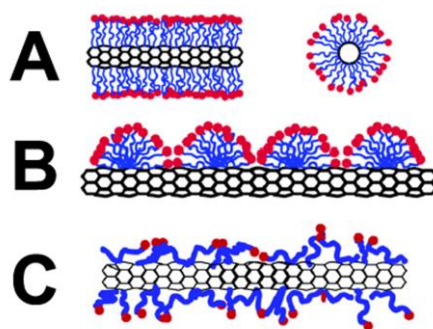
Poniższy rysunek prezentuje mikrografie TEM surowego i oczyszczonego materiału, a także desorbowanych zanieczyszczeń węglowych. Wytrawianie nanorurek kwasem usunęło większość cząstek katalizatora pozostawiając widoczne puste węglowe otoczki. Przemycanie roztworami wodorotlenku sodu oraz kwasu chlorowodorowego usunęło utlenione amorficzne struktury węglowe. Brak obecności cząstek katalizatora w filtratach jest dowodem na to, że jego niewielkie pozostałości mogą znajdować się wewnątrz wiązek nanorurek.



Rys. 43 Mikrografie TEM przedstawiające: A) surowe nanorurki, B) oczyszczone nanorurki oraz C) amorficzne struktury węglowe otrzymane po procesie przemycania NaOH i HCl

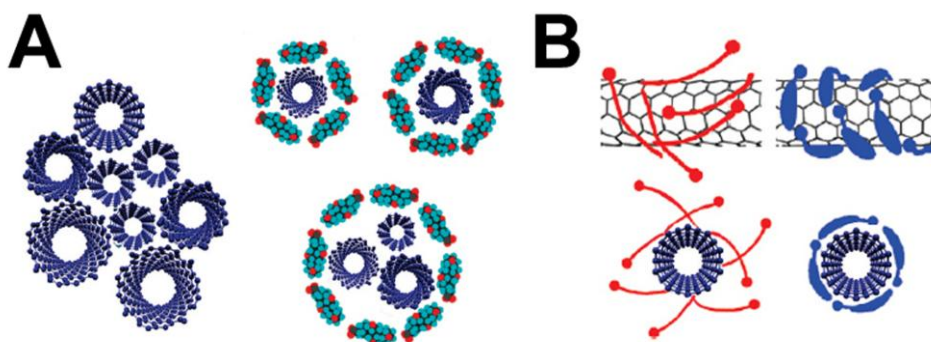
12.2 Separacja w systemie anionowym / kationowym (SWCNTs-LA1)

Oczyszczone jednościenne nanorurki węglowe, celem zwiększenia wydajności separacji metodą swobodnej elektroforezy w roztworze zostały sfunkcjonalizowane surfaktantami anionowymi oraz kationowymi. Surfaktanty wybrano na podstawie budowy strukturalnej, która miała wykazywać selektywność adsorpcyjną do nanorurek węglowych o określonym charakterze przewodzenia. Jest to związane z faktem, że budowa strukturalna surfaktantu determinuje siłę oraz sposób wiązania surfaktantu a także typ tworzonych miceli. Możliwe typy adsorpcji surfaktantu na powierzchni SWCNTs prezentuje rysunek 44.



Rys. 44 Możliwe typy adsorpcji surfaktantów na powierzchni SWCNTs: A) nanorurka zamknięta w miceli surfaktantu, B) adsorpcja hemimiceli surfaktantu na powierzchni nanorurki węglowej, C) przypadkowa adsorpcja cząsteczek surfaktantu na powierzchni nanorurki [235]

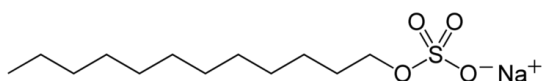
Wymienione wyżej czynniki bezpośrednio przekładają się na lepszą dyspersję materiału, izolację wiązek i indywidualnych struktur, a także ilość zaadsorbowanego surfaktantu oraz wielkość miceli. Rysunek 45 prezentuje przykładowy mechanizm dyspersji i izolacji wiązek, a także różnicę w adsorpcji surfaktantów o strukturze liniowej oraz posiadających pierścienie steroidowe.



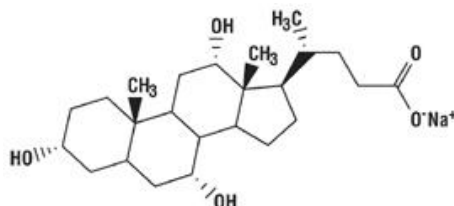
Rys. 45 Schemat ideowy przedstawiający: A) dyspersję oraz indywidualizację materiału z wiązek oraz B) adsorpcję fizyczną surfaktantów liniowych oraz steroidowych do ścian SWCNTs [126, 131]

W przypadku surfaktantów anionowych zastosowano 1 % roztwory:

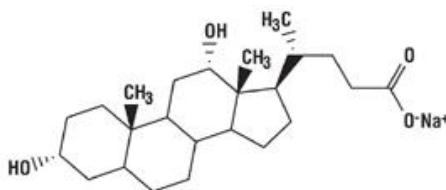
- laurylosiarczanu sodu (dodecylosiarczanu sodu - SDS) [91, 236, 237].



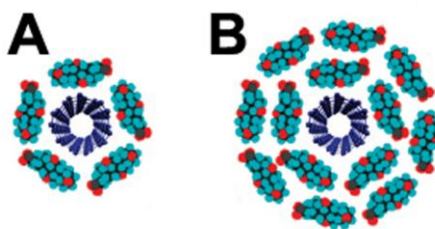
- soli kwasu cholowego (cholanu sodu - SCA) [138, 238].



- soli kwasu deoksycholowego (deoksycholanu sodu - DOC) [126, 239].



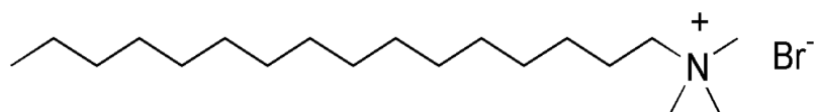
W przypadku soli cholanowych, obecność lub brak dodatkowej grupy hydroksylowej warunkuje proces dyspersji nanorurek oraz sposób i typ formowania się miceli. Cholan sodu dzięki dodatkowej grupie -OH tworzy globularne, jednowarstwowe micle. Natomiast deoksycholan sodu tworzy wydłużone struktury oraz dwuwarstwowe micle na drodze interakcji hydrofilowej między cząsteczkami surfaktantu. Dzięki temu, w porównaniu do cholanu sodu, w wyższym stopniu izoluje indywidualne struktury ale przez to wykazuje słabszą selektywność adsorpcyjną do jednościennych nanorurek węglowych o określonym charakterze przewodzenia (Rys. 46).



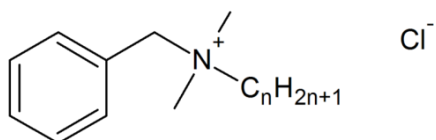
Rys. 46 Mechanizm tworzenia się miceli przez surfaktanty: A) SCA oraz B) DOC [126]

W przypadku surfaktantów kationowych zastosowano 1 % roztwory:

- bromku heksadecylotrimetyloamonu (bromku cetrymonium - CTAB) [240, 241].

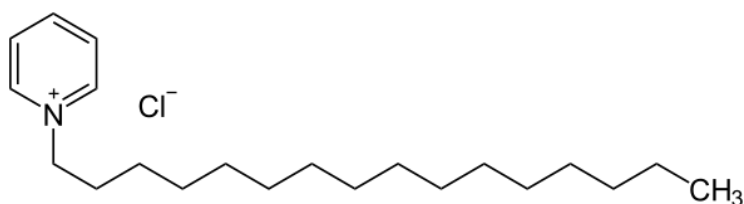


- chlorku alkilodimetylobenzyloamonu (chlorku benzalkonium - BKC) [68, 242].

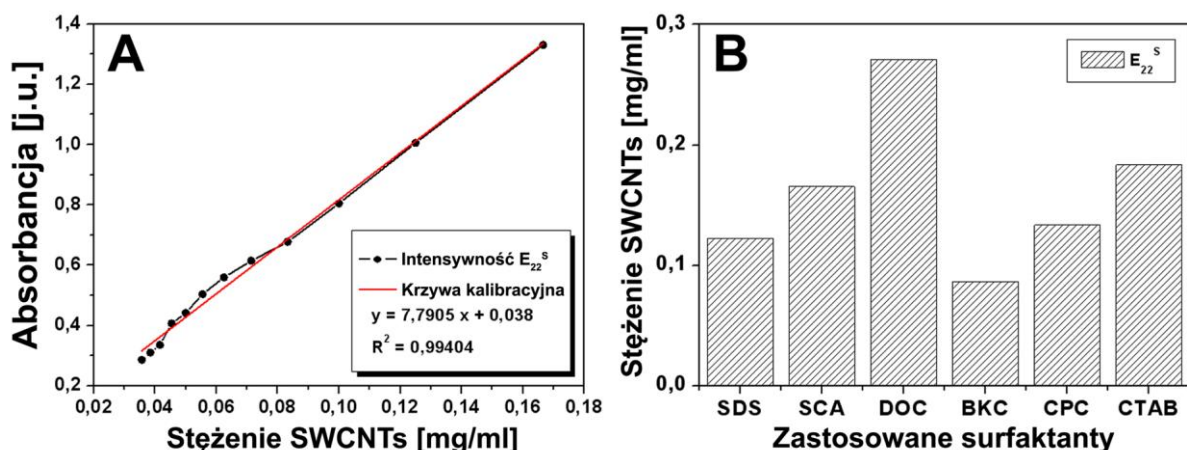


$$n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$$

- chlorku 1-heksadecylpirydyniowy (chlorku cetylopirydyniowego - CPC) [243, 244].



Przed procesem separacji oczyszczone jednościenne nanorurki węglowe zostały podzielone na 7 frakcji. Ze względu na fakt, że ultradźwięki indukują defekty w strukturze nanorurek węglowych, jedna z frakcji została zdyspergowana ultradźwiękami w roztworze wodnym przez 12 godzin i zachowana w formie referencji. Właściwości dyspersyjne surfaktantów zostały ocenione na podstawie zmętnienia roztworów. Stężenie nanorurek w roztworze po procesie częściowej sedymentacji zostało wyliczone przy zastosowaniu prawa Lamberta - Beera (10.2). Oczyszczone nanorurki węglowe idealnie zdyspergowane w kwasie chlorosulfonowym stanowiły referencje dla nanorurek węglowych sfunkcjonalizowanych surfaktantami. Rysunek 47 przedstawia krzywą kalibracyjną stworzoną na podstawie 12 roztworów referencyjnych o znanych stężeniach nanorurek. Ze względu na to, że kwas chlorosulfonowy maskuje właściwości przewodzące nanorurek, w otrzymanych widmach absorpcyjnych w badanym zakresie UV-Vis-NIR widoczne były tylko osobliwości van Hove'a charakterystyczne dla półprzewodników. Rysunek przedstawia także wykres kolumnowy zawierające informację na temat wydajności dyspersyjnej zastosowanych surfaktantów.

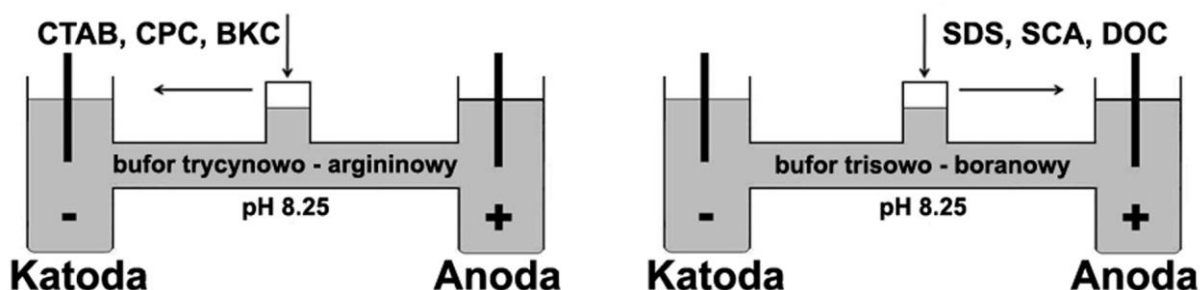


Rys. 47 A) Krzywa kalibracyjna oraz B) oszacowany stopień dyspersji nanorurek

Najwyższym stopniem dyspersji charakteryzowały się nanorurki sfunkcjonalizowane deoksycholanem sodu. Wynik ten jest zgodny z danymi literaturowymi [92].

Zastosowana funkcjonalizacja egzohedralna materiału [9.3.5] miała na celu nadanie ładunku elektrycznego niezbędnego do migracji nanorurek w polu elektrycznym podczas separacji metodą swobodnej elektroforezy w roztworze.

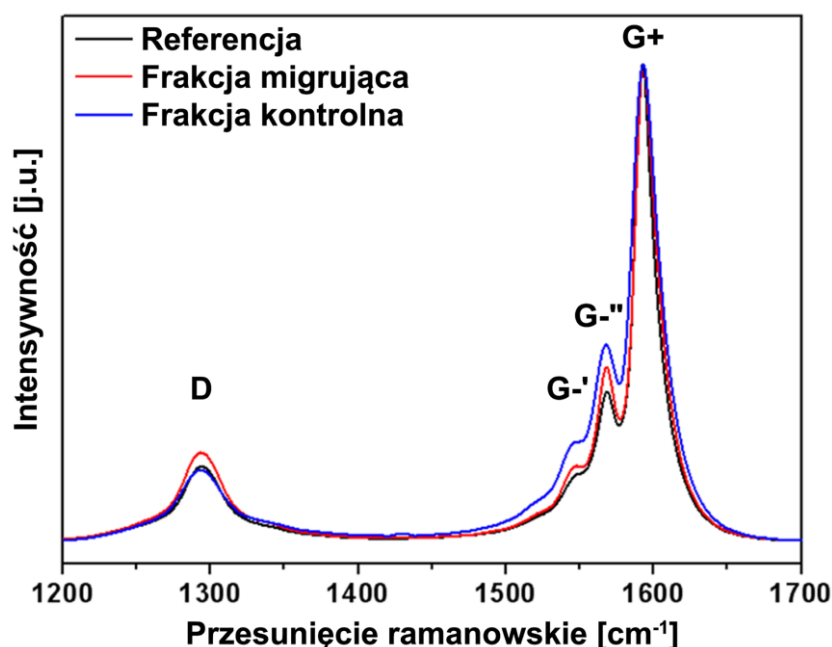
Przed procesem elektroforetycznym roztwory nanorurek zdyspergowano przez 10 minut. W przypadku surfaktantów anionowych jako medium elektroforetyczne zastosowano 0.1 M bufor trisowo - boranowy (pH 8.25), natomiast w przypadku surfaktantów kationowych zastosowano 0.1 M bufor trycynowo - argininowy (pH 8.25). Proces separacji dla każdej z próbek prowadzono przez 24 godziny pod napięciem 300 V [9.4.1]. Frakcjonowanie materiału pod kątem charakteru przewodzenia, odbywało się w układzie elektroforetycznym opisanym w rozdziale 12. W zależności od zastosowanego surfaktantu, sfunkcjonalizowane nanorurki węglowe migrowały do anody lub do katody (Rys. 48).



Rys. 48 Migracja materiału w zależności od zastosowanego surfaktantu

W wyniku separacji elektroforetycznej otrzymano i zebrano po dwie frakcje materiału: frakcję kontrolną z obszaru trójkąta oraz frakcję migrującą z obszaru anody lub katody (w zależności od posiadanego przez surfaktant ładunku). Następnie każda z frakcji została oczyszczona z surfaktantu oraz zanieczyszczeń po procesie separacji [9.4.2].

Na widmach spektroskopowych Ramana otrzymanych frakcji nie zaobserwowano cech charakterystycznych, zarówno w rozdziale średnic w zakresie RBM jak i cech szczególnych w zakresie D - G. Rysunek 49 przedstawia typowe dla wszystkich próbek materiału badanego widmo materiału po rozdziale elektroforetycznym otrzymane metodą spektroskopii Ramana ($\lambda = 785 \text{ nm}$). Widmo to przedstawia frakcjonowany i oczyszczony materiał sfunkcjonalizowany uprzednio dodecylosiarczanem sodu.



Rys. 49 Widma frakcji materiału sfunkcjonalizowanego SDS otrzymane metodą spektroskopii Ramana w zakresie pików D i G

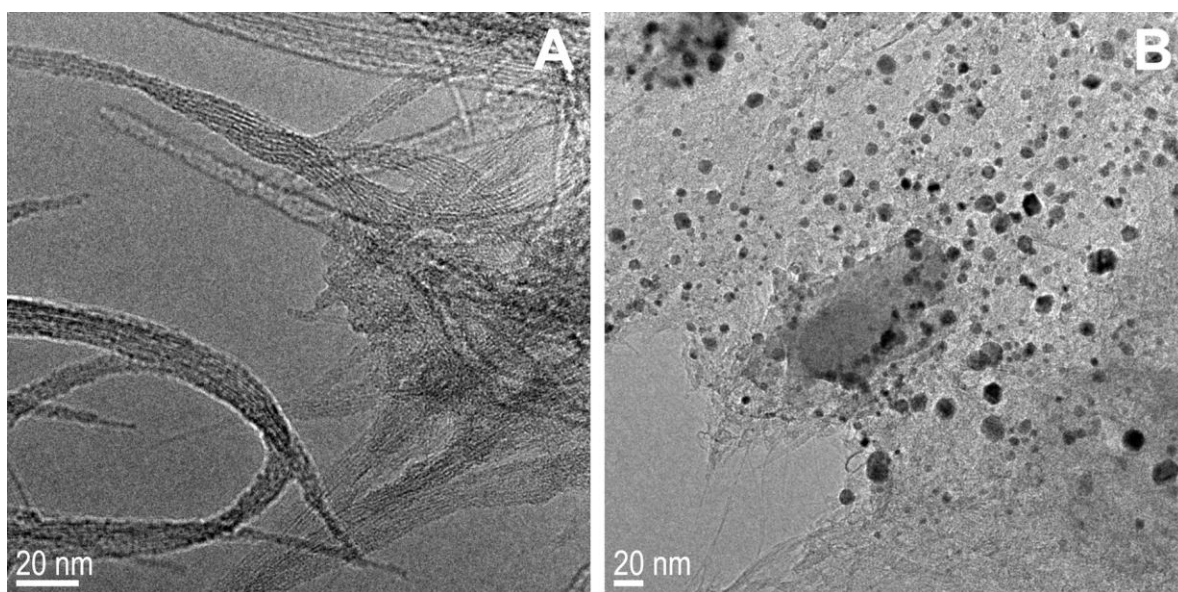
Ze względu na zastosowanie ultradźwięków podczas procesu dyspersji, w porównaniu do surowego materiału, stosunek I_G/I_D spadł do około 20 % i wynosił $I_G/I_D = 6.5$. Tabela 5 przedstawia oszacowane stosunki I_G/I_D .

Tabela 5. Stosunki I_G/I_D poszczególnych frakcji otrzymanych po procesie separacji

Referencja $I_G/I_D = 6.5$	Stosunek $I_G/I_D \pm 0.05$					
Surfaktant	SDS	SCA	DOC	CTAB	CPC	BKC
Frakcja migrująca $\pm$	5.6	4.5	4.7	6.1	5.5	5.1
Frakcja kontrolna	5.9	6.3	6.2	6.7	6.8	6.6

Analizując powyższą tabelę można zauważyć, że materiał migrujący do określonej wobec posiadanego ładunku elektrody posiada wyższy stopień zdefektowania struktury grafenowej w porównaniu do materiału otrzymanego z frakcji kontrolnej. Bezpośrednią przyczyną występowania tego efektu jest fakt, że materiał migrujący został w wyższym stopniu zdyspergowany oraz sfunkcjonalizowany surfaktantem, ale też tym samym został bardziej narażony na destruktywne działanie ultradźwięków. Prawdopodobnie wynika to także z tego, że zawartość defektów strukturalnych w materiale ułatwia rozbijanie wiązek ze względu na słabsze oddziaływania π elektronowe oraz van der Waalsa promujące agregację w wiązki, a tym samym ułatwia funkcjonalizację egzohedralną materiału surfaktantem.

Rysunek 50 przedstawia mikrografie TEM typowe dla wszystkich oczyszczonych oraz separowanych frakcji. Mikrografie te zostały otrzymane podczas analizy TEM materiału sfunkcjonalizowanego uprzednio dodecylosiarczanem sodu. Na pierwszej mikrografii można zaobserwować wiązki jednościenne nanorurek węglowych pochodzące z frakcji migrującej materiału. Na wykonanych mikrografiach nie zauważono obecności pozostałych w materiale cząstek katalizatora. Natomiast druga mikrografia prezentująca frakcję kontrolną posiada widoczną wysoką zawartość pozostałych ziaren katalizatora, który podczas procesu wytrawiania pozostawał niedostępny dla reaktywnych cząsteczek kwasu. Obecność katalizatora uwięzionego między wiązkami CNTs w materiale pochodzącym z frakcji kontrolnej dowodzi słabej dyspersji i uzasadnia brak migracji nanorurek podczas separacji.



Rys. 50 Mikrografie TEM przedstawiające: A) frakcję migrującą oraz B) frakcję kontrolną oczyszczonego materiału otrzymanego po separacji elektroforetycznej

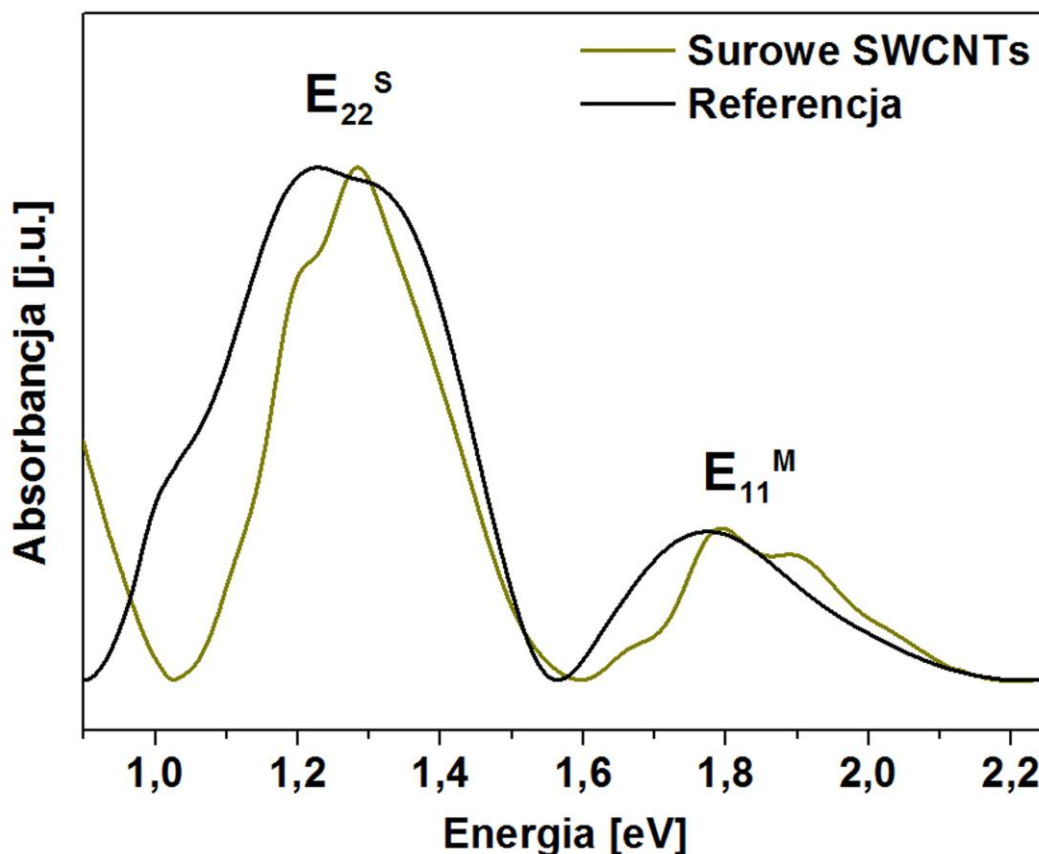
W celu potwierdzenia wydajności usunięcia katalizatora z materiału badanego poprzez potrójne wytrawianie kwasem oraz podczas separacji materiału metodą elektroforetyczną, surowy, oczyszczony oraz frakcjonowany materiał poddano analizie metodą atomowej spektroskopii adsorpcyjnej. W celu minimalizacji błędu pomiarowego, każdy z pomiarów wykonano trzykrotnie. Tabela 6 przedstawia uśrednione wartości dotyczące zawartości kobaltu w danym materiale badanym.

Tabela 6. Oszacowana zawartość kobaltu w materiale badanym

Materiał surowy - 310.08 [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] Materiał oczyszczony - 29.23 [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Stężenie kobaltu ± 3.5 [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]					
Surfaktant	SDS	SCA	DOC	CTAB	CPC	BKC
Fracja migrująca $\pm$	11.29	12.91	13.88	14.38	16.48	18.78
Fracja kontrolna	17.23	18.97	27.13	17.43	27.35	21.69

Z danych zaprezentowanych w tabeli wynika, że zastosowanie wytrawiania kwasem usunęło ~ 90 % pozostałości kobaltu obecnego w materiale surowym. W przypadku próbek otrzymanych w wyniku procesu separacji zawartość kobaltu w frakcjach migrujących jest niższa niż w frakcjach kontrolnych. Najmniej kobaltu w porównaniu do materiału surowego (~ 3 %) zawierała frakcja migrująca materiału uprzednio sfunkcjonalizowanego SDS. Jest to wartość prawie trzykrotnie niższa w stosunku do materiału oczyszczonego przez procesem separacji. Obserwacja ta podkreśla wydajność zastosowania metody swobodnej elektroforezy w roztworze jako łagodnego etapu doczyszczania materiału z trudno usuwalnego katalizatora. W porównaniu do materiału oczyszczonego, wydajność doczyszczania materiału w wyniku zastosowania procesu elektroforetycznego wynosi od ~ 61 % w przypadku frakcji migrującej sfunkcjonalizowanej SDS do ~ 35 % w przypadku frakcji migrującej sfunkcjonalizowanej BKC. Stosunek zawartości kobaltu pomiędzy frakcjami migrującymi oraz kontrolnymi potwierdza prawdziwość przedstawionych powyżej mikrografii TEM. Co ciekawe najwyższa różnica w stosunku zawartości kobaltu pomiędzy frakcjami migrującymi oraz kontrolnymi, występuje w przypadku funkcjonalizacji materiału deoksycholanem sodu. Prawdopodobnie dowodzi to związku pomiędzy siłą dyspersji surfaktantu a stężeniem pozostałości katalizatora określonej frakcji materiału otrzymanego po procesie separacji.

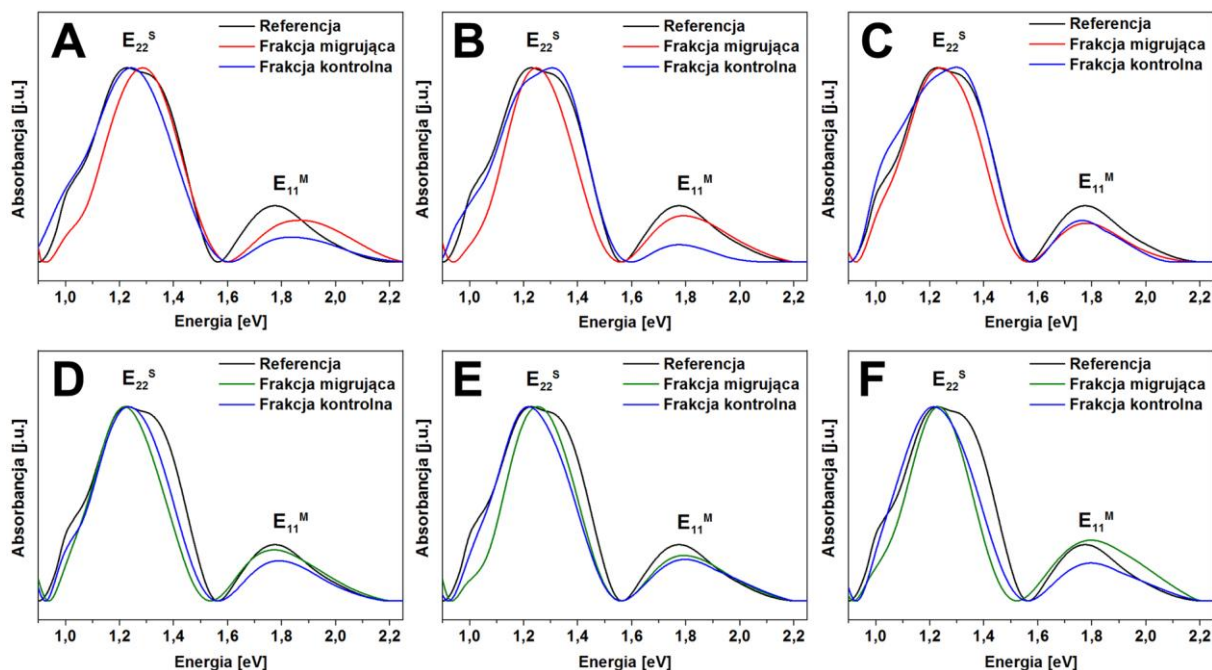
Celem uzyskania informacji na temat wydajności procesu separacji elektroforetycznej, otrzymane frakcje materiału zostały poddane analizie metodą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-Vis-NIR. Rysunek 51 prezentuje porównanie widm materiału surowego oraz materiału oczyszczonego, stanowiącego referencję dla separowanych frakcji SWCNTs.



Rys. 51 Porównanie widm materiału surowego oraz referencji

W otrzymanym materiale surowym obserwuje się niestandardowy stosunek nanorurek o właściwościach przewodzących do nanorurek o właściwościach półprzewodzących. Różnica niskiej w zawartości nanorurek przewodzących (19 %) w stosunku do wartości określanych w literaturze jako standardowe (~ 33 %) zależna jest od warunków prowadzenia syntezy [114, 245, 246]. Ponadto porównując widma materiału surowego oraz referencji, można dostrzec ogólny 3 % spadek właściwości przewodzących w materiale badanym (16 %). Oznacza to, że w wyniku procesu oczyszczania, oprócz nanorurek o właściwościach półprzewodzących, destrukcji ulegają także nanorurki o charakterze metalicznym. Brak wcześniejszej obserwacji tego faktu metodą spektroskopii Ramana sugeruje obecność nanorurek w materiale o innej wartości wzbudzenia energetycznego.

Rysunek 52 prezentuje widma absorpcyjne oczyszczonych frakcji jednościennych nanorurek węglowych, otrzymanych po procesie separacji metodą swobodnej elektroforezy w roztworze.



Rys. 52 Widma spektroskopii absorpcyjnej frakcji w zakresie UV-Vis-NIR w zależności od zastosowanego surfaktantu: A) SDS, B) SCA, C) DOC, D) CTAB, E) CPC, F) BKC

Tabela 7 przedstawia oszacowane wyniki wydajności procesu separacji pod względem właściwości przewodzących materiału.

Tabela 7. Zawartość nanorurek przewodzących w poszczególnych frakcjach otrzymanych po procesie separacji

Referencja M = 16 [%]	Zawartość materiału o charakterze metalicznym [%] ± 1 [%]					
Surfaktant	SDS	SCA	DOC	CTAB	CPC	BKC
Frakcja migrująca $\pm$	17	19	13	20	18	26
Frakcja kontrolna	9	4	10	14	16	14

Wśród surfaktantów anionowych najwyższym stopniem selektywności cechuje się cholan sodu. Frakcja kontrolna nanorurek węglowych sfunkcjonalizowanych SCA posiada 96 % materiału o właściwościach półprzewodników. Natomiast wśród zastosowanych surfaktantów kationowych najwyższy stopień selektywności obserwuje się w przypadku chlorku benzalkonium. Zastosowanie BKC w celu funkcjonalizacji materiału przed procesem separacji spowodowało 10 % wzbogacenie się frakcji, w stosunku do referencji, w materiał o właściwościach przewodzących.

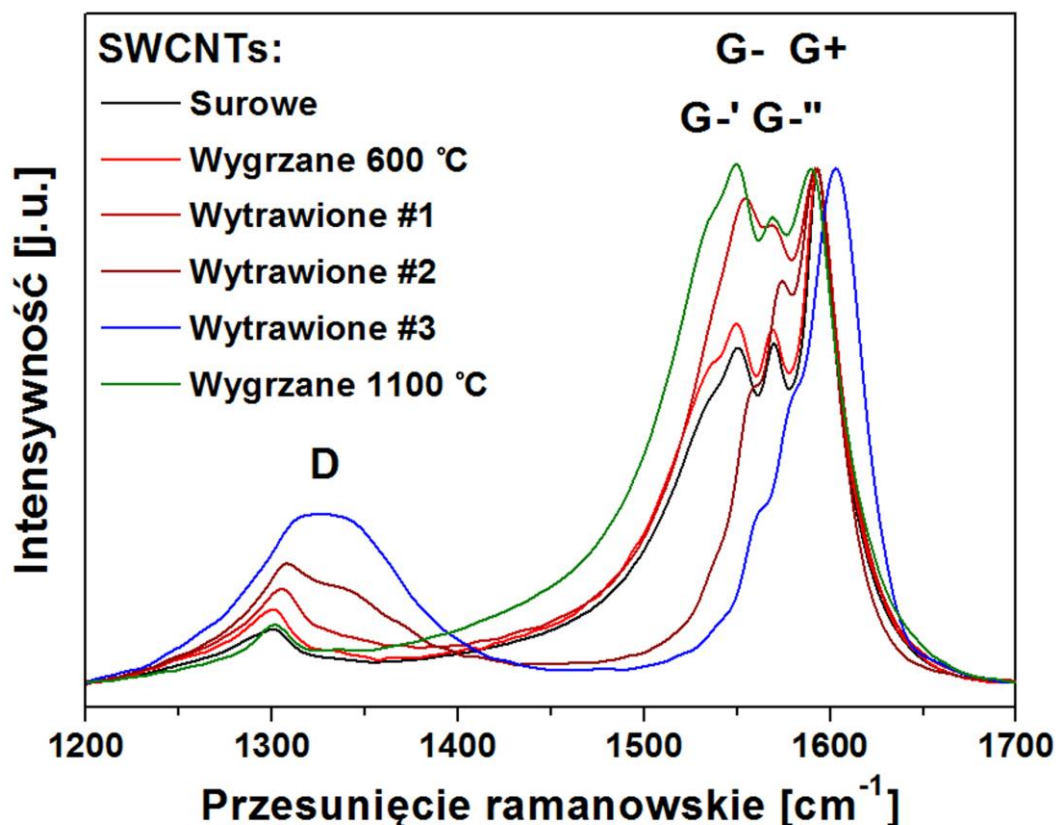
Doświadczenie wykazało, że w przypadku separacji jednościennych nanorurek węglowych, celem uzyskania wysokiej (96 %) zawartości materiału o charakterze półprzewodników oraz wysokiej czystości strukturalnej, materiał należy poddać funkcjonalizacji cholanem sodu. Zawartość cząstek katalizatora w materiale znacząco limituje zastosowania nanorurek w dziedzinach nanoelektroniki oraz biomedycyny. Aby otrzymać materiał spełniający wymagania w celach aplikacyjnych, frakcję kontrolną należy ponownie poddać procesowi oczyszczenia na przykład za pomocą metody ultrawierwienia w gradiencie gęstości.

Natomiast w celu uzyskania frakcji jednościennych nanorurek węglowych o wzbogaconych właściwościach przewodzących (26 %) materiał badany należy poddać funkcjonalizacji chlorkiem benzalkonium.

Warto zauważyć, że zastosowanie separacji metodą swobodnej elektroforezy w roztworze pozwala na oczyszczenie frakcji migrującej z pozostałości katalizatora odpornych na agresywne wytrawianie kwasem. Dlatego też celem otrzymania materiału o wysokim stopniu oczyszczenia (97 %) z pozostałości katalizatora, materiał badany przed procesem elektroforetycznym należy poddać funkcjonalizacji dodecylosiarczanem sodu.

12.3 Przygotowanie materiału badawczego do separacji (SWCNTs-LA2)

Przed podjęciem prac badawczych związanych z separacją materiału na frakcje o właściwościach przewodzących i półprzewodzących, dostarczone jednościenne nanorurki węglowe zostały poddane procesowi oczyszczania z pozostałości katalizatora, fulerenów oraz amorficznych struktur węglowych [9.2.4]. Po każdym z etapów oczyszczania materiał został scharakteryzowany za pomocą spektroskopii Ramana ($\lambda = 785 \text{ nm}$).



Rys. 53 Porównanie widm otrzymanych metodą spektroskopii Ramana w zakresie pików D i G po każdym z etapów oczyszczania.

Z rysunku 53 można zaobserwować następujące zmiany:

- wygrzewanie w 600 °C obniżyło stosunek pików I_G/I_D z 9.6 w materiale surowym do 7.04. Ponieważ stosunek I_G/I_D jest stosowany jako bezpośrednia miara czystości materiału, zaobserwowano tendencję spadkową. Jest to bezpośrednio spowodowane dekompozycją fulerenów oraz wzrostem zawartości węgla amorficznego w próbce. Dowodem na to jest wzrost pola powierzchni piku D w próbce wygrzewanej (wynoszącej 6.2) w stosunku do próbki surowej (wynoszącej 4.3).

- stopniowe wytrawianie materiału roztworze wody królewskiej spowodowało adekwatny spadek stosunku I_G/I_D (5.5, 4.3, 3.0) i wzrost pola powierzchni pików D (8.2, 23.1, 32.4). Efekt ten jest spowodowany wprowadzeniem defektów strukturalnych (a nawet destrukcji ścian części materiału, tym samym zwiększając zawartość form węgla amorficznego w próbce) oraz tlenowych grup funkcyjnych:

- w pierwszym etapie wytrawiania amorficzny węgiel oraz węglowe otoczki katalizatora zostały utlenione, natomiast odsłonięte cząstki katalizatora rozpuszczone.
- w drugim etapie wytrawiania pozbawione warstwy węglowej cząstki katalizatora zostały usunięte. Ponadto nastąpiło rozbicie wiązek nanorurek tworzonych poprzez między strukturalne oddziaływania π oraz wiązania van der Waalsa.
- w trzecim etapie wytrawiania pozostała zawartość katalizatora została usunięta.

Przesunięcie pików D oraz G względem materiału wzorcowego jest oznaką domieszkowania. Po trzecim etapie wytrawiania obserwuje się przesunięcie pików G o $10,6\text{ cm}^{-1}$. Natomiast w przypadku pików D przesunięcie ulegało zwiększeniu kolejno po każdym etapie wytrawiania wraz z ilością wprowadzanych w strukturę grup funkcyjnych i wynosiło kolejno $4,4\text{ cm}^{-1}$, $7,2\text{ cm}^{-1}$ oraz $25,8\text{ cm}^{-1}$.

Wprowadzone grupy funkcyjne oraz defekty strukturalne zostały usunięte poprzez reorganizację struktury egzohedralnej pod wpływem wysokotemperaturowego wygrzewania w próżni. Pomimo, że próbka została oczyszczona z amorficznego węgla (o czym świadczy zmniejszenie pola powierzchni pod pikiem D o 2.3 w stosunku do materiału wzorcowego) to stosunek I_G/I_D (8.9) wzrósł o 7.5 % pokazując, że ostre chemiczne metody oczyszczania zostawiają ślad w strukturze egzohedralnej badanego materiału. Tak przygotowany materiał rozdzielono na kilka frakcji celem funkcjonalizacji surfaktantami przed procesem separacji elektroforetycznej.

12.4 Separacja w systemie anionowym / kationowym (SWCNTs-LA2)

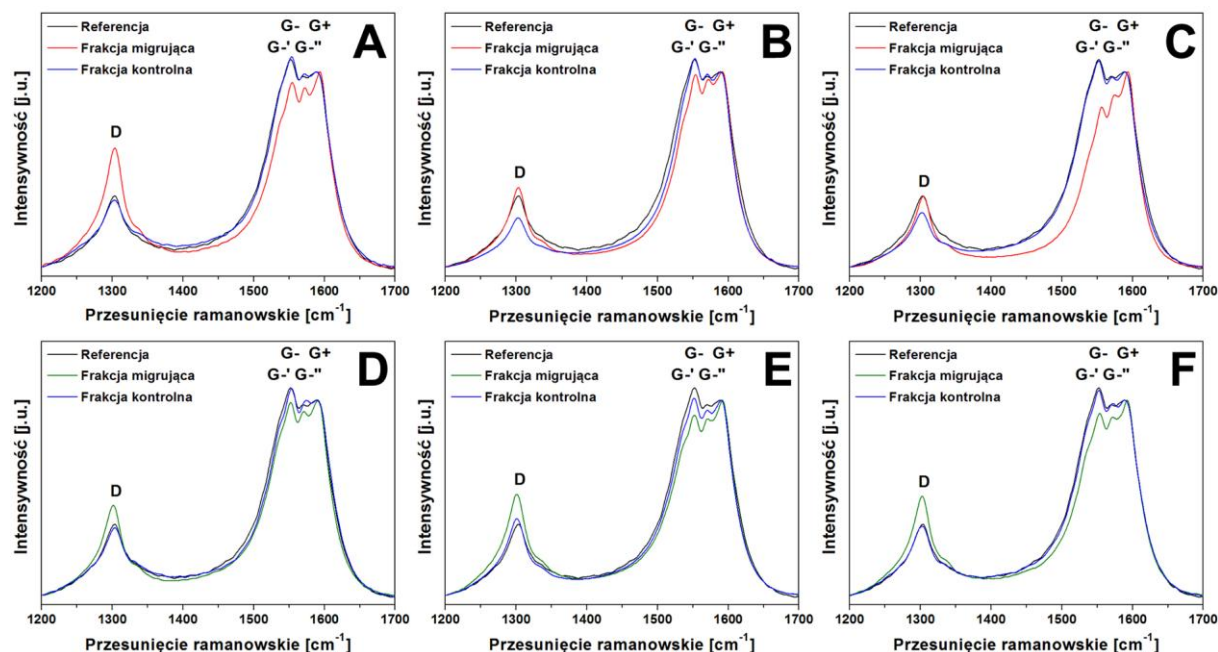
Podobnie jak w poprzedniej próbie separacji, przed procesem separacji oczyszczony materiał został podzielony na 6 frakcji, a następnie dyspergowany ultradźwiękami w 1 % roztworze wybranego surfaktantu przez 12 godzin. Zdyspergowany materiał został poddany procesowi separacji metodą swobodnej elektroforezy w roztworze w systemie opisywanym w rozdziale 11. W przypadku surfaktantów anionowych jako medium elektroforetyczne zastosowano 0.1 M bufor trisowo - boranowy (pH 8.25), natomiast w przypadku surfaktantów kationowych jako medium elektroforetyczne zastosowano 0.1 M bufor trycynowo - argininowy (pH 8.25). Proces separacji dla każdej z próbek prowadzono przez 24 godziny pod napięciem 300 V. Zdjęcia wykonane podczas trwania procesów przedstawia rysunek 54.



Rys. 54 Migracja nanorurek w stronę anody (górny panel) lub katody (dolny panel) w zależności od zastosowanego surfaktantu

Każdorazowo po procesie zebrano po dwie frakcje materiału: kontrolną z obszaru trójkąta oraz migrującą z obszaru anody lub katody (frakcja migrująca) w zależności od nadanego ładunku. Materiał został oczyszczony z zaadsorbowanego surfaktantu oraz zanieczyszczeń po procesie separacji za pomocą wielokrotnej filtracji oraz wygrzewania w próżni [9.4.2].

Przedstawione na rysunku 55 widma frakcji nanorurek węglowych zostały otrzymane metodą spektroskopii Ramana ($\lambda = 785 \text{ nm}$).



Rys. 55 Widma frakcji otrzymane metodą spektroskopii Ramana w zależności od zastosowanego surfaktantu:

A) SDS, B) SCA, C) DOC, D) CTAB, E) CPC, F) BKC

Na rysunku można zaobserwować, że niezależnie od zastosowanego surfaktantu, frakcje migrujące zawsze posiadają wyższy stopień zdefektowania struktury. Ponadto widać współzależność pomiędzy pikami D oraz kształtem piku G zwanego linią BWF. Wraz ze wzrostem intensywności piku D, intensywność pików G-' i G-'' relatywnie maleje. W przypadku gdy intensywność piku D w frakcji jest podobna lub niższa w stosunku do referencji, intensywność i kształt pików G-' oraz G-'' są identyczne lub podobne w obu próbkach. Tabela 8 przedstawia stosunki I_G/I_D poszczególnych frakcji otrzymanych po procesie separacji.

Tabela 8. Stosunki I_G/I_D poszczególnych frakcji otrzymanych po procesie separacji

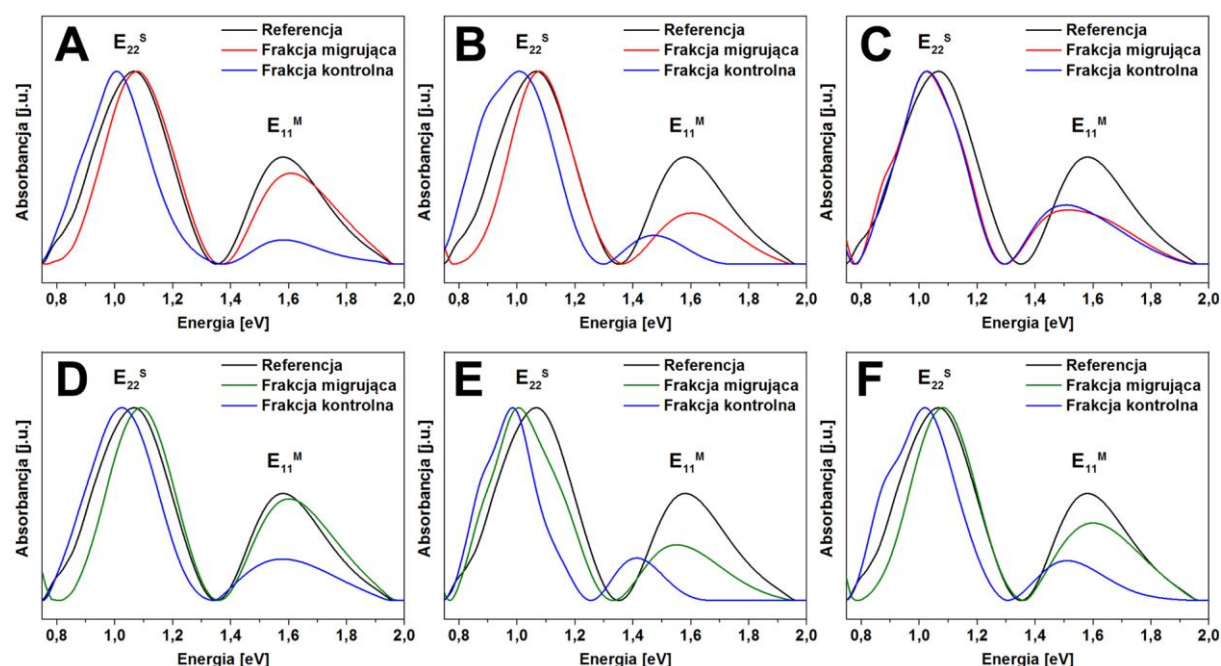
Referencja $I_G/I_D = 2.8$	Stosunek $I_G/I_D \pm 0.05$					
Surfaktant	SDS	SCA	DOC	CTAB	CPC	BKC
Frakcja migrująca $\pm$	1.6	2.5	2.3	2.2	1.9	2.0
Frakcja kontrolna	2.9	4.0	3.6	2.9	2.6	2.8

W wyniku 12 godzinnej dyspersji materiału zaobserwowano spadek stosunku I_G/I_D pomiędzy materiałem zastosowanym po procesie oczyszczania z katalizatora ($I_G/I_D = 8.9$) do materiału referencyjnego ($I_G/I_D = 2.8$). Ten drastyczny spadek jakości materiału pokazuje jak

wiele defektów strukturalnych wprowadza długoterminowe stosowanie ultradźwięków, nawet pomimo chłodzenia dyspergowanego roztworu lodem.

Podobnie jak w poprzednim doświadczeniu, słabo zdyspergowany materiał pochodzący z frakcji kontrolnej posiada dużo niższy stopień zdefektowania struktury grafenowej. Analizując przedstawione dane oraz powyższe widma można zauważyć, że niezależnie od zastosowanego surfaktantu nie ma związku pomiędzy stosunkiem I_G/I_D a kształtem pików G. Natomiast szerokość linii BWF oraz intensywność pików G-' i G-" jest zależna od siły dyspersyjnej surfaktantu.

Celem oszacowania wydajności procesu separacji, każda z zebranych i oczyszczonych frakcji została zanalizowana metodą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-Vis-NIR. Rysunek 56 przedstawia otrzymane widma absorpcyjne w zakresie osobliwości van Hove'a.



Rys. 56 Widma frakcji otrzymane metodą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-Vis-NIR w zależności od zastosowanego surfaktantu: A) SDS, B) SCA, C) DOC, D) CTAB, E) CPC, F) BKC

Porównując pola powierzchni poszczególnych osobliwości van Hove'a pomiędzy zebranymi frakcjami a materiałem referencyjnym określono zawartość jednościennych nanorurek węglowych o charakterze przewodzącym w danej próbce. Tabela 9 przedstawia wyniki przeprowadzonych obliczeń.

Tabela 9. Zawartość nanorurek przewodzących w poszczególnych frakcjach otrzymanych po procesie separacji

Referencja M = 32 [%]	Zawartość materiału o właściwościach przewodzących [%] $\pm$ 1 [%]					
Surfaktant	SDS	SCA	DOC	CTAB	CPC	BKC
Frakcja migrująca $\pm$	31	21	24	35	21	30
Frakcja kontrolna	10	8	25	18	13	15

Powszechnie uważa się, że po procesie syntezy stosunek materiału o właściwościach przewodzących do materiału o właściwościach półprzewodzących wynosi ~ 33 %. W tym przypadku, analizowany materiał referencyjny jest zgodny z danymi literaturowymi [245].

Najwyższą zawartością nanorurek o właściwościach przewodzących (35 %) w frakcjach migrujących charakteryzuje się frakcja materiału sfunkcjonalizowanego bromkiem cetrymonium (CTAB). Jest to niestety tylko 3 % wzrost właściwości przewodzących w stosunku do materiału referencyjnego. W przypadku zastosowania deoksycholanu sodu (DOC) nie zaobserwowano rozdziału materiału, co jest prawdopodobnie związane z właściwościami strukturalnymi i mechanizmem tworzenia się micel opisanymi na początku tego rozdziału. Najwyższą zawartością materiału o właściwościach półprzewodników (92 %) w frakcjach kontrolnych charakteryzuje się frakcja materiału sfunkcjonalizowanego cholanem sodu (SCA).

Doświadczenie wykazało, że w przypadku separacji jednościennych nanorurek węglowych sfunkcjonalizowanych surfaktantami, celem otrzymania materiału o wysokiej (92 %) zawartości materiału o charakterze półprzewodników oraz wysokiej czystości strukturalnej, celem funkcjonalizacji nanorurek należy stosować cholinę sodową.

Ponadto wyniki doświadczenia są głosem w dyskusji w literaturze na temat, o czym świadczy obecność linii BWF oraz brak lub zmienna intensywność pików G-' i G-" w widmach Ramana. Czy jest ona bezpośrednio związana ze stopniem dyspersji materiału, czy też określa właściwości przewodzące próbki [201, 215, 247, 248].

Analizując dane pozyskane metodą spektroskopii Ramana, zarówno zmiany wibracyjne występujące w próbkach podczas oczyszczania materiału jak i po separacji elektroforetycznej można skłaniać się ku hipotezie, że intensywność części składowych pików G oraz kształt linii BWF jest w tym przypadku związana z dyspersją materiału.

Za potwierdzeniem hipotezy przemawiają następujące fakty:

- na widmach pozyskanych w trakcie oczyszczania materiału (Rys. 53), widać gradientowy spadek intensywności pików G-' i G-". Jest to związane zarówno z wprowadzaniem defektów, grup funkcyjnych jak i domieszkowania elektronami. Aczkolwiek, efekt ten powoduje także izolację nanorurek węglowych zmniejszając oddziaływania π elektronowe pomiędzy pierścieniami aromatycznymi materiału oraz oddziaływania van der Waalsa promujące agregację w wiązki.
- na widmach pozyskanych po procesach separacji materiału (Rys. 55) także obserwuje się spadek intensywności pików G-' i G-", jednak ze względu stosowania oczyszczania i wygrzewania post procesowego, należy tutaj wykluczyć zarówno obecność grup funkcyjnych jak i efekt domieszkowania.
- na widmie pozyskanym z frakcji materiału sfunkcjonalizowanego deoksycholanem sodu intensywność pików G-' i G-'' jest najniższa. Jest to związane z faktem, że DOC jest jednym z najlepszych surfaktantów stosowanych do dyspersji nanorurek węglowych [92]. Ponadto, natomiast analizując dane przedstawione w tabeli 9 można zauważyć, że pomimo zmiany kształtu piku G oraz spadku intensywności pików G-' oraz G-'' (Rys. 55 C) nie obserwuje się wzrostu właściwości półprzewodzących w próbce. Może być to dowodem na potwierdzenie teorii, że obecność linii BWF w widmie Ramana, nie jest zależna od właściwości przewodzących analizowanego materiału.

12.5 Separacja w systemie amfoterycznym (SWCNTs-LA2)

Celem funkcjonalizacji jednościennych nanorurek węglowych zastosowano betainę kokamidopropylową. Amfoteryczny charakter surfaktantu związany jest z budową dwubiegunową, charakteryzującą się obecnością w strukturze zarówno jonów anionowych jak i kationowych. Rysunek 57 przedstawia zachowanie betain zależnie od pH środowiska.

ODCZYN pH	BETAINY	KLASYCZNE ZWIĄZKI AMFOTERYCZNE
ZASADOWY	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{H} \end{array} + \text{Me}^+$
OBOJĘTNY	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{H} \end{array} \end{array}$
KWAŚNY	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{X}^-$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array} + \text{X}^-$

Rys. 57 Zachowanie betain w porównaniu do klasycznych związków amfoterycznych [249]

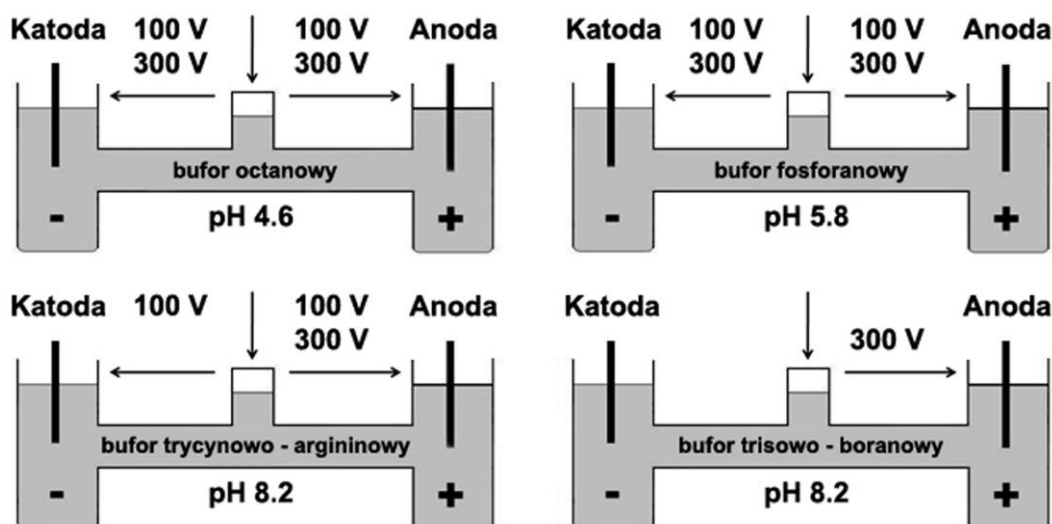
W przeciwieństwie do klasycznych związków amfoterycznych, w środowisku zasadowym betainy nie przyjmują charakteru anionowego. Jest to związane z faktem, że niezależnie od wartości pH atom azotu pozostaje związany poczwórnie, dzięki czemu betainy nie tracą dodatniego ładunku. Natomiast przy bardzo niskim pH dominuje kationowy charakter cząsteczki.

Przed procesem separacji oczyszczone jednościenne nanorurki węglowe zostały podzielone na 8 frakcji a następnie zdyspergowane przy pomocy ultradźwięków w 1 % roztworze betainy kokamidopropylowej. Tak sfunkcjonalizowany materiał poddano separacji metodą swobodnej elektroforezy w roztworze. W doświadczeniu zbadano wpływ napięcia, pH środowiska oraz rodzaju buforu na proces separacji oraz jego wydajność.

Jako medium elektroforetyczne zastosowano następujące 0.1 M roztwory buforowe:

- Bufor trycynowo - argininowy (BTA) (pH 8.2)
- Bufor trisowo - boranowy (BTB) (pH 8.2)
- Bufor fosforanowy (BF) (pH 5.8)
- Bufor octanowy (BO) (pH 4.6)

Separację nanorurek prowadzono w opisanym wcześniej układzie elektroforetycznym przez 24 godziny pod napięciem 100 V lub 300 V. W doświadczeniu zaobserwowano migrację jednościennych nanorurek węglowych w zależności od zastosowanego napięcia elektrycznego oraz środowiska procesu (Rys. 58).



Rys. 58 Migracja SWCNTs w zależności od warunków prowadzenia procesu

Niezwykłe zachowanie SWCNTs podczas procesu separacji jest związane z budową strukturalną surfaktantu oraz zastosowanego napięcia. W przypadku środowiska zasadowego (pH 8.2) podczas prowadzenia procesu w roztworze BTA pod napięciem 100 V materiał migruje w kierunku katody oraz anody. Aczkolwiek podniesienie napięcia do 300 V powoduje, że materiał migruje tylko do anody. Prawdopodobnym tłumaczeniem tego zjawiska jest możliwa elektro-redukcja obydwu grup karbonylowych a następnie ich deprotonacja. W wyniku takiej przemiany surfaktant posiada w sumie trzy ładunki ujemne obecne na atomach tlenu, które przeważają nad ładunkiem dodatnim obecnym na atomie azotu. W przypadku roztworu BTB siła jonowa buforu była zbyt niska aby można było przeprowadzić efektywny proces separacji poniżej napięcia 300 V. W tych warunkach prowadzenia procesu materiał także migruje do anody potwierdzając wcześniejszą hipotezę.

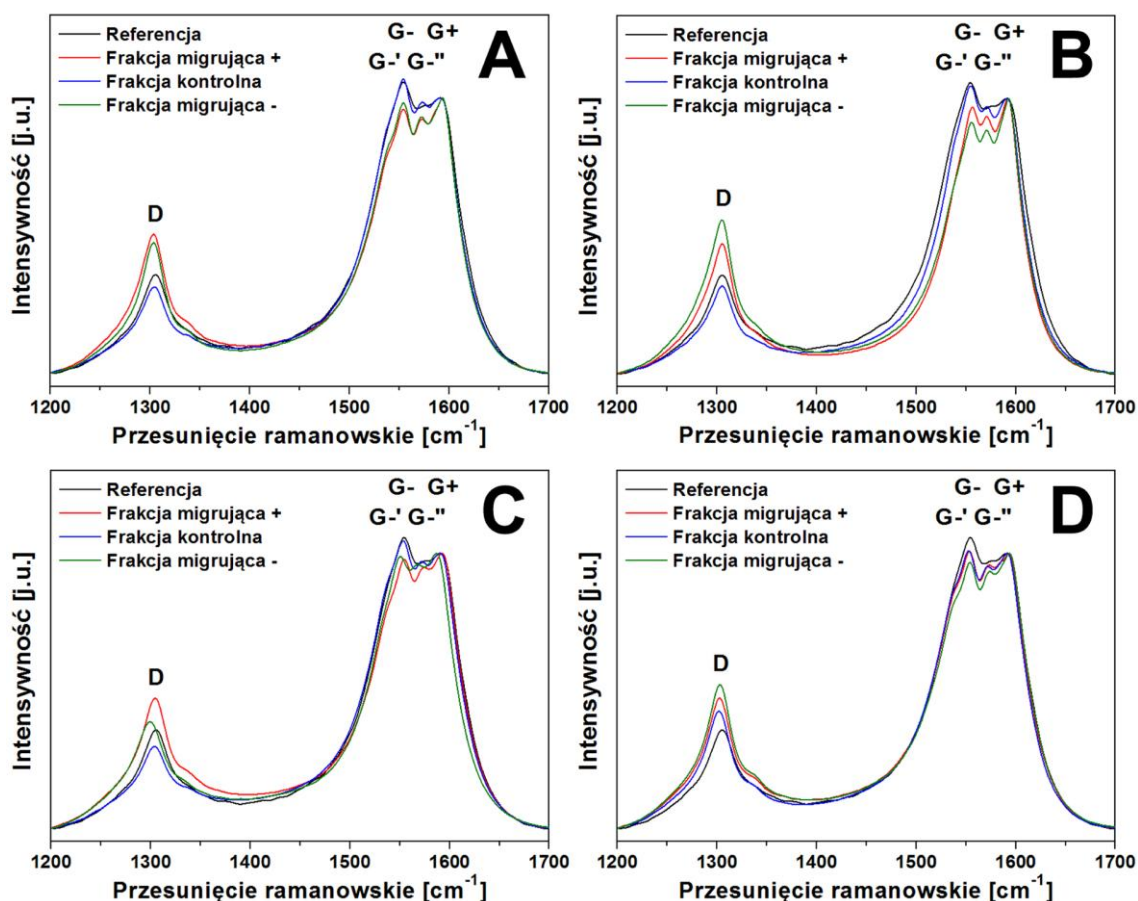
W środowiskach kwaśnych nie zaobserwowano u surfaktantu dominującego charakteru kationowego i materiał migruje zarówno do anody jak i katody bez względu na zastosowane napięcie. Ze względu na brak informacji oraz dowodów, nie został odkryty mechanizm dlaczego nanorurki węglowe sfunkcjonalizowane betainą kokamidopropylową w roztworach BTA, BF i BA migrują zarówno do katody jak i anody. Rysunek 59 prezentuje typowe zdjęcie wykonane podczas trwania procesu separacji.



Rys. 59 Proces separacji SWCNTs sfunkcjonalizowanych betainą kokamidopropylową

Po zakończeniu procesu separacji, w zależności od wyniku eksperymentu, zebrano dwie lub trzy frakcje: z obszaru kontrolnego (frakcja kontrolna) oraz z obszaru anody i / lub katody (frakcje migrujące) oraz oczyszczono z zaadsorbowanego surfaktantu i zanieczyszczeń po procesie separacji za pomocą wielokrotnej filtracji oraz wygrzewania w próżni [9.4.2].

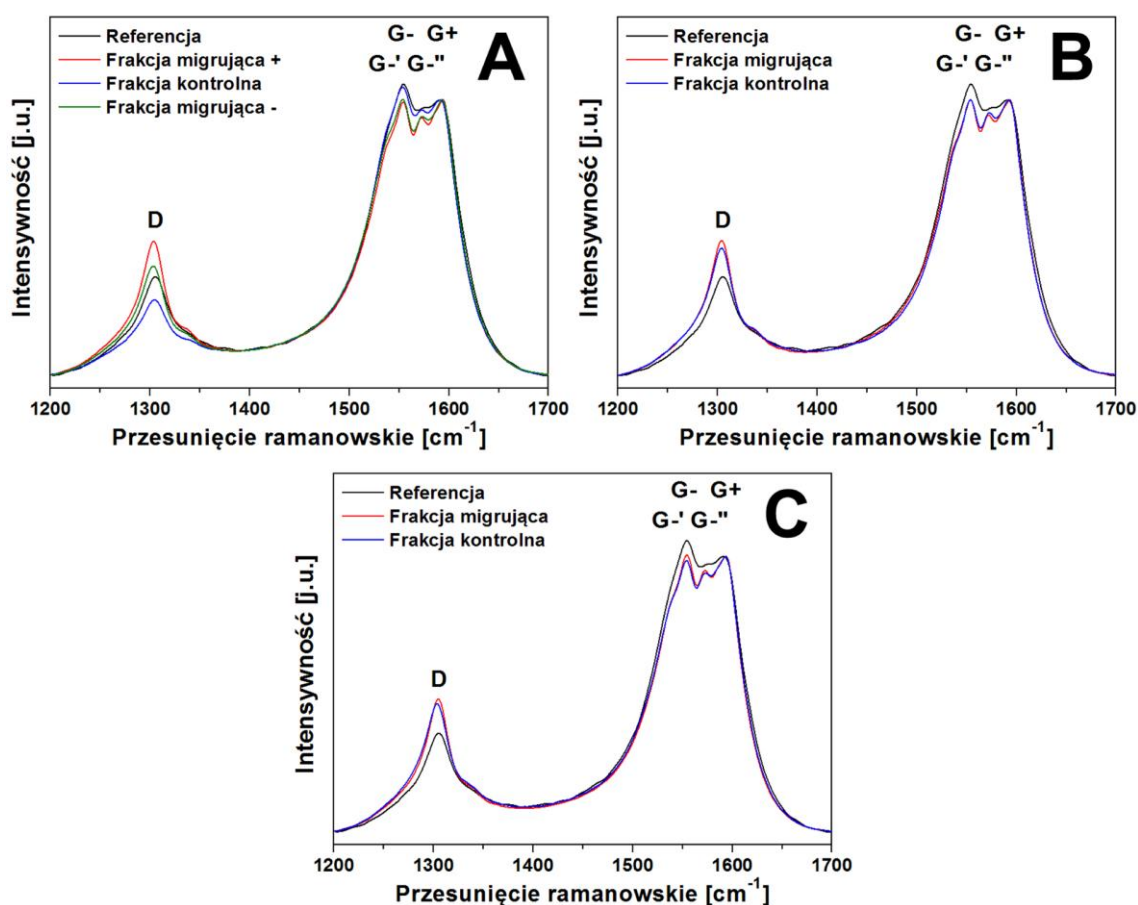
Rysunek 60 przedstawia, otrzymane metodą spektroskopii Ramana ($\lambda = 785 \text{ nm}$), widma frakcji materiału separowanego metodą elektroforetyczną, w środowiskach kwaśnych pod napięciem 100 V i 300 V.



Rys. 60 Widma frakcji otrzymane metodą spektroskopii Ramana w zależności od warunków prowadzenia procesu: A) BO w 100 V, B) BO w 300 V, C) BF w 100 V, D) BF w 300 V

Prowadząc proces separacji elektroforetycznej w środowisku zasadowym w roztworze BTA pod napięciem 100 V, zjawisko migracji nanorurek węglowych posiada podobny mechanizm jak w przypadku prowadzenia procesu w środowisku kwaśnym. Dlatego najbardziej zdefektowany materiał migruje do anody a mniej zdefektowany do katody. W wyniku zastosowania wysokiego napięcia podczas prowadzenia procesu (300 V), bez względu na zastosowany bufor zasadowy materiał migrował zawsze do anody. Intensywność pików D występująca w frakcjach migrujących równocześnie do katody i anody, może być związana z występowaniem destruktywnego wpływu elektro-chemicznej redukcji grup karbonylowych surfaktantu na powierzchni nanorurek.

Rysunek 61 przedstawia, otrzymane metodą spektroskopii Ramana ($\lambda = 785 \text{ nm}$), widma frakcji nanorurek węglowych separowanych metodą elektroforetyczną, w środowiskach zasadowych pod napięciem 100 V i 300 V.



Rys. 61 Widma frakcji otrzymane metodą spektroskopii Ramana w zależności od warunków prowadzenia procesu: A) BTA w 100 V, B) BTA w 300 V, C) BTB w 100 V

Niezależnie od zastosowanych warunków prowadzenia procesu separacji, stosunek I_G/I_D frakcji kontrolnej jest zawsze wyższy niż u frakcji migrującej, a czasem nawet wyższy od referencji. Jest to związane z faktem, że frakcja kontrolna zawierała nanorurki o niskich stopniach dyspersji oraz funkcjonalizacji, które uniemożliwiły migrację w polu elektrycznym. Tabela 10 przedstawia oszacowane stosunki I_G/I_D poszczególnych frakcji.

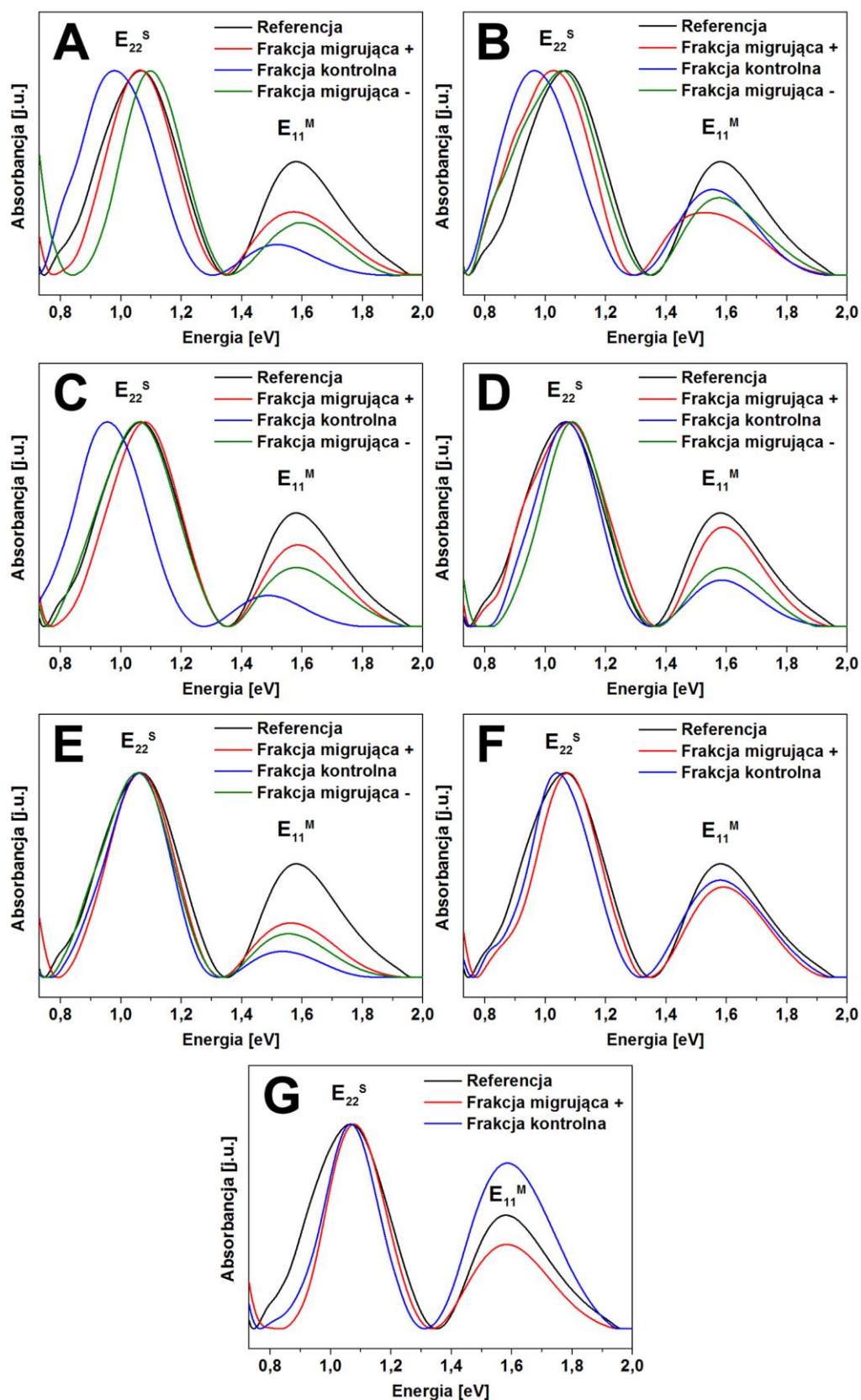
Tabela 10. Stosunki I_G/I_D poszczególnych frakcji otrzymanych po procesie separacji

Referencja $I_G/I_D = 2.8$	Stosunek $I_G/I_D \pm 0.05$						
Bufor	Octanowy		Fosforanowy		Trycynowo - Argininowy		Trisowo - Boranowy
Napięcie	100	300	100	300	100	300	300
Frakcja migrująca +	2.0	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
Frakcja kontrolna	3.2	3.2	3.4	2.4	3.7	2.2	2.2
Frakcja migrująca -	2.1	1.8	2.6	1.9	2.5	-	-

Analizując tabelę 10 można zauważyć, że wszystkie frakcje migrujące do anody posiadają praktycznie identyczny stosunek I_G/I_D . W przypadku frakcji migrujących do katody, różnica zależy zarówno od zastosowanego napięcia jak i pH środowiska reakcyjnego. W przypadku prowadzenia procesu pod napięciem 100 V, stosunek I_G/I_D frakcji migrujących do katody jest wyższy niż frakcji migrujących do anody. Prowadząc proces pod napięciem 300 V obserwuje się odwrotne zjawisko. W środowisku zasadowym, prowadząc proces w identycznym pH oraz pod identycznym napięciem obserwuje się identyczny rozkład stosunków I_G/I_D pomiędzy frakcjami migrującymi oraz kontrolnymi.

Analizując otrzymane frakcje SWCNTs metodą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-Vis-NIR można zaobserwować, że pomimo identycznego rozkładu stosunków I_G/I_D pomiędzy frakcjami, frakcje te znacznie się różnią w charakterze przewodzenia.

Rysunek 62 przedstawia znormalizowane widma absorpcyjne nanorurek węglowych prezentujące osobliwości van Hove'a, pozwalające określić zawartość materiału o charakterze metalicznym w badanej frakcji. Natomiast oszacowaną zawartość materiału o właściwościach przewodzących, określoną na podstawie otrzymanych widm prezentuje tabela 11.



Rys. 62 Widma frakcji otrzymane metodą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-Vis-NIR w zależności od warunków prowadzenia procesu: A) BO w 100 V, B) BO w 300 V, C) BF w 100 V, D) BF w 300 V, E) BTA w 100 V, F) BTA w 300 V, G) BTB w 300 V

Tabela 11. Zawartość nanorurek przewodzących w poszczególnych frakcjach otrzymanych po procesie separacji

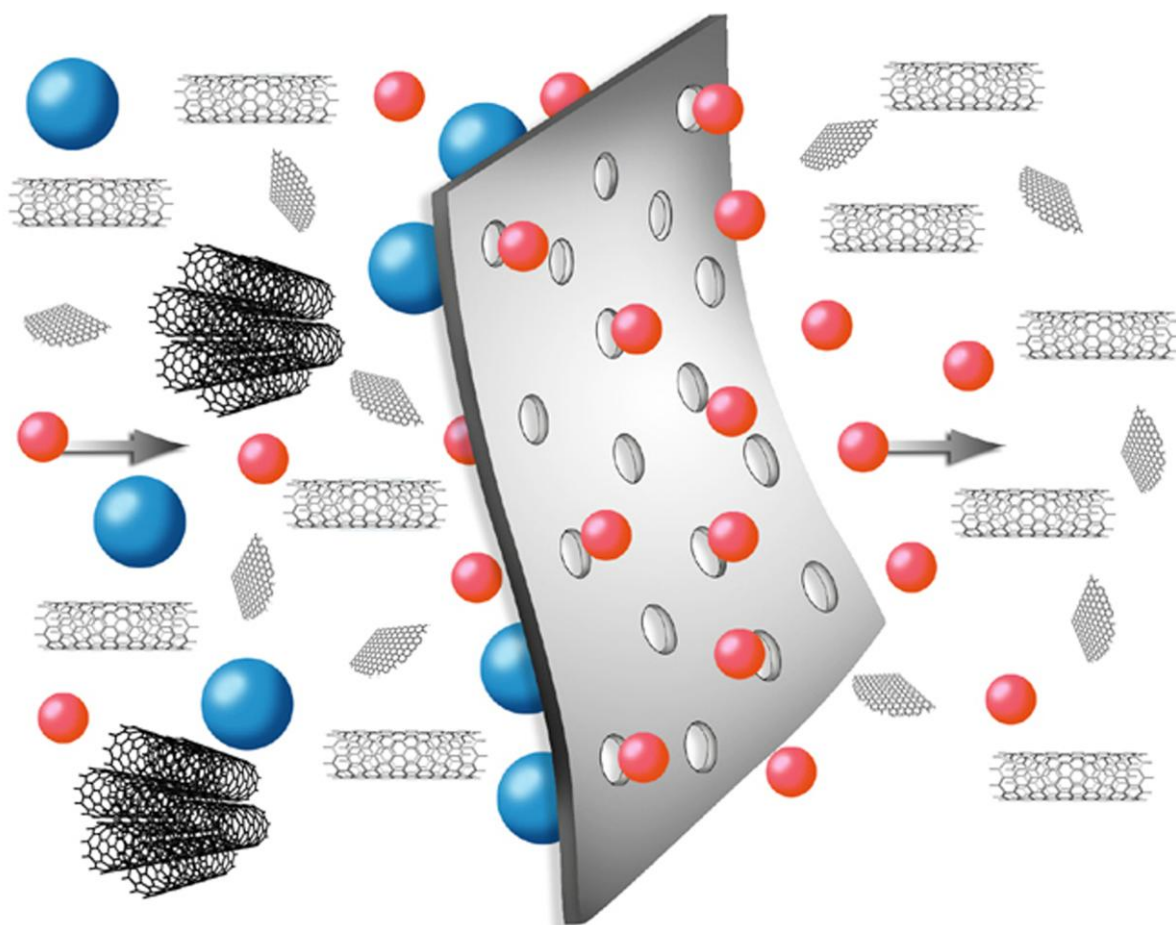
Referencja M = 32 [%]	Zawartość materiału o właściwościach przewodzących [%] ± 1 [%]						
Roztwór	BO		BF		TA		TB
Napięcie	100	300	100	300	100	300	300
Frakcja migrująca +	24	23	26	26	20	30	31
Frakcja kontrolna	10	26	10	17	10	34	50
Frakcja migrująca -	20	23	20	21	15	-	-

Analizując dane zawarte w tabeli 11 można zauważyć, że materiał migrujący w kierunku anody posiada wyższą zawartość nanorurek o charakterze metalicznym niż materiał migrujący do katody. Wyjątkiem jest równy rozkład właściwości przewodzących materiału w przypadku prowadzenia procesu w buforze octanowym pod napięciem 300 V. W przypadku prowadzenia procesu w buforze fosforanowym, właściwości przewodzące materiału migrującego do anody są identyczne niezależnie od przyłożonego napięcia. W przypadku prowadzenia procesu separacji pod napięciem 100 V we frakcji kontrolnej pozostaje tylko 10 % materiału o charakterze metalicznym. Oznacza to, że otrzymane frakcje posiadają 90 % materiału o charakterze półprzewodników. Prowadzenie procesu w roztworze BTA pod napięciem 300 V nie pozwoliło na uzyskanie zadowalającej wydajności separacji. Natomiast stosując jako medium elektroforetyczne roztwór BTB, we frakcji kontrolnej otrzymano 50 % materiału o właściwościach przewodzących. Pomimo, że w przypadku prowadzenia procesów separacji w buforach zasadowych pod napięciem 300 V stosunki I_G/I_D pomiędzy frakcjami migrującymi były identyczne, to różnica w składzie buforów pozwoliła na zwiększenie wydajności procesu separacji i uzyskanie frakcji wzbogaconej o 56 % w nanorurki przewodzące względem próby referencyjnej.

Doświadczenie wykazało, że w przypadku separacji jednościennych nanorurek węglowych sfunkcjonalizowanych uprzednio betainą kokamidopropylową, celem otrzymania materiału o wysokiej (90 %) zawartości materiału o charakterze półprzewodników oraz wysokiej czystości strukturalnej, proces separacji należy prowadzić w roztworze BTA pod napięciem 100 V. Natomiast, aby otrzymać wzbogaconą frakcję nanorurek o właściwościach przewodzących (50 %), proces separacji należy prowadzić w roztworze BTB pod napięciem 300 V. W tym przypadku, wysoki stopień zdefektowania materiału może zostać zmniejszony za pomocą wysokotemperaturowego wygrzewania w próżni.

13. Gradientowa elektroforeza żelowa

Mechanizm działania gradientowej elektroforezy żelowej (GAGE) (ang. *Gradient Agarose Gel Electrophoresis*) jest to proces migracji cząsteczek obdarzonych ładunkiem elektrycznym w stałym medium elektroforetycznym zbudowanym z kilku bądź kilkunastu członów żelu o wzrastającym stężeniu agarozy. Gradientowo zwiększające się usieciowanie agarozy w poszczególnych członach żelu nadaje mu cechy sita molekularnego, którego działanie prezentuje rysunek 63. Dzięki temu, w określonych partiach żelu możliwe jest pułapkowanie materiału o średnicy większej od rozmiaru porów w żelu.



Rys. 63 Schemat działania sita molekularnego

W doświadczeniu zastosowano zmodyfikowany system elektroforetyczny opisany w rozdziale 12. Modyfikacja układu polegała na wprowadzeniu do układu rurki wypełnionej gradientowym żelem agarozowym. Komory zawierające elektrody, zostały natomiast wypełnione skalającym układem roztworem buforowym. Obecność trójkąta oraz sposób wprowadzenia materiału do układu było zależne od warunków prowadzenia eksperymentu.

Zastosowana budowa układu podyktowana była względami technicznymi. Klasyczne systemy elektroforetyczne takie jak wertykalny stosowany w celu separacji białek i enzymów oraz horyzontalny stosowany w procesie frakcjonowania kwasów nukleinowych nie były przystosowane do separacji nanorurek węglowych metodą gradientową. Czynnikiem limitującym zastosowanie systemów klasycznych były proces stworzenia gradientu agarozy oraz proces mechanicznego podziału i odzyskania otrzymanych frakcji.

Ponadto zbadano możliwość zastosowania żelu agarowego oraz poliakrylamidowego. Oba żele okazały się niezdadne do zastosowania w procesie separacji elektroforetycznej nanorurek węglowych.

Opisane w literaturze badania dotyczące separacji jednościennych nanorurek węglowych metodą elektroforezy żelowej, pod kątem otrzymania materiału o pożądanym charakterze przewodzenia wykazały wysoką zdolność aplikacyjną metody [138].

Celem badań było sprawdzenie możliwości separacji materiału pod względem właściwości przewodzących, średnicy oraz liczby ścian w przypadku mieszanin CNTs.

W celu nadania ładunku elektrycznego, użyty w doświadczeniach materiał badawczy został sfunekjonalizowany za pomocą adsorpcji fizycznej wybranymi surfaktantami jonowymi.

W zależności od oczekiwanych wyników przeprowadzonych eksperymentów, materiał badany został zanalizowany pod względem czystości charakteryzowanej próbki, zawartości defektów strukturalnych, jakości, a także charakteru przewodzenia. Zastosowano następujące metody analityczne: spektroskopię absorpcyjną w zakresie UV-Vis-NIR, spektroskopię Ramana oraz wysokorozdzielczą transmisyjną mikroskopię elektronową.

13.1 Opracowanie procedury oczyszczania materiału po procesie separacji

Podczas prowadzenia badań nad separacją jednościennych nanorurek węglowych omawianą metodą okazało się, że gradientowa elektroforeza żelowa posiada jedną zasadniczą wadę. Stosowanie stężeń agarozы powyżej 1 %, powoduje zanieczyszczenie materiału przez wysokie stężenie polimeru zaadsorbowanego na powierzchni nanorurek.

Procedury oczyszczania materiału po procesie separacji, bazujące na rozpuszczeniu agarozы poprzez zastosowanie podwyższonej temperatury, odfiltrowanie roztworu oraz wygrzanie materiału w 600 °C celem usunięcia pozostałości polimeru były nieskuteczne.

Niezbędny proces wygrzewania materiału po procesie separacji, powoduje powstanie dużych ilości silnie zaadsorbowanego amorficznego węgla, który zaburza właściwości wibracyjne materiału podczas analizy metodą spektroskopii Ramana oraz całkowicie uniemożliwia otrzymanie poprawnych widm absorpcyjnych w zakresie UV-Vis-NIR.

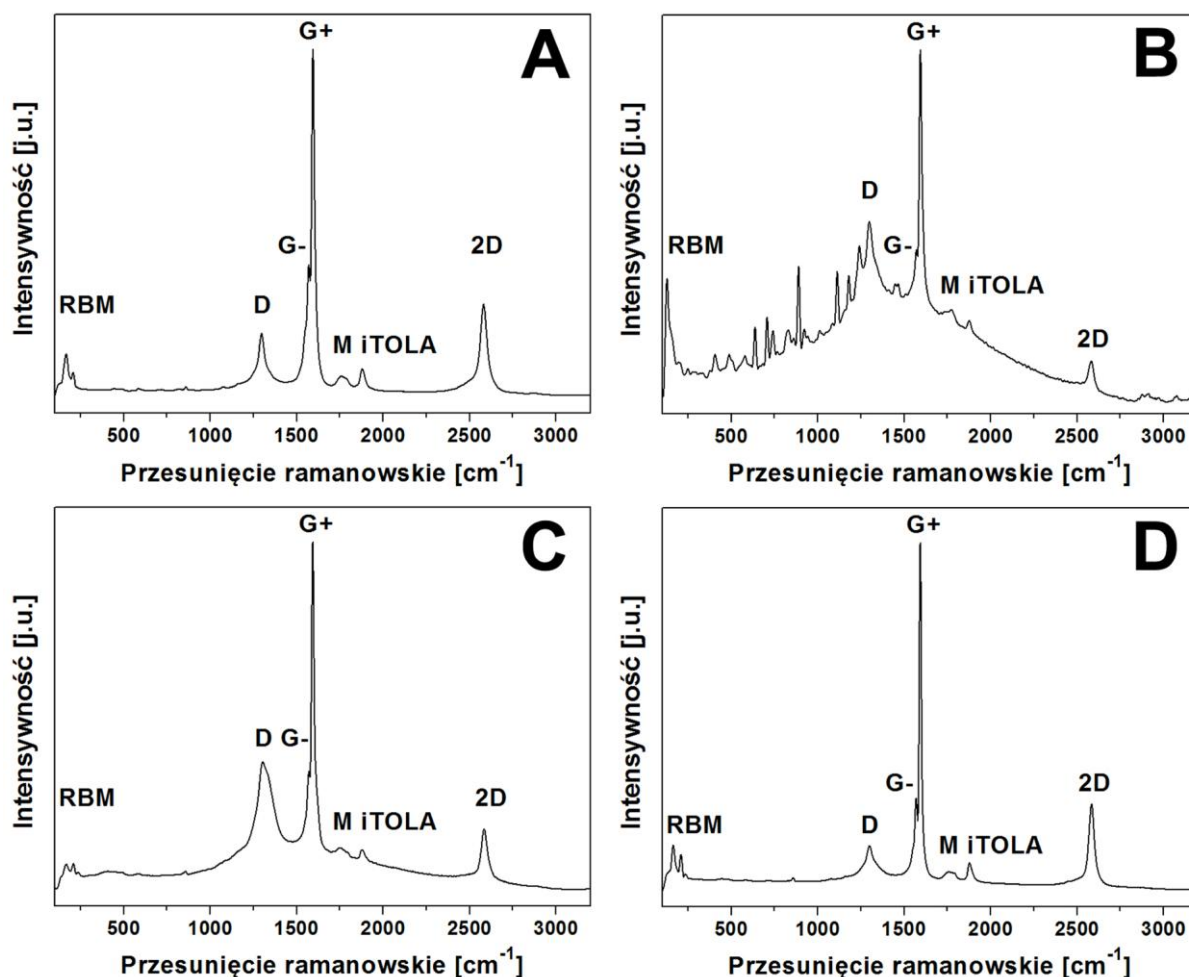
Skuteczne według literatury [260] rozpuszczenie żelu agarozowego w roztworze wysyconego kwasu cytrynowego, celem uzyskania większego stopnia degradacji agarozы, również nie przyniosło pożądanych efektów. Termiczne rozpuszczenie żelu w roztworze kwasu azotowego częściowo usunęło agarozę z powierzchni nanorurek aczkolwiek, podobnie jak w przypadku oczyszczania materiału z katalizatora, wprowadziło także wysoki stopień zdefektowania strukturalnego.

Z tego względu, celem usunięcia agarozы z materiału otrzymanego metodą gradientowej elektroforezy żelowej oraz zachowania relatywnie wysokiego stopnia organizacji struktury grafenowej, opracowano procedurę oczyszczania pozyskanych frakcji.

Oczyszczony materiał badany (SWCNTS-LA1) zdyspergowano za pomocą ultradźwięków w 1 % roztworze deoksycholanu sodu przez 12 godzin. Otrzymany materiał podzielono na 18 frakcji. Jedną z frakcji zachowano jako materiał referencyjny (R2), natomiast pozostałe frakcje immobilizowano w $\sim 1 \text{ cm}^3$ żelu o 3 % stężeniu agarozы. Celem otrzymania materiału o najmniejszym stopniu zdefektowania strukturalnego po zastosowaniu procesu oczyszczania, każdą z frakcji wraz z referencją, poddano wstępnemu termicznemu trawieniu w słabym roztworze kwasu azotowego. Następnie roztwór odfiltrowano a otrzymane nanorurki węglowe poddano 4 godzinnej ultrasonikacji w wybranym roztworze trawiącym.

Stężenia procentowe oraz stężenia molowe poszczególnych roztworów, zostały wybrane z uwzględnieniem ich destrukcyjnego wpływu na strukturę grafenową nanorurek. Celem oszacowania czystości otrzymanych frakcji, materiał badany został zanalizowany metodą spektroskopii Ramana oraz mikroskopii TEM.

Rysunek 64 prezentuje widma oczyszczonych nanorurek węglowych otrzymanych metodą spektroskopii Ramana ($\lambda = 785$ nm).



Rys. 64 Porównanie widm otrzymanych metodą spektroskopii Ramana w zakresie D i G: A) materiał referencyjny, B) frakcja z żelu rozpuszczonego termicznie, C) frakcja z żelu rozpuszczonego termicznie w roztworze kwasu cytrynowego, D) frakcja z żelu rozpuszczonego termicznie w roztworze kwasu solnego

Z porównania widma materiału referencyjnego (Rys. 64 A) z frakcją otrzymaną z termicznego rozpuszczenia żelu bez dodatku roztworu trawiącego (Rys. 64 B) można stwierdzić wpływ obecności zaadsorbowanej agarazy na właściwości wibracyjne SWCNTs. Analizując widmo 64 C przedstawiające frakcję oczyszczoną z zastosowaniem wysyconego roztworu kwasu cytrynowego, można zaobserwować wzrost pola powierzchni i intensywności

piku D, a także niski stopień odpowiedzi vibracyjnej w regionie RBM. Świadczy to o wysokiej obecności rozciętych polimerów agarozy oraz słabej wydajności procesu oczyszczania.

Celem wyłonienia najlepszego roztworu trawiącego, charakteryzującego się wysokim stopniem rozpuszczenia agarozy oraz niskimi właściwościami destrukcyjnymi w stosunku do struktury grafenowej nanorurek przeprowadzono szereg eksperymentów z udziałem różnych kwasów oraz związków utleniających, a następnie porównano oszacowane stosunki I_G/I_D , a także obszary pików D poszczególnych próbek. W zależności od powtarzalności otrzymanych widm zastosowano wielokrotne pomiary (od 5 do 10) w różnych miejscach, w obrębie danej próbki. Dane dotyczące stosunku I_G/I_D świadczącego o czystości próbki oraz pola powierzchni pików D (TA_D) świadczącego o zawartości adsorbowanej pozostałości agarozy przedstawia tabela 12. Rysunek 64 D prezentuje widmo materiału oczyszczonego z agarozy, przy udziale najwydajniejszego z analizowanych roztworów - 18% roztworu HCl.

Tabela 12. Uśrednione stosunki I_G/I_D oraz TA_D w wytrawionych próbkach oszacowane na podstawie widm otrzymanych metodą spektroskopii Ramana w zakresie pików D i G

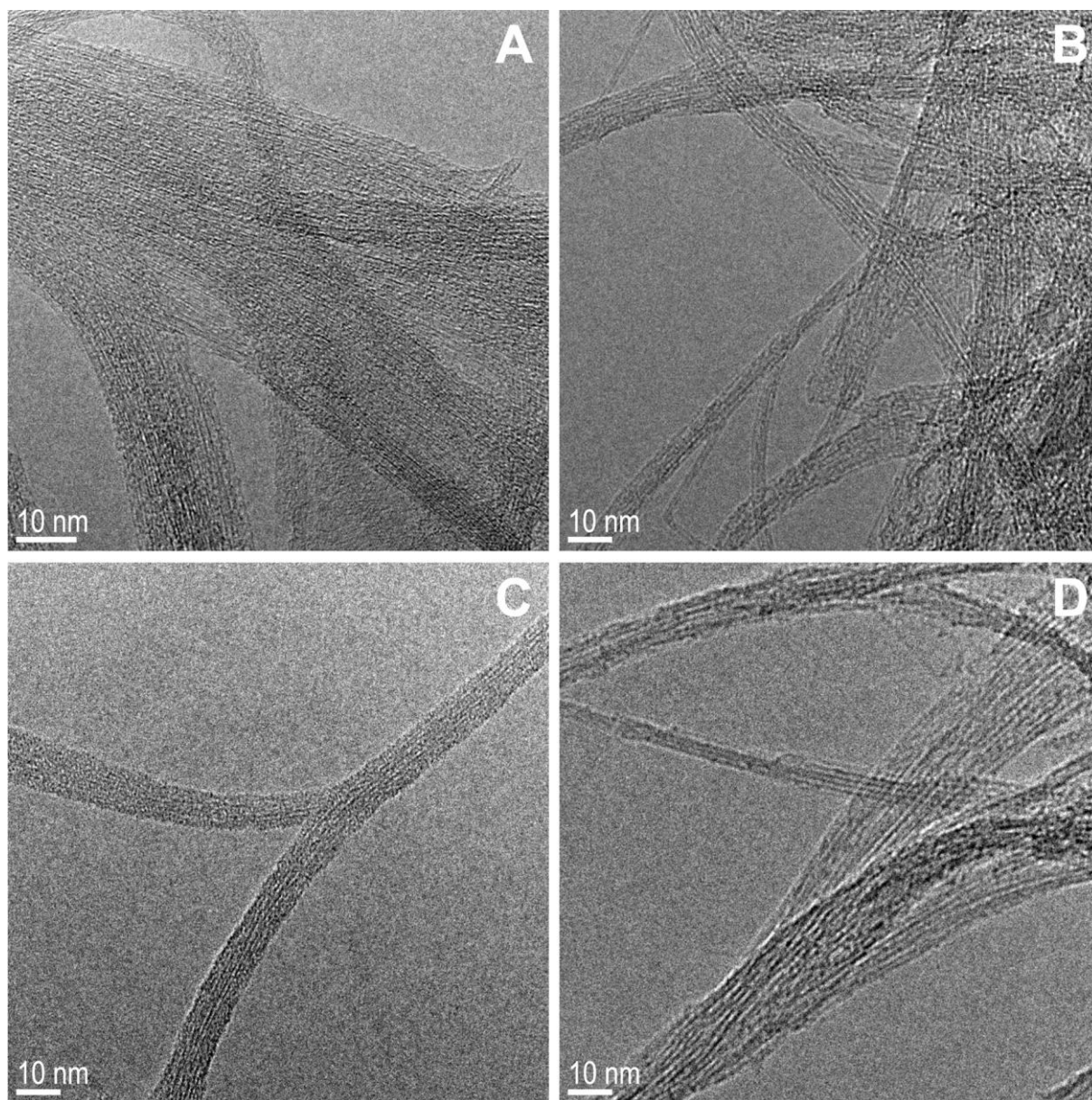
LP	Roztwór trawiący	Stosunek $I_G/I_D \pm 0.05$	Obszar pików D (TA_D)
1.	Referencja bez oczyszczania (R1)	6.5	5.82
2.	Referencja bez żelu w H_2O (R2)	5.5	18.4
3.	Referencja z żelem w H_2O (R3)	3.5	31.7
4.	$C_6H_8O_7$ - wysycony	3.0	26.5
5.	10 % $CO(NH_2)_2$	5.3	14.3
6.	10 % KOH	2.6	27.9
7.	10 % NaOH	4.8	14.5
8.	10 % NH_4OH	4.8	14.5
9.	10 % H_2O_2	3.7	21.5
10.	10 % $(NH_4)_2S_2O_8$	3.8	22.9
11.	18 % HCl	8.6	8.3
12.	18 % HF	7.2	10.7
13.	2.6 M HNO_3	6.2	11.7
14.	2.6 M H_2SO_4	7.7	9.2
15.	2.6 M H_3PO_4	5.9	13.5
16.	2.6 M H_3BO_3	4.1	20.2
17.	2.6 M HNO_3 - H_2SO_4 (1:3)	3.4	25.4
18.	HNO_3 - HCl (1:3) ($5xH_2O$)	4.3	20.2
19.	30 % H_2O_2 - H_2SO_4 (1:3)	2.1	36.5

Porównując wartości liczbowe podane w tabeli, dodatkowo nasuwają się następujące wnioski:

- Zastosowanie opracowanej procedury oczyszczania powodu obniżenia się jakości strukturalnej materiału, czego dowodem jest obniżenie wartości stosunku I_G/I_D oraz wzrost wartości TA_D pomiędzy materiałem referencyjnym (R1) a referencją poddaną procesowi oczyszczania bez enkapsulacji w żelu (R2).
- Obecność zaadsorbowanych pozostałości agarozy w materiale oczyszczonym bez udziału roztworu trawiącego (R3), jest przyczyną obniżenia się wartości stosunku I_G/I_D oraz znacznego zwiększenia wartości TA_D względem pozostałych materiałów referencyjnych.
- Niskie wartości I_G/I_D oraz wysokie wartości TA_D obserwowane w frakcjach oczyszczanych w roztworach utleniających mogą być spowodowane obecnością zaadsorbowanych polimerów agarozy oraz wprowadzeniem defektów strukturalnych i generowaniem amorficznego węgla z częściowo zniszczonych SWCNTs.
- Najbardziej destruktywny wpływ na strukturę grafenową nanorurek posiada tzw. "roztwór pirania" (Tab. 12, LP 19). Efekt ten jest związany z silnymi właściwościami utleniającymi zastosowanego roztworu.
- Obserwuje się polepszenie struktury oczyszczonych frakcji SWCNTs względem materiału referencyjnego. Efekt ten jest zauważalny w przypadku zastosowania roztworów kwasów beztlenowych oraz nisko molowego kwasu siarkowego (VI).

Wartość I_G/I_D materiału otrzymanego po procesie oczyszczania z żelu w roztworze kwasu solnego jest w wysokim stopniu zbliżony do wartości w materiale po przemyciu nisko molowymi roztworami HCl oraz NaOH ($I_G/I_D = 8.5$), podczas oczyszczania materiału z pozostałości katalizatora. Spadek jakości struktury grafenowej nanorurek po procesie wysokotemperaturowego wygrzewania próżni (opisywany w rozdziale 12.1) tłumaczony był możliwością wypalenia się zanieczyszczeń węglowych wewnątrz materiału. Analizując otrzymane informacje można postawić hipotezę, że zastosowanie ultrasonikacji materiału w roztworach kwasów beztlenowych powoduje usunięcie zanieczyszczeń, które są obecne wewnątrz zwoju grafenowego. Nie opracowano satysfakcjonującego wyjaśnienia faktu, polepszenia właściwości strukturalnych nanorurek w przypadku oczyszczania materiału z żelu agarozowego w słabym roztworze kwasu siarkowego (VI).

Celem potwierdzenia wydajności procesu oczyszczania próbek z agarozy, morfologię SWCNTs badano metodą wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej.



Rys.65 Mikrografie TEM przedstawiające: A) Referencję 1, B) Referencję 2, C) Referencję 3, D) SWCNTs oczyszczone z agarozy w 18 % roztworze HCl

Rysunek 65 przedstawia mikrografie jednościenne nanorurek węglowych:

- A. Referencji 1 (R1) - materiał otrzymany po zastosowaniu procedury oczyszczenia z katalizatora.
- B. Referencji 2 (R2) - materiał otrzymany po zastosowaniu procedury oczyszczenia z nieistniejącego żelu celem oceny wpływu poszczególnych procesów przygotowania próbki do eksperymentu oraz oczyszczania, na strukturę grafenową materiału R1.

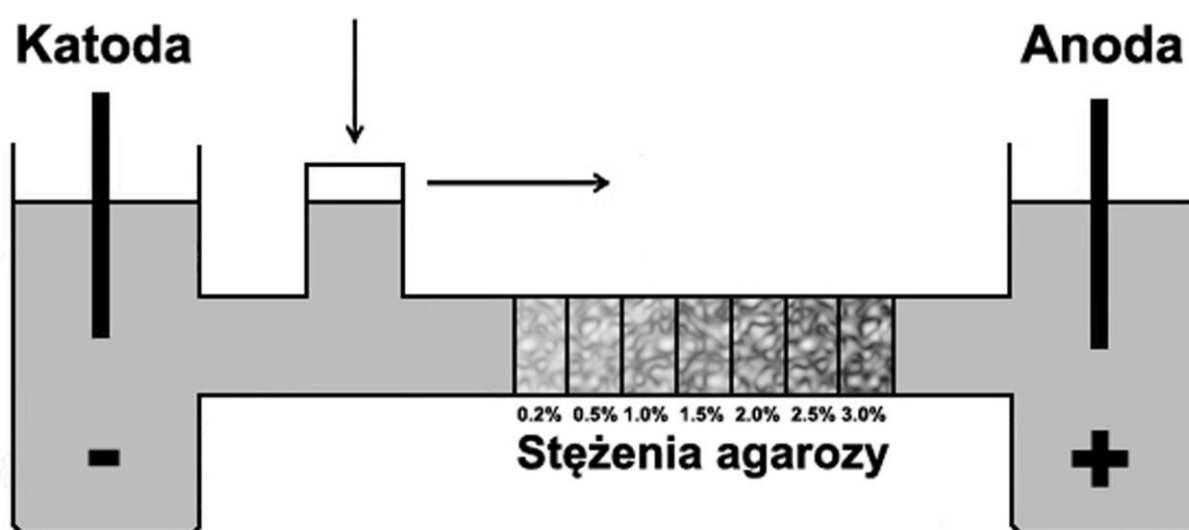
- C. Referencji 3 (R3) - materiał otrzymany po zastosowaniu procedury oczyszczenia z żelu agarozowego bez udziału roztworu trawiącego (w RO H₂O).
- D. Materiału otrzymanego po zastosowaniu procedury oczyszczenia z żelu agarozowego z zastosowaniem 18 % roztworu kwasu solnego.

Analiza porównawcza mikrografii TEM próbek R1 i R2 wykazała, że zastosowanie funkcjonalizacji materiału deoksycholanem sodu, wstępnego wytrawiania materiału w kwasie azotowym (V) a następnie ponownej dyspersji ultradźwiękami powoduje częściową izolację poszczególnych struktur oraz tworzenie się wiązek o niskim stopniu agregacji. Ze względu na lokalny charakter analizy nie zaobserwowano wzrostu zawartości amorficznego węgla w próbce, który został wykryty podczas analizy metodą spektroskopii Ramana. Mikrografia 65 C przedstawia wiązki nanorurek węglowych otoczone warstwą zaadsorbowanej agarozy, która znacząco modyfikuje właściwości spektroskopowe badanego materiału. Zastosowanie 18 % roztworu kwasu solnego w omawianej procedurze pozwala na skuteczne oczyszczenie wiązek z nadmiaru agarozy. Fakt ten został zaprezentowany na mikrografii 64 D.

Podsumowując, opracowano wydajną procedurę oczyszczenia frakcji materiału pozyskanego z żelu o 3 % stężeniu agarozy [9.4.5]. Przetestowano 15 roztworów związków wpływających na dekompozycję polimerów agarozy. Z grupy tej wybrano 18 % roztwór kwasu solnego ze względu na wysoki stopień usuwania zarówno agarozy jak i pozostałych zanieczyszczeń wpływających na jakość strukturalną jednościennych nanorurek węglowych.

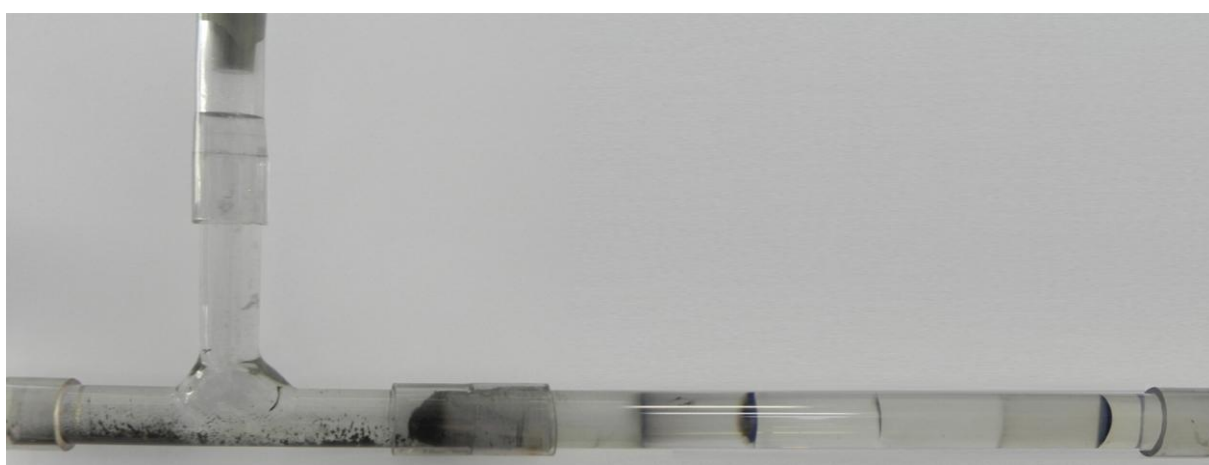
13.2 Separacja SWCNTs pod względem średnicy (SWCNTs-LA1)

Celem zbadania możliwości separacji jednościennej nanorurek węglowych pod względem właściwości przewodzących oraz średnicy, zastosowano gradientową elektroforezę żelową. Materiał oczyszczony z katalizatora (SWCNTs-LA1) został zdyspergowany przy pomocy ultradźwięków przez 12 godzin, w 2 % mieszaninie surfaktantów dodecylosiarczanu sodu (SDS) i cholanu sodu (SCA) w stosunku 3:2. Podana mieszanina surfaktantów została wybrana na podstawie literatury ze względu na właściwości dyspersyjne oraz selektywność funkcjonalizacji nanorurek w kierunku materiału o właściwościach przewodzących [138]. Celem przeprowadzenia procesu separacji przygotowano 7 członowy żel agarozowy [9.4.3] o następujących stężeniach agarozy w poszczególnych członach: 0.2 %, 0.5 %, 1.0 %, 1.5 %, 2.0 %, 2.5 %, 3.0 %. Żel został przygotowany w szklanej rurce zwanej dalej modulem separacyjnym. Wszystkie roztwory zastosowane do stworzenia członów żelu agarozowego bazowały na 0.1 M buforze trisowo - boranowym (pH 8.25). Moduł zawierający żel został umieszczony pomiędzy dwoma komorami, zawierającymi platynowe elektrody zanurzone w identycznym buforze trisowo - boranowym. Dyspergowany materiał wprowadzono poprzez trójnik poprzedzający moduł z żelem. Gradientową elektroforezę żelową prowadzono przez 48 godzin pod napięciem 100 V. Zastosowanie niskiego napięcia chroni żel przed degradacją oraz umożliwia dokładny rozdział nanorurek węglowych w części trójnika pod względem stopnia funkcjonalizacji oraz dyspersji. Schemat aparatu elektroforetycznego z modulem separacyjnym przedstawia rysunek 66.



Rys. 66 Schemat doświadczalnego zestawu elektroforetycznego z modulem separacyjnym I

Materiał słabo zdyspergowany o niskim stopniu funkcjonalizacji ulega autoagregacji, dekantuje w obszarze trójkąta i tworzy frakcję kontrolną. Materiał, który jest dostatecznie sfunkcjonalizowany aby migrować w polu elektrycznym, swobodnie wchodzi w pory żelu o 0.2 % stężeniu agarozы. Jeżeli stopień dyspersji materiału jest wystarczająco wysoki, materiał migruje przez wszystkie człony modułu separacyjnego. Brak spełnienia tego warunku skutkuje immobilizacją w 0.2 % żelu w formie dużych wiązek. Pozostały materiał, podczas procesu migracji rozdziela się według średnicy i grubości tworzonych wiązek oraz tworzy charakterystyczne prążki na granicy członów żelowych. Rysunek 67 przedstawia proces frakcjonowania SWCNTs w module separacyjnym.

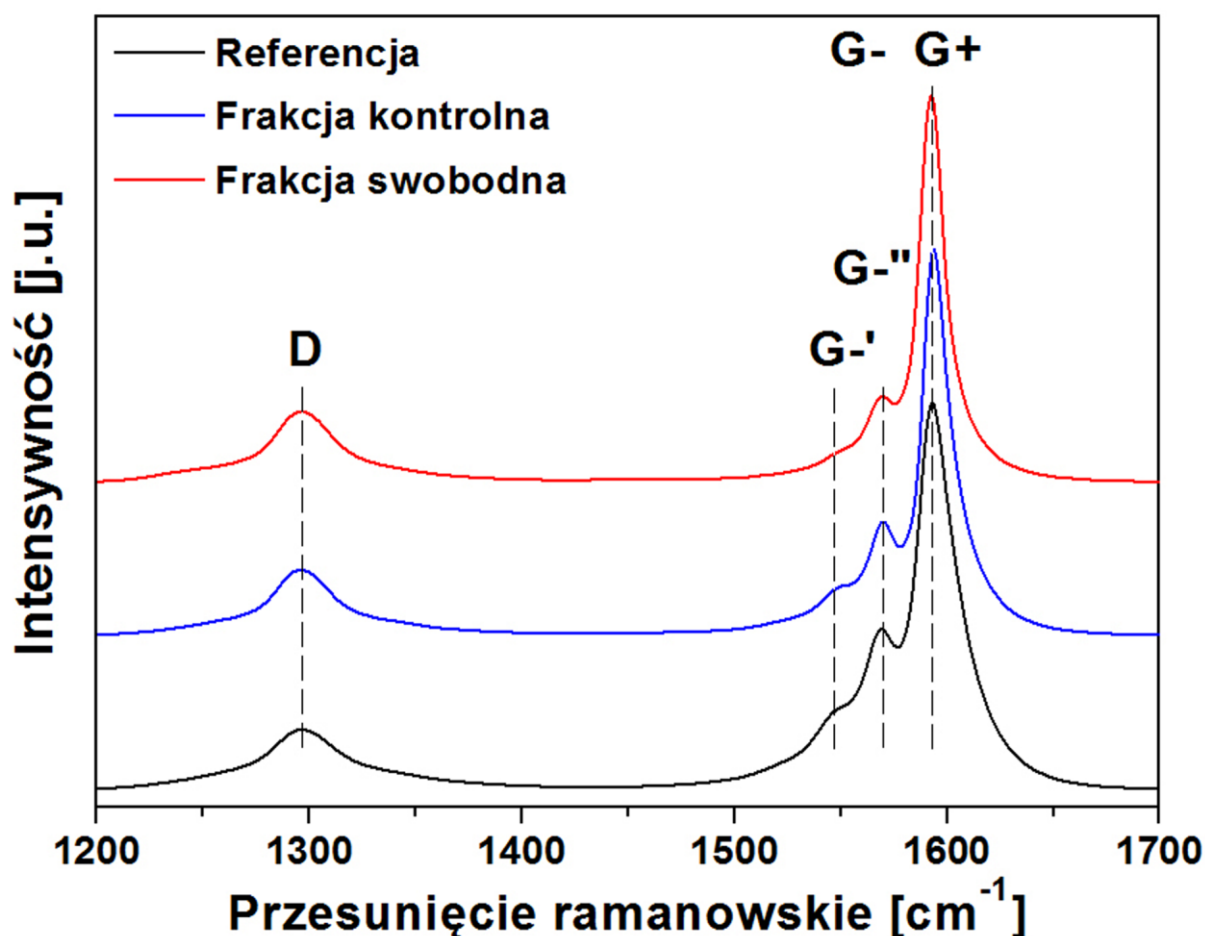


Rys. 67 Proces frakcjonowania SWCNTs w module separacyjnym I

Część wysoko izolowanego materiału opuściła żel i została zebrana z obszaru anody jako frakcja swobodna. Materiał kontrolny oraz materiał immobilizowany w poszczególnych członach żelowych został zachowany do dalszych analiz. Żel został podzielony zgodnie z miejscami styku członów, a każdy człon opisany jako frakcja w zależności od stężenia agarozы. Każda zebrana frakcja została oczyszczona z agarozы oraz pozostałości po procesie separacji, za pomocą opracowanej poprzednio procedury [9.4.5].

Każda z zebranych frakcji została szczegółowo zanalizowana metodą spektroskopii Ramana pod kątem czystości oraz stopnia dyspersji materiału, a także wydajności separacji pod względem średnicy nanorurek. Wydajność separacji pod względem właściwości przewodzących oszacowano za pomocą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-Vis-NIR. Morfologię materiału otrzymanego po procesie oczyszczania poszczególnych frakcji badano z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Rysunek 68 prezentuje widma materiału referencyjnego oraz frakcji kontrolnej i swobodnej otrzymane metodą spektroskopii Ramana ($\lambda = 785 \text{ nm}$).



Rys. 68 Widma materiału referencyjnego oraz frakcji kontrolnej i swobodnej otrzymane metodą spektroskopii Ramana w zakresie pików D - G

Analiza przedstawionych widm potwierdza fakt związku pomiędzy kształtem pików G oraz intensywnością pików G- a stopniem dyspersji badanego materiału. Frakcja kontrolna pochodzi z materiału o niskim stopniu dyspersji i funkcjonalizacji, uniemożliwiającym migrację w polu elektrycznym. Dlatego też intensywność pików G- widoczna w widmie Ramana, jest relatywnie niska w stosunku do widma pochodzącego od materiału referencyjnego. Analizując widmo frakcji swobodnej, pochodzącej od jednościennej nanorurek węglowych charakteryzujących się nadzwyczajnym stopniem dyspersji oraz funkcjonalizacji, można zauważyć znaczący spadek intensywności pików G-. Obserwacja ta zgodna jest z poprzednimi obserwacjami zachowania się materiału SWCNTs-LA2 podczas separacji SWCNTs metodą FSE. Tym samym, obserwacja ta jest kolejnym potwierdzeniem postawionej uprzednio hipotezy odnośnie pochodzenia kształtu linii BWF.

Wszystkie widma otrzymane w wyniku analizy próbek metodą spektroskopii Ramana w zakresie D - G nie wykazały cech szczególnych względem materiału referencyjnego. Jedyną znaczącą różnicą była zmiana intensywności pików D. Tabela 13 przedstawia porównanie uśrednionych wartości I_G/I_D , oszacowanych na podstawie wielokrotnie przeprowadzonych analiz badanego materiału.

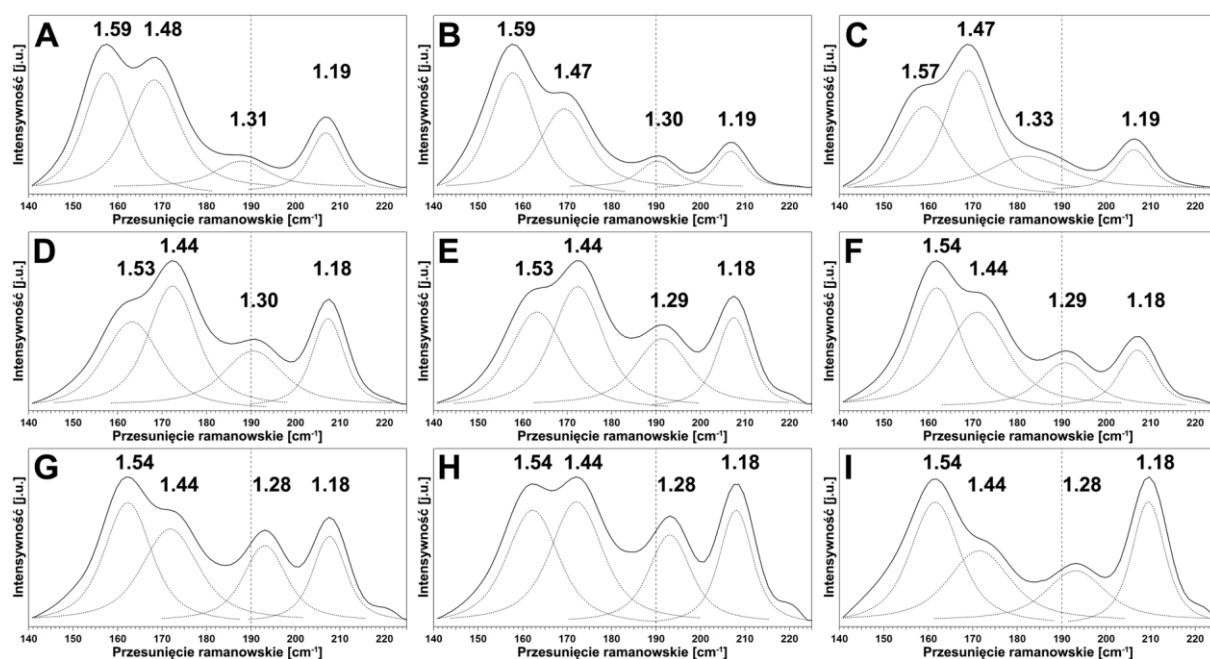
Tabela 13 Uśrednione wartości I_G/I_D analizowanego materiału oszacowane na podstawie widm otrzymanych metodą spektroskopii Ramana w zakresie pików D i G

Referencja $I_G/I_D = 6.5$	Stosunek $I_G/I_D \pm 0.05$								
Fracja	Kontrolna	0.2 %	0.5 %	1.0 %	1.5 %	2.0 %	2.5 %	3.0 %	Swobodna
Stosunek I_G/I_D	6.0	5.2	4.6	4.6	4.8	5.0	4.6	4.1	5.5

Wartości I_G/I_D są w bezpośredni sposób związane ze stopniem zdefektowania struktury grafenowej, którego przyczyną jest zastosowanie ultradźwięków podczas procesu dyspersji materiału. Niska wartość I_G/I_D frakcji kontrolnej w porównaniu do referencji jest związana ze słabą dyspersją oraz funkcjonalizacją materiału. Frakcja swobodna pomimo wysokiego stopnia dyspersji nie wykazuje drastycznych zmian strukturalnych względem referencji związanych z stosowaniem ultradźwięków. Obserwowana różnica I_G/I_D wśród frakcji pozyskanych z członów żelowych związana jest ze stopniem zdefektowania strukturalnego, specyficznym dla wiązek nanorurek o określonym stopniu agregacji oraz średnicy. W grupie tej materiałami o najniższym stopniu zdefektowania są nanorurki pochodzące z frakcji o 0.2 % i 2.0 % stężeniu agarozy.

W celu oceny wydajności separacji pod kątem średnicy dokonano analizy materiału metodą spektroskopii Ramana w zakresie RBM. Rysunek 69 przedstawia dominujące średnice nanorurek węglowych w poszczególnych frakcjach. Widma nie zostały poddane dopasowaniom Voigta. Przedstawione krzywe mają charakter orientacyjny ułatwiając pozycjonowanie poszczególnych komponentów oraz oszacowanie dominujących średnic.

Materiał badany zastosowany do tego doświadczenia jest mieszaniną jednościennych nanorurek węglowych o rozrzucie średnic o wartościach od ~ 1.6 nm do ~ 1.0 nm. Korzystając z wykresu Kataury można oszacować charakter przewodzenia materiału. Przy długości fali $\lambda = 785$ nm, materiał o średnicy powyżej 1.3 nm posiada charakter metaliczny, natomiast materiał o średnicy poniżej 1.3 nm posiada właściwości półprzewodzące



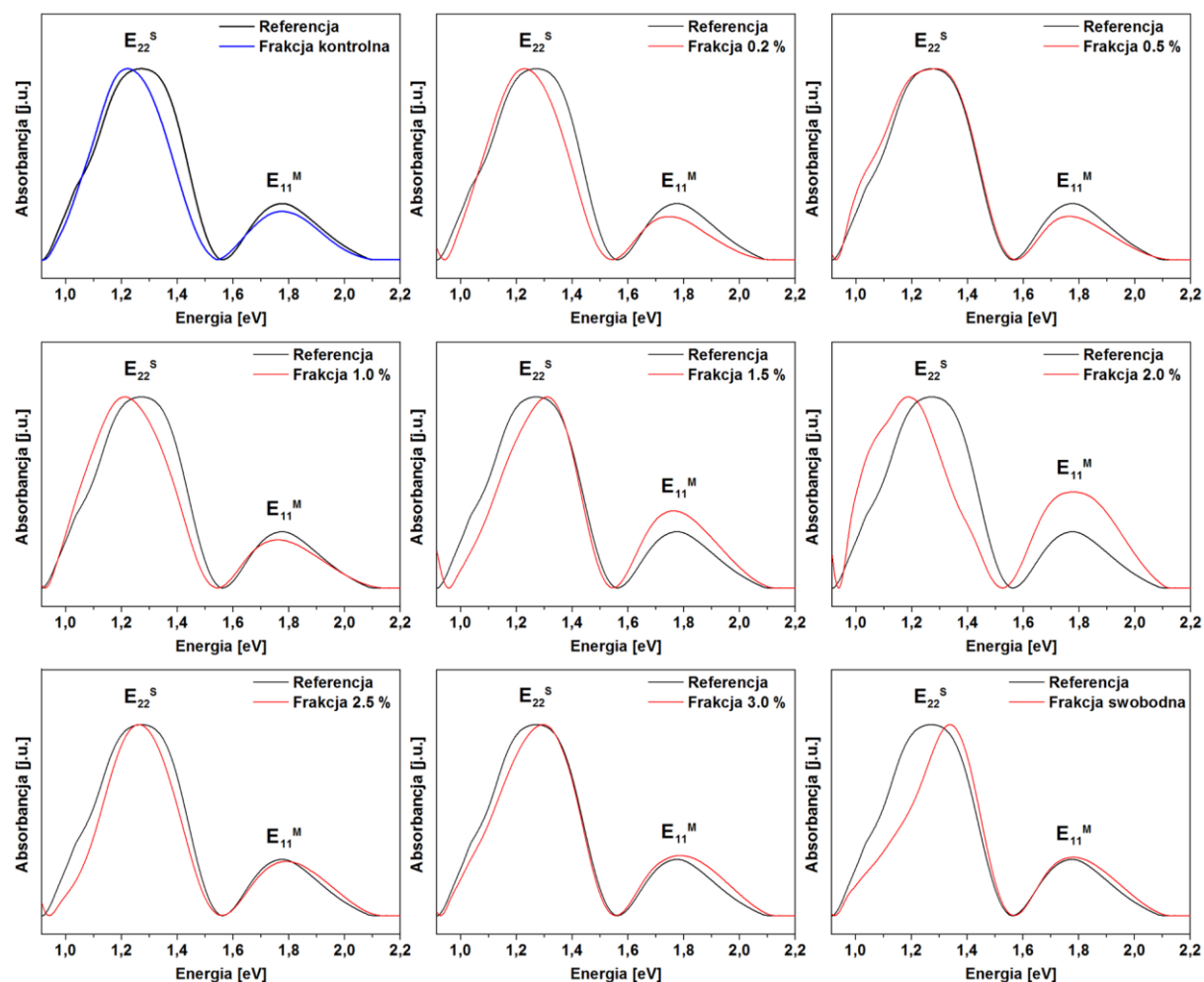
Rys. 69 Widma oczyszczonych frakcji SWCNTs otrzymane metodą spektroskopii Ramana w zakresie RBM:
 A) frakcja kontrolna, B) frakcja 0.2 %, C) frakcja 0.5 %, D) frakcja 1.0%, E) frakcja 1.5 %, F) frakcja 2.0 %, G) frakcja 2.5 %, H) frakcja 3.0 %, I) frakcja swobodna

W widmach materiału otrzymanych z frakcji 0.2 % - 3.0 % można zaobserwować zróżnicowaną dystrybucję średnic związaną z migracją wiązek jednościennej nanorurek węglowych. Analizując widmo materiału otrzymanego z frakcji 3.0 % można dostrzec immobilizację wiązek materiału o średnicach 1.54 nm, 1.44 nm, 1.28 nm oraz 1.18 nm. Materiał, który opuszcza żel w formie frakcji swobodnej prawdopodobnie jest mieszaniną izolowanych rurek o średnicach 1.5 nm - 1.4 nm oraz wiązek nanorurek o średnicach 1.3 nm - 1.1 nm, o różnym stopniu agregacji.

Najbardziej widoczne efekty frakcjonowania jednościennej nanorurek węglowych można zaobserwować porównując widma materiałów otrzymanych z frakcji kontrolnej oraz frakcji swobodnej (Rys. 69):

- Przesunięcie dominującej intensywności pików w kierunku średnic materiału o niższych wartościach (z 1.59 nm do 1.54 nm).
- Spadek zawartości nanorurek w frakcji swobodnej o średnicy 1.48 nm.
- Wzrost zawartości nanorurek w frakcji swobodnej o 1.18 nm.

Celem określenia wydajności procesu separacji elektroforetycznej pod względem właściwości przewodzących, otrzymane frakcje materiału poddano analizie metodą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-Vis-NIR (Rys. 70).



Rys 70. Widma oczyszczonych frakcji SWCNTs otrzymane metodą spektroskopii absorpcyjnej (UV-Vis-Nir)

Analizując widma frakcjonowanych jednościennych nanorurek węglowych można zaobserwować zmiany energetyczne występujące w osobliwościach van Hove'a. Wzrost zawartości nanorurek o właściwościach przewodzących związany jest ze stratą energii w obszarze piku E_{22}^S , natomiast wzrost zawartości materiału o charakterze półprzewodników związany jest ze stratą energii w obszarze piku E_{11}^M .

Pomimo, że strata lub wzrost energii w poszczególnych obszarach pików jest ściśle związana ze średnicą materiału, nie jest możliwe powiązanie wyników spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-Vis-NIR z wynikami otrzymanymi spektroskopią Ramana.

Jest to związane z brakiem informacji dotyczących rozrzutu średnic wśród obecnych w próbce nanorurek, wzbudzanych energią o różnej długości fali ($\lambda \neq 785$ nm).

Oszacowaną zawartość jednościennych nanorurek węglowych o właściwościach przewodzących, w oczyszczonych frakcjach prezentuje tabela 14.

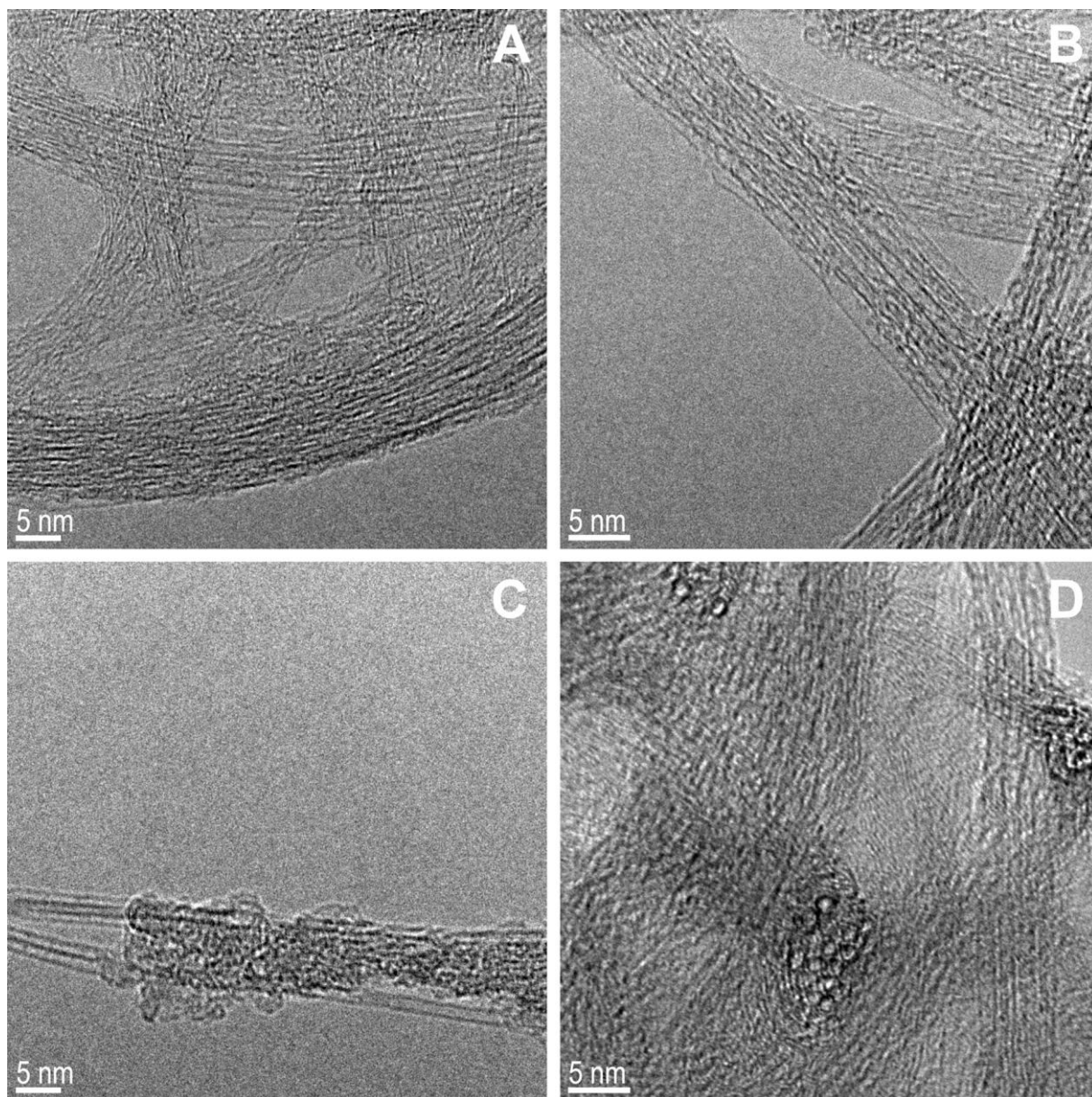
Tabela 14. Zawartość nanorurek przewodzących w poszczególnych frakcjach otrzymanych po procesie separacji metodą gradientowej elektroforezy żelowej

Referencja M = 16 [%]	Zawartość materiału o charakterze metalicznym [%] ± 1 [%]								
Frakcja	Kontrolna	0.2 %	0.5 %	1.0 %	1.5 %	2.0 %	2.5 %	3.0 %	Swobodna
Metaliczność	16	14	12	16	25	30	19	20	20

Najwyższy wzrost zawartości materiału o właściwościach przewodzących w stosunku do referencji, obserwuje się w frakcjach 1.5 % (wzrost o 56 %) oraz 2.0 % (wzrost o 87.5 %). Natomiast najwięcej nanorurek o właściwościach półprzewodzących (88 %) zawiera frakcja 0.5 %. Poprzez zastosowanie gradientowej elektroforezy żelowej uzyskano o 4 % więcej materiału o właściwościach przewodzących w porównaniu do swobodnej elektroforezy w roztworze. Jednakże, ze względu na pracochłonność oraz koszty przeprowadzenia procesu związane z eksploatacją odczynników, rezultat ten jest niewystarczający do tego, aby metoda ta była efektywna.

W celu scharakteryzowania morfologii otrzymanych frakcji materiału zastosowano analizę metodą wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Rysunek 71 prezentuje mikrografie frakcji kontrolnej, frakcji otrzymanej z członu o najwyższej zawartości nanorurek o właściwościach przewodzących oraz frakcji swobodnej przed i po oczyszczeniu z zanieczyszczeń procesowych.

Frakcja kontrolna (Rys. 71 A) zawiera słabo zdyspergowane wiązki SWCNTs o zbyt niskiej funkcjonalizacji, która uniemożliwiła migrację w polu elektrycznym podczas procesu separacji. Mikrografia materiału pozyskanego z frakcji 2.0 % (Rys. 71 B) prezentuje typowy, dla wszystkich oczyszczonych frakcji obraz przedstawiający luźne wiązki nanorurek. Wysoki stopień funkcjonalizacji materiału otrzymanego z frakcji swobodnej potwierdza mikrografia 71 C. Mikrograf ten prezentuje izolację nanorurek węglowych poprzez funkcjonalizację surfaktantem. Usunięcie surfaktantu w wyniku zastosowania procesu oczyszczania powoduje auto agregację nanorurek w wiązki (Rys. 71 D). Jest to spowodowane oddziaływaniem sił van der Waalsa oraz obecnością wiązań π pomiędzy stykającymi się warstwami grafenowymi.



Rys. 71 Mikrografie TEM przedstawiające: A) frakcję kontrolną, B) frakcję 2.0 %, C) frakcję swobodną przed oczyszczaniem, D) frakcję swobodną po oczyszczaniu

Na mikrografie (Rys. 71 D) można zaobserwować także przekrój poprzeczny próbki, ukazujący niski rozrzut średnic nanorurek, będący wizualnym potwierdzeniem wydajności procesu frakcjonowania pod względem średnic, metodą gradientowej elektroforezy żelowej.

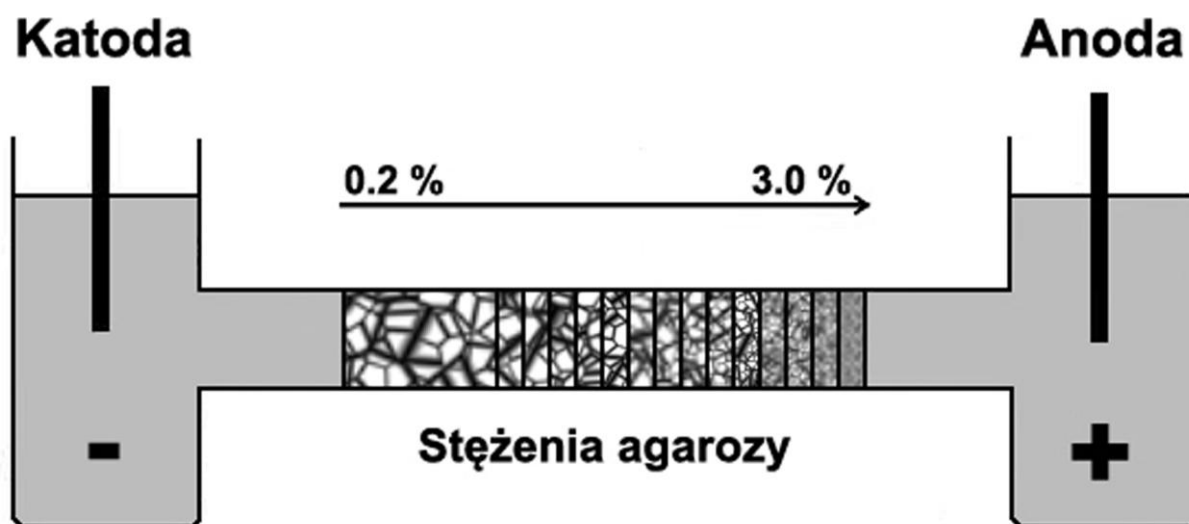
Podsumowując, w przypadku separacji nanorurek pod kątem średnic, opracowana metoda posiada zbyt mały gradient stężeń agarozy w stosunku do materiału SWCNTs-LA1. W przypadku frakcjonowania materiału pod względem właściwości przewodzących, zastosowanie gradientowej elektroforezy żelowej pozwoliło na zwiększenie właściwości przewodzących w 5 frakcjach w zakresie od 19 % do 87 % względem referencji.

Informacje uzyskane na podstawie analiz metodami spektro- oraz mikroskopowymi sugerują, że opracowywana metoda posiada potencjalne zastosowanie w celu frakcjonowania materiału o rozrzucie średnic powyżej 1.6 nm lub o krańcowych dystrybucjach średnic, charakterystycznych dla mieszanin jedno i wielościennych nanorurek węglowych.

13.3 Separacja SWCNTs pod względem średnicy (SWCNTs-LA2)

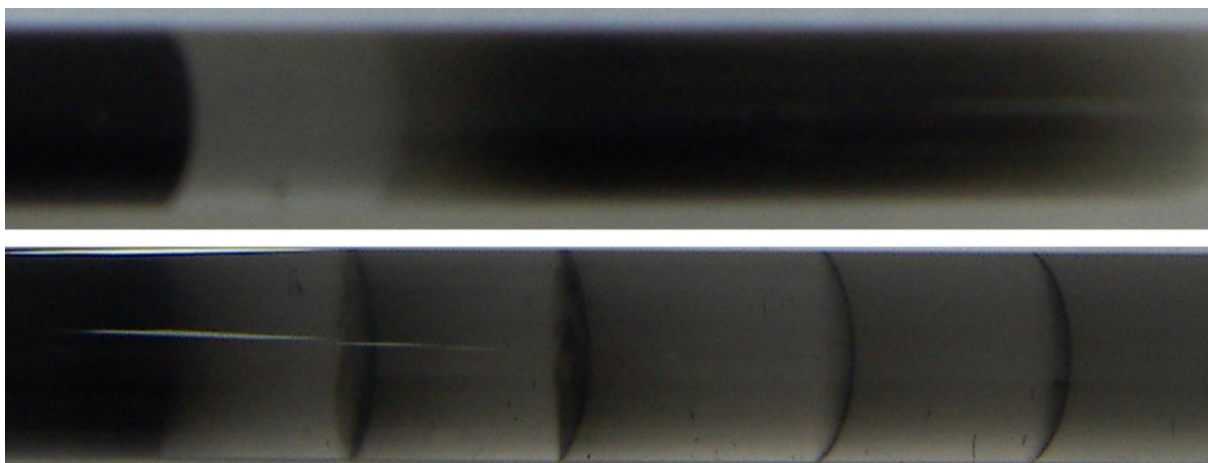
W doświadczeniu zbadano wydajność separacji jednościennych nanorurek węglowych o niskim rozrzucie średnic metodą gradientowej elektroforezy żelowej. W celu nadania ładunku elektrycznego oraz otrzymania wysokiego stopnia dyspersji materiału, uprzednio oczyszczony materiał badawczy (SWCNTs-LA2) został poddany 12 godzinnej ultrasonikacji w 2 % roztworze deoksycholanu sodu.

Gradientowy żel agarozowy przygotowany według procedury [9.4.3] składał się z 15 członów o określonym stężeniu agarozy. W odróżnieniu od poprzedniego doświadczenia [13.2], sfunkcjonalizowane nanorurki węglowe zostały immobilizowane w najdłuższym członie żelu o najniższym stopniu usieciowania (0.2 %). Stężenie agarozy w pozostałych członach żelu obejmowało zakres od 0.3 % do 3.0 %, a każdy z członów żelu posiadał objętość $\sim 1 \text{ cm}^3$. Wszystkie roztwory zastosowane do stworzenia członów żelu agarozowego bazowały na 0.1 M buforze trisowo - boranowym (pH 8.25). Rurka zawierająca żel została umieszczona pomiędzy dwoma komorami, zawierającymi platynowe elektrody zanurzone w 0.1 M buforze trisowo - boranowym (pH 8.25). Proces separacji elektroforetycznej prowadzono przez 48 godzin pod napięciem 100 V [9.4.4]. Schemat doświadczalnego zestawu elektroforetycznego z modułem separacyjnym przedstawia rysunek 72.



Rys. 72 Schemat doświadczalnego zestawu elektroforetycznego z modułem separacyjnym II

W wyniku przeprowadzenia procesu elektroforetycznego część materiału opuściła żel i została zebrana z obszaru anody jako frakcja swobodna. Rysunek 73 przedstawia migrację nanorurek w gradientowym żelu agarozowym podczas procesu separacji elektroforetycznej.



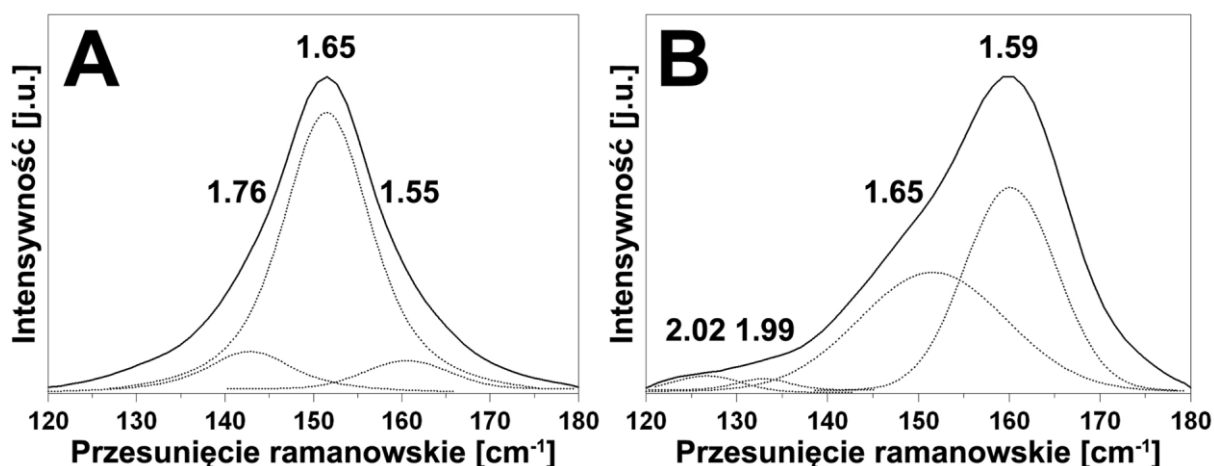
Rys. 73 Proces frakcjonowania SWCNTs w module separacyjnym II

Ze względu na wysoką ilość członów agarozowych w żelu gradientowym, w miejscach styku poszczególnych członów, zamiast prążków można zauważyć ciemny odcień świadczący o obecności separowanego materiału. Żel został podzielony zgodnie z miejscami styku członów, a każdy człon opisany jako frakcja w zależności od stężenia agarozы. Każda odzyskana frakcja została oczyszczona z agarozы oraz pozostałości po procesie separacji, za pomocą procedury [9.4.5] omówionej w rozdziale 13.1.

Wydajność separacji jednościennych nanorurek węglowych pod względem średnicy zanalizowano metodą spektroskopii Ramana w zakresie RBM ($\lambda = 785 \text{ nm}$). Morfologię materiału w poszczególnych frakcjach scharakteryzowano za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Zastosowany w celu funkcjonalizacji nanorurek deoksycholan sodu nie wykazuje właściwości selektywnych w stosunku do materiału o określonym charakterze przewodzenia [250]. Z tego względu nie przeprowadzono analiz metodą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-Vis-NIR.

Wszystkie widma Ramana w zakresie RBM zostały poddane dopasowaniu Voigta celem określenia położenia centrum poszczególnych komponentów w widmach. Na tej podstawie określono dominujące średnice nanorurek węglowych w poszczególnych frakcjach.

Rysunek 74 przedstawia widmo materiału referencyjnego (otrzymanego w identyczny sposób, zgodnie ze standardową procedurą zastosowaną w poprzednim doświadczeniu) oraz widmo pochodzące z frakcji swobodnej odzyskanej z roztworu buforowego w komorze anody. Wartości liczbowe prezentują oszacowane średnice nanorurek.

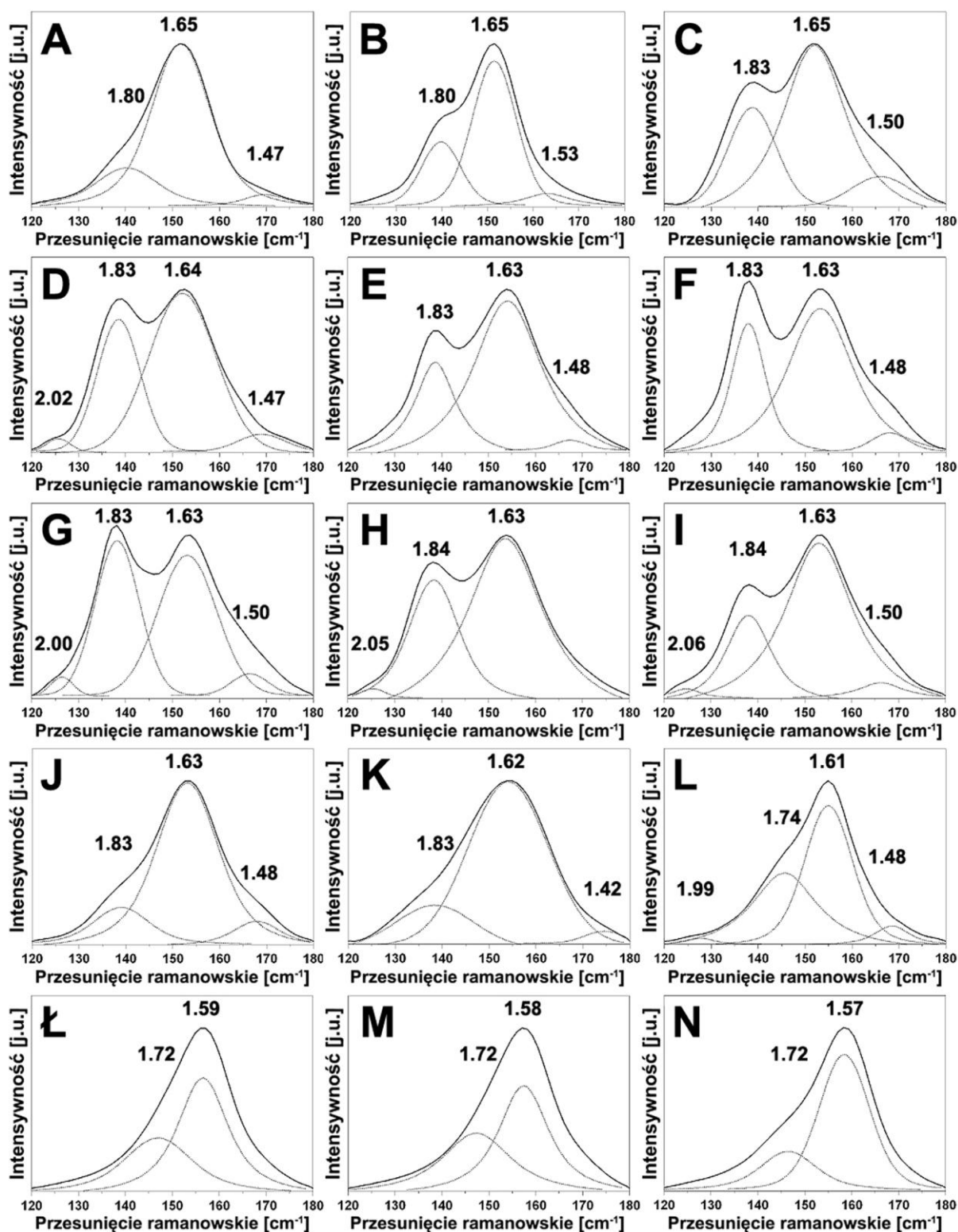


Rys. 74 Widma otrzymane metodą spektroskopii Ramana w zakresie RBM:

A) materiału referencyjnego oraz B) oczyszczonej frakcji swobodnej

Na rysunku 74 A można zauważyć, że analizowany materiał referencyjny jest mieszaniną SWCNTs o rozrzucie średnic od ~ 1.4 nm do ~ 2.1 nm. Najwyższa zawartość nanorurek w referencji charakteryzuje się średnicą ~ 1.65 nm. Niezbitym dowodem na wydajność procesu separacji metodą gradientowej elektroforezy żelowej, jest widmo materiału pochodzącego z swobodnej frakcji, która opuściła żel migrując przez człony o najwyższym usieciowaniu. Obecność nanorurek o średnicach od ~ 2.0 nm do ~ 1.8 nm sugeruje fakt migracji i odseparowania materiału o wysokim stopniu izolacji poszczególnych struktur. Natomiast obecność nanorurek o średnicy ~ 1.65 nm oraz większości nanorurek o średnicy ~ 1.56 nm przypuszczalnie związana jest z obecnością odpowiednio małych i średnich wiązek jednościennych nanorurek węglowych.

Rysunek 75 prezentuje widma materiału odzyskanego z członów żelu o określonym stopniu usieciowania. Ze względu na fakt, że SWCNTs o największej średnicy są w stanie opuścić żel agarorowy (Rys. 74 B), obserwowana zmiana rozkładu średnic materiału w poszczególnych frakcjach jest dowodem na migrację i immobilizację wiązek nanorurek węglowych o różnej masie oraz średnicy. Porównując frakcje pochodzące z członów żelu o stężeniu agarozy od 0.2 % do 3 %, zaobserwowano sukcesywną zmianę w rozrzucie średnic w poszczególnych frakcjach. Średnica wiązek immobilizowanego materiału jest odwrotnie proporcjonalna do stopnia usieciowania członów żelu. Efekt jest najbardziej widoczny w przypadku migracji wiązek o dominującej średnicy, wśród których nastąpiła separacja nanorurek o średnicy od 1.65 nm do 1.57 nm, a nawet 1.56 nm w przypadku materiału pochodzącego z swobodnej frakcji (Rys. 74 B).



Rys. 75 Widma spektroskopii Ramana w zakresie RBM otrzymane z oczyszczonych członów żelu o stężeniu:

A) 0.2 %, B) 0.3 %, C) 0.4 %, D) 0.5 %, E) 0.6 %, F) 0.7 %, G) 0.8 %, H) 0.9 %, I) 1.0 %, J) 1.25 %, K) 1.5 %, L) 1.75 %, L) 2.0 %, M) 2.5 %, N) 3.0 %

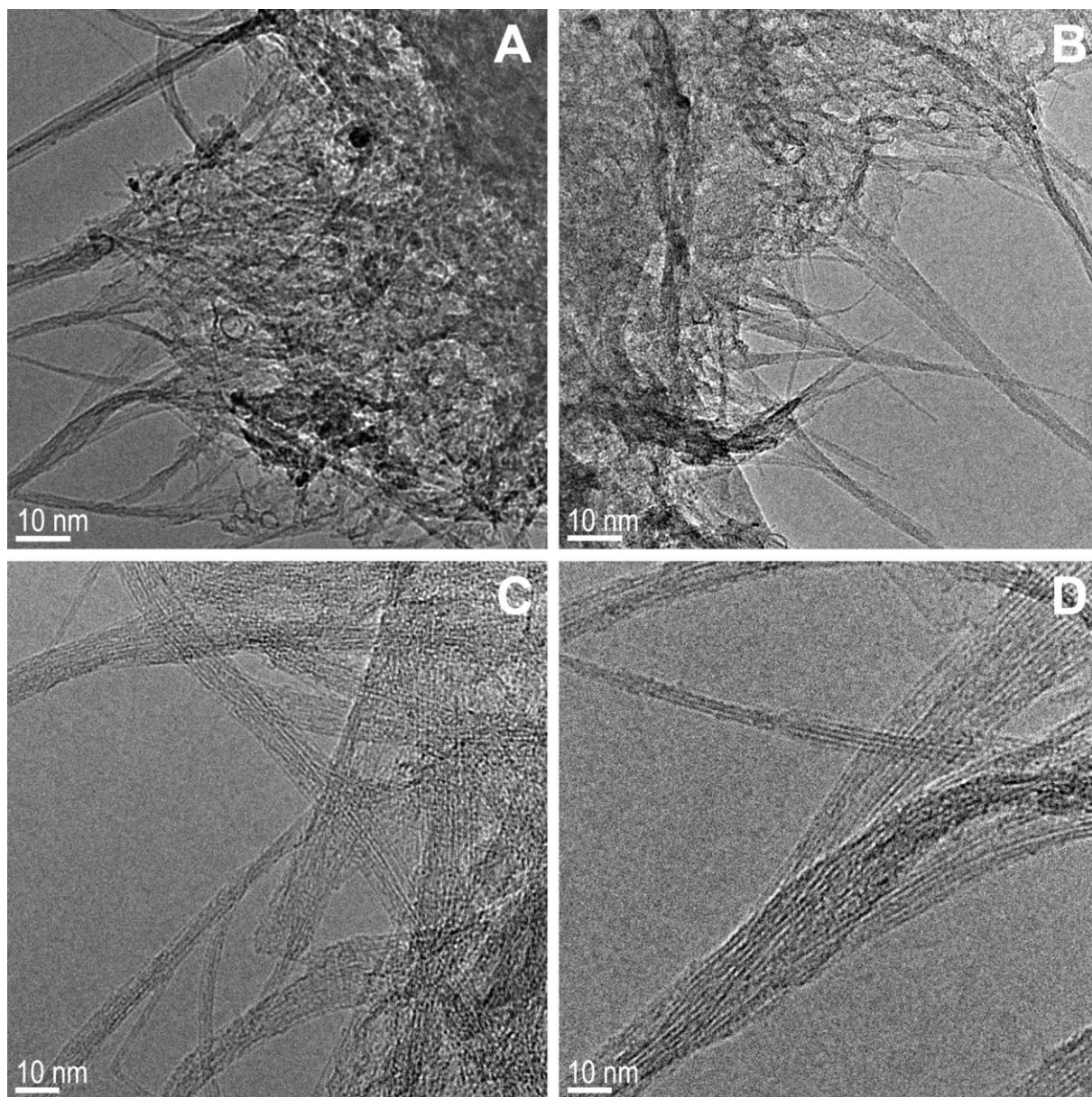
W członach modułu separacyjnego o stężeniach agarozy od 0.2 % do 1.5 % obserwuje się rozdział wiązek nanorurek o średnicy ~ 1.8 nm. Całkowity zanik komponentu w widmie

frakcji o 1.75 % stężeniu agarozy, świadczącego o wysokiej zawartości materiału o omawianej średnicy, jest kolejnym potwierdzeniem udanej separacji wiązek nanorurek pod względem średnicy. Najwyższa zawartość materiału o średnicy ~ 1.8 nm została otrzymana w członach żelu o 0.7 % oraz 0.8 % stężeniu agarozy. Ponadto, wraz z zanikiem komponentów RBM charakterystycznych dla nanorurek o powyższej średnicy, w członach żelu o stężeniu agarozy powyżej 1.5 % obserwuje się pojawienie komponentów świadczących o obecności nanorurek o średnicy ~ 1.7 nm (Rys. 75 L-N). Różnica (a nawet wzrost) w intensywności komponentów RBM świadczących o obecności nanorurek o średnicy ~ 1.8 nm, związana jest z relacją pomiędzy średnicą i wielkością powierzchni właściwej nanorurek a stopniem dyspersji i funkcjonalizacji materiału. Z tego względu, lepiej zdyspergowany materiał o większej średnicy migruje poprzez człony żelu w postaci niewielkich wiązek. Efekt ten jest najlepiej widoczny w przypadku wiązek nanorurek o średnicy ~ 2.0 nm (Rys. 75 D, G-I), pośród których prawdopodobnie izolowane, pojedyncze struktury znajdują się w frakcji swobodnej (Rys. 74 B).

W celu scharakteryzowania morfologii oczyszczonych frakcji materiału, zastosowano analizę metodą wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Rysunek 76 prezentuje kompilację typowych mikrografii TEM.

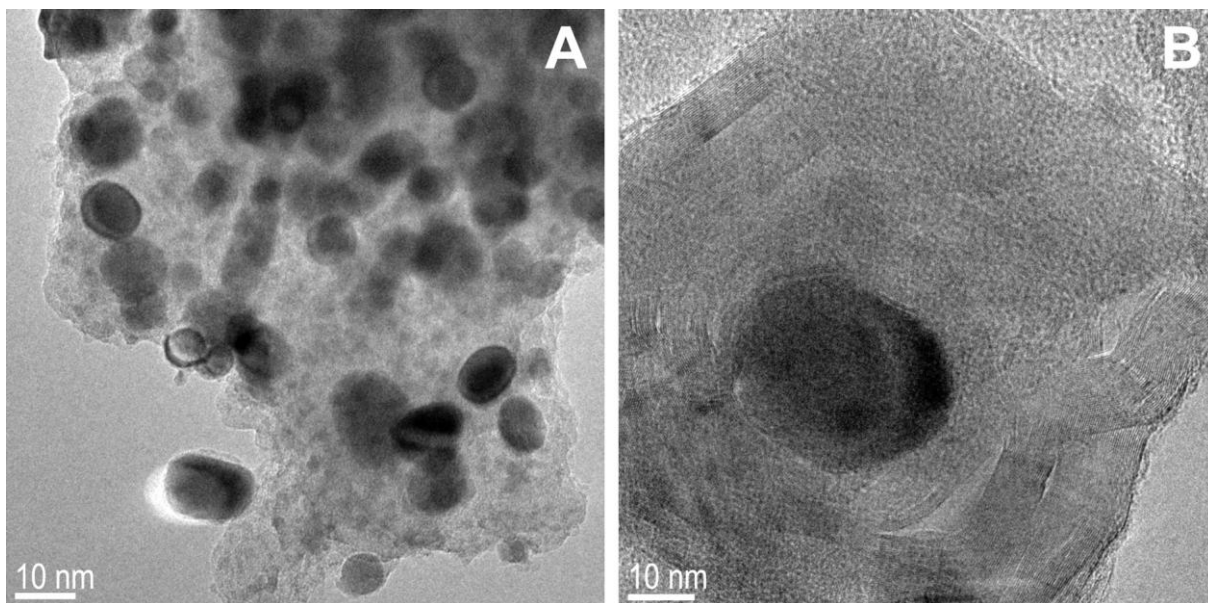
Mikrografia 76 A prezentuje materiał referencyjny zawierający wiązki jednościennych nanorurek węglowych, puste węglowe otoczki powstałe po wytrawieniu kwasem cząstek katalizatora, a także jego pozostałości w próbce. Jednościenne nanorurki węglowe ze względu na niski stopień dyspersji oraz funkcjonalizacji deoksycholem sodu pozostały związane w strukturze żelu o 0.2 % stężeniu agarozy (Rys. 76 B). Mikrografie frakcji migrujących materiału, otrzymanego z członów żelu o stężeniu agarozy od 0.3 % do 3.0 %, prezentowały obecność wiązek nanorurek węglowych o różnym stopniu agregacji. Mikrografia 76 C przedstawia typowy obraz nanorurek pochodzący z frakcji żelu o 1.0 % stężeniu agarozy.

Analiza morfologiczna materiału pochodzącego z frakcji swobodnej potwierdziła informacje otrzymane metodą spektroskopii Ramana. Uzyskana mikrografia (Rys. 76 D) wykazała obecność niewielkich wiązek jednościennych nanorurek węglowych cechujących się bardzo wąskim rozrzutem średnic.



Rys. 76 Mikrografie TEM przedstawiające: A) materiał referencyjny, B) materiał pochodzący z frakcji 0.2 %, C) wiązki nanorurek pochodzące z frakcji 1.0 %, D) wiązki nanorurek pochodzące z frakcji swobodnej

Co interesujące, we frakcji żelu o 0.7 % stężeniu agarozy zaobserwowano duże skupiska katalizatora (Rys 77 A). Obecność pozostałości cząstek katalizatora we frakcji, podobnie jak w przypadku swobodnej elektroforezy w roztworze, związana jest z wysokim stopniem dyspersji materiału. Możliwość odzyskania niewykorzystanego oraz drogiego katalizatora PtRhRe jest bardzo korzystna ze względów ekonomicznych. Celem zbadania możliwości ponownego wykorzystania katalizatora, zastosowano go w syntezie nanorurek węglowych metodą chemicznego osadzania par [9.1]. W wyniku przeprowadzonej syntezy otrzymano nanootoczki węglowe zaprezentowane na mikrografii 77 B.



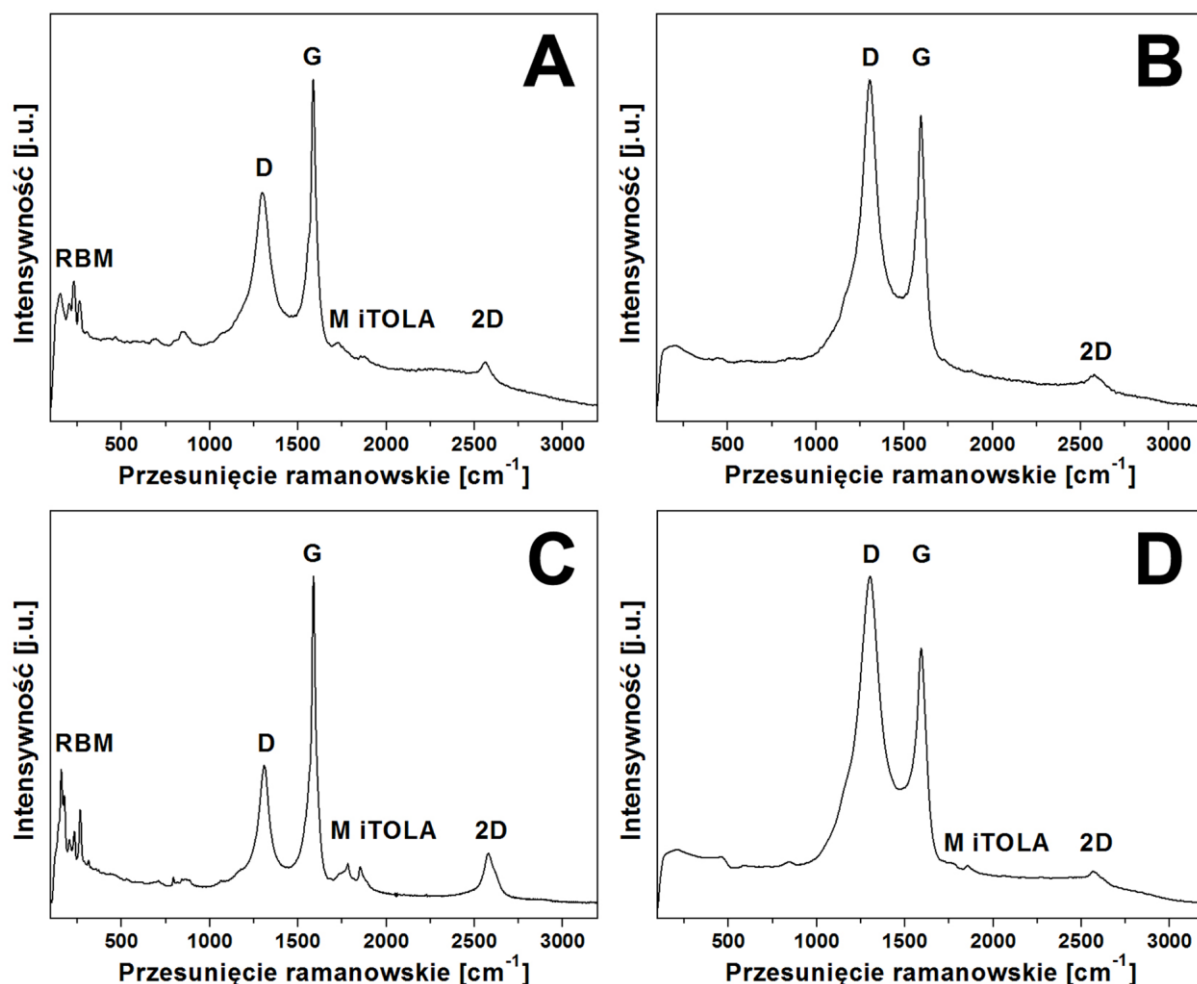
Rys. 77 Mikrografie TEM przedstawiające: A) agregaty cząstek katalizatora obecne we frakcji 0.7 % oraz B) syntetyzowane metodą CVD nanootoczki węglowe

Podsumowując, obecność w roztworze materiału o największej średnicy oznacza, że pory żelu o najwyższym stopniu sieciowania są zbyt duże w stosunku do izolowanych nanorurek węglowych. Z tego względu, w przypadku frakcjonowania zastosowanego materiału nie istnieje możliwość idealnej separacji izolowanych struktur nanorurkowych. Z przyczyn technicznych nie istnieje możliwość zastosowania w układzie żelu o gradientie stężenia agarozы powyżej 4.0 %. Dlatego też, w przypadku jednościennych nanorurek węglowych o rozrzucie średnic od ~ 1.4 nm do ~ 2.1 nm zastosowanie gradientowej elektroforezy żelowej ograniczone jest do pozyskania materiału wzbogaconego w nanorurki o określonej większości średnic. Ponadto, dzięki zastosowaniu gradientowej elektroforezy żelowej istnieje możliwość odzyskania części niewykorzystanego katalizatora, który po oczyszczeniu może zostać ponownie zastosowany w kolejnych procesach syntezy nanostruktur węglowych.

13.4 Przygotowanie materiału badawczego do separacji (CNTs)

Metodę elektroforezy żelowej zastosowano do rozdzielenia mieszaniny nanorurek węglowych. Badana mieszanina składała się z jednościennej oraz wielościennej nanorurek węglowych o podobnym profilu wytrzymałości termicznej uniemożliwiającej separację materiału według ilości ścian poprzez selektywne wypalanie. Badaną mieszaninę otrzymano na drodze chemicznego osadzania par [9.1] oraz zastosowania wieloetapowej procedury oczyszczania [9.2.2]. Przed zastosowaniem materiału w procesie separacji, mieszanina nanorurek węglowych została scharakteryzowana metodami spektroskopii Ramana, analizy termogravimetrycznej, a także wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

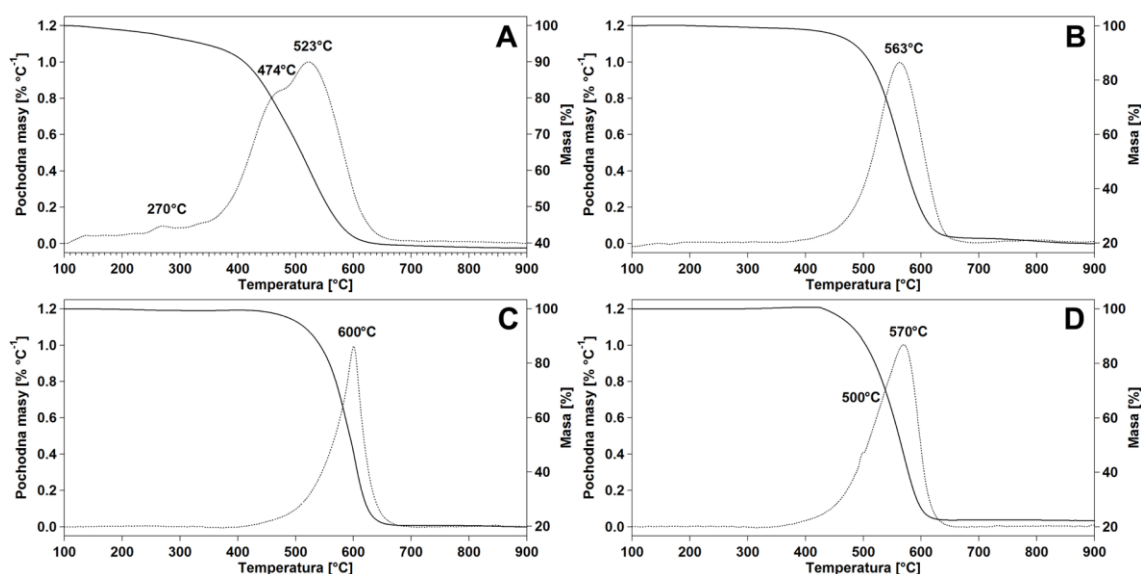
Widma otrzymanego materiału zaprezentowane na rysunku 78 potwierdzają obecność mieszaniny nanorurek węglowych, zarówno przed jak i po procesie oczyszczania.



Rys. 78 Widma spektroskopii Ramana potwierdzające obecność: A) SWCNTs przed oczyszczaniem, B) MWCNTs przed oczyszczaniem, C) SWCNTs po oczyszczaniu, D) MWCNTs po oczyszczaniu

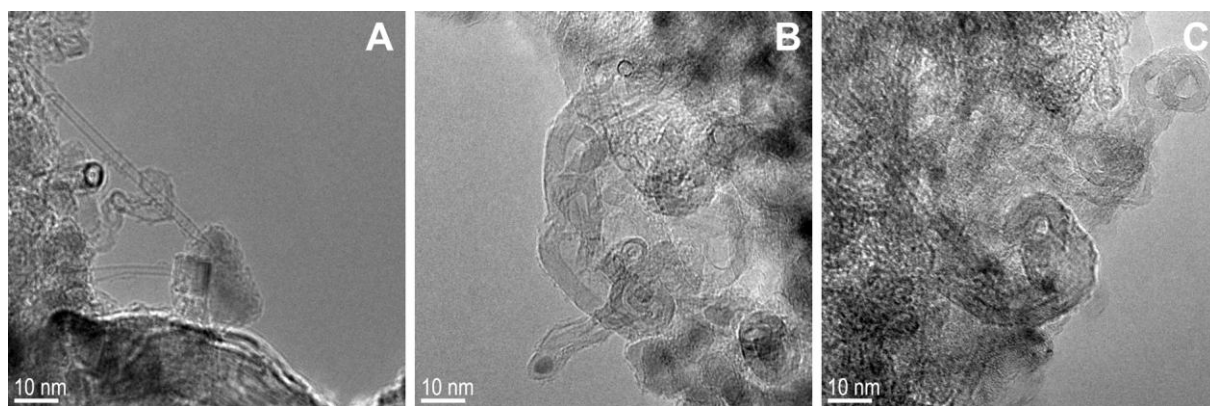
Interesującym faktem jest to, że w wyniku zastosowania procesu oczyszczania polepszeniu uległa struktura jednościennych nanorurek węglowych (wartość I_G/I_D wzrosła z 1.53 do 2.36), natomiast struktura grafenowa MWCNTs została nieznacznie zdefektowana (wartość I_G/I_D uległa obniżeniu z 0.89 do 0.79).

Celem oceny czystości otrzymanego materiału pod kątem zawartości pozostałości katalizatora oraz określenia profilu wytrzymałości termicznej zastosowano analizę termogravimetryczną. Rysunek 79 przedstawia krzywą TG oraz DTG. Wnioskując z krzywej TG, w wyniku utlenienia syntetyzowanego materiału w temperaturze 900 °C pozostało aż 38.5 % popiołu związanego z obecnością pozostałości cząstek katalizatora (Rys. 79 A). Analizując krzywą DTG syntetyzowanej mieszaniny zauważyć można kilku stopniową utratę masy. Temperatura utlenienia materiału w granicach od 200 °C do 400 °C jest charakterystyczna dla T_0 amorficznego węgla, natomiast temperatury utlenienia materiału powyżej 400 °C odnoszą się do nanorurek węglowych o różnej liczbie ścian oraz o różnym stopniu zdefektowania struktury egzohedralnej. Wielokrotne wytrawienie materiału w roztworze kwasu solnego umożliwiło zmniejszenie zawartości pozostałości cząstek katalizatora do 20 %. Utlenienie materiału w 475 °C umożliwiło usunięcie amorficznego węgla oraz silnie zdefektowanych nanorurek węglowych (Rys. 79 B). W wyniku wytrawiania i utlenienia maksymalna T_0 wzrosła do 663 °C. Wygrzanie materiału w 1100 °C w warunkach wysokiej próżni, spowodowało reorganizację struktury grafenowej oraz usunięcie powierzchniowych grup funkcyjnych zwiększając termostabilność materiału do 600 °C względem nanorurek otrzymanych w wyniku syntezy (Rys. 79 C). Niezwykle smukły profil krzywej DTG sugerujący obecność jednego typu nanorurek węglowych był niezgodny z wynikami otrzymanymi metodą spektroskopii Ramana. Z tego względu zwiększono czas utleniania materiału obniżając skok temperatury z 10 °C/min do 2.5 °C/min a tym samym zwiększając czułość i dokładność analizy termogravimetrycznej. Dzięki temu otrzymano krzywą DTG o szerszym profilu z dodatkowym pikiem świadczącym o obecności nanorurek o niższej temperaturze utlenienia ($T_0 = 500$ °C) (Rys. 79 D). W wyniku wydłużenia procesu utleniania maksymalna T_0 uległa obniżeniu do 570 °C.



Rysunek 79. Krzywe TG oraz DTG otrzymane metodą analizy termograwimetrycznej: A) syntetyzowanych, B) oczyszczonych, C) wygrzanych (10 °C/min), D) wygrzanych (2.5 °C/min) nanorurek węglowych.

W celu oszacowania czystości próbki oraz oceny morfologii badanego materiału zastosowano analizę metodą wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Rysunek 80 prezentuje mikrografie mieszaniny nanorurek węglowych otrzymanych w wyniku procesu syntezy (Rys. 80 A i B) oraz po oczyszczeniu (Rys. 80 C).

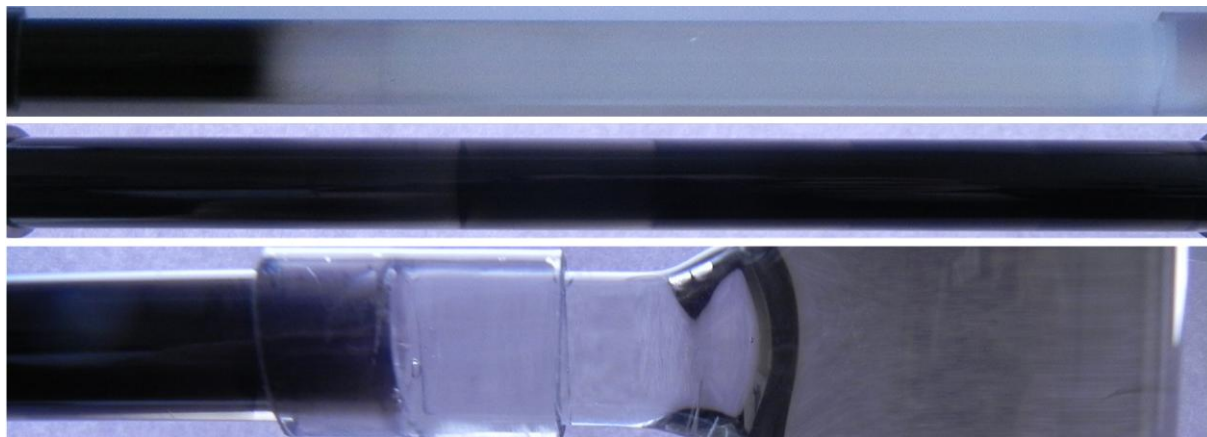


Rys. 80 Mikrografie TEM przedstawiające: A i B) materiał surowy oraz C) materiał oczyszczony

Mikrografie przedstawiają nanorurki węglowe o różnej liczbie ścian oraz średnicy, a także zanieczyszczeń i pozostałych struktur węglowych obecnych w próbce zarówno przed jak i po procesie oczyszczania. W materiale surowym można zauważyć nanorurki, amorficzny węgiel, obecność pozostałych cząstek katalizatora oraz pustych otoczek węglowych (Rys. 80 A i B). W materiale oczyszczonym zawartość ciemnych plam świadczących o obecności cząstek katalizatora znacząco maleje, potwierdzając tym samym zmniejszenie ich zawartości w wyniku wytrawiania kwasem chlorowodorowym (Rys. 80 C).

13.5 Separacja mieszaniny nanorurek węglowych (CNTs)

Przygotowany materiał badany poddano procesowi separacji pod względem liczby ścian metodą gradientowej elektroforezy żelowej. W celu otrzymania wysokiego stopnia dyspersji materiału oraz nadania ładunku elektrycznego materiał badany oraz wydzielona referencja zostały poddane 12 godzinnej ultrasonikacji w 2 % roztworze deoksyholanu sodu. Gradientowy żel agarozowy przygotowany według procedury [9.4.3] składał się z 7 członów o określonym stężeniu agarozy. Sfunkcjonalizowana mieszanina nanorurek węglowych została umieszczona w najdłuższym członie żelu o najniższym stopniu usieciowania (0.2 %). Stężenie agarozy w pozostałych członach żelu wynosiło 0.5 %, 1 %, 1.5 %, 2 %, 2.5 %, 3 %, a każdy z członów żelu posiadał objętość $\sim 1 \text{ cm}^3$. Wszystkie roztwory zastosowane do stworzenia członów żelu agarozowego bazowały na 0.1 M buforze trisowo - boranowym (pH 8.25). Podobnie jak w rozdziale 13.3, moduł separacyjny został umieszczony pomiędzy dwoma komorami zawierającymi platynowe elektrody zanurzone w 0.1 M buforze trisowo - boranowym (pH 8.25). Proces separacji elektroforetycznej prowadzono przez 48 godzin pod napięciem 100 V. Rysunek 81 przedstawia zdjęcia obrazujące przebieg procesu separacji. Zdjęcie ukazuje moduł separacyjny, w którym wraz z upływającym czasem materiał migruje przez wszystkie człony żelu. Część materiału wydostaje się z żelu i ostatecznie pozostaje w formie zawiesiny w komorze anody.



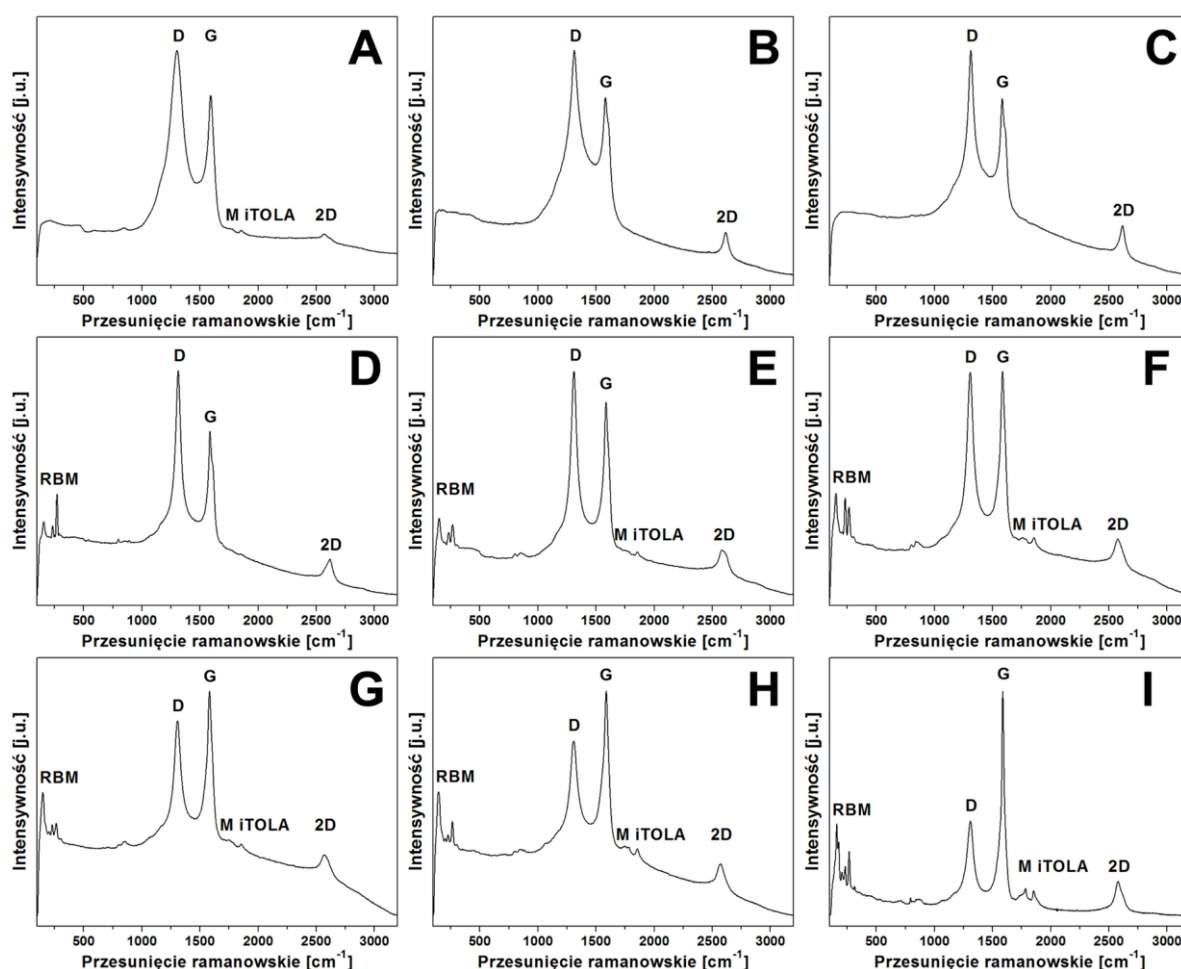
Rys. 81 Migracja mieszaniny nanorurek węglowych w module separacyjnym II

Otrzymane frakcje nanorurek zostały odzyskane z poszczególnych członów żelowych do dalszych analiz. Żel został podzielony zgodnie z miejscami styku członów, a każdy człon opisany jako frakcja w zależności od stężenia agarozy.

Każda zebrana frakcja została oczyszczona z agarozy oraz pozostałości po procesie separacji za pomocą uprzednio opracowanej procedury [9.4.5]. Celem zachowania warunków procesowych w celu porównania próbek, w identyczny sposób oczyszczono materiał referencyjny oraz materiał odzyskany z komory anody.

Każda z badanych próbek została szczegółowo zanalizowana metodą spektroskopii Ramana oraz za pomocą wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Ze względu na zbyt małą zawartość materiału w otrzymanych próbkach nie było możliwe otrzymanie rzetelnych wyników metodą analizy termograwimetrycznej.

Rysunek 82 prezentuje widma oczyszczonych frakcji oraz referencji otrzymanych metodą spektroskopii Ramana ($\lambda = 785 \text{ nm}$).



Rys. 82 Porównanie widm referencyjnych oraz poszczególnych frakcji otrzymanych metodą spektroskopii Ramana w zakresie pików D i G: A) referencja MWCNTs, B) frakcja 0.2 %, C) frakcja 0.5 %, D) frakcja 1.0 %, E) frakcja 1.5 %, F) frakcja 2.0 %, G) frakcja 2.5 %, H) frakcja 3.0 %, I) referencja SWCNTs

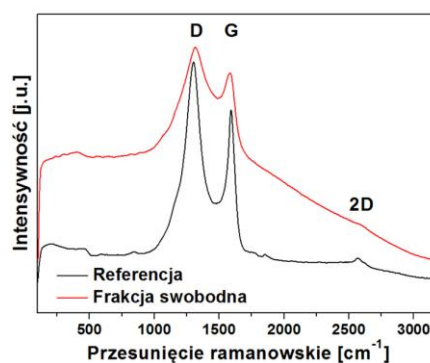
Na prezentowanych widmach można zauważyć następujące zależności:

- Frakcje 0.2 % oraz 0.5 % zawierają wielościennie nanorurki węglowe. Frakcje te mogą zawierać zarówno izolowane MWCNTs o dużych średnicach jak i wiązki mniejszych MWCNTs, które ze względu na rozmiar zostały immobilizowane w partiach żelu o niskich stężeniach agarozy.
- Frakcje 1.0 %, 1.5 % oraz 2.0 % zawierają mieszaninę nanorurek węglowych. Świadczyć może o tym stosunek pików D i G charakterystyczny dla MWCNTs oraz równoczesna obecność modu RBM charakterystycznego dla SWCNTs. Frakcje te mogą zawierać izolowane oraz wiązki MWCNTs o średnich średnicach, a także wiązki SWCNTs o średnicach w granicy ~ 1.7 nm do ~ 0.8 nm.
- Frakcje 2.5 % oraz 3.0 % zdominowane są przez SWCNTs z przewagą nanorurek o dużych średnicach. Niestety, frakcje te zawierają także MWCNTs o małych średnicach co zostało potwierdzone brakiem obecności osobliwości van Hove'a w otrzymanych widmach absorpcyjnych w zakresie UV-Vis-NIR (otrzymane widma nie nosiły znamion charakterystycznych dla nanorurek węglowych).
- Zmiana wartości I_G/I_D w kierunku materiału o lepszej organizacji strukturalnej (tabela 15) jest dowodem na zmniejszenie zawartości wielościennych nanorurek węglowych oraz zwiększenie zawartości jednościennych nanorurek węglowych w partiach żelu o wyższym stężeniu agarozy.

Tabela 15. Uśrednione wartości I_G/I_D frakcjonowanych nanorurek oszacowane na podstawie widm otrzymanych metodą spektroskopii Ramana w zakresie pików D i G

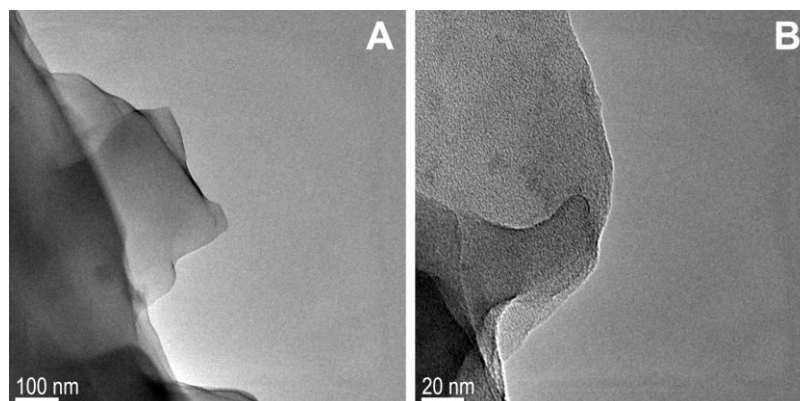
Referencja MWCNTs $I_G/I_D = 0.80$ Referencja SWCNTs $I_G/I_D = 2.36$	Stosunek $I_G/I_D \pm 0.05$						
Frakcja	0.2 %	0.5 %	1.0 %	1.5 %	2.0 %	2.5 %	3.0 %
Stosunek I_G/I_D	0.79	0.79	0.73	0.88	1.00	1.15	1.28

Ponadto, frakcja pochodząca z zawiesiny odzyskanej z komory anody składa się z amorficznych struktur węglowych. Świadczy o tym obecność charakterystycznych cech w widmie ramanowskim - obecność pików D i G oraz brak modu 2D (Rys. 83).



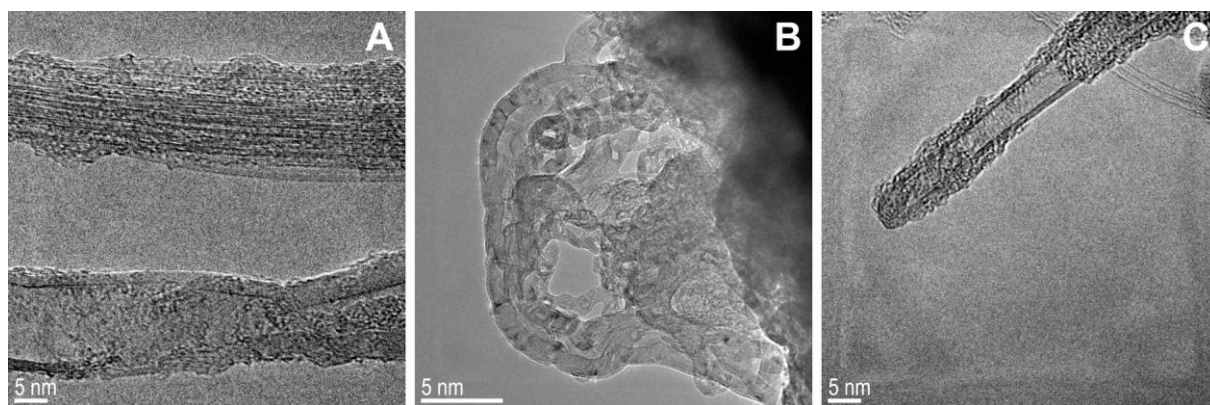
Rys. 83 Porównawcze widma referencji oraz oczyszczonej frakcji swobodnej otrzymane metodą spektroskopii Ramana w zakresie D - G

Obraz otrzymany na mikrografiach TEM potwierdza obecność amorficznych struktur węglowych, których obecność jest prawdopodobnie wynikiem destruktywnego wpływu procesu ultrasonikacji prowadzącego do eksfoliacji ścian zewnętrznych MWCNTs (Rys. 84).



Rys. 84 Mikrografie TEM obrazujące morfologię frakcji swobodnej

Celem potwierdzenia wydajności procesu separacji wykonano wielokrotne analizy metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Rysunek 85 przedstawia mikrografie materiału referencyjnego, frakcji 0.2 % oraz frakcji 3.0 %.



Rys. 85 Mikrografie TEM przedstawiające: A) referencję, B) frakcję 0.5 %, C) frakcję 3.0 %

W przypadku procesu separacji metodą gradientowej elektroforezy żelowej, w teorii zarówno wiązka nanorurek jak i izolowana nanorurka o dużej średnicy zostaną zatrzymane w członie żelu o takim samym stężeniu agarozy. Wielościnną nanorurkę węglową o dużej średnicy wraz z wiązką nanorurek węglowych o różnej średnicy udało się uchwycić na mikrografii materiału referencyjnego (Rys. 85 A). W przypadku frakcji 0.5 %, na mikrografii widać wielościenne nanorurki węglowe, które migrując z frakcji 0.2 % zostały unieruchomione ze względu na dużą średnicę przekraczającą wielkość porów w członie żelu 1 % (Rys. 85 B). Mikrograf otrzymany w wyniku analizy frakcji 3.0 % ukazuje sedno problemu związanego z zastosowaniem gradientowej elektroforezy żelowej w celu separacji nanorurek węglowych. Na zdjęciu widać małą wielościnną nanorurkę węglową, a powyżej w rogu wiązkę dwóch jednościennych nanorurek węglowych o średnicy ~ 1 nm (Rys. 85 C).

W przypadku rozdzielania materiału o niskim rozrzucie średnic z przyczyn technicznych nie istnieje możliwość rozdzielenia mieszanin nanorurek węglowych tą metodą. Aczkolwiek jak pokazuje zawartość frakcji 0.2 % oraz 0.5 % metoda ta świetnie sprawdza się w przypadku materiału o dużych średnicach. Posiadając materiał nanorurkowy o wysokim stopniu izolacji struktur, składający się zarówno z MWCNTs o dużej średnicy oraz SWCNTs o niewielkiej średnicy, teoretycznie istnieje możliwość idealnej separacji mieszaniny pod względem liczby warstw grafenowych.

14. Podsumowanie i wnioski

Dyskusji wyników i wniosków z poszczególnych cykli badawczych poświęcono rozdział pracy zatytułowany „Podsumowanie i wnioski”. W tym miejscu omówione zostaną jedynie główne osiągnięcia tej pracy.

Nie mniej istotnym lecz również ważnym z punktu widzenia dalszych badań, jest opracowanie nowych technik preparatywno - analitycznych wzbogacających obecny stan wiedzy w dziedzinie nanorurek węglowych. Należą do nich zmodyfikowanie miareczkowania Boehma dla próbek o masie 5 mg oraz oczyszczanie nanorurek po procesie gradientowej elektroforezy żelowej.

Zasadniczym wynikiem pracy jest jednak szerokie spektrum badań pozwalających na zastosowanie różnych odmian elektroforezy do celów separacji nanorurek z uwagi na różne parametry będące celem tej operacji. W pracy omówiono i zbadano problemy dotyczące funkcjonalizacji egzohedralnej nanorurek węglowych, separacji SWCNTs pod względem właściwości przewodzących oraz średnicy, a także separacji mieszanin nanorurek węglowych pod kątem liczby ścian.

Niżej przedstawiono wnioski z przedyskutowanych i sformułowanych po dyskusji wyników badań z podaniem osiągnięć szczegółowych:

1. Opracowano wydajną metodę funkcjonalizacji egzohedralnej nanorurek węglowych.

- Utlenienie powierzchni wielościennych nanorurek węglowych oraz redukcja wprowadzonych grup laktonowych oraz karbonylowych prowadzi do otrzymania materiału bogatego w grupy hydroksylowe.
- Zastosowanie procesu silanizacji opartego na hydrolizie APTES, który prowadzi do autokondensacji cząsteczek polimeru na powierzchni wzbogaconych w grupy hydroksylowe MWCNTs, prowadzi do otrzymania materiału o homogenicznej powłoce aminopropylowej.
- W zależności od prowadzenia procesu funkcjonalizacji oraz jakości obecnej powłoki aminopropylowej obserwuje się zróżnicowany wzrost termostabilności badanego materiału.
- Silanizowane wielościenne nanorurki węglowe mogą mieć zastosowanie w tworzeniu kompozytów polimerowych lub jako nośniki dla biomolekuł.

2. Opracowano metodę separacji SWCNTs pod względem przewodnictwa.

- Swobodna elektroforeza w roztworze jest tanią, prostą i wydajną metodą frakcjonowania jednościennych nanorurek węglowych na frakcje przewodzące oraz półprzewodzące.
- Funkcjonalizacja nanorurek cholanem sodu umożliwia otrzymanie frakcji o 96 % (SWCNTs-LA1) oraz 92 % (SWCNTs-LA2) zawartości półprzewodników.
- Funkcjonalizacja nanorurek betainą kokamidopropylową oraz prowadzenie procesu separacji pod napięciem 100 V umożliwia otrzymanie frakcji o 90 % (SWCNTs-LA2) zawartości półprzewodników.
- Funkcjonalizacja nanorurek betainą kokamidopropylową oraz prowadzenie procesu separacji w buforze trisowo-boranowym pod napięciem 300 V umożliwia otrzymanie frakcji o 50 % (SWCNTs-LA2) zawartości przewodników.

3. Opracowano metodę separacji SWCNTs pod względem średnicy.

- Gradientowa elektroforeza żelowa jest tanią i wydajną metodą frakcjonowania jednościennych nanorurek węglowych pod względem średnic.
- Wydajność metody wzrasta wraz ze wzrostem średnicy badanego materiału.
- Metoda umożliwia efektywną separację wiązek SWCNTs o średnicy > 1.6 nm.
- Metoda umożliwia doczyszczanie materiału oraz odzysk cząstek katalizatora.

4. Opracowano metodę separacji mieszaniny nanorurek węglowych.

- Gradientowa elektroforeza żelowa jest tanią i wydajną metodą frakcjonowania mieszanin nanorurek węglowych pod względem liczby ścian.
- Wydajność metody wzrasta wraz ze stopniem zróżnicowania średnic materiału.
- Metoda umożliwia otrzymanie wyizolowanych frakcji nanorurek węglowych.
- Metoda umożliwia doczyszczanie materiału z amorficznych struktur węglowych.

W trakcie realizacji pracy osiągnięto cele postawione przed podjęciem jej realizacji. Pozwoliło to na opracowanie nowych nieopisanych dotąd w literaturze technologii prowadzących do otrzymywania materiałów o potencjalnym zastosowaniu praktycznym.

15. Wykazy

15.1 Wykaz tabel

Tabela 1	Zawartość grup funkcyjnych w utlenionym oraz zredukowanym materiale badanym	Str. 74
Tabela 2	Procentowy skład pierwiastków chemicznych w analizowanych próbkach	Str. 80
Tabela 3	Pola powierzchni oraz maksymalne temperatury utleniania poszczególnych frakcji w próbkach	Str. 84
Tabela 4	Zawartość popiołu w silanizowanych próbkach pozostała po badaniu TGA	Str. 86
Tabela 5	Stosunki I_G/I_D poszczególnych frakcji otrzymanych po procesie separacji	Str. 99
Tabela 6	Oszacowana zawartość kobaltu w materiale badanym	Str. 101
Tabela 7	Zawartość nanorurek przewodzących w poszczególnych frakcjach otrzymanych po procesie separacji	Str. 103
Tabela 8	Stosunki I_G/I_D poszczególnych frakcji otrzymanych po procesie separacji	Str. 108
Tabela 9	Zawartość nanorurek przewodzących w poszczególnych frakcjach otrzymanych po procesie separacji	Str. 110
Tabela 10	Stosunki I_G/I_D poszczególnych frakcji otrzymanych po procesie separacji	Str. 116
Tabela 11	Zawartość nanorurek przewodzących w poszczególnych frakcjach otrzymanych po procesie separacji	Str. 118
Tabela 12	Uśrednione stosunki I_G/I_D oraz T_{AD} w wytrawionych próbkach oszacowane na podstawie widm otrzymanych metodą spektroskopii Ramana w zakresie pików D i G	Str. 123
Tabela 13	Uśrednione wartości I_G/I_D analizowanego materiału oszacowane na podstawie widm otrzymanych metodą spektroskopii Ramana w zakresie pików D i G	Str. 130
Tabela 14	Zawartość nanorurek przewodzących w poszczególnych frakcjach otrzymanych po procesie separacji metodą gradientowej elektroforezy żelowej	Str. 133
Tabela 15	Uśrednione wartości I_G/I_D frakcjonowanych nanorurek oszacowane na podstawie widm otrzymanych metodą spektroskopii Ramana w zakresie pików D i G	Str. 148

15.2 Wykaz rysunków

Rysunek 1	Odmiany alotropowe węgla: A) diament, B) grafit, C) fuleren, D) nanorurka	Str. 9
Rysunek 2	Tworzenie się nanorurek poprzez zwijanie się warstwy grafenu	Str. 9
Rysunek 3	Pierwszy mikrograf TEM obrazujący: A) wiązki oraz B) izolowane nanorurki węglowe	Str. 10
Rysunek 4	Schemat: A) otwartej oraz B) zamkniętej jednościennej nanorurki węglowej	Str. 11
Rysunek 5	Wymiarowość form alotropowych węgla: A) diament, B) grafit, C) grafen, D) SWCNT, E) fuleren C_{60}	Str. 11
Rysunek 6	Podział SWCNTs ze względu na chiralność: A) fotełową, B) zygzakowatą, C) skrętną	Str. 12
Rysunek 7	Podział CNTs ze względu na liczbę ścian: A) SWCNT, B) DWCNT, C) MWCNT	Str. 12
Rysunek 8	Schematyczne przedstawienie wektora chiralności na płaszczyźnie grafenowej	Str. 14
Rysunek 9	Chiralność nanorurek węglowych	Str. 15
Rysunek 10	Zależność pomiędzy chiralnością a właściwościami przewodzącymi SWCNTs	Str. 16
Rysunek 11	Mikrograf oraz model matematyczny zgiętej MWCNT	Str. 19
Rysunek 12	Mikrograf oraz schemat SWCNT wypełnionej fulerem C_{60}	Str. 25
Rysunek 13	Możliwe modele funkcjonalizacji egzohedralnej: A) funkcjonalizacja końców i miejsc defektów, B) wszczepianie w ściany, C) adsorpcja powierzchniowa, D) otaczanie polimerami	Str. 26
Rysunek 14	Tlenowe grupy funkcyjne obecne w miejscach defektów	Str. 27
Rysunek 15	Światowe zapotrzebowanie na nanorurki węglowe ze względu na branżę rynku	Str. 34
Rysunek 16	A) Ramy rowerowe, B) Kadłuby łodzi, C) Części samochodowe	Str. 34
Rysunek 17	Schemat nośnika leku antynowotworowego	Str. 35
Rysunek 18	Prototypy ekranów bazujących na nanorurkach węglowych: A) FED, B) NED, C) TV	Str. 36
Rysunek 19	Diagram energii przejść w poszczególnych rodzajach rozpraszania	Str. 52
Rysunek 20	A) Typowe widmo jednościennych nanorurek węglowych, B) analiza pików D - G	Str. 52
Rysunek 21	Teoretyczny wykres Kataury	Str. 54
Rysunek 22	Mikroskop inVia Raman firmy Renishaw	Str. 54
Rysunek 23	Widmo absorpcyjne UV-Vis-NIR SWCNTs a gęstość stanów elektronowych	Str. 56
Rysunek 24	Spektrofotometr UV-Vis V-570	Str. 57
Rysunek 25	Spektrometr absorpcyjny Nicolet 6700 FT-IR	Str. 59
Rysunek 26	Spektrometr absorpcji atomowej Z-2000 z polaryzacją Zeemana	Str. 61
Rysunek 27	Termowaga Q600 SDT	Str. 63
Rysunek 28	Uproszczony schemat działania mikroskopu TEM	Str. 64
Rysunek 29	Transmisyjny mikroskop elektronowy Tecnai G2 F20 S-TWIN z modułem EDAX	Str. 66
Rysunek 30	Schemat modułu analizy spektroskopowej promieniowania RTG z dyspersją energii	Str. 67
Rysunek 31	Schemat powstawania charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego	Str. 68
Rysunek 32	Schemat modyfikacji powierzchni MWCNTs	Str. 73

Rysunek 33	Widma absorpcyjne FT-IR oczyszczonych, utlenionych oraz zredukowanych MWCNTs	Str. 75
Rysunek 34	Widma absorpcyjne FT-IR otrzymane po każdym z etapów modyfikacji MWCNTs	Str. 77
Rysunek 35	Porównanie stosunków I_G/I_D poszczególnych próbek MWCNTs	Str. 78
Rysunek 36	Analiza porównawcza map 2D: A) P-MWCNTs, B) O-MWCNTs, C) R-MWCNTs, D) OSA-MWCNTs, E) RSA-MWCNTs, F) OSB-MWCNTs, G) RSB-MWCNTs	Str. 80
Rysunek 37	Mikrografy przedstawiające: A) wiązki P-MWCNTs oraz B) izolowaną P-MWCNT	Str. 81
Rysunek 38	Mikrografy przedstawiające: A) O-MWCNTs, B) OSA-MWCNTs, C) OSB-MWCNTs, D) R-MWCNTs, E) RSA-MWCNTs, F) RSB-MWCNTs	Str. 82
Rysunek 39	Krzywe TG oraz DTG analizowanych próbek otrzymane metodą TGA: A) P-MWCNTs, B) O-MWCNTs, C) R-MWCNTs, D) OSA-MWCNTs, E) OSB-MWCNTs, F) RSA-MWCNTs, G) RSB-MWCNTs	Str. 83
Rysunek 40	Doświadczalny zestaw elektroforetyczny	Str. 88
Rysunek 41	Widma materiału otrzymane po każdym etapie oczyszczania metodą spektroskopii Ramana w zakresie RMB: A) surowe, B) wytrawiane #1, C) wytrawiane #2, D) wytrawiane #3, E) przemywane, F) wygrzane	Str. 91
Rysunek 42	Porównanie widm otrzymanych metodą spektroskopii Ramana w zakresie D i G: A) próbki otrzymane po każdym z etapów oczyszczania, B) filtry otrzymane po procesie przemywania	Str. 93
Rysunek 43	Mikrografie TEM przedstawiające: A) surowe nanorurki, B) oczyszczone nanorurki oraz C) amorficzne struktury węglowe otrzymane po procesie przemywania NaOH i HCl	Str. 94
Rysunek 44	Możliwe typy adsorpcji surfaktantów na powierzchni SWCNTs: A) nanorurka zamknięta w miceli surfaktantu, B) adsorpcja hemimiceli surfaktantu na powierzchni nanorurki węglowej, C) przypadkowa adsorpcja cząsteczek surfaktantu na powierzchni nanorurki	Str. 95
Rysunek 45	Schemat ideowy przedstawiający: A) dyspersję oraz indywidualizację materiału z wiązek oraz B) adsorpcję fizyczną surfaktantów liniowych oraz steroidowych do ścian SWCNTs	Str. 95
Rysunek 46	Mechanizm tworzenia się miceli przez surfaktanty: A) SCA oraz B) DOC	Str. 96
Rysunek 47	A) Krzywa kalibracyjna oraz B) oszacowany stopień dyspersji nanorurek	Str. 98
Rysunek 48	Migracja materiału w zależności od zastosowanego surfaktantu	Str. 98
Rysunek 49	Widma frakcji materiału sfunkcjonalizowanego SDS otrzymane metodą spektroskopii Ramana w zakresie pików D i G	Str. 99
Rysunek 50	Mikrografie TEM przedstawiające: A) frakcję migrującą oraz B) frakcję kontrolną oczyszczonego materiału otrzymanego po separacji elektroforetycznej	Str. 100
Rysunek 51	Porównanie widm materiału surowego oraz referencji	Str. 102
Rysunek 52	Widma spektroskopii absorpcyjnej frakcji w zakresie UV-Vis-NIR w zależności od zastosowanego surfaktantu: A) SDS, B) SCA, C) DOC, D) CTAB, E) CPC, F) BKC	Str. 103

Rysunek 53	Porównanie widm otrzymanych metodą spektroskopii Ramana w zakresie pików D i G po każdym z etapów oczyszczania	Str. 105
Rysunek 54	Migracja nanorurek w stronę anody (górny panel) lub katody (dolny panel) w zależności od zastosowanego surfaktantu	Str. 107
Rysunek 55	Widma frakcji otrzymane metodą spektroskopii Ramana w zależności od zastosowanego surfaktantu: A) SDS, B) SCA, C) DOC, D) CTAB, E) CPC, F) BKC	Str. 108
Rysunek 56	Widma frakcji otrzymane metodą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-Vis-NIR w zależności od zastosowanego surfaktantu: A) SDS, B) SCA, C) DOC, D) CTAB, E) CPC, F) BKC	Str. 109
Rysunek 57	Zachowanie betain w porównaniu do klasycznych związków amfoterycznych	Str. 112
Rysunek 58	Migracja SWCNTs w zależności od warunków prowadzenia procesu	Str. 113
Rysunek 59	Proces separacji SWCNTs sfunkcjonalizowanych betainą kokamidopropylową	Str. 114
Rysunek 60	Widma frakcji otrzymane metodą spektroskopii Ramana w zależności od warunków prowadzenia procesu: A) BO w 100 V, B) BO w 300 V, C) BF w 100 V, D) BF w 300 V	Str. 114
Rysunek 61	Widma frakcji otrzymane metodą spektroskopii Ramana w zależności od warunków prowadzenia procesu: A) BTA w 100 V, B) BTA w 300 V, C) BTB w 100 V	Str. 115
Rysunek 62	Widma frakcji otrzymane metodą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-Vis-NIR w zależności od warunków prowadzenia procesu: A) BO w 100 V, B) BO w 300 V, C) BF w 100 V, D) BF w 300 V, E) BTA w 100 V, F) BTA w 300 V, G) BTB w 300 V	Str. 117
Rysunek 63	Schemat działania sita molekularnego	Str. 119
Rysunek 64	Porównanie widm otrzymanych metodą spektroskopii Ramana w zakresie D i G: A) materiał referencyjny, B) frakcja z żelu rozpuszczonego termicznie, C) frakcja z żelu rozpuszczonego termicznie w roztworze kwasu cytrynowego, D) frakcja z żelu rozpuszczonego termicznie w roztworze kwasu solnego	Str. 122
Rysunek 65	Mikrografie TEM przedstawiające: A) Referencję 1, B) Referencję 2, C) Referencję 3, D) SWCNTs oczyszczone z agarozy w 18 % roztworze HCl	Str. 125
Rysunek 66	Schemat doświadczalnego zestawu elektroforetycznego z modulem separacyjnym I	Str. 127
Rysunek 67	Proces frakcjonowania SWCNTs w module separacyjnym I	Str. 128
Rysunek 68	Widma materiału referencyjnego oraz frakcji kontrolnej i swobodnej otrzymane metodą spektroskopii Ramana w zakresie pików D - G	Str. 129
Rysunek 69	Widma oczyszczonych frakcji SWCNTs otrzymane metodą spektroskopii Ramana w zakresie RBM: A) frakcja kontrolna, B) frakcja 0.2 %, C) frakcja 0.5 %, D) frakcja 1.0%, E) frakcja 1.5 %, F) frakcja 2.0 %, G) frakcja 2.5 %, H) frakcja 3.0 %, I) frakcja swobodna	Str. 131
Rysunek 70	Widma oczyszczonych frakcji SWCNTs otrzymane metodą spektroskopii absorpcyjnej (UV-Vis-Nir)	Str. 132

Rysunek 71	Mikrografie TEM przedstawiające: A) frakcję kontrolną, B) frakcję 2.0 %, C) frakcję swobodną przed oczyszczaniem, D) frakcję swobodną po oczyszczaniu	Str. 134
Rysunek 72	Schemat doświadczalnego zestawu elektroforetycznego z modulem separacyjnym II	Str. 136
Rysunek 73	Proces frakcjonowania SWCNTs w module separacyjnym II	Str. 137
Rysunek 74	Widma otrzymane metodą spektroskopii Ramana w zakresie RBM :A) materiału referencyjnego oraz B) oczyszczonej frakcji swobodnej	Str. 138
Rysunek 75	Widma spektroskopii Ramana w zakresie RBM, otrzymane z oczyszczonych członów żelu o stężeniu: A) 0.2 %, B) 0.3 %, C) 0.4 %, D) 0.5 %, E) 0.6 %, F) 0.7 %, G) 0.8 %, H) 0.9 %, I) 1 %, J) 1.25 %, K) 1.5 %, L) 1.75 %, Ł) 2 %, M) 2.5 %, N) 3.0 %	Str. 139
Rysunek 76	Mikrografie TEM przedstawiające: A) materiał referencyjny, B) materiał pochodzący z frakcji 0.2 %, C) wiązki nanorurek pochodzące z frakcji 1.0 %, D) wiązki nanorurek pochodzące z frakcji swobodnej	Str. 141
Rysunek 77	Mikrografie TEM przedstawiające: A) agregaty cząstek katalizatora obecne w frakcji 0.7 % oraz B) syntetyzowane metodą CVD nanootoczki węglowe	Str. 142
Rysunek 78	Widma spektroskopii Ramana potwierdzające obecność: A) SWCNTs przed oczyszczaniem, B) MWCNTs przed oczyszczaniem, C) SWCNTs po oczyszczaniu, D) MWCNTs po oczyszczaniu	Str. 143
Rysunek 79	Krzywe TG oraz DTG otrzymane metodą analizy termogravimetrycznej: A) syntetyzowanych, B) oczyszczonych, C) wygrzanych (10 °C/min), D) wygrzanych (2.5 °C/min) nanorurek węglowych	Str. 145
Rysunek 80	Mikrografie TEM przedstawiające: A i B) materiał surowy oraz C) materiał oczyszczony	Str. 145
Rysunek 81	Migracja mieszaniny nanorurek węglowych w module separacyjnym II	Str. 146
Rysunek 82	Porównanie widm referencyjnych oraz poszczególnych frakcji otrzymanych metodą spektroskopii Ramana w zakresie pików D i G: A) referencja MWCNTs, B) frakcja 0.2 %, C) frakcja 0.5 %, D) frakcja 1.0 %, E) frakcja 1.5 %, F) frakcja 2.0 %, G) frakcja 2.5 %, H) frakcja 3.0 %, I) referencja SWCNTs	Str. 147
Rysunek 83	Porównawcze widma referencji oraz oczyszczonej frakcji swobodnej otrzymane metodą spektroskopii Ramana w zakresie D - G	Str. 149
Rysunek 84	Mikrografie TEM obrazujące morfologię frakcji swobodnej	Str. 149
Rysunek 85	Mikrografie TEM przedstawiające: A) referencję, B) frakcje 0.5 %, C) frakcję 3.0 %	Str. 149

15.3 Wykaz literatury

- [1] R. P. Feynman (1960), Caltech Engineering and Science 23/5, 22
- [2] N. Taniguchi (1974), Proc. ICPE Tokio 2, 18
- [3] K. E. Drexler (1981), Proc. Natl. Acad. Sci. USA 78/9, 5275
- [4] K. E. Drexler, "Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology", (1986)
- [5] A. Franks (1987), J. Phys. E: Sci. Instrum. 20, 1442
- [6] A. Huczko, "Nanorurki Węglowe. Czarne diamenty XXI wieku", Warszawa (2004)
- [7] W. Przygocki, A. Włochowicz, "Fulereny i nanorurki - Właściwości i zastosowanie", Warszawa (2001)
- [8] E. Borowiak - Paleń, "Nanorurki węglowe", Szczecin (2011)
- [9] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley (1985), Nature 318, 162
- [10] M. Prato (1997), J. Mater. Chem. 7, 1097
- [11] C. Berger et al. (2004), J. Phys. Chem. B 108, 19912
- [12] K. S. Novoselov et al. (2004), Science 306/5696, 666
- [13] L. V. Raduszkiewicz, V. M. Lukianowicz (1952), Zurn. Fisic. Chim. 26, 88
- [14] R. Bacon (1960), J. Appl Phys. 31/2, 283
- [15] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama (1976), J. Cryst. Growth 32/3, 335
- [16] J. Abrahamson, P. G. Wiles, B. L. Rhoades (1999), Carbon 37/11, 1873
- [17] H. G. Tennent , patent US 4663230, wydany 1987-05-05
- [18] S. Iijima (1991), Nature 354/6348, 56
- [19] M. Ajayan, O. Z. Zhou (2001), "Carbon nanotubes - TAP 80 - Applications of Carbon Nanotubes", 391
- [20] P. L. McEuen, M. S. Fuhrer, H. Park (2002), IEEE. T. Nanotechnol. 1/1, 78
- [21] S. Iijima (2002), Physica B 323, 1
- [22] Y-A Kim, T. Hayashi, S. Naokawa, T. Yanagisawa, M. Endo (2005), Carbon. 43/14, 3005
- [23] Polskie Towarzystwo Chemiczne, "Fulereny i nanorurki węglowe", Wrocław (1998)
- [24] H. Kuzmany et al. (2004), Synthetic Met. 141/1-2, 113
- [25] A. Bielański, "Chemia Fizyczna", Warszawa (1980)
- [26] T. Belin, F. Epron (2005), Mater. Sci. Eng. B 119, 105
- [27] A. G. Mamalis, L. O. G. Vogtländer, A. Markopoulos (2004), Precis. Eng. 28/1, 16
- [28] X. Lu, Z. Chen (2005), Chem. Rev. 105/10, 3643
- [29] T. Mihara et al. (2003), Superlattice. Microst. 34/3-6, 383
- [30] D. A. Walters et al. (1999), Appl. Phys. Lett. 74. 3803

- [31] B. G. Demczyk et al. (2002), *Mat. Sci. Eng. A* 334, 173
- [32] R. S. Ruoff, D. Qian, W. K. Liu (2003), *C. R. Physique* 4, 993
- [33] A. Barber, R. Andrews, L. S. Schadler, H. D. Wagner (2005), *Appl. Phys. Lett.* 87, 203106
- [34] A. Krishnan et al. (1998), *J. Phys. Rev. B* 58, 14013
- [35] J. P. Lu (1997), *J. Phys. Chem. Solids* 58/11, 1649-1652
- [36] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson (1996), *Nature* 381/6584, 678
- [37] M. F. Yu, T. Kowalewski, R. S. Ruoff (2000), *Phys. Rev. Lett.* 85/7, 1456
- [38] R. S. Ruoff et al. (1993) *Nature* 364, 514
- [39] S. Iijama, C. Brabec, A. Maitim, J. Bernholc (1996), *J. Chem. Phys.* 104, 2089
- [40] D. Qian, G. J. Wagner, W. K. Liu (2004), *Comput. Method. Appl. M.* 193/17-20, 1603
- [41] G. Ning et al. (2006), *J. Phys. Chem. B* 110, 1201
- [42] P. G. Collins, P. Avouris (2000), *Sci. Amer.* 283, 38
- [43] P. Kim, L. Shi, A. Majumbar, P. L. McEuen (2001), *Phys. Rev. Lett.* 87/21, 215502-1
- [44] X. Sun, W. Bao, Y. Lu, J. Deng, X. Wang (2007), *Mater. Lett.* 61, 3956
- [45] H. C. Kiang, A. W. Goddard, R. Bayers, D. Bethune (1995), *Carbon* 33, 903
- [46] X. Zhao, et al. (1997), *Carbon* 35, 775
- [47] C. Journet et al. (1997), *Nature* 388, 756
- [48] A. G. Rinzler et al. (1998), *Appl. Phys. A* 67, 29
- [49] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley (1995), *Chem. Phys Lett.* 243, 49
- [50] M. Yudasaka et al. (1999), *J. Phys. Chem. B* 103, 6224
- [51] W. K. Maser et al. (1998), *Chem. Phys Lett.* 292, 587
- [52] J. Wenping, M. Pal (2005), *J. Manuf. Sci. Eng.* 127, 703
- [53] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón, J. G. Santiesteban (1993), *Appl. Phys.Lett.* 62, 657
- [54] M. Yudasaka, et al. (1995), *Appl. Phys. Lett.* 67, 17
- [55] M. Yukasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, E. Ota, S. Yoshimura (1997), *Appl. Phys. Lett.* 70, 14
- [56] Z. F. Ren et al. (1999), *Appl. Phys.Lett.* 75, 8
- [57]. Y. Abdi et al. (2006), *Mater. Sci. Eng. C* 26, 1223
- [58]. P. Nikolaev, et al. (1999), *Chem. Phys. Lett.* 313, 91
- [59] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama (2003), *Chem. Phys. Lett.* 374, 53
- [60] P. X. Hou, C. Liu, H. M. Cheng (2008), *Carbon* 46/15, 2003
- [61] I. W. Chiang et al. (2001), *J. Phys. Chem B* 105/6, 1157

- [62] I. W. Chiang et al. (2001), J. Phys. Chem B 105/35, 8297
- [63] H. Kajiura, S. Tsutsui, H. Huang, Y. Murakami (2002), Chem. Phys. Lett. 364/5-6, 586
- [64] G. Wiltshire et al. (2004), Chem. Phys. Lett. 386, 239
- [65] S. Costa, B. Scheibe, M. H. Rummeli, E. Borowiak-Paleń (2009), Phys. Stat. Sol. B 246, 2717
- [66] B. Scheibe, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kaleńczuk (2011), J. Nanopart. Res. 13, 5769
- [67] M. Zaka et al. (2010), ACS Nano 4/12, 7708
- [68] S. Bandow et al. (1997), J. Phys. Chem. B 101, 8839
- [69] C. G. Salzmann et al. (2007), Adv. Mater. 19, 883
- [70] R. Verdejo et al. (2007), Chem. Commun. 5, 513
- [71] S. Fogden, R. Verdejo, B. Cottam, M. Shaffer (2008), Chem. Phys. Lett. 460, 162
- [72] E. Heister et al. (2010), ACS Nano 4, 2615
- [73] Y. S. Park, Y. C. Choi, K. S. Kim (2001), Carbon 39, 655
- [74] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigaki (1994), Science 265, 1850
- [75] M. Monthieux (2002) Carbon 40, 1809
- [76] S. Gorantla (2010), Nanoscale 2/10, 2077
- [77] C. Tripisciano et al. (2010), Phys. Stat. Sol. B 247/11-12, 2673
- [78] X. Chen et al. (2011), Chemistry 17/16, 4454
- [79] S. Costa et al. (2008), Energ. Convers. Manage. 49, 2483
- [80] A. Hirsch (2002), Angew. Chem. Int. Ed. 41/11, 1853
- [81] H. Hu et al. (2001), Chem. Phys. Lett. 345, 25
- [82] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. S. Wong (2005), Adv. Mater. 17, 17
- [83] Z. Chen, W. Thiel, A. Hirsch (2003), Chem. Phys. Chem. 4/1, 93
- [84] W. J. Kim, M. L. Usrey, M. S. Strano (2007). Chem. Mater. 19, 1571
- [85] Y. Tomonari, H. murakami, N. nakashima (2006), Chem. Eur. J. 12, 4027
- [86] C. Ehli et al. (2006), J. Am. Chem. Soc. 128, 11222
- [87] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, A. G. Yodh (2003), Nanolett. 3, 269
- [88] M. J. O'Connell et al. (2001), Chem. Phys. Lett. 342, 265
- [89] M. Zheng et al. (2003), Science 302, 1545
- [90] C. Salvador-Morales et al. (2006), Mol. Immunol. 43, 193
- [91] N. Komatsu, F. Wang (2010), Materials 3, 3818
- [92] W. Wenseleers et al. (2004), Adv. Funct. Mater. 14/11, 1105

- [93] G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, S. Roth (1998) *Appl. Phys. A* 67, 117
- [94] G. S. Duesberg, M. Burghard, J. Muster, G. Philipp, S. Roth (1998), *Chem. Commun.*, 435
- [95] J. Liu et al. (1998), *Science* 280, 1253
- [96] G. S. Duesberg et al. (1999), *Synth. Metals* 103, 2484
- [97] H. Y. Kim (2000), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 593, 123
- [98] B. Chen, J. P. Selegue (2002), *Anal. Chem.* 74, 4774
- [99] M. Zheng et al. (2003), *Nat. Mater.* 2, 338
- [100] M. H. Moon, D. Kang, J. Jung, J. Kim (2004) *J. Sep. Sci.* 27, 710
- [101] S. Tan, H. A. Lopez, C. W. Cai, Y. Zhang (2004), *Nano Lett.* 4, 1415
- [102] N. Tagmatarchis, A. Zattoni, P. Reschiglian, M. Prato (2005), *Carbon* 43, 1984
- [103] J. Chun, J. A. Fagan, E. K. Hobbie, B. J. Bauer (2008), *Anal. Chem.* 80, 2514
- [104] X. Tu, S. Manohar, A. Jagota, M. Zheng (2009), *Nature* 460, 250
- [105] A. Hirano, T. Tanaka, H. Kataura (2011), *J. Phys. Chem. C* 115/44, 21723
- [106] M. S. Arnold, S. I. Stupp,; M.C Hersam (2005) *Nano Lett.* 5, 713
- [107] M. S. Arnold, A. A. Green, S. I. Stupp,; M.C Hersam (2006), *Nat. Nanotechnol* 1, 60
- [108] F. Hennrich et al. (2007), *Phys. Stat. Sol. B* 244, 3896
- [109] Z. Zhu et al. (2007), *J. Phys. Chem. C* 111, 3831
- [110] J. Crochet; M. Clemens, T. Hertel, (2007), *J. Am. Chem. Soc.* 129, 8058
- [111] A. A Green, M. C. Hersam (2007), *Mater. Today* 10, 59
- [112] A. A Green, M. C. Hersam (2008), *Nano Lett.* 8, 1417
- [113] Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura (2008), *Phys. Chem. C* 112, 3591
- [114] Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura (2008), *J. Phys. Chem. C* 112, 13187
- [115] K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura (2008), *Appl. Phys. Express* 1
- [116] Y. Sato et al. (2008), *Nano Lett.* 8, 3151-3154
- [117] H. Qian et al. (2008), *Nano Lett.* 8, 1363-1367
- [118] L. Wei et al. (2008), *J. Phys. Chem. B* 112, 2771
- [119] F. Hennrich, S. Lebedkin, M. M. Kappes (2008), *Phys. Stat. Sol. B* 245, 1951
- [120] N. Nair, W. J. kim, R. D. Braatz, M. S. Strano (2008), *Langmuir* 24, 1790
- [121] K. Yanagi, T. Iitsuka, S. Fujii, H. Kataura (2008), *J. Phys. Chem. C* 112, 18889
- [113] X. Sun et al. (2008), *J. Am. Chem. Soc.* 130, 6551
- [114] J. A. Fagan et al. (2008) *Langmuir* 24, 13880

- [115] J. A. Fagan, M. L. Becker, J. Chun, E. K. Hobbie (2008), *Adv. Mater.* 20, 1609
- [116] N. Stürtzl, F.; Hennrich, S. Lebedkin, M. M. Kappes (2009), *J. Phys. Chem. C* 113, 14628
- [117] S. Fujii et al. (2009), *Appl. Phys. Express* 2
- [118] S. Niyogi, C. G. Densmore, S. K. Doorn (2009), *J. Am. Chem. Soc.* 131, 1144
- [119] A. I. Chernov, E. D. Obraztsova (2009), *Phys. Stat. Sol. B* 246, 2477
- [120] C. Biswas et al. (2009), *J. Phys. Chem. C* 113, 10044
- [121] R. Fleurier, J. S. Lauret, U. Lopez, A. Loiseau (2009), *Adv. Funct. Mater.* 19, 2219
- [123] R. Fleurier, J. S. Lauret, E. Flahaut, A. Loiseau (2009), *Phys. Stat. Sol. B* 246, 2675
- [124] A. A Green, M. C. Hersam (2009), *Nat. Nanotechnol.* 4, 64
- [125] M. Zhang, T. Yamaguchi, S. Iijima, M. Yudasaka (2009), *J. Phys. Chem, Lett. C* 113, 11184
- [126] F. Bonaccorso et al. (2010), *J. Phys. Chem. C* 114, 17267
- [127] D. Nishide, H. Liu, T. Tanaka, H. Kataura (2010), *Phys. Stat. Sol. B* 247/11-12, 2746
- [128] E. J. F. Carvalho, M. C. dos Santos (2010), *ACS Nano* 4/2, 765
- [129] H. Erik et al. (2010), *ACS Nano* 4/4, 1955
- [130] C. D. Vecitis, K. R. Zodrow, S. Kang, M. Elimelech (2010), *ACS Nano* 4/9, 5471
- [131] P. Zhao, E. Einarsson, R. Xiang, Y. Murakami, S. Maruyama (2010), *J. Phys. Chem. C* 114, 4831
- [132] P. Zhao et al. (2011), *Nano Res.* 4/7, 623
- [133] S. Niyogi et al. (2002), *Acc. Chem. Res.* 35, 1105
- [134] E. Joselevich (2004), *Chem. Phys. Chem.* 5, 619
- [135] J. L. Ormsby, B. T. King (2004), *J. Org. Chem* 69, 4287
- [136] B. G. Sumpter, D. E. Jiang, V. Meunier (2008), *Small* 4, 2035
- [137] R. Westermeier, "Electrophoresis in Practice" (1993)
- [138] T. Tanaka, H. Jin, Y. Miyata, H. Kataura (2008), *Appl. Phys. Express* 1, 114001
- [139] T. Sun et al. (2012), *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12/4, 2955
- [140] S. K. Doorn et al. (2002), *J. Am. Chem. Soc.* 124, 3169
- [141] S. K. Doorn et al. (2003), *J. Phys. Chem. B* 107, 6063
- [142] R. Krupke, F. Hennrich, H. V. Löhneysen, M. M. Kappes (2003), *Science* 301, 344
- [143] R. Krupke, F. Hennrich, H. B. Weber, M. M. Kappes, H. V. Löhneysen (2003), *Nano Lett.* 3, 1019
- [144] M. Dimaki, P. Bøggild (2004), *Nanotechnology* 15, 1095
- [145] S. Baik, M. Usrey, L. Rotkina, M. S. Strano (2004), *J. Phys. Chem. B* 108, 15560
- [146] D. A. Heller et al. (2004), *J. Am. Chem. Soc.* 126, 14567

- [146] S. W. Lee, D. S. Lee, H. Y. Yu, E. E. B. Campbell, Y. W. Park (2004), Appl. Phys. A 78, 283
- [147] R. Krupke, F. Hennrich, M. M. Kappes, H. V. Löhneysen (2004), Nano Lett. 4, 1395
- [148] R. Krupke, F. Hennrich (2005), J. Phys. Chem. B 109, 17014
- [149] N. Nair, M. S. Strano (2005), J. Phys. Chem. B 109, 17016
- [150] D. S. Lee et al. (2005) Appl. Phys. A 80, 5
- [151] T. Lutz, K. J. Donovan (2005), Carbon 43, 2508
- [152] R. Krupke, S. Linden, M. Rapp, F. Hennrich (2006), Adv. Mater. 18, 1468
- [153] H. Peng, N. T. Alvarez, C. Kittrell, R. H. Hauge, H. K. Schmidt (2006), J. Am. Chem. Soc. 128, 8396
- [154] Y. Kim et al. (2006), J. Phys. Chem. B 110, 1541
- [155] A. A. Vetcher (2006), Nanotechnology 17, 4263
- [156] Z. Chen, Z. Wu, L. Tong, H. Pan, Z. Liu (2006), Anal. Chem. 78, 8069
- [157] N. Mureau, P. C. P. Watts, Y. Tison, S. R. P. Silva (2008), Electrophoresis 29, 2266
- [158] K. Moshhammer, F. Hennrich, M. M. Kappes (2009), Nano Res. 2, 599
- [159] T. Tanaka et al. (2009), Phys. Stat. Sol. B 246, 2490
- [160] <http://www.dipity.com/timeline/Carbon-Nanotube/>
- [161] S. C. Tjong, G. D. Liang, S. P. Bao (2007), Scripta Materialia 57, 461
- [162] S. H. Lee, E. N. R. Cho, S. H. Jeon, J. R. Youn (2007), Carbon 45, 2810
- [163] <http://www.arkema.com/sites/group/en/products/spotlight/nanotubes4.page>
- [164] <http://my.opera.com/badmadcyclist/blog/easton-components-get-lighter-and-strong>
- [165] <http://nanopatentsandinnovations.blogspot.com/2010/02/zyvex-performance-materials-unveils.html>
- [166] <http://composite.about.com/b/2010/10/22/unmanned-boats-use-carbon-nanotubes.htm>
- [167] <http://www.gizmodo.com.au/2012/09/worlds-first-manned-nanocomposite-boat-will-chase-pirates-at-70kmh/>
- [168] <http://www.compositesworld.com/news/zyvex-carbon-nanotube-enhanced-prepreg-finds-home-in-yacht-tender>
- [169] <http://www.tuvie.com/bionamic-single-seater-car-concept-features-two-joysticks-instead-of-steering-wheel/>
- [170] http://www.graphistrength.com/sites/group/en/products/detailed_sheets/multi_wall_carbon_nanotubes_graphistrength/applications/electrostatic_dissipation_materials.page
- [171] <http://www.asme.org/kb/news---articles/articles/nanotechnology/manufacturing-nanocomposite-materials>
- [172] http://www.composites.ugent.be/home_made_composites/composites_in_daily_life.html
- [173] <http://www.nanoforum.org/educationtree/modernlife/modernlife-sportsequipment.htm>
- [174] <http://www.i-micronews.com/lectureArticle.asp?id=6198>
- [175] <http://www.tgdaily.com/hardware-brief/2542-carbon-nanotubes-reaching-beyond-high-tech-displays-baseball-bats>
- [176] <http://nextbigfuture.com/2011/08/worlds-first-polyurethane-blade.html>

- [177] N. R. Wilson, J. V. Macpherson (2009), *Nat. Nanotechnol.* 4, 483
- [178] K. Y. Lin, K. J. Chang, C. Y. Chen, W. T. Tsai (2009) *Diam. Relat. Mater.* 18/2-3, 553
- [179] B. L. He, B. Dong, W. Wang, H. I. Li (2009) *Mat. Chem. Phys.* 114/1, 371
- [180] S. Kawasaki, Y. Iwai, M. Hirose (2009), *Carbon* 47/4, 1081
- [181] C. Guerret-Plecoourt, Y. Le Bouar, A. Loiseau, H. Pascard (1994), *Nature* 372, 761
- [182] C. Tripisciano, E. Borowiak-Paleń (2008), *Phys. Stat. Sol. B* 245, 1979
- [183] C. Tripisciano, K. Kraemer, A. Taylor, E. Borowiak-Paleń (2009), *Chem. Phys. Lett.* 478/4-6, 200
- [184] C. Tripisciano, S. Costa, R. J. Kaleńczuk, E. Borowiak-Paleń (2010), *Eur. Phys. J. B* 75, 141
- [185] W. Yang, P. Thordarson, J. J. Gooding, S. P. Ringer, F. Braet (2007), *Nanotechnology* 18, 412001
- [186] B. Zhao, H. Hu, S. K. Mandal, R. C. Haddon (2005), *Chem. Mater.* 17/12, 3235
- [187] W. Yuan et al. (2008) *Adv. Mat.* 20, 621
- [188] D. Cai et al. (2010), *Nat. Nanotechnol* 5/8, 597-601
- [189] <http://www.carbio.eu/carbio/research>
- [190] F. Lu, M. J. Meziani, L. Cao, Y. P. Sun (2011), *Langmuir* 27, 4339-4350
- [191] Y. C. Tseng et al. (2004), *Nano Lett.* 4/1, 123
- [192] A. E. Aliev, M. D. Lima, S. Fang, R. H. Baughman (2010), *Nano Lett.* 10/7 2374
- [193] I. Sayago et al. (2008), *Talanta* 77/2, 758
- [194] C. T. Hu et al. (2009), *Diam. Relat. Mater.* 18/2-3, 472
- [195] K. Guo, A. H. Jayatissa (2008), *Mat. Sci. Engin. C.* 28/8, 1556
- [196] http://202.214.174.10/english/NEWS_EN/20080215/147497
- [197] J. E. Jung et al. (2002), *Physica B* 323/1-4, 71
- [198] http://www.nanotech-now.com/news.cgi?story_id=09418
- [199] <http://www.dvhardware.net/article6918.html>
- [200] <http://www.spacedaily.com/news/nanotech-05zu.html>
- [201] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio (2005) *J. Phys. Rep.* 409, 47
- [202] H. Kataura et al. (1999), *Synth. Met.* 103, 2555
- [203] V. Skákalová, J. Maultzsch, Z. Osváth, L. P. Biró, S. Roth (2007), *Phys. Stat. Sol. (RRL)* 1/4, 138
- [204] H. Telg et al. 92008), *Phys. Stat. Sol. B* 245/10, 2189
- [205] V. W. Brar et al. (2002), *Phys. Rev. B* 66/15, 1
- [206] F. Simon et al. (2010), *Phys. Rev. B* 81/12, 125434
- [207] C. Spudat, C. Meyer, C. M. Schneider (2008), *Phys. Stat. Sol. B* 245/10, 2205

- [208] I.O. Maciel et al. (2009), Nano. Lett. 9/6, 2267
- [209] D. Graf et al. (2007), Eur. Phys. J-Spec. Top. 148, 171
- [210] <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>
- [211] X. Liu et al. (2002), Phys. Rev. B 66/4, 045411
- [212] Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura (2008), J. Phys. Chem. C 112/34, 13187
- [213] O. Jost et al. (1999), Appl. Phys. Lett. 75, 2217
- [214] M. E. Itkis et al. (2005), J. Am. Chem. Soc. 127, 3439
- [215] P. Łukaszczyk, E. Borowiak-Paleń, M.H. Rummeli, R. J. Kalenczuk (2010), Appl. Phys. A 100, 505
- [216] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, "Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych", PWN, Warszawa (2007)
- [217] W. Szczepaniak, "Metody instrumentalne w analizie chemicznej", PWN, Warszawa 2007
- [218] http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74556GDE_TGABeginnersGuide.pdf
- [219] E. Mansfield, A. Kar, S. A. Hooker (2009), Anal. Bioanal.Chem. 369/3, 1071
- [220] L. S. K Pang, J. D. Saxby, S. P. Chatfield (1993), J. Phys. Chem. 97, 27
- [221] T. Pradeep, "Nano: the Essentials Understanding Nanoscience and Nanotechnology", New Delhi 2007
- [222] http://www.szkolnictwo.pl/szukaj,Mikroskop_elektronowy
- [223] J. Goldstein "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Kluwer Academic Pub, 2003
- [224] H. P. Boehm (2002) Carbon, 40/2, 145
- [225] S. L. Goertzen et al. (2010) Carbon, 48/4, 1252
- [226] M. Yamaura et al. (2004), J. Magn. Magn. Mater. 279, 210
- [227] H. P. Boehm, "Advances in Catalysis", Academic Press, (1966) 179
- [228] J. Zhang et al. (2003), J. Phys. Chem. B 107/16, 3712
- [229] N. V. Svetlakov, V. G. Nikitin, E. A. Nikolaeva (2007), Russ. J. Org. Chem. 43/5, 771-772
- [230] H. T. Ham, Y. S. Choi, I. J. Chung (2005), J. Colloid Interf. Sci. 286, 216
- [231] N. R. Tummala, B. H. Morrow, D. E. Resasco, A. Striolo (2010), ACS Nano 4/12, 7193
- [232] L. Vaisman, H. D. Wagner, G. Marom (2006), Adv. Colloid Interfac. 128-130, 37
- [233] S. Costa, E. Borowiak-Paleń (2009), J. Alloy Compd. 486, 386
- [234] S. Suzuki, H. Hibino (2011), Carbon 49/7, 2264
- [235] K. Yurekli, C. A. Mitchell, R. Krishnamootri (2004), J. Am. Chem. Soc. 126, 9902
- [236] M. J. O'Connell et al. (2002), Science 297, 593
- [237] N. R. Tummala, A. Striolo (2009) ACS Nano 3/3, 595
- [238] S. Lin, D. Blankschtein (2010), J. Phys. Chem. B 114, 15616

- [239] A. J. Blanch, C. E. Lenehan, J. S. Quinton (2010), J. Phys. Chem. B 114, 9805
- [240] Q. Xiao et al. (2007), J. Inorg. Mater. 22/6, 1122
- [241] C. Hu, C. Yang, S. Hu (2007), Electrochem. Commun. 9, 128
- [242] E. Mizoguti et al. (2000), Chem. Phys. Lett. 321, 297
- [243] X. G. Wang, Y. J. Fan (2009), J. Appl. Electrochem. 39, 1451
- [244] K. Yang et al. (2010), Environ. Sci. Technol. 44, 681
- [245] W. Wang et al. (2008), J. Am. Chem. Soc. 130/4, 1415
- [246] M. H. Rummeli et al. (2005), Nano Lett 5/7, 1209
- [247] A. Jorio et al.(2003), New J. Phys. 5, 139.1
- [248] J. L. Blackburn et al. (2006), J. Phys. Chem. B 110, 25551
- [249] <http://www.heraproject.com/files/45-HH-E101023F-D12F-6A30-DEB0770E9BF8E4D0.pdf>
- [250] T. Tanaka et al. (2009), Nano Lett. 9/4, 1497

16. Spis publikacji autora

- [1] **B. Scheibe**, P. Łukaszczyk, M. H. Rummeli, R. J. Kaleńczuk, E. Borowiak-Paleń
“*Single-walled carbon nanotubes fractionation via electrophoresis.*”
Polish Journal of Chemical Technology, 13/3, 1-4 (2011)
- [2] **B. Scheibe**, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kaleńczuk
“*Purification and fractionation of single-walled carbon nanotubes.*”
Journal of Nanoparticle Research, 13, 5769-5780 (2011)
- [3] **B. Scheibe**, M. H. Rummeli, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kaleńczuk
“*Separation of surfactant functionalized single-walled carbon nanotubes via free solution electrophoresis method.*”
Central European Journal of Physics, 9/2, 325-329 (2010)
- [4] **B. Scheibe**, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kaleńczuk
“*Enhancement of thermal stability of multiwalled carbon nanotubes via different silanization routs.*”
Journal of Alloys and Compounds, 500, 117-124 (2010)
- [5] **B. Scheibe**, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kaleńczuk
“*Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes - preparation and characterization.*”
Materials Characterization, 61, 185-191 (2010)
- [6] **B. Scheibe**, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kaleńczuk
“*Effect of the silanization processes on the properties of oxidized multiwalled carbon nanotubes.*”
Acta Physica Polonica A 116, 150-155 (2009)
- [7] S. Costa, **B. Scheibe**, M. H. Rummeli, E. Borowiak-Paleń
“*Raman spectroscopy study on concentrated acid treated carbon nanotubes.*”
Physica Status Solidi B 246, 11-12, 2717-2720 (2009)

17. Spis wniosków patentowych autora

[1] Zgłoszenie projektu wynalazczego z dnia 13.10.09, nr ewid. projektu 50-S-09 (P.389534)

“Metoda oczyszczania i separacji nanorurek węglowych za pomocą metody anionowej elektroforezy w żelu agarozowym z gradientem stężeń”

B. Scheibe, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kaleńczuk

[2] Zgłoszenie projektu wynalazczego z dnia 10.11.09, nr ewid. projektu 55-S-09 (P.390440)

“Metoda zamykania nanorurek węglowych”

R. J. Kaleńczuk, E. Borowiak-Paleń, **B. Scheibe**, X. Chen

[3] Zgłoszenie projektu wynalazczego z dnia 10.11.09, nr ewid. projektu 7-S-10 wydzielony z 55-S-09 (P.390441)

“Sposób kontrolowanego otwierania nanorurek węglowych”

R. J. Kaleńczuk, E. Borowiak-Paleń, **B. Scheibe**, X. Chen

18. Spis wystąpień konferencyjnych autora

[1] **B. Scheibe**, M. H. Rummeli, E. Mijowska, R. J. Kalenczuk

„*The application of the double-step functionalization of single-walled carbon nanotubes for metallic / semiconducting separation.*”

International Conference on Nanomaterials and Nanotechnology (ICNANO), 18.12.11 - 21.12.11, Nowe Delhi, Indie.

[2] **B. Scheibe**, M. H. Rummeli, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kalenczuk

„*Separation of Single-walled Carbon Nanotubes via Density Gradient Ultracentrifugation.*”

NanotechItaly 2011, 23.11.11 - 25.11.11, Wenecja, Włochy.

[3] **B. Scheibe**, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kalenczuk

„*Separation of surfactants functionalized single-walled carbon nanotubes via gradient agarose gel electrophoresis method.*”

Carbon-Based Nano-Materials and Devices, 16.10.11 - 21.10.11, Suzhou, Chiny.

[4] **B. Scheibe**, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kalenczuk

„*Separation of various types of carbon nanotube mixture into single- and multi-walled fractions via physicochemical methods.*”

FNMA'11 - 8th Functional and Nanonstructured Materials, 06.09.11 - 09.09.11, Szczecin, Polska.

[5] **B. Scheibe**, M. H. Rummeli, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kalenczuk

„*Zastosowanie technik elektroforetycznych w separacji jednościennych nanorurek węglowych (JNRW) na frakcje półprzewodnikowe i metaliczne.*”

V Krajowa Konferencja Nanotechnologii, 03.07.11 - 07.07.11, Gdańsk, Polska.

[6] **B. Scheibe**, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kalenczuk

„*Exohedral modifications of multiwalled carbon nanotubes towards biofunctionalization.*”

Graphene School 2010, 11.10.10 - 23.10.10, Cargese, Korsyka, Francja.

[7] **B. Scheibe**, O. Jost, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kalenczuk

„*Electrophoretic separation methods of single-walled carbon nanotubes functionalized with anionic and cationic surfactants.*”

X International Conference on Nanostructured Materials (Nano 2010), 13.09.10 - 17.09.10, Rzym, Włochy.

[8] **B. Scheibe**, S. Costa, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kalenczuk

„*Synthesis and purification of iron filled multiwalled carbon nanotubes for biomedical applications.*”

Biomedical applications of functionalised carbon nanotubes, 06.09.10 - 09.09.10, Drezno, Niemcy.

- [9] **B. Scheibe**, M. H. Rummeli, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kaleńczuk
„Zastosowanie anionowych i kationowych surfaktantów w procesie separacji jednościennych nanorurek węglowych na metaliczne i półprzewodnikowe, metodą swobodnej elektroforezy w roztworze.”
 IV Krajowa Konferencja Nanotechnologii (NANO 2010), 28.06.10 - 02.07.10, Poznań, Polska.
- [10] P. Łukaszczyk, **B. Scheibe**, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kaleńczuk
„Zastosowanie metod elektroforetycznych w separacji jednościennych nanorurek węglowych na metaliczne oraz półprzewodnikowe.”
 VII Konferencja Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemysle i Rolnictwie, 15.06.10 - 18.06.10, Międzyzdroje, Polska.
- [11] **B. Scheibe**, M. H. Rummeli, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kaleńczuk
„Fractionation of electronically different carbon nanotubes types via different electrophoretic techniques.”
 International Conference on Carbon Nanostructured Materials (CNANO'09), 04.10.09 - 08.10.09, Santorini, Grecja.
- [12] **B. Scheibe**, A. Bachmatiuk, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kaleńczuk
„Wpływ procesów silanizacji na właściwości oksydowanych i redukowanych wielościennych nanorurek węglowych.”
 III Krajowa Konferencja Nanotechnologii, 22.06.09 - 26.06.09, Warszawa, Polska.
- [13] **B. Scheibe**, B. Stefańska, E. Borowiak - Paleń, M. H. Rummeli, R. J. Kaleńczuk
„Separation of functionalized single-walled carbon nanotubes via free solution electrophoresis system (FSE).”
 Tenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT2009), 21.06.09 - 26.06.09, Pekin, Chiny.
- [14] S. Costa, **B. Scheibe**, M. H. Rummeli, E. Borowiak-Paleń.
„Raman spectroscopy study on concentrated acid treated carbon nanotubes.”
 International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPNM), 07.03.09 - 14.03.09, Kirchberg, Tirol, Austria.
- [15] **B. Scheibe**, E. Borowiak-Paleń, R. J. Kaleńczuk
„Porównanie wydajności kowalencyjnego wiązania surowiczej albuminy wołowej z wielościennymi nanorurkami węglowymi na drodze estryfikacji i silanizacji.”
 II Krajowa Konferencja Nanotechnologii, 25.06.08 - 28.06.08, Kraków, Polska.