

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA CHEMII ORGANICZNEJ,
BIOORGANICZNEJ I BIOTECHNOLOGII**

mgr inż. Błażej Podleśny

ROZPRAWA DOKTORSKA

Streszczenie szczegółowe

**Rozdział mieszanin nanorurek węglowych
metodą dwufazowej ekstrakcji wodnej**

**Separation of carbon nanotube mixtures by
aqueous two-phase extraction method**

Promotor: dr hab. inż. Dawid Janas, prof. PŚ

Gliwice 2023

Lista monotematycznych publikacji

Na nieniejszą pracę składa się następujący zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów:

[P1] Podlesny, B.; Shiraki, T.; Janas, D. One-Step Sorting of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Aqueous Two-Phase Extraction in the Presence of Basic Salts. *Sci. Rep.* 2020, 10 (1), 9250. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66264-7>.

(IF₂₀₂₀ = 4,380, MEiN = 140 pkt.)

[P2] Podlesny, B.; Kumanek, B.; Borah, A.; Yamaguchi, R.; Shiraki, T.; Fujigaya, T.; Janas, D. Thermoelectric Properties of Thin Films from Sorted Single-Walled Carbon Nanotubes. *Materials* (Basel). 2020, 13 (17), 3808. <https://doi.org/10.3390/ma13173808>.

(IF₂₀₂₀ = 3,623, MEiN = 140 pkt.)

[P3] Podlesny, B.; Olszewska, B.; Yaari, Z.; Jena, P. V.; Ghahramani, G.; Feiner, R.; Heller, D. A.; Janas, D. En Route to Single-Step, Two-Phase Purification of Carbon Nanotubes Facilitated by High-Throughput Spectroscopy. *Sci. Rep.* 2021, 11 (1), 10618. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89839-4>.

(IF₂₀₂₁ = 4,997, MEiN = 140 pkt.)

[P4] Podlesny, B.; Hinkle, K.R.; Hayashi, K.; Niidome, Y.; Shiraki, T.; Janas, D., Highly-Selective Harvesting of (6,4) SWCNTs Using the Aqueous Two-Phase Extraction Method and Non-Ionic Surfactants. *Adv. Sc.* 2023, w druku, <https://doi.org/10.1002/advs.202207218>

(IF₂₀₂₁ = 17,521, MEiN = 200 pkt.)

Łączny IF = 30,521, Średni IF = 7,630, Łącznie 620 pkt. MEiN

Wstęp teoretyczny

Jednościenne nanorurki węglowe (SWCNTs – single-walled carbon nanotubes), ze względu swoich właściwości fizycznych i chemicznych, niezmiennie od kilkadziesiąt lat, cieszą się dużym zainteresowaniem naukowej społeczności. SWCNTs mają w przybliżeniu budowę prostego walca, powstałego przez teoretyczne zwinięcie siatki grafenowej. Sposób złożenia takiej siatki nie jest jednakowy dla wszystkich SWCNTs, przez co wyróżnia się ich odmienne typy, różniące się od siebie indeksami chiralności (n,m), określanymi po prostu jako „chiralność” SWCNTs¹.

SWCNTs o odmiennych chiralnościach wykazują inne właściwości elektryczne², optyczne^{3,4}, termiczne⁵ i mechaniczne⁶. Aby spożytkować konkretny rodzaj SWCNTs, używany do tego materiał powinien charakteryzować się homogenicznością strukturalną. Niestety, obecny stan zaawansowania technologicznego nie oferuje jeszcze efektywnych metod syntezy SWCNTs o ściśle określonych właściwościach, dlatego poszukuje się metod separacyjnych, umożliwiających skuteczną izolację materiału o określonej charakterystyce⁷. Jedną z takich metod jest dwufazowa ekstrakcja wodna (ATPE – aqueous two-phase extraction).

W metodzie ATPE rozdzielany analit dyfunduje do jednej z dwóch faz wodnych, uzyskanych dzięki wprowadzeniu (na odpowiednim poziomie stężeń) związków różniących się hydrofilowością⁸. Najczęściej stosuje się systemy złożone z dwóch polimerów lub polimeru i soli⁹. Jednym z najbardziej popularnych jest system dekstran (DEX)-poli(glikol etylenowy)(PEG), który z powodzeniem używany jest do rozdzielania SWCNTs.

Klasyczny przebieg separacji SWCNTs metodą ATPE przebiega według następującej sekwencji:

- połączenie składników próbki: związków fazotwórczych, dyspersji SWCNTs w wodnych roztworach surfaktantów, wodne roztwory surfaktantów i ewentualnych modulatorów procesu. Próbkę zazwyczaj przygotowuje się w probówkach wirówkowych,
- homogenizacja próbki,
- odwirowanie w celu szybszego uformowania dwóch faz,
- zebranie otrzymanych faz i wykorzystanie do analiz lub dalszej obróbki.

Środki powierzchniowo czynne są kluczowe dla podziału SWCNTs metodą ATPE. Wybór odpowiedniego z nich warunkuje, do której z faz samoistnie dyfunduje wprowadzona dyspersja. Aby rozdzielić materiał na frakcje, należy wprowadzić przeciw surfaktant, który spowoduje migrację części materiału do fazy przeciwnej. Tak więc efekt końcowy separacji, jest wynikiem "współzawodnictwa" detergentów o SWCNTs. W większości prac dotyczących ATPE, do separacji SWCNTs używa się cholanu sodu (SC¹⁰), deoksycholanu sodu (DOC¹¹), dodecylosiarczanu sodu (SDS¹²) oraz dodecylobenzenosulfonianu sodu (SDBS¹³). W klasycznym układzie DEX-PEG, SC i DOC przesuwają SWCNTs do fazy dolnej (bogatej w dekstran), a SDS i SDBS powodują odwrotny efekt, preferując migrację SWCNT ku fazie górnej (bogatej w PEG)¹⁰.

Podział SWCNTs metodą ATPE może być również usprawniony za pomocą modulatora, czyli związku nie będącego składnikiem fazotwórczym lub surfaktantem, lecz którego obecność zmienia pierwotny przebieg separacji. Taką rolę mogą pełnić kwasy¹¹, zasady¹⁴, sole¹⁵ lub utleniacze/reduktory¹⁶⁻¹⁸.

Metoda ATPE charakteryzuje się nieograniczoną modyfikalnością, co wraz z jej prostotą wykonania, było czynnikiem szczególnie zachęcającym do szerszego przestudiowania tej tematyki. Opublikowano już wiele prac, w których metoda ATPE z powodzeniem posłużyła do izolacji SWCNTs ze względu na rozmiar średnic¹⁹, charakter przewodnictwa^{17,20}, indeks chiralności^{14,21} oraz enancjomeryczność (skrętność)^{11,22}.

Cel i zakres pracy

Celem pracy była analiza procesu separacji jednościennych nanorurek węglowych za pomocą dwufazowej ekstrakcji wodnej, co pozwoliło na zrozumienie mechanizmu różnicowania oraz opracowanie prostych protokołów selektywnej ekstrakcji nanorurek węglowych.

Podczas prac podjęto się podziału komercyjnie dostępnych mieszanin SWCNTs, zarówno o małych [**P1**, **P3**, **P4**] jak i dużych średnicach [**P2**].

Prace [**P1**] i [**P2**] dotyczą zbadania wpływów dodatków związków małowcząsteczkowych (tzw. modulatorów) na przebieg procesu ekstrakcji. W przypadku [**P1**] są to sole nieorganiczne, natomiast [**P2**] wykorzystuje związek typu redoks (H_2O_2). W pracach [**P3**] i [**P4**] użyto nietestowane wcześniej w podziale SWCNTs metodą ATPE surfaktanty, będące niejonowymi środkami powierzchniowo czynnymi. W pracy [**P3**] zbadano również możliwość wykorzystania jednoniciowego DNA.

Każda z prac tworzących cykl posiada następujące cechy wspólne:

- stosowany protokół ekstrakcji jest metodą jednokrokową,
- SWCNTs są izolowane w układzie ekstrakcyjnym DEX-PEG, zawierającym oba składniki w stosunku 1:1 (m/V),
- próbki przygotowane są na objętość 1530 μ L lub proporcjonalnie na wielokrotność tej liczby,
- jako materiał startowy wykorzystano zawiesiny SWCNTs w wodnych roztworach soli kwasów żółciowych.

Zastosowanie tych samych ogólnych warunków podziału umożliwia wnikliwe porównanie rezultatów badań opisanych we wskazanych pracach.

Rozdział nanorurek węglowych metodą dwufazowej ekstrakcji wodnej prowadzonej w warunkach zasadowych

W ramach prac nad [P1] przestudiowano wpływ zasadowych soli nieorganicznych (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 i K_3PO_4) na kierunek podziału SWCNTs, weryfikując równocześnie hipotezę wpływu pH na rozdzielczość separacji metodą ATPE. Zastosowany materiał startowy był syntezowany w procesie HiPco, a jego dyspersję wyjściową przygotowano w wodnym roztworze SC. Do układu, oprócz polimerów fazotwórczych (DEX i PEG), dyspersji SWCNTs i modulatorów wprowadzano również roztwory surfaktantów (SDS i SC), przy czym zmianom ulegały tylko testowane stężenia modulatorów.

Niezależnie od użytej soli nieorganicznej, możliwe było doprowadzenie układu do podobnego stanu, w którym wyizolowano w fazie dolnej tylko jeden gatunek SWCNTs o indeksie chiralności (6,5). Choć koncepcja powiązania wartości pH z efektem separacji była uzasadniona, tak pomiary wykazały, że w zależności od wprowadzonej soli, pH warunkujące ekstrakcję (6,5)-SWCNTs nie jest takie samo, uwzględniając nawet przedział błędu pomiarowego. Testowane sole różniły się od siebie charakterem kosmotropowym/chaotropowym, co miało silny wpływ na kształt miceli surfaktantów, bezpośrednio kształtujących przebieg podziału.

Rozszerzone badania zależności efektów izolacji od wartości pH wykazały również, że prawdopodobnie sama ekstrakcja (6,5)-SWCNTs nie przebiegała jednolicie a wspomniany gatunek SWCNTs ulegał rozdziałowi ze względu na enancjomeryczność, co jest obserwowalne pod postacią różnic w położeniu pików na widmie zarejestrowanym w zakresie UV-VIS-NIR.

W [P1] zademonstrowano, że skutecznie dostrojenie systemu ATPE może zostać osiągnięte poprzez wprowadzenie małowcząsteczkowych związków nieorganicznych. Badania obejmujące większą liczbę tego typu molekuł, mogą pozwolić na głębsze zrozumienie mechanizmu ekstrakcji SWCNTs metodą ATPE. Warto zaznaczyć, że zastosowanie dobrze rozpuszczalnych w wodzie, małowcząsteczkowych modulatorów może ułatwić oczyszczanie wyizolowanych SWCNTs, m.in. poprzez zastosowanie prostych i niskokosztowych metod filtracyjnych.

Otrzymywanie i charakterystyka termoelektryczna nanorurek węglowych izolowanych przy wykorzystaniu nadtlenu wodoru

Problem marnowania energii elektrycznej może zostać rozwiązany poprzez wdrożenie do życia codziennego większej ilości urządzeń termoelektrycznych, opierających swoje działanie na efekcie Seebecka. Półprzewodnikowe SWCNTs wydają się być dobrym kandydatem do zastosowania w tego typu urządzeniach, jednak konieczne będzie usprawnienie ich metod pozyskiwania na dużą skalę. W [P2] podjęto się tego problemu, rozdzielając SWCNTs o dużych średnicach na frakcję półprzewodnikową i metaliczną, wykorzystując do tego metodę ATPE.

W pracy użyto systemu złożonego z DEX i PEG, a podział ukierunkowano za pomocą surfaktantów (SDS i SC) oraz modulatora w postaci H_2O_2 . Protokół ekstrakcji zaplanowano tak, żeby w jednym kroku otrzymać dużą ilość materiału przy równoczesnym zapewnieniu czystości frakcji oraz praktycznej możliwości dostrzeżenia granicy pomiędzy powstałymi fazami.

Samo wyizolowanie materiału o danym charakterze przewodnictwa nie umożliwia jego bezpośredniego zastosowania w urządzeniach termoelektrycznych, za co odpowiedzialne są zanieczyszczenia z etapu separacji. W celu pozbycia się komponentów nie będących SWCNTs, opracowano metody oczyszczania, opierające się na desorpcji termicznej oraz – w przypadku fazy dekstranowej – hydrolizie polisacharydu. Otrzymano czyste frakcje, co zostało potwierdzone za pomocą analizy termograwimetrycznej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej.

Z oczyszczonych frakcji oraz materiału startowego jako referencji, przygotowano metodą sączeniową cienkie filmy, które posłużyły później do wyznaczenia przewodnictwa elektrycznego i współczynnika Seebecka w zakresie temperatury pomiędzy 40 a 110 °C. Spośród badanych materiałów, frakcja półprzewodnikowa charakteryzowała się ogólnie najlepszym współczynnikiem Seebecka przy równoczesnym najniższym przewodnictwie elektrycznym.

Zaprezentowana w [P2] metodologia obejmuje separację materiału na dużą skalę oraz następujący po niej, skuteczny sposób oczyszczenia z mieszaniny poseparacyjnej polimerów i środków powierzchniowo czynnych.

Oczyszczanie mieszanin nanorurek węglowych przy użyciu niejonowych środków powierzchniowo-czynnych

Badania opisane w [P3] wiążą się z zastosowaniem jeszcze nie testowanego w kontekście podziału SWCNTs surfaktantu niejonowego – Pluronic F127 (PL127). Związek ten, będący kopolimerem glikolu etylenowego i propylenowego, pełnił rolę przeciwsurfaktantu wobec SC, w systemie ekstrakcyjnym złożonym z DEX i PEG.

W celu dogłębnierzego prześledzenia wpływu PL127 na separację, do badań użyto dwóch typów materiałów wyjściowych, w którym jeden był wzbogacony w chiralność typu (6,5) a drugi zawierał większy rozkład średnic SWCNTs. W trakcie badań prześledzono efekt wpływu PL127, SC oraz wkładu materiału startowego. Zmiany w składzie odseparowanych faz wnikliwe monitorowano za pomocą wysokoprzepustowej aparatury do pomiaru fotoluminescencji (PL). Zauważono, że PL127 powoduje migrację SWCNTs do mniej hydrofilowej fazy górnej (bogatej w PEG), przy równoczesnym, i znanym już, odwrotnym zachowaniu SC. Analiza zmian w dystrybucji gatunków wykazała, że podział przy zastosowaniu PL127 i SC przebiega według schematu, gdzie do fazy górnej migrują SWCNTs, poczynając od tych o największych średnicach. Natomiast przy dobraniu parametrów, gdzie początkowo cały materiał znajduje się w fazie górnej, migracja do fazy dolnej zachodzi w kolejności od najmniejszych średnic, co napędzane jest dodatkiem SC. Szczegółowe prześledzenie zależności składu próbki od ilości wprowadzonych surfaktantów przyniosło wymierne korzyści, w postaci możliwości wyizolowania czystych frakcji (7,5)- lub (6,5)-SWCNTs, odpowiednio w fazie górnej lub dolnej.

Badania nad [P3] zostały również rozszerzone o zastosowanie jednoniciowego DNA jako środka dyspergującego SWCNTs. Przygotowany w nim materiał startowy mógł być również rozdzielony, poprzez dobranie odpowiednich steżeń PL127 i SC. Otrzymane wyniki są szczególnie istotne, gdyż zdyspergowanie SWCNTs w biopolimerach ułatwia ich zastosowanie w medycynie.

Wysokorozdzielcza separacja nanorurek węglowych techniką dwufazowej ekstrakcji wodnej za pomocą mieszanin jonowych i niejonowych surfaktantów

W [P4] jeszcze więcej uwagi skupiono na wpływie niejonowych surfaktantów na separację metodą ATPE, wybierając jako związek modelowy Triton X-100 (TX-100).

Początkowo, TX-100 był testowany jako przeciwsurfaktant wobec DOC, jednak zbyt duża siła drugiego z nich skutkująca zatrzymaniem większości SWCNTs w fazie dolnej zniechęciła do głębszej eksploracji. Zmiana DOC na SC okazała się skuteczna, gdyż pozwoliła na klarowne zaobserwowanie przebiegu separacji zgodnego z rozmiarem średnic. Dodatkowo, (6,4)-SWCNTs – o najmniejszej średnicy wśród półprzewodnikowych nanorurek – została wyizolowana w dużym przedziale stężeń jako monochiralna frakcja. Opracowana metodyka charakteryzowała się wysoką skutecznością, umożliwiając separację (6,4)-SWCNTs ze wszystkich komercyjnie dostępnych mieszanin SWCNTs o małych średnicach, wliczając w to materiał produkowany metodą HiPco, gdzie wspomniany gatunek jest dostępny w znikomej ilości.

Analogiczne możliwości separacji zaobserwowano dla innych niejonowych detergentów, różniących się od siebie właściwościami fizykochemicznymi i budową chemiczną. W celu zrozumienia zjawiska promującego mechanizm podziału, wyniki doświadczalne uzupełniono modelowaniem dotyczącym m.in. energii adsorpcji cząsteczki surfaktantu na powierzchni SWCNTs czy szybkości formowania się korony. Modelowanie jednoznacznie wykazało, że niejonowe środki powierzchniowo czynne łatwiej adsorbują się na SWCNTs o większych średnicach oraz że poprzez wyparcie wody z powierzchni nanorurki, czynią ją bardziej hydrofobową, co skutkuje migracją układu SWCNT-surfaktant do mniej hydrofilowej fazy, zaczynając od największych nanorurek obecnych w surowym materiale.

Praca [P4] prezentuje szerokie możliwości zastosowania niejonowych detergentów, które wykazują powinowactwo do SWCNTs o dużych średnicach. To zjawisko nie musi być ograniczone tylko do metody ATPE i, z dużym prawdopodobieństwem, możnaby znaleźć zastosowanie w innych technikach separacji.

Podsumowanie i wnioski

W zaprezentowanych pracach zademonstrowano, że skuteczna separacja SWCNTs za pomocą metody ATPE jest możliwa do przeprowadzenia, w oparciu o proste i powtarzalne protokoły jednokrokowe. Przedstawione metody separacji opierają się o łatwo dostępne reagenty i są skalowalne w szerokim przedziale średnic, przez co możliwość przeniesienia ich na skalę półprzemysłową wydaje się być wykonalne.

Dobierając odpowiedni modulator i jego stężenie, możliwe jest doprowadzenie procesu do stanu, gdzie izolacji ulegają monochiralne frakcje (SWCNTs o małych średnicach typu (6,4), (6,5), bądź (7,5), które mają duży potencjał aplikacyjny w fotowoltaice bądź obrazowaniu medycznym) lub materiał rozdzielany jest zgodnie z charakterem przewodnictwa (SWCNTs o dużych średnicach, z możliwością ich wykorzystania w mikroelektronice i telekomunikacji).

Środki powierzchniowo czynne odgrywają kluczową rolę w metodach separacji SWCNTs przebiegających w wodzie. Co za tym idzie, mechanizm separacji metodą ATPE jest procesem złożonym z wielu czynników i próba jego wyjaśnienia wymaga szeregu eksperymentów. Wraz z chronologicznością publikowania prac [P1], [P3] i [P4] stopniowo dostarczano informacji wyjaśniających przebieg podziału, jednak dopiero sprzężenie wyników prac eksperymentalnych z modelowaniem w [P4] dało najjaśniejszy obraz interakcji pomiędzy nanorurkami węglowymi a składnikami systemu dwufazowego.

Aktualnie, bazując na doświadczeniu płynącym z artykułów [P1-P4] trwają prace mające na celu opracowanie pełnego mechanizmu systemu ATPE uwzględniając czynniki takie jak gęstość wykorzystanych odczynników chemicznych, hydrofilowość faz, oraz charakterystyka sortowanych mieszanin nanorurek węglowych.

Literatura

- (1) Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Electronic Structure of Chiral Graphene Tubules. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60* (18), 2204–2206. <https://doi.org/10.1063/1.107080>.
- (2) Zhang, X.; Lu, W.; Zhou, G.; Li, Q. Understanding the Mechanical and Conductive Properties of Carbon Nanotube Fibers for Smart Electronics. *Adv. Mater.* **2019**, *1902028*, 1–21. <https://doi.org/10.1002/adma.201902028>.
- (3) Bachilo, S. M.; Strano, M. S.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Weisman, R. B. Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* (80-). **2002**, *298* (5602), 2361–2366. <https://doi.org/10.1126/science.1078727>.
- (4) Brozena, A. H.; Kim, M.; Powell, L. R.; Wang, Y. Controlling the Optical Properties of Carbon Nanotubes with Organic Colour-Centre Quantum Defects. *Nat. Rev. Chem.* **2019**, *3* (June). <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0103-5>.
- (5) Mir, M.; Ebrahimnia-bajestan, E.; Niazmand, H.; Mir, M. A Novel Approach for Determining Thermal Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Comput. Mater. Sci.* **2012**, *63*, 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.05.044>.
- (6) Cao, G.; Chen, X. The Effects of Chirality and Boundary Conditions on the Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Int. J. Solids Struct.* **2007**, *44*, 5447–5465. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2007.01.005>.
- (7) Janas, D. Towards Monochiral Carbon Nanotubes: A Review of Progress in the Sorting of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2* (1), 36–63. <https://doi.org/10.1039/C7QM00427C>.
- (8) Iqbal, M.; Tao, Y.; Xie, S.; Zhu, Y.; Chen, D.; Wang, X.; Huang, L.; Peng, D.; Sattar, A.; Shabbir, M. A. B.; Hussain, H. I.; Ahmed, S.; Yuan, Z. Aqueous Two-Phase System (ATPS): An Overview and Advances in Its Applications. *Biol. Proced. Online* **2016**, *18* (1), 18. <https://doi.org/10.1186/s12575-016-0048-8>.
- (9) Pereira, J. F. B.; Coutinho, J. A. P. Aqueous Two-Phase Systems. In *Liquid-Phase Extraction*; Elsevier, 2020; pp 157–182. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816911-7.00005-0>.
- (10) Subbaiyan, N. K.; Cambré, S.; Parra-Vasquez, A. N. G.; Hároz, E. H.; Doorn, S. K.; Duque, J. G. Role of Surfactants and Salt in Aqueous Two-Phase Separation of Carbon Nanotubes toward Simple Chirality Isolation. *ACS Nano* **2014**, *8* (2), 1619–1628. <https://doi.org/10.1021/nn405934y>.
- (11) Li, H.; Gordeev, G.; Garrity, O.; Peyyety, N. A.; Selvasundaram, P. B.; Dehm, S.; Krupke, R.; Cambré, S.; Wenseleers, W.; Reich, S.; Zheng, M.; Fagan, J. A.; Flavel, B. S. Separation of Specific Single-Enantiomer Single-Wall Carbon Nanotubes in the Large-Diameter Regime. *ACS Nano* **2020**, *14* (1), 948–963. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b08244>.
- (12) Fagan, J. A.; Hároz, E. H.; Ihly, R.; Gui, H.; Blackburn, J. L.; Simpson, J. R.; Lam, S.; Hight Walker, A. R.; Doorn, S. K.; Zheng, M. Isolation of >1 Nm

- Diameter Single-Wall Carbon Nanotube Species Using Aqueous Two-Phase Extraction. *ACS Nano* **2015**, *9* (5), 5377–5390. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01123>.
- (13) Defiliet, J.; Avramenko, M.; Martinati, M.; López Carrillo, M. Á.; Van der Elst, D.; Wenseleers, W.; Cambré, S. The Role of the Bile Salt Surfactant Sodium Deoxycholate in Aqueous Two-Phase Separation of Single-Wall Carbon Nanotubes Revealed by Systematic Parameter Variations. *Carbon N. Y.* **2022**, *195*, 349–363. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.03.071>.
- (14) Turek, E.; Shiraki, T.; Shiraiishi, T.; Shiga, T.; Fujigaya, T.; Janas, D. Single-Step Isolation of Carbon Nanotubes with Narrow-Band Light Emission Characteristics. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 535. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37675-4>.
- (15) Podlesny, B.; Shiraki, T.; Janas, D. One-Step Sorting of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Aqueous Two-Phase Extraction in the Presence of Basic Salts. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 9250. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66264-7>.
- (16) Gui, H.; Streit, J. K.; Fagan, J. A.; Hight Walker, A. R.; Zhou, C.; Zheng, M. Redox Sorting of Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2015**, *15* (3), 1642–1646. <https://doi.org/10.1021/nl504189p>.
- (17) Podlesny, B.; Kumanek, B.; Borah, A.; Yamaguchi, R.; Shiraki, T.; Fujigaya, T.; Janas, D. Thermoelectric Properties of Thin Films from Sorted Single-Walled Carbon Nanotubes. *Materials (Basel)*. **2020**, *13* (17), 3808. <https://doi.org/10.3390/ma13173808>.
- (18) Turek, E.; Kumanek, B.; Boncel, S.; Janas, D. Manufacture of Networks from Large Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes of Particular Electrical Character. *Nanomaterials* **2019**, *9* (4), 614. <https://doi.org/10.3390/nano9040614>.
- (19) Li, H.; Gordeev, G.; Garrity, O.; Reich, S.; Flavel, B. S. Separation of Small-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes in One to Three Steps with Aqueous Two-Phase Extraction. *ACS Nano* **2019**, *13* (2), 2567. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09579>.
- (20) Tambasov, I. A.; Voronin, A. S.; Evsevskaia, N. P.; Volochaev, M. N.; Fadeev, Y. V.; Simunin, M. M.; Aleksandrovsky, A. S.; Smolyarova, T. E.; Abelian, S. R.; Tambasova, E. V.; Gornakov, M. O.; Eremina, V. A.; Kuznetsov, Y. M.; Dorokhin, M. V.; Obraztsova, E. D. Thermoelectric Properties of Low-Cost Transparent Single Wall Carbon Nanotube Thin Films Obtained by Vacuum Filtration. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **2019**, *114* (June), 113619. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113619>.
- (21) Ao, G.; Khripin, C. Y.; Zheng, M. DNA-Controlled Partition of Carbon Nanotubes in Polymer Aqueous Two-Phase Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (29), 10383–10392. <https://doi.org/10.1021/ja504078b>.
- (22) Ao, G.; Streit, J. K.; Fagan, A.; Zheng, M. Differentiating Left- and Right-Handed Carbon Nanotubes by DNA. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16677–166885. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09135>.

Wkład własny

Mój wkład własny w zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów, których dotyczy praca, oceniam na:

- [P1]: 60%

- [P2]: 55%

- [P3]: 55%

- [P4]: 50%

Uzasadnienie: W ramach niniejszych pracy byłem współautorem koncepcji badawczych, przeprowadzałem eksperymenty, obrabiałem dane, przeprowadzałem wstępną interpretację otrzymanych wyników, przygotowałem szkic manuskryptów oraz uczestniczyłem w dalszej pracy nad nimi aż do osiągnięcia poziomu akceptowalnego przez wydawnictwo.