

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA**

**WYDZIAŁ CHEMICZNY**

**KATEDRA CHEMII ORGANICZNEJ, BIOORGANICZNEJ I BIOTECHNOLOGII**

**mgr inż. GRZEGORZ STANDO**

## **Poszerzone streszczenie rozprawy doktorskiej**

**Opracowanie wysokiej klasy kompozytów na  
bazie nanostruktur węglowych bez konieczności  
destruktywnej modyfikacji chemicznej**

**Development of high-performance composites  
based on non-functionalized carbon  
nanostructures**

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

**GLIWICE 2023**

## Cele, zakres i hipoteza rozprawy

Celem niniejszej rozprawy było zweryfikowanie hipotezy, że „czysta powierzchnia nanowęgla jest hydrofilowa, a węglowodory aromatyczne są przyczyną jej pozornej hydrofobowości”. Rozprawa doktorska jest kontynuacją badań, które rozpoczęto w 2017 roku. Ich wyniki były następujące: wygrzane nanorurki węglowe wykazują zaskakująco wysoką hydrofilowość[1], a prawdopodobną przyczyną ich hydrofobowości są osadzające się grupy związków chemicznych[2]. Ponadto, wcześniejsze badania przeprowadzone przez grupy naukowe prof. Lei Li i prof. Haitao Liu z University of Pittsburgh w Stanach Zjednoczonych wykazały, że grafen i grafit po oczyszczeniu powierzchni są również silnie hydrofilowe. Jednakże, do tej pory grupa związków odpowiedzialnych za to zjawisko nie została opisana w literaturze (zwłaszcza dla nanostruktur 0D i 1D). Co więcej, nie zaproponowano mechanizmu hydrofobizacji powierzchni nanowęgla. Analogiczny wpływ zanieczyszczeń na zwilżalność materiałów 2D, takich jak heksagonalny MoS<sub>2</sub> i BN został zaobserwowany przez inne grupy badawcze, co potwierdza główną hipotezę pracy[3]. Dla zrozumienia wspomnianego zjawiska wybrano trzy nanomateriały węglowe i jeden materiał makroskopowy: 0D – fuleren C<sub>60</sub>, 1D – jednościenne nanorurki węglowe (SWCNT), 2D – jednowarstwowy grafen (SLG) oraz 3D – wysoko zorientowany grafit pirolityczny (do analizy wpływu liczby warstw grafenu) (HOPG). Aby wypełnić tę lukę badawczą, wykorzystano zarówno wyniki eksperymentalne, jak i modele teoretyczne.

Druga hipoteza rozprawy wynika wprost z pierwszej: „Funkcjonalizacja nanostruktury węglowej nie jest zawsze potrzebna do wytwarzania wysokowydajnych kompozytów z innymi materiałami, ponieważ można im nadać hydrofilowość przez wygrzewanie bez zmiany struktury lub składu materiału”. Bez hydrofilowych grup funkcyjnych na powierzchni nanowęgla kompozyty powinny mieć znacznie lepsze właściwości, co poprawiłoby ich potencjał aplikacyjny do zastosowania jako generatory termoelektryczne, superkondensatory czy membrany.

Część rozprawy została już opublikowana[3–6], a jeden artykuł jest obecnie przygotowywany do wysłania do recenzji

## Opis przedmiotu badań

Materiały nanowęglowe zostały odkryte i opisane pod koniec XX wieku [7]. Jednakże nadal są one intensywnie badane ze względu na swoje wyjątkowe właściwości: mechaniczne[8], chemiczne[9], elektryczne[10], optyczne[11] i termiczne[12]. Z drugiej strony, obiekty makroskopowe z czystych materiałów nanowęglowych nie mają tak dobrych właściwości[13] jak pojedyncza struktura, dlatego stosuje się je w połączeniu z innymi materiałami, takimi jak polimery i metale[14–16]. Jednym z najpopularniejszych sposobów poprawy integracji struktur nanowęglowych z innymi materiałami jest funkcjonalizacja, czyli wprowadzanie grup hydrofilowych na powierzchnię nanostruktury[17]. Podczas tego procesu dochodzi do uszkodzenia pierwotnej nanostruktury, co powoduje zmianę właściwości materiału nanowęglowego[1,18–22]. Jak wspomniano wcześniej, nanostruktury węglowe są uważane za hydrofobowe, pomimo dowodów na to, że ich prawdziwa natura jest odwrotna. Zatem zrozumienie rzeczywistego charakteru ich powierzchni może poprawić właściwości kompozytów otrzymywanych ze struktur nanowęglowych. Obecność grup funkcyjnych na powierzchni nanomateriału może być niepotrzebna do poprawy integracji między składnikami kompozytu. Co więcej, kompozyty oparte na hydrofilowej, niesfunkcjonalizowanej strukturze nanowęglowej powinny charakteryzować się lepszymi właściwościami ze względu na brak defektów strukturalnych spowodowanych funkcjonalizacją chemiczną.

## Metodologia zastosowana do tworzenia makroskopowych zespołów z materiałów nanowęglowych

Synteza  $C_{60}$  jest reakcją wieloetapową o wydajności 50-70%[23]. Z tego powodu, zdecydowano się na wykorzystanie w dalszych badaniach materiału komercyjnego ze względu na jego wysoką jakość i stosunkowo niski koszt w porównaniu z kosztami syntezy. Tak samo postąpiono z jednościennejnanorurkami węglowymi .

Metody wytwarzania obiektów makroskopowych z nanowęgla były następujące:

- a) 0D –  $C_{60}$  wykonano przez powlekanie natryskowe;
- b) 1D – jednościenne nanorurki węglowe (SWCNTs):
  - metoda filtracji do tworzenia VFF (arkusza wykonanego metodą filtracji pod próżnią);

- metoda dyspersyjna do otrzymywania DF (arkusz wykonany za pomocą metody dyspersyjnej);

c) 2D – grafen jednowarstwowy (SLG): synteza *in situ* na miedzi metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD).

Zastosowanie VFF pozwoliło zbadać i zrozumieć interakcje między nanowęglem a zanieczyszczeniami/polimerami unoszącymi się w powietrzu. Jednak VFF nie nadawały się do zastosowania w kompozytach do syntez elektrochemicznych z polianiliną (PANI) i miedzią ze względu na zbyt małe wymiary. Do tego celu wykorzystano DF, które zostały pocięte na małe elektrody (DFE), stosowane wyłącznie w eksperymentach elektrochemicznych. Z drugiej strony VFF wykorzystano do zbadania zjawiska hydrofobizacji, osadzania się odparowanych węglowodorów oraz syntezy kompozytów z poli(metakrylanem metylu)(PMMA).

## Główne wyniki wraz z omówieniem

Uzyskane w ramach rozprawy doktorskiej wyniki badań potwierdziły postawioną hipotezę, że rzeczywista powierzchnia materiałów nanowęglowych jest hydrofilowa oraz pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu zjawiska hydrofobizacji powierzchni nanowęgla. W rozdziale 4.1 *Hydrofobowe czy hydrofilowe? – zrozumienie zwilżalności materiałów nanowęglowych i zjawiska ich hydrofobizacji w powietrzu* znajduje się pełen opis badań zjawiska.

Pokrótkie, najpierw zbadano kąt zwilżania wodą (WCA) przed i po wygrzewaniu powierzchni obiektów makroskopowych zbudowanych z C<sub>60</sub> (materiał 0D), SWCNT (materiał 1D) i SLG (materiał 2D) (Rysunek 1). Wygrzewanie spowodowało hydrofilizację powierzchni nanowęgla – WCA dla C<sub>60</sub> przed wygrzaniem wynosiła 138,3±0,8° i po 0,0±0,0°; SWCNTs przed 81,3±3,5° (strona wierzchnia VFF) i po 0,0±0,0°; SLG na podłożu miedzianym przed 82,9±1,5 ° i po 41,8±2,1°. Dodatkowo zbadano powierzchnię HOPG (materiał 3D), aby zrozumieć wpływ podłoża na powierzchnię grafenu. Za pomocą eksfoliacji oczyszczono powierzchnie HOPG i zaobserwowano spadek WCA z 96,9±2,9° do 63,8±2,1°. Wyniki analizy rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów (XPS) nie wykazały wprowadzania grup funkcyjnych na powierzchnię C<sub>60</sub>, SWCNTs i SLG podczas procesu wygrzewania, które mogłyby powodować jego hydrofilizację (Rysunek 2 przedstawia wyniki analiz próbek XPS przed i po wygrzewaniu). Następnie próbki C<sub>60</sub>, SWCNTs, SLG/Cu, oraz HOPG poddano

działaniu dwóch rodzajów węglowodorów: benzenu (związek aromatyczny, węgiel o hybrydyzacji  $sp^2$ ) i cykloheksanu (cykloalkan, węgiel o hybrydyzacji  $sp^3$ ) (Rysunek 3). Wykazano, że struktury aromatyczne powodują silniejszą hydrofobizację powierzchni nanowęgla niż węglowodory nasycone. Przyjęto więc, że to one są przyczyną hydrofobowego charakteru powierzchni nanowęgla. Kolejnym krokiem było zbadanie zjawiska hydrofobowości powierzchni nanowęglowej poprzez osadzanie na niej wybranych lotnych węglowodorów aromatycznych oraz monitorowanie zmiany charakteru powierzchni wystawionej na działanie powietrza w czasie za pomocą WCA (Rysunek 4). Zebrane dane przeanalizowano za pomocą modelu Fowkesa i zaobserwowano, że osadzanie się zanieczyszczeń węglowodorowych zmniejszało polarność powierzchni nanowęgla, co powodowało hydrofobizację materiałów nanowęglowych (Rysunek 5). Na podstawie danych z widm XPS (Rysunek 6) i FTIR zaproponowano mechanizm zjawiska, gdzie pierwszym etapem jest adsorpcja wody z otoczenia, a następnie zastępowanie jej przez węglowodory. Obecność zaadsorbowanych węglowodorów aromatycznych jest przyczyną hydrofobowości struktur nanowęglowych.

Jak wspomniano, tylko obiekty wytworzone z SWCNTs były w formie arkuszy i dlatego zostały wykorzystywane do tworzenia kompozytów z polimerami oraz metalami, celem zrozumienia wpływu grup funkcyjnych na właściwości nanokompozytu (brak efektu podłoża). Jako materiał odniesienia dla kompozytów wykorzystano SWCNTs utlenione zmodyfikowaną metodą Hummersa. Zbadano wpływ parametrów procesu (temperatura, czas, ilość użytego utleniacza –  $KMnO_4$ ) na przewodnictwo elektryczne i kąt zwilżania wodą produktu końcowego – utlenionych jednościennych nanorurek węglowych (O-SWCNTs). Do monitorowania procesu utleniania wykorzystano zmiany stosunku  $I_D/I_G$ . Zwiększanie temperatury, czasu lub ilości  $KMnO_4$  (utleniacz) powodowało wzrost  $I_D/I_G$  dla wybranych parametrów (Rysunek 7 i 8). Jak oczekiwano, zwiększenie liczby grup funkcyjnych (wzrost  $I_D/I_G$ ) poskutkowało wzrostem hydrofilowości powierzchni O-SWCNT VFF, ale zmniejszyło jej przewodnictwo elektryczne (Rysunek 9).

Następnie zjawisko hydrofilizacji powierzchni nanowęglowych po wygrzaniu wykorzystano do wytworzenia kompozytów na bazie materiałów nanowęglowych. Połączono materiały nanowęglowe z poli(metakrylanem metylu) (PMMA), różnymi formami polianiliny (PANI) i miedzią; wykonano trzy rodzaje kompozytów:

- a) Do wytworzenia kompozytów z PMMA zastosowano VFF z SWCNTs lub O-SWCNTs. W badaniu oceniono wpływ zaadsorbowanych węglowodorów na

charakter powierzchni nanowęgla oraz wpływ funkcjonalizacji na efektywność wytwarzania kompozytów. Usunięcie zanieczyszczeń powierzchniowych z powierzchni SWCNTs spowodowało radykalny wzrost osadzania PMMA na powierzchni nanowęgla (tj. 3,36 razy większa masa) w porównaniu z SWCNTs przed wygrzewaniem VFF. Obecność tlenowych grup funkcyjnych zmniejszała wzrost osadzania PMMA na powierzchni nanowęgla (Rysunek 10). Co więcej, O-SWCNTs i ich kompozyty mają o wiele gorsze właściwości mechaniczne w porównaniu do SWCNTs i PMMA+SWCNTs (Rysunek 11).

- b) Do wytworzenia kompozytów z PANI zastosowano DFE z SWCNTs lub O-SWCNTs. PANI została zsyntezowana za pomocą elektropolimeryzacji (EP) na powierzchni węgla w trzech różnych formach o różnym stopniu utlenienia: pernigralina, leukoemeraldyna i emeraldyna (w postaci bazowej oraz soli). Zaobserwowano, że hydrofilowość kompozytów złożonych z soli emeraldyny (ES) i SWCNTs (ES+SWCNTs) maleje wraz ze wzrostem liczby cykli EP (Rysunek 12). Wszystkie formy PANI oprócz soli emeraldyny (ES) osadzone na DFE z SWCNTs powodowały spadek przewodności elektrycznej kompozytów, w porównaniu do elektrody z SWCNTs. Co więcej, domieszkowanie SWCNTs solą emeraldyny, spowodowało poprawę przewodnictwa elektrycznego. Wraz ze wzrostem liczby grup funkcyjnych na powierzchni O-SWCNTs masa PANI syntezowana na powierzchni nanomateriału zmniejszała się i zaobserwowano spadek przewodnictwa elektrycznego kompozytów ES+O-SWCNTs (Rysunek 13). Obecność grup funkcyjnych na powierzchni nanowęglowej spowodowała spadek właściwości elektrycznych kompozytów ES+O-SWCNTs w porównaniu do kompozytów z niefunkcjonalizowanych SWCNTs. Stopień utlenienia PANI określono za pomocą: spektroskopii ramanowskiej, XPS i pomiarów oporu elektrycznego (Rysunek 14). Końcowo, zmierzono właściwości elektryczne i termoelektryczne wytworzonych kompozytów, aby określić potencjał zsyntetyzowanych materiałów jako superkondensatory i termogeneratory. Najwyższą pojemnością superkondensatora charakteryzował się kompozyt ES+SWCNTs po 5 cyklach EP (Rysunek 15). Kompozyty ES+SWCNTs mają również najlepsze właściwości termoelektryczne spośród wszystkich kompozytów, ale w porównaniu do wyjściowych SWCNTs nie zaobserwowano znacznej różnicy (Rysunek 16).
- c) Hydrofilowe DFE po wygrzewaniu zostały również zastosowane do: (I) odzyskiwania miedzi ze ścieków przemysłowych oraz (II) utworzenia kompozytów miedzi z nanowęgłem. W pierwszej kolejności, stosując syntetyczny roztwór miedzi o znanym

stężeniu wybrano najbardziej obiecujący materiał nanowęglowy do odzyskiwania Cu ze ścieków. Następnie, wybrane materiały nanowęglowe wykorzystano do osadzania miedzi ze ścieków, gdzie stężenie Cu wynosiło 428 ppm. Wyniki analizy SEM (Rysunek 17) i EDX (Rysunek 18) wykazały, że miedź osadzała się selektywnie na powierzchni nanowęgla tworząc kompozyty miedź-nanowęgiel pomimo faktu obecności innych metali w wyższych stężeniach, takich jak Fe, Al czy Mg (Tabela 1).

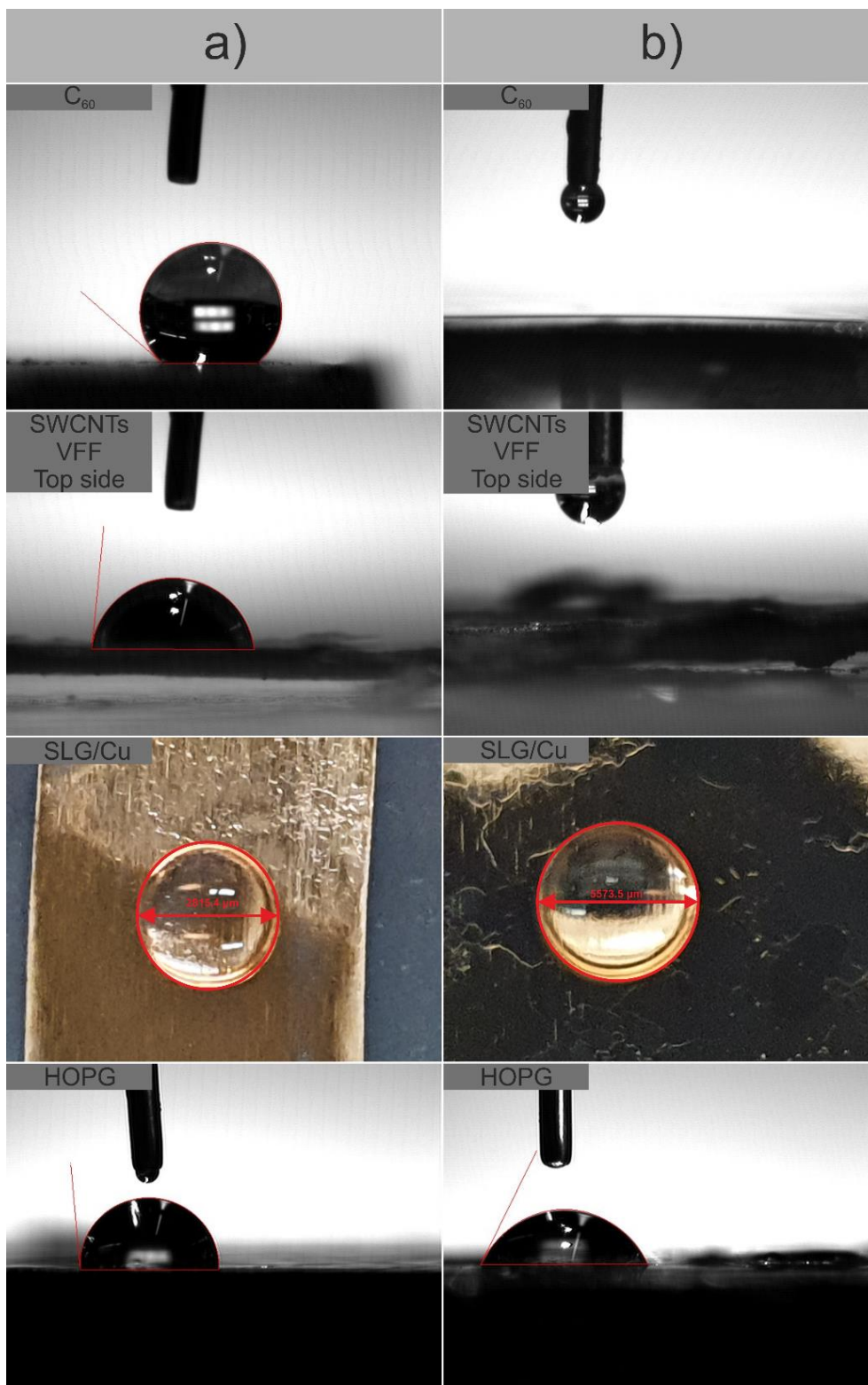
## Wnioski

Na podstawie uzyskanych w ramach rozprawy doktorskiej badań, udowodniono prawdziwość postawionych w rozprawie hipotez, a także ukazano nowe podejście do wytwarzania kompozytów na bazie nanostruktur węglowych. W ściśle określonych warunkach, tj. przy braku lotnych węglowodorów mogących osadzić się na powierzchni, nanostruktury węglowej, wykazują one silnie hydrofilowy charakter. Mechanizm tego zjawiska wydaje się być następujący: polarna powierzchnia nanowęgla adsorbuje wodę z powietrza, która następnie jest stopniowo zastępowana przez proste węglowodory aromatyczne (np. metylowane pochodne benzenu). W rezultacie wartość WCA tych materiałów w dużym stopniu zależy od składu powietrza i będzie ewoluować w czasie pod wpływem zmiennych czynników środowiskowych. Interakcje pomiędzy wiązaniami  $\pi$ - $\pi$  stabilizują połączenie między materiałem nanowęglowym a węglowodorem, utrudniając jego integrację z innymi materiałami, takimi jak metale lub polimery. W oparciu o wyniki badań stwierdzono, że poprzez usunięcie zanieczyszczeń powierzchniowych można poprawić integrację między materiałami nanowęglowym, a polimerami/metalami. Stąd też, najpopularniejsza metoda hydrofilizacji materiału nanowęglowego – destrukcyjna funkcjonalizacja chemiczna - nie wydaje się konieczna we wszystkich przypadkach, do uzyskania nanostruktury o charakterze hydrofilowym. Funkcjonalizacja chemiczna, w wyniku której wprowadzone zostają ugrupowania o charakterze hydrofilowym, prowadzi do powstawania wielu defektów nanostruktury węgla, co w konsekwencji pogarsza ich właściwości, np. przewodnictwo elektryczne. Kompozyty wytworzone z wysoce sfunkcjonalizowanych nanostruktur węglowych mają znacznie gorsze właściwości elektryczne i mechaniczne niż kompozyty oparte na niesfunkcjonalizowanych materiałach nanowęglowych, które uprzednio wygrzano. Znajomość tego zjawiska, była podstawą do stworzenia wysokowydajnych kompozytów nanowęgla z polimerami i metalami. Ponadto DFE wykonane z SWCNT po wygrzaniu selektywnie odzyskiwały miedź ze ścieków przemysłowych, w których stężenie miedzi było znikome w przeciwieństwie do innych jonów metali.

Podsumowując całokształt przedstawionych wyników, zanieczyszczenia powierzchniowe mają istotny wpływ na charakter powierzchni nanomateriałów węglowych i przez to na właściwości kompozytów z nich wykonanych. Pokazana strategia wytwarzania kompozytów z niesfunkcjonalizowanych nanostruktur węglowych może znaleźć zastosowania w

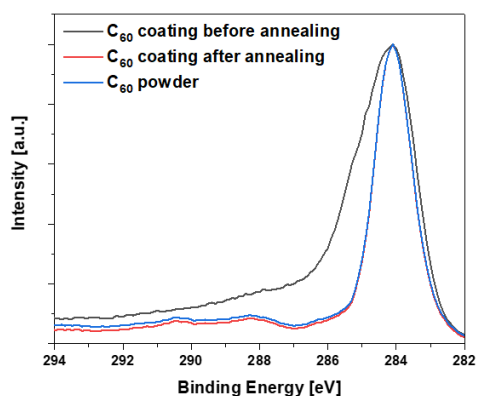


opracowaniu nowych technik wytwarzania kompozytów nanowęglowych o lepszych właściwościach fizykochemicznych niż dotychczas stosowane.

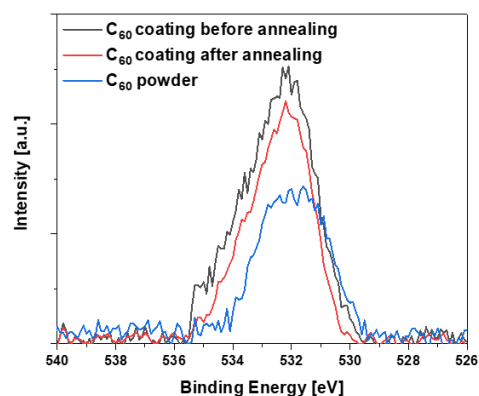


Rysunek 1. Pomiary WCA przed (a) i po (b) procesie oczyszczania powierzchni:  $C_{60}$  i SLG/Cu wygrzano w atmosferze mieszaniny wodoru i argonu, SWCNT VFF wygrzano w powietrzu, a HOPG eksfoliowano.

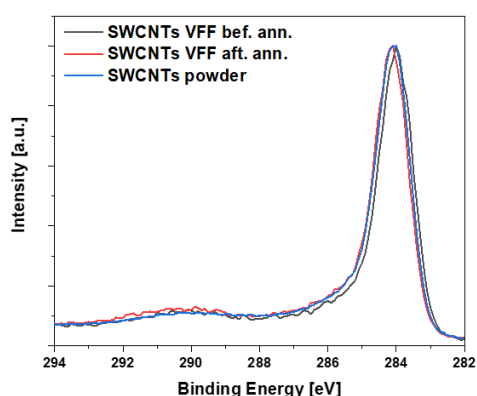
a) C<sub>60</sub> C1s Scan



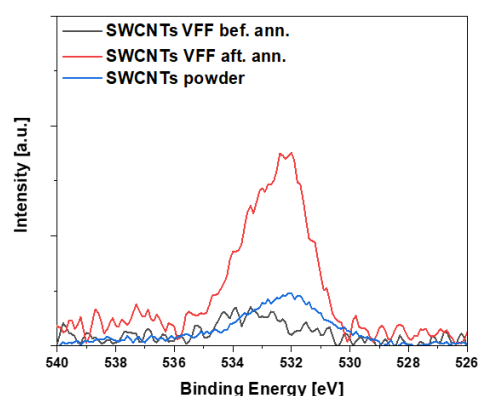
b) C<sub>60</sub> O1s Scan



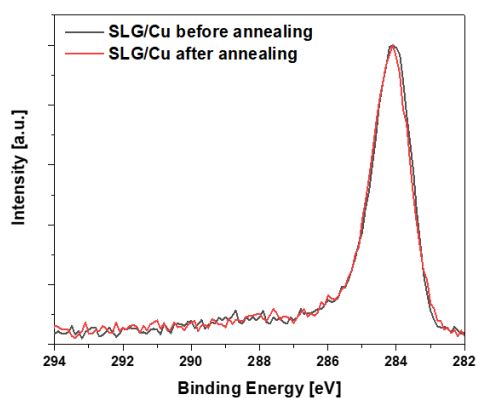
c) SWCNTs C1s Scan



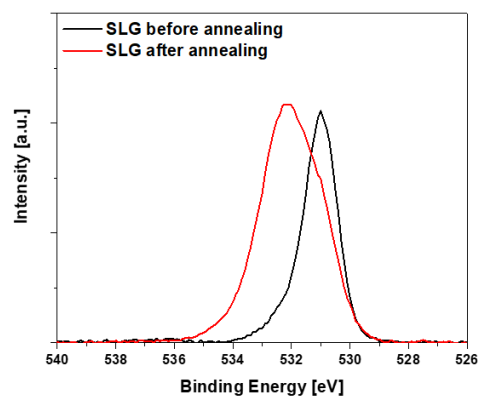
d) SWCNTs O1s Scan



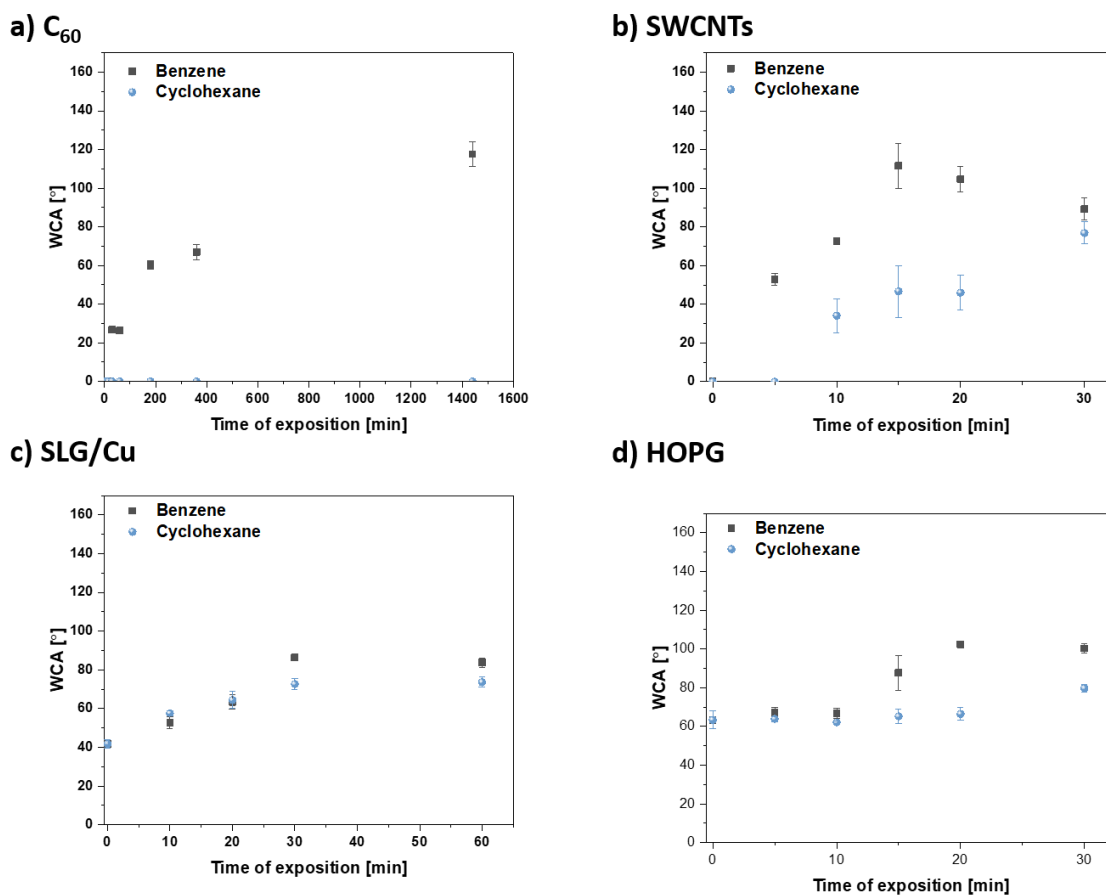
e) SLG/Cu C1s Scan



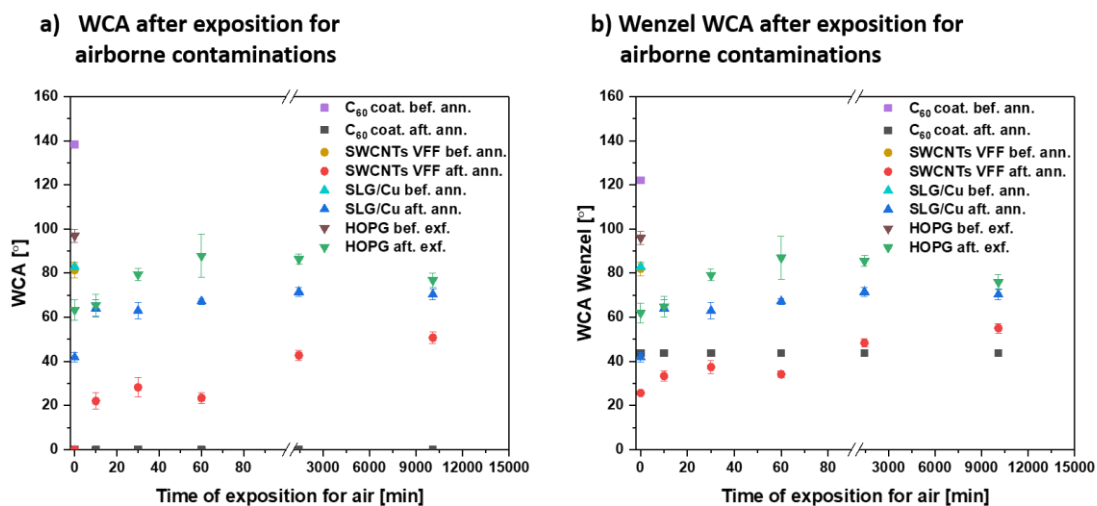
f) SLG/Cu O1s Scan



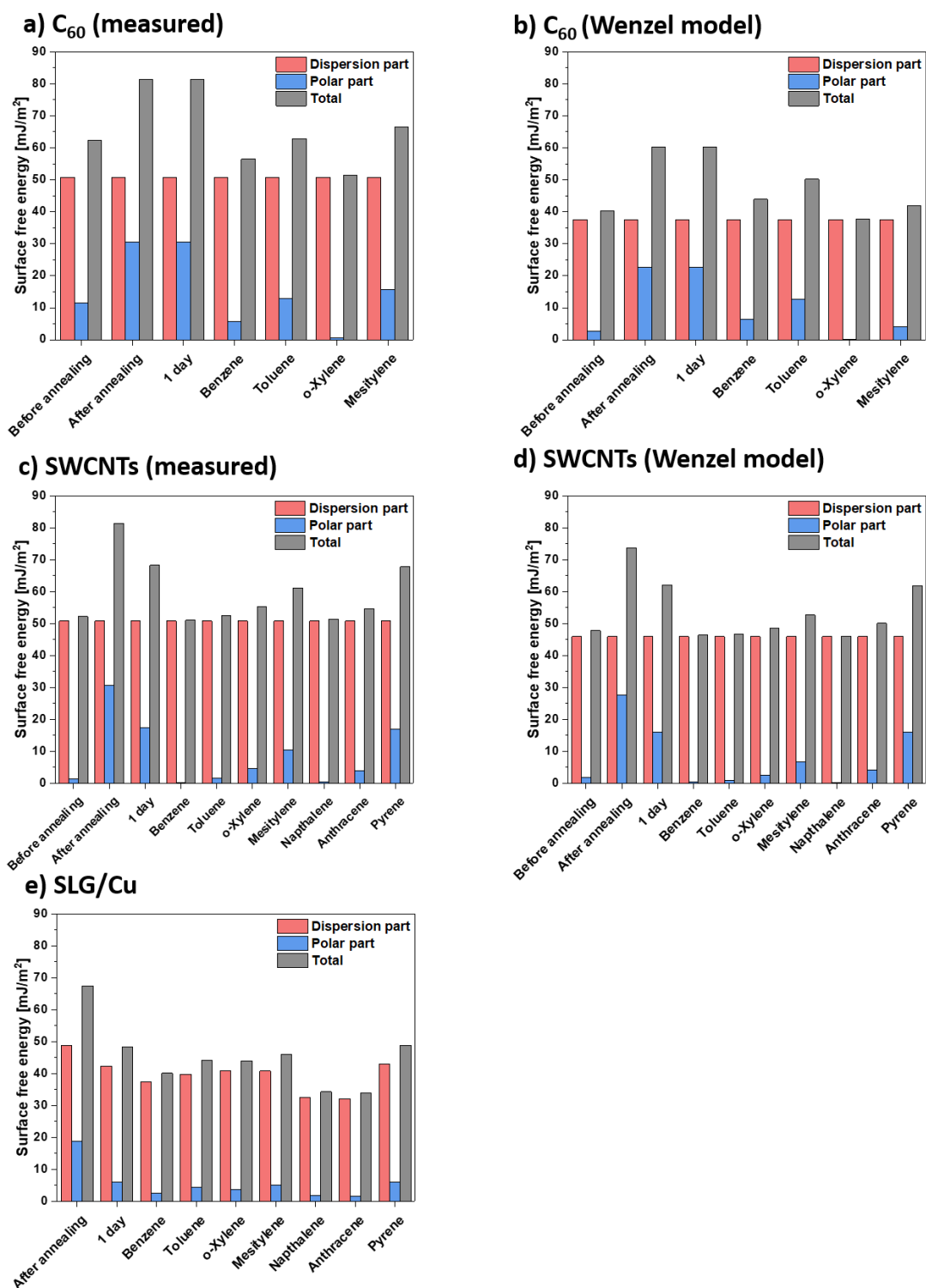
Rysunek 2. Widma XPS: powłoki C<sub>60</sub> przed/po wygrzewaniu i proszek C<sub>60</sub> użyty do wytworzenia powłoki – a) skan C1s i b) skan O1s, SWCNTs VFF przed/po wygrzaniu oraz proszek SWCNT użyty do jego wytworzenia – c) skan C1s i d) skan O1s, SLG/Cu przed/po wygrzewaniu.



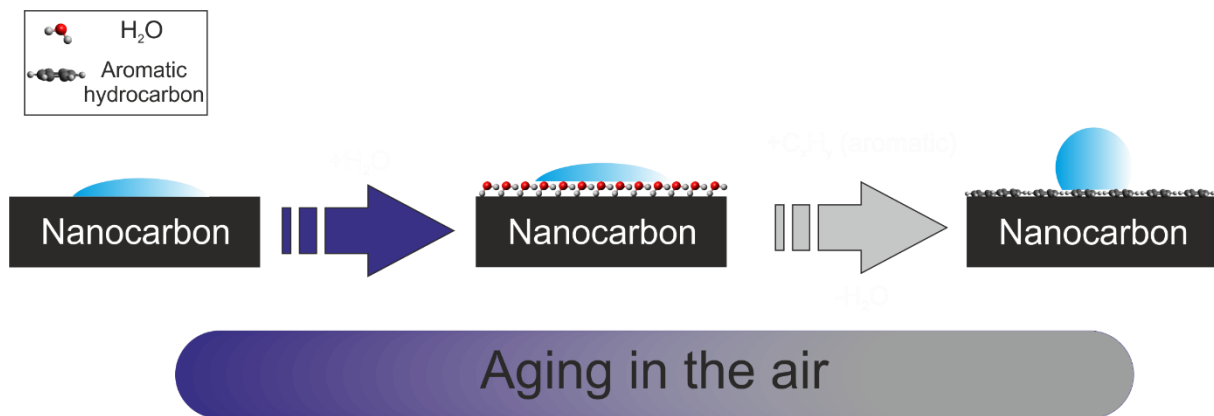
Rysunek 3. Wartości WCA próbek: a) C<sub>60</sub>, b) SWCNTs, c) SLG/Cu, oraz d) HOPG, które były narażone na działanie oparów cykloheksanu (sp<sup>3</sup>) i benzenu (sp<sup>2</sup>) (przez określony czas). Opary wybranych węglowodorów mają podobną prężność par nasyconych.



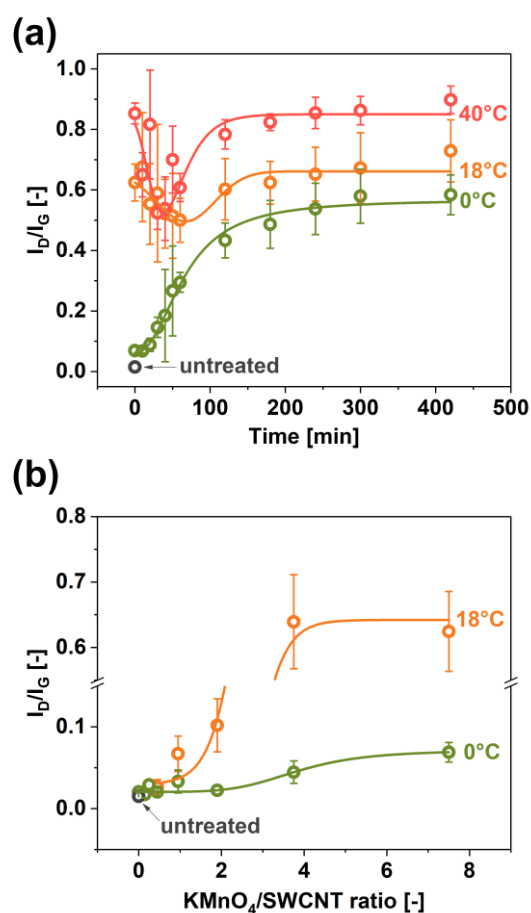
Rysunek 4. Zmierzona zmiana WCA dla materiałów węglowych w funkcji czasu ekspozycji na powietrze a) i b) – obliczona wartość WCA za pomocą modelu Wenzela dla wartości z wykresu a). Powłoka C<sub>60</sub> bef. ann. – powłoka C<sub>60</sub> przed wygrzaniem wystawiona na działanie powietrza atmosferycznego przez ponad trzy miesiące od wyprodukowania powłoki, C<sub>60</sub> coating aft. ann. – powłoka C<sub>60</sub> po wygrzaniu, a następnie wystawieniu na działanie powietrza w wybranych odstępach czasu, SWCNTs VFF bef. ann. – SWCNT VFF przed wygrzaniem wystawiony na działanie powietrza atmosferycznego przez ponad trzy miesiące po wyprodukowaniu VFF, SWCNT VFF aft. ann. – SWCNTs VFF po wygrzaniu, a następnie wystawieniu na działanie powietrza w wybranych odstępach czasu, SLG/Cu bef. ann. – SLG/Cu przed wygrzaniem wystawiony na działanie powietrza atmosferycznego przez ponad trzy miesiące po syntezie, SLG/Cu aft. ann. – SLG/Cu po wygrzaniu, a następnie wystawieniu na działanie powietrza w wybranych odstępach czasu, HOPG bef. exf. – HOPG wystawiony na działanie powietrza atmosferycznego przez ponad trzy miesiące po eksfoliacji, HOPG aft. exf. – HOPG po eksfoliacji, a następnie wystawieniu na działanie powietrza w wybranych odstępach czasu.



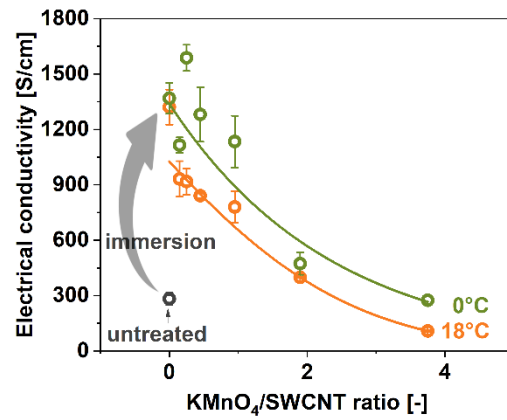
Rysunek 5. Swobodna energia powierzchniowa (część dyspersyjna, część polarna i całkowita energia) przygotowanych próbek: WCA a) C<sub>60</sub> mierzone eksperymentalnie, b) Powłoki C<sub>60</sub> obliczone na podstawie kąta zwilżania obliczonego z modelu Wenzela, c) SWCNTs VFF mierzone na podstawie eksperymentów, d) SWCNTs VFF obliczone na podstawie kąta zwilżania obliczonego z modelu Wenzela model i e) folia SLG/Cu mierzona eksperymentalnie.



Rysunek 6. Mechanizm zjawiska hydrofobizacji powierzchni nanowęgla.

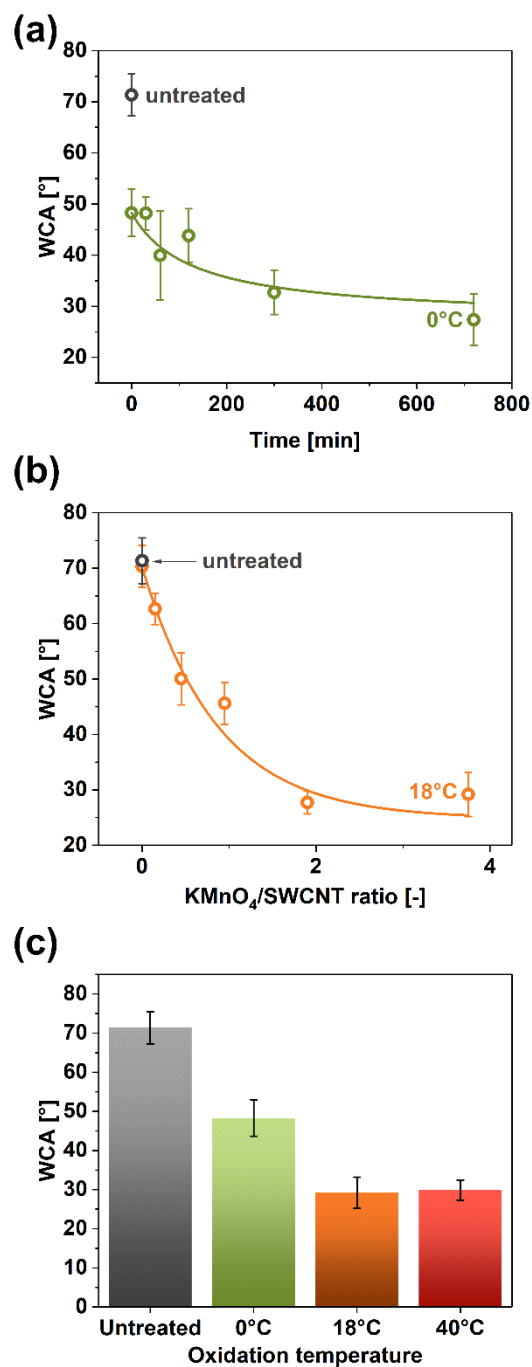


Rysunek 7. Wyniki badań wpływu utleniania SWCNT na stosunek  $I_D/I_G$  produktu końcowego w funkcji (a) czasu ( $KMnO_4/SWCNTs=7,5$ ) oraz (b) stosunku  $KMnO_4/SWCNT$  ( $t=0$  min). Umieszczono za zgodą ref. [4] Prawa autorskie © 2022, Nature Publishing Group.

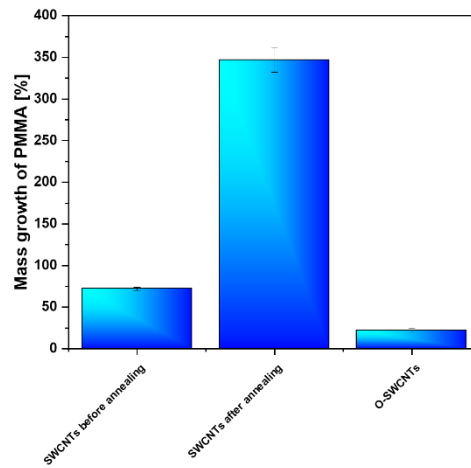


Rysunek 8. Wpływ utleniania SWCNT na przewodnictwo elektryczne DF wytworzonych z utlenionych SWCNT w funkcji stosunku KMnO<sub>4</sub>/SWCNT (t=0 min). Reprodukowane za zgodą ref. [4] Prawa autorskie © 2022, Nature Publishing Group.

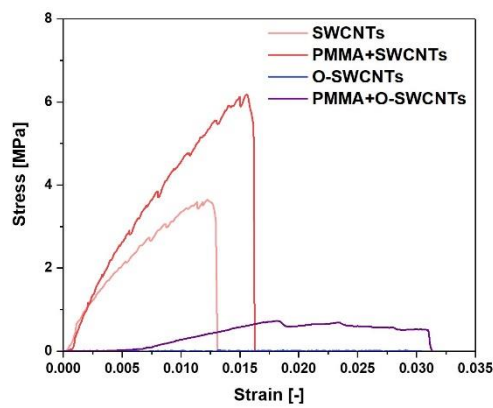




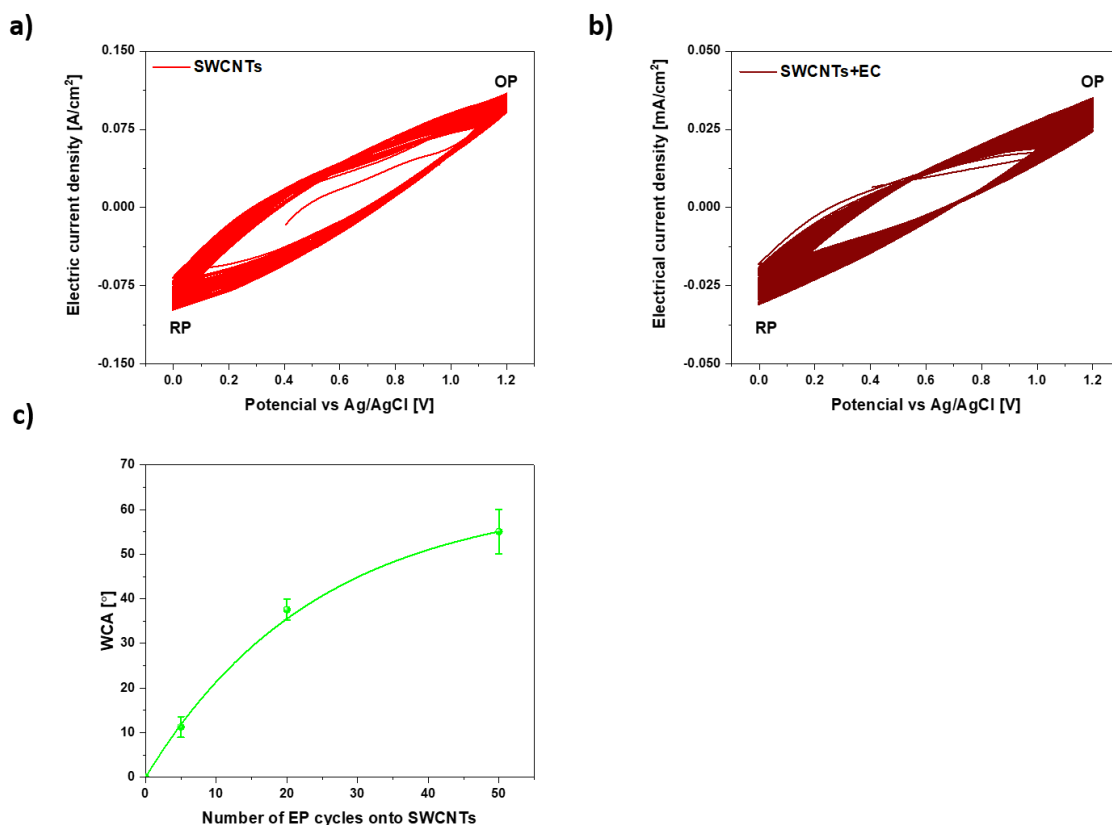
Rysunek 9. WCA jako funkcja (a) czasu ( $T=0^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{KMnO}_4/\text{SWCNT}=7,5$ ), (b) stosunku  $\text{KMnO}_4/\text{SWCNT}$  ( $T=18^{\circ}\text{C}$ ,  $t=0$  min) oraz (c) temperatury ( $\text{KMnO}_4/\text{SWCNT}=7,5$ ,  $t=0$  min). Reprodukowane za zgodą ref. [4] Prawa autorskie © 2022, Nature Publishing Group.



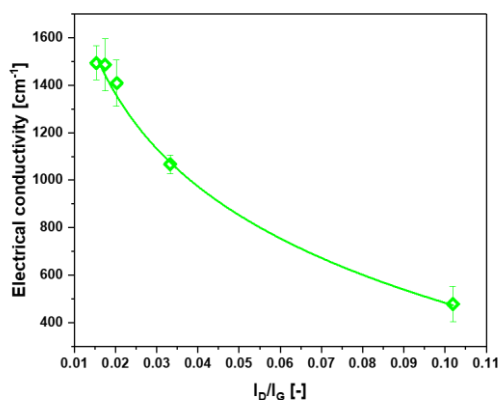
Rysunek 10. Przyrost masy PMMA po zanurzeniu w VFF: SWCNT before annealing – SWCNT VFF przed wygrzaniem, SWCNT after annealing – SWCNT VFF po wygrzaniu, O-SWCNT - VFF z utlenionych SWCNT.



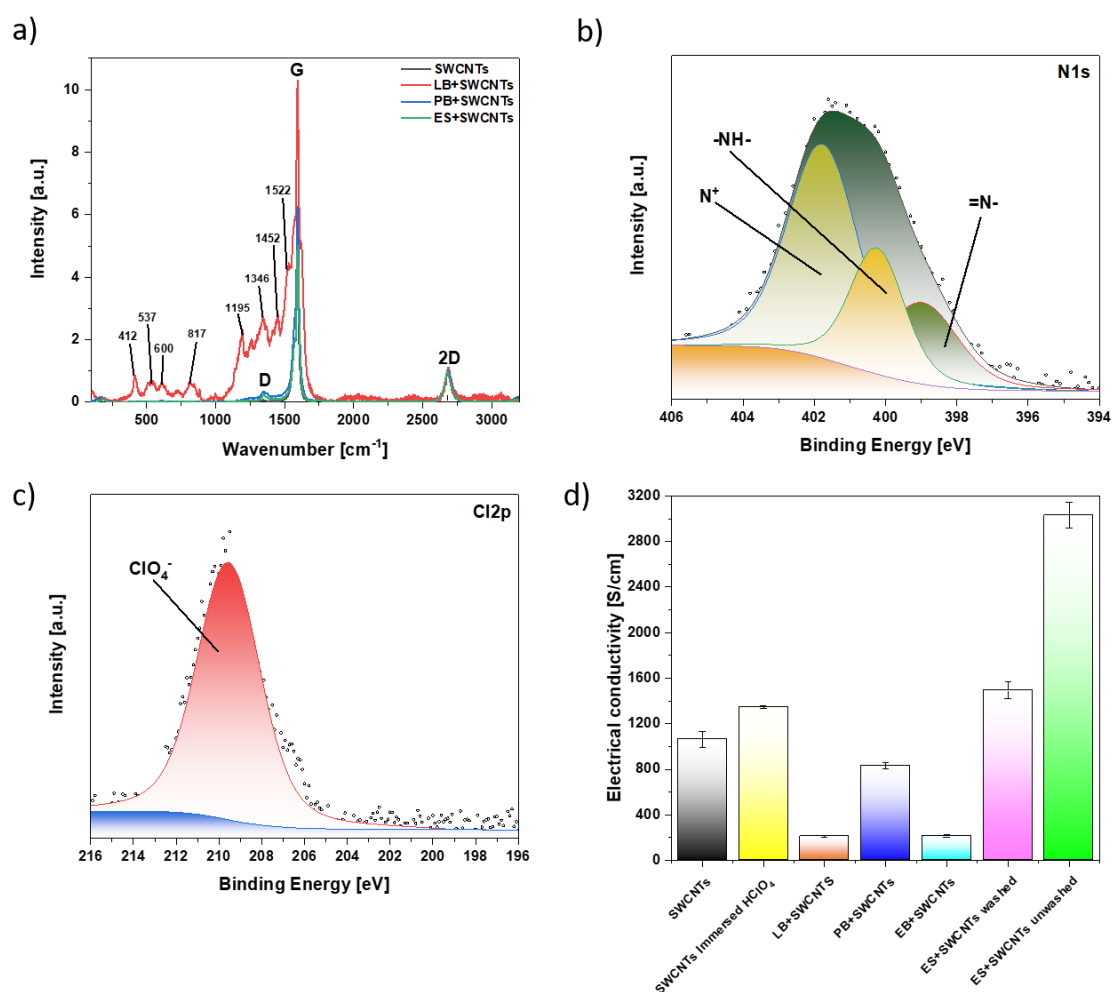
Rysunek 11. Badania mechaniczne SWCNT, PMMA+SWCNT, O-SWCNT i PMMA+O-SWCNT.



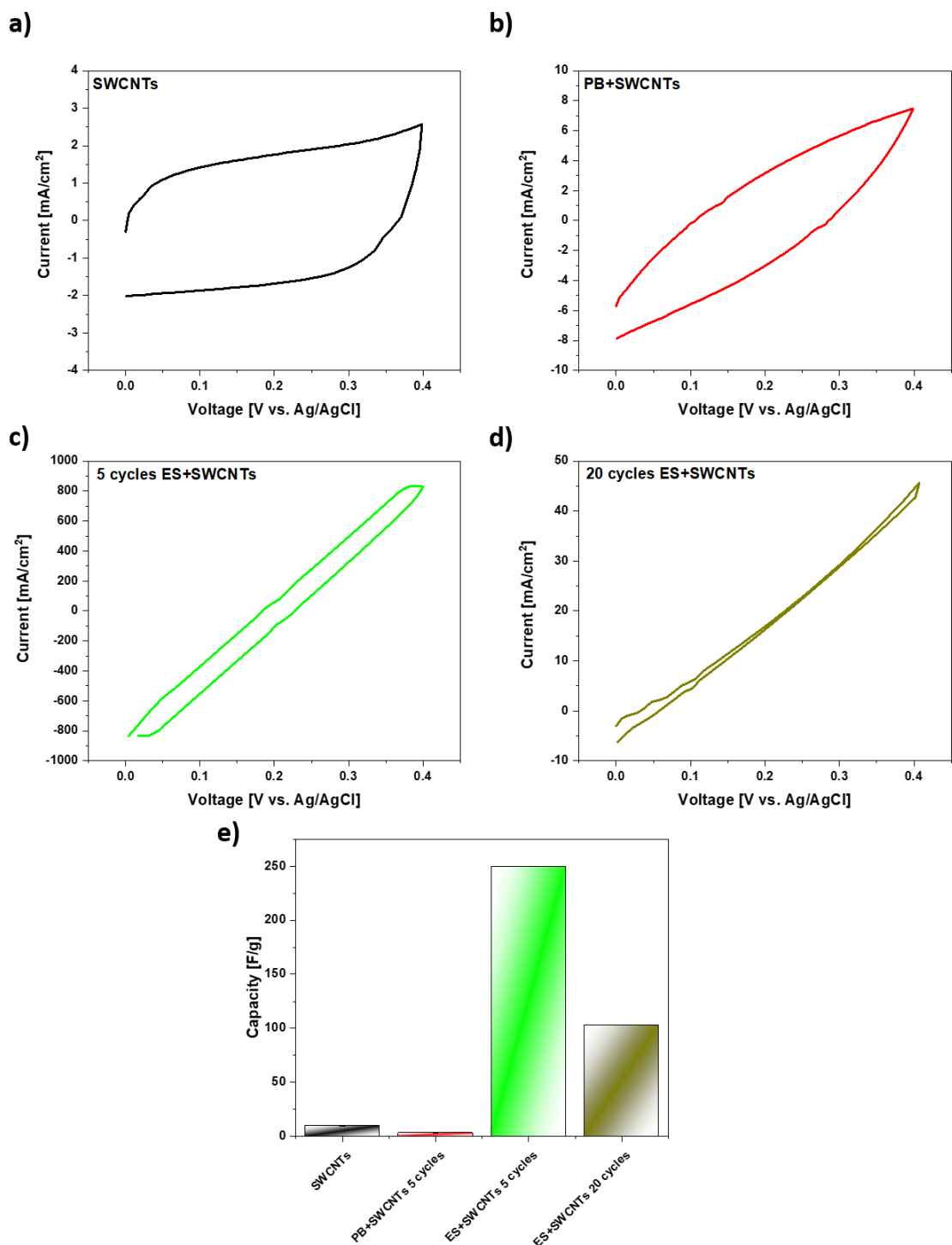
Rysunek 12. Krzywe CV procesu elektropolimeryzacji aniliny na SWCNTs DFE. Wykorzystano różne zakresy potencjałów, gdzie zaznaczono pik redukcji (RP) i pik utlenienia (OP) [(0,0 V) – (1,2 V)]: a) SWCNTs oraz b) SWCNTs+EC. c) Ewolucja WCA w zależności od liczby cykli EP na SWCNT. c) reprodukowane za zgodą ref. [5] © 2023 Grzegorz Stando, Paweł Stando, Mika Sahlam, Mari Lundström, Haitao Liu, Dawid Janas. Opublikowane przez Elsevier B.V.



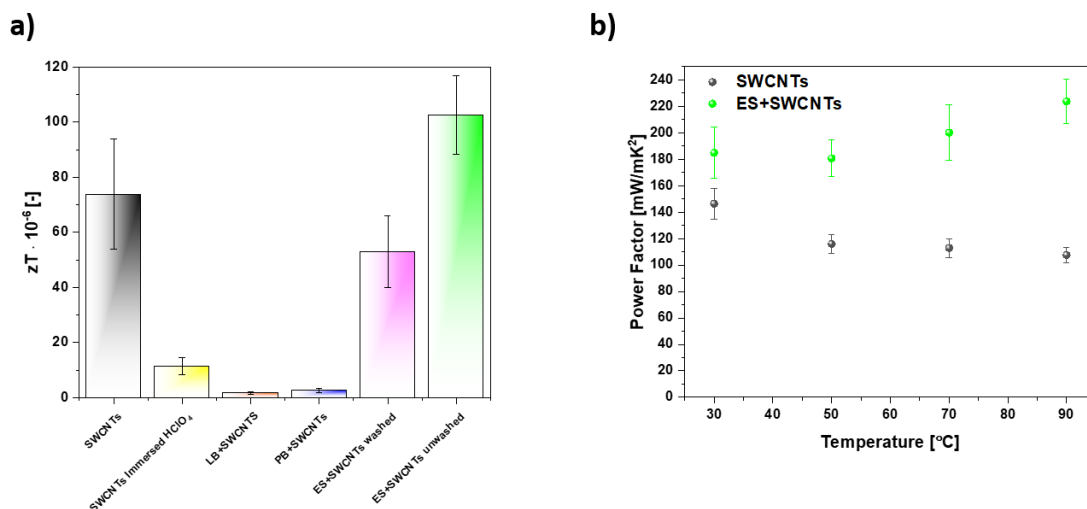
Rysunek 13. Analiza spektroskopii ramanowskiej ewolucji przewodnictwa elektrycznego w funkcji stosunku  $I_D/I_G$  SWCNTs i O-SWCNTs użytych do stworzenia kompozytów z PANI.



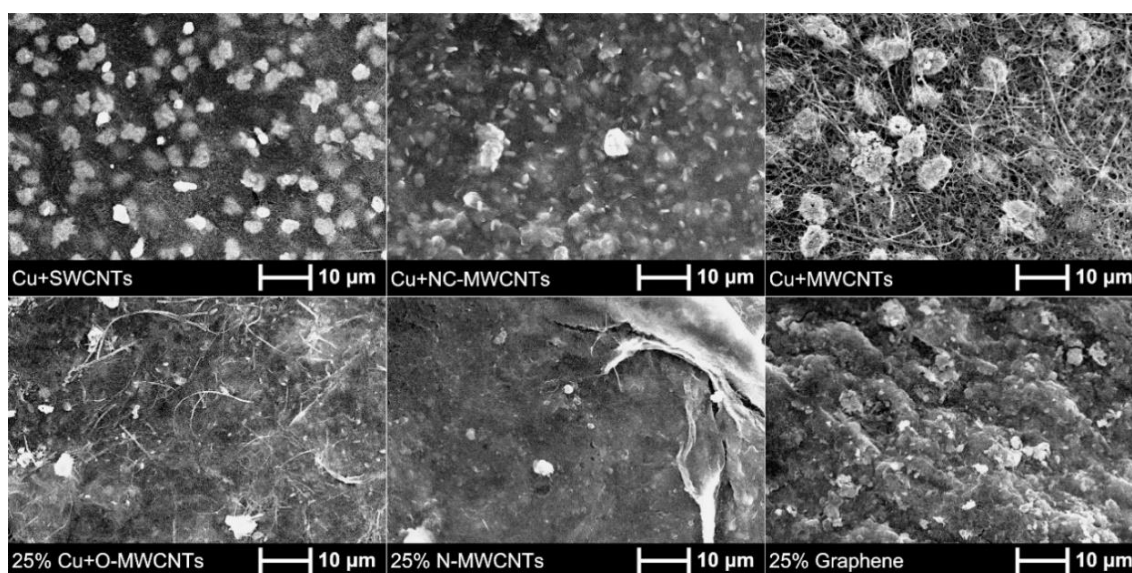
Rysunek 14. a) widma Ramana kompozytów PANI+SWCNTs znormalizowane do piku 2D, b) widmo XPS w zakresie N1s skan ES+SWCNTs po 20 cyklach EP, c) skan XPS Cl2p ES+SWCNTs po 20 cyklach EP, d) przewodnictwo elektryczne zsyntetyzowanych kompozytów. Reprodukowane za zgodą ref. [5] © 2023 Grzegorz Stando, Paweł Stando, Mika Sahlam, Mari Lundström, Haitao Liu, Dawid Janas. Opublikowane przez Elsevier B.V.



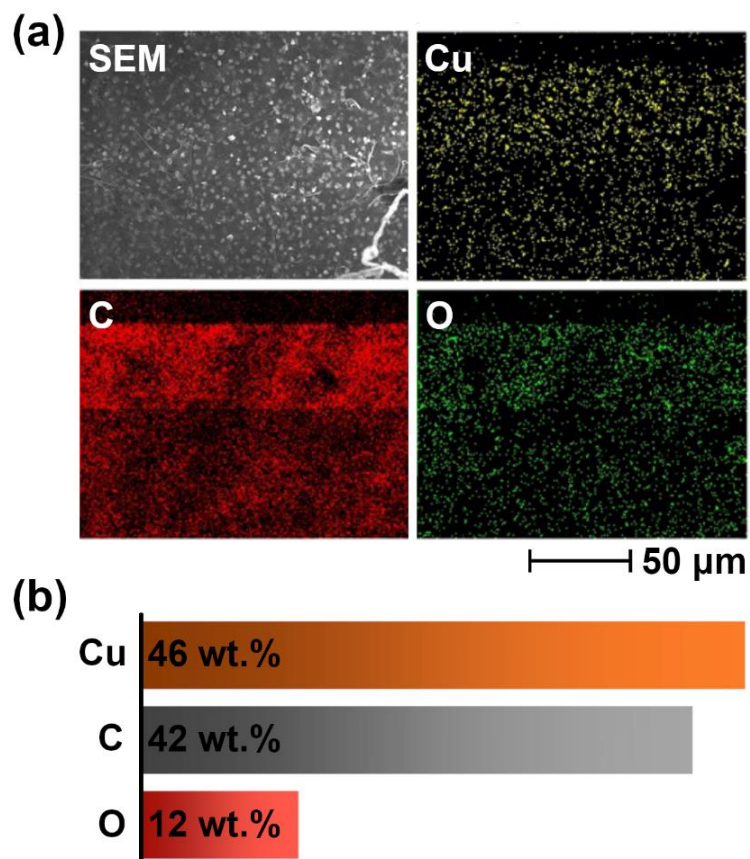
Rysunek 15. Krzywe CV wykorzystano do pomiaru: a) superkondensatora zbudowanego z SWCNT DFE; b) PB+SWCNT po 5 cyklach EP; c) ES+SWCNT po 5 cyklach EP; oraz d) ES+SWCNT po 20 cyklach EP, f) Pojemności wyprodukowanych superkondensatorów. a), b), c) i d) zostały powielone za zgodą ref. [5] © 2023 Grzegorz Stando, Paweł Stando, Mika Sahlam, Mari Lundström, Haitao Liu Dawid Janas. Opublikowane przez Elsevier B.V.



Rysunek 16. a) Wartość  $zT$  zsyntezowanych nanomateriałów obliczona dla temperatury 30 °C oraz b) wpływ temperatury na wartości współczynnika mocy.



Rysunek 17. Mikrofotografie SEM odzyskanego osadu miedzi poprzez osadzanie elektrolityczne na DFE z materiałów nanowęglowych. Reprodukowane za zgodą ref. [6] © 2021 Grzegorz Stando, Pyry-Mikko Hannula, Bogumiła Kumanek, Mari Lundström, Dawid Janas. Opublikowane przez Elsevier B.V.



Rysunek 18. (a) Mapowanie za pomocą EDX Cu-SWCNT na i (b) analiza składu ilościowego. Reprodukowane za zgodą ref. [6] © 2021 Grzegorz Stando, Pyry-Mikko Hannula, Bogumiła Kumanek, Mari Lundström, Dawid Janas. Opublikowane przez Elsevier B.V.

Table 1 Skład ścieków używanych do odzysku miedzi metodą elektroosadzania. Reprodukowano za zgodą ref. [6] © 2021 Grzegorz Stando, Pyry-Mikko Hannula, Bogumiła Kumanek, Mari Lundström, Dawid Janas. Opublikowane przez Elsevier B.V.

Solution	Mg [mg/L]	Al [mg/L]	Fe [mg/L]	Ni [ppm]	Cu [ppm]	Zn [ppm]	As [ppm]	Sb [ppm]	Pb [ppm]
<b>Synthetic solution</b>	-	-	-	-	$40.0 \times 10^6$	-	-	-	-
<b>Industrial process wastewater</b>	6600	1400	12500	13	428	100	52	-	4.5

## Publikacja główna

1. Yang, F.\*, **Stando, G.\***, Thompson, A., Gundurao, D., Li, L., Liu, H. Effect of Environmental Contaminants on the Interfacial Properties of Two-Dimensional Materials. *Acc. Mater. Res.* 3 (10), 1022–1032 (2022). doi: 10.1021/accountsmr.2c00114

\* – udział procentowy tych autorów jest równy

Mój udział polegał na napisaniu oryginalnej wersji rozdziałów “2. Effect of hydrocarbon contaminants on hexagonal two-dimensional materials and 3. “Effect of other environmental contaminants on hexagonal two-dimensional materials”, współautor wniosków, rysunku 1 i streszczenia graficznego.

Mój udział wynosi 35%

2. **Stando, G.**, Han, S., Kumanek, B., Łukowiec, D., Janas, D. Tuning wettability and electrical conductivity of single-walled carbon nanotubes by the modified Hummers method. *Sci. Rep.* 12, 4358 (2022). doi: 10.1038/s41598-022-08343-5 (IF=4.996; 140 pkt)

Mój udział polegał na przeprowadzeniu 80% wszystkich eksperymentów, analizie danych, współtworzeniu planu badań i napisaniu szkicu manuskryptu.

Mój udział wynosi 50%

3. **Stando, G.**, Hannula, P.M., Kumanek, B., Lundström, M., Janas, D. Copper recovery from industrial wastewater - Synergistic electrodeposition onto nanocarbon materials. *Water Resour. Ind.* 26, 100156 (2021). doi: 10.1016/j.wri.2021.100156 (IF= 4.206; 200 pkt)



Mój udział polegał na przeprowadzeniu wszystkich eksperymentów i charakteryzacji, analizie danych, współudziale w stworzeniu planu badań oraz napisaniu szkicu manuskryptu.

Mój udział wynosi 50%

4. **Stando, G.**, Stando, P., Sahlman, M., Lundström, M., Liu, H., Janas, D. Synthesis of nanocomposites via electropolymerization of aniline onto hydrophilic films from nanocarbon and investigation of their properties, *Electrochim. Acta* 463, 142842 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142842>,

Mój udział polegał na współtworzeniu planu badawczego, syntezie połowy próbek, charakteryzacji próbek metodą Ramana, XPS i właściwości mechanicznych, stworzeniu i charakteryzacji superkondensatorów do analizy CV, analizie danych, napisaniu szkicu manuskryptu i udziale w jego korekcie po recenzji.

Mój udział wynosi 50%

## Literatura

- [1] D. Janas, G. Stando, Unexpectedly strong hydrophilic character of free-standing thin films from carbon nanotubes, *Sci. Rep.* 7 (2017). doi:10.1038/s41598-017-12443-y.
- [2] G. Stando, D. Łukawski, F. Lisiecki, D. Janas, Intrinsic hydrophilic character of carbon nanotube networks, *Appl. Surf. Sci.* 463 (2019) 227–233. doi:10.1016/j.apsusc.2018.08.206.
- [3] F. Yang, G. Stando, A. Thompson, D. Gundurao, L. Li, H. Liu, Effect of Environmental Contaminants on the Interfacial Properties of Two-Dimensional Materials, *Accounts Mater. Res.* 3 (2022) 1022–1032. doi:10.1021/accountsmr.2c00114.
- [4] G. Stando, S. Han, B. Kumanek, D. Łukowiec, D. Janas, Tuning wettability and electrical conductivity of single-walled carbon nanotubes by the modified Hummers method, *Sci. Rep.* 12 (2022) 1–13. doi:10.1038/s41598-022-08343-5.
- [5] G. Stando, P. Stando, M. Sahlman, M. Lundstrom, H. Liu, D. Janas, Synthesis of nanocomposites via electropolymerization of aniline onto hydrophilic films from nanocarbon and investigation of their properties, *Electrochim. Acta.* 463 (2023) 142842. doi:10.1016/j.electacta.2023.142842.
- [6] G. Stando, P.-M. Hannula, B. Kumanek, M. Lundström, D. Janas, Copper recovery from industrial wastewater - Synergistic electrodeposition onto nanocarbon materials, *Water Resour. Ind.* 26 (2021) 100156. doi:10.1016/J.WRI.2021.100156.
- [7] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene, *Nature.* 318 (1985) 162–163. doi:10.1038/318162a0.
- [8] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites, *Carbon N. Y.* 44 (2006) 1624–1652. doi:10.1016/j.carbon.2006.02.038.
- [9] F. Mansoori Mosleh, Y. Mortazavi, N. Hosseinpour, A.A. Khodadadi, Asphaltene Adsorption onto Carbonaceous Nanostructures, *Energy and Fuels.* 34 (2020) 211–224. doi:10.1021/acs.energyfuels.9b03466.
- [10] S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, H.M. Cheng, Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids, *Carbon N. Y.* 48

- (2010) 4466–4474. doi:10.1016/j.carbon.2010.08.006.
- [11] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, Production, properties and potential of graphene, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 2127–2150. doi:10.1016/J.CARBON.2010.01.058.
- [12] B. Kumanek, D. Janas, Thermal conductivity of carbon nanotube networks: a review, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 7397–7427. doi:10.1007/s10853-019-03368-0.
- [13] F. Cesano, M.J. Uddin, K. Lozano, M. Zanetti, D. Scarano, All-Carbon Conductors for Electronic and Electrical Wiring Applications, *Front. Mater.* 7 (2020). doi:10.3389/fmats.2020.00219.
- [14] N.M. Nurazzi, M.R.M. Asyraf, A. Khalina, N. Abdullah, C.L. Lee, H.A. Aisyah, M. Nor, F. Norrahim, R.A. Ilyas, M.M. Harussani, M.R. Ishak, Nanotube-Reinforced Polymer Composite : An Overview, *Polymers (Basel)*. 13 (2021) 1047.
- [15] M. Bhattacharya, Polymer nanocomposites-A comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers, *Materials (Basel)*. 9 (2016) 1–35. doi:10.3390/ma9040262.
- [16] F.G. Granados-Martínez, J.J. Contreras-Navarrete, D.L. García-Ruiz, C.J. Gutiérrez-García, A. Durán-Navarro, E.E. Gama-Ortega, N. Flores-Ramírez, E. Huipe-Nava, L. García-González, M. de L. Mondragón-Sánchez, L. Domratcheva-Lvova, Carbon Nanotubes Synthesis from Four Different Organic Precursors by CVD, *MRS Proc.* 1817 (2016) imrc2015abs070-abs308. doi:10.1557/opl.2016.53.
- [17] C. Bartholome, P. Miaudet, A. Derré, M. Maugey, O. Roubeau, C. Zakri, P. Poulin, Influence of surface functionalization on the thermal and electrical properties of nanotube-PVA composites, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 2568–2573. doi:10.1016/j.compscitech.2008.05.021.
- [18] I. Gerber, M. Oubenali, R. Bacsá, J. Durand, A. Gonçalves, M.F.R. Pereira, F. Jolibois, L. Perrin, R. Poteau, P. Serp, Theoretical and Experimental Studies on the Carbon-Nanotube Surface Oxidation by Nitric Acid: Interplay between Functionalization and Vacancy Enlargement, *Chem. - A Eur. J.* 17 (2011) 11467–11477. doi:10.1002/chem.201101438.
- [19] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 46 (2008)

833–840. doi:10.1016/j.carbon.2008.02.012.

- [20] N.F. Andrade, D.S.T. Martinez, A.J. Paula, J. V. Silveira, O.L. Alves, A.G. Souza Filho, Temperature effects on the nitric acid oxidation of industrial grade multiwalled carbon nanotubes, *J. Nanoparticle Res.* 15 (2013) 1–11. doi:10.1007/s11051-013-1761-8.
- [21] Y.C. Chiang, W.H. Lin, Y.C. Chang, The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2401–2410. doi:10.1016/j.apsusc.2010.09.110.
- [22] I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 3124–3131. doi:10.1016/j.carbon.2005.06.019.
- [23] G. Otero, G. Biddau, C. Sánchez-Sánchez, R. Caillard, M.F. López, C. Rogero, F.J. Palomares, N. Cabello, M.A. Basanta, J. Ortega, J. Méndez, A.M. Echavarren, R. Pérez, B. Gómez-Lor, J.A. Martín-Gago, Fullerenes from aromatic precursors by surface-catalysed cyclodehydrogenation, *Nature.* 454 (2008) 865–868. doi:10.1038/nature07193.