

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

**mgr inż. Błażej Podleśny**

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

**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

**„Wielkość nie jest kwestią rozmiaru. Małe rzeczy są o wiele bardziej imponujące. Jeszcze nikt nigdy nie potknął się o kosmos, a o dywan owszem.”**

Fulton John Sheen,  
Nowe stare błędy

*Pragnę złożyć serdeczne podziękowania,  
Panu dr hab. inż., **Dawidowi Janasowi**, prof. PŚ,  
za nieocenioną pomoc, życzliwość oraz motywację do ciężkiej pracy.*

*Również dziękuję całemu **Functional Nanomaterials Group**,  
za dobrą atmosferę i sprawienie, że praca stała się drugim domem.*

*Ogromne podziękowania składam mojej **Mamie**,  
która zawsze we mnie wierzy i zachęca do podejmowania trudnych wyzwań.*

## Abstrakt

Jednościenne nanorurki węglowe (SWCNTs – single-walled carbon nanotubes), ze względu swoich właściwości fizycznych i chemicznych, niezmiennie od kilkudziesięciu lat cieszą się dużym zainteresowaniem naukowej społeczności. 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 pożądanej charakterystyce. Jedną z takich metod jest dwufazowa ekstrakcja wodna (ATPE – aqueous two-phase extraction), oparta na preferencyjnej migracji analitów do jednej z dwóch faz wodnych, utworzonych przez związki znacząco różniące się hydrofilowością.

W ramach niniejszej pracy będącej zbiorem opublikowanych i połączonych tematycznie artykułów, opracowano skuteczne, jednokrokowe metody separacji SWCNTs za pomocą metody ATPE, używając do tego systemu utworzonego z dekstranu i poli(glikolu etylenowego). Jako materiałów wyjściowych użyto komercyjnie dostępnych mieszanin SWCNTs, zarówno o małych jak i dużych średnicach.

Początkowo zbadano wpływ małowcząsteczkowych związków nieorganicznych na separację, co umożliwiło wyizolowanie SWCNTs o indeksie chiralności typu (6,5). Następnie – ponownie wykorzystując małowcząsteczkowy związek nieorganiczny – opracowano metodę ekstrakcji, pozwalającą na rozdział materiału ze względu na charakter przewodnictwa. Wyizolowane w ten sposób frakcje zostały oczyszczone z poseparacyjnych roztworów, dzięki czemu możliwe było zmierzenie ich właściwości fizykochemicznych.

Kolejne z prac dotyczyły wpływu niejonowych środków powierzchniowo czynnych na proces separacji. Badania obejmowały nowatorskie podejście, gdyż związki tego typu nie były jeszcze testowane w kontekście podziału SWCNTs metodą ATPE. Opracowane protokoły ekstrakcji umożliwiły izolację materiału ze względu na indeks chiralności. Dodatkowo, uzupełnienie danych eksperymentalnych o modelowanie umożliwiło szczegółowe poznanie mechanizmu separacji.

## Abstract

Due to their physical and chemical properties, single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) have been of great interest to the scientific community for several decades. The current level of technological advancement does not yet offer effective synthesis methods of SWCNTs with precisely defined properties, so separation methods that would enable efficient isolation of material with specific characteristics are highly wanted. One of the commonly employed techniques is aqueous two-phase extraction (ATPE), based on the preferential migration of analytes to one of two aqueous phases formed by compounds of significant difference in hydrophilicity.

This work is a collection of published articles about effective, one-step methods for separating SWCNTs by ATPE using an extraction system composed of dextran and polyethylene glycol. Commercially available mixtures of SWCNTs (of both small and large diameters) were used as starting materials.

Firstly, the influence of low-molecular inorganic compounds on separation, which enabled the isolation of SWCNTs with a (6,5) chirality index, was examined. Then, another low-molecular inorganic compound was engaged to develop a way of isolating SWCNTs of particular nature of conductivity. Fractions isolated using the devised approach were purified from contamination, and their physicochemical properties were measured.

Further works were focused on analyzing the influence of non-ionic surfactants on the separation process. The study was of high degree of novelty as such compounds had not yet been tested in the context of the isolation of SWCNTs by the ATPE method before. The developed extraction protocols enabled the isolation of the material by chirality. Moreover, combined experimental data and modeling approaches provided the details required to understand the separation mechanism.

## Spis treści

Wykaz symboli i oznaczeń (kolejność alfabetyczna) .....	7
Lista monotematycznych publikacji .....	8
1. Wstęp teoretyczny.....	9
1.1 Nanotechnologia .....	9
1.2 Nanorurki węglowe.....	10
1.2.1 Alotropia węgla .....	10
1.2.2 Odkrycie nanorurek węglowych.....	11
1.2.3 Rodzaje nanorurek węglowych .....	12
1.3 Metody podziału nanorurek węglowych.....	14
1.3.1 Koncepcje prowadzące do wyodrębnienia materiału z mieszaniny .....	14
1.3.2. Metody separacji SWCNTs.....	16
Ekstrakcja polimerami .....	16
Chromatografia kolumnowa .....	17
Elektroforeza.....	17
Ultrawirowanie w gradiencie gęstości.....	18
Dwufazowa ekstrakcja wodna .....	18
Zestawienie metod .....	23
Cel i zakres pracy.....	24
2. Wyniki badań wraz z omówieniem .....	25
2.1 Rozdział nanorurek węglowych metodą dwufazowej ekstrakcji wodnej prowadzonej w warunkach zasadowych .....	25
2.2 Otrzymywanie i charakterystyka termoelektryczna nanorurek węglowych izolowanych przy wykorzystaniu nadtlenu wodoru.....	32
2.3 Oczyszczanie mieszanin nanorurek węglowych przy użyciu niejonowych środków powierzchniowo-czynnych .....	40
2.4 Wysokorozdzielcza separacja nanorurek węglowych techniką dwufazowej ekstrakcji wodnej za pomocą mieszanin jonowych i niejonowych surfaktantów.....	45
3. Podsumowanie i wnioski .....	53
Literatura.....	54
Dorobek naukowy.....	62
Oświadczenia współautorów .....	64
Publikacje wraz z materiałami dodatkowymi.....	68

## Wykaz symboli i oznaczeń (kolejność alfabetyczna)

<b>ATPE</b>	aqueous two-phase extraction (dwufazowa ekstrakcja wodna)
<b>B</b>	faza dolna
<b>C</b>	wektor chiralności (chiralny)
<b>CNTs</b>	carbon nanotubes (nanorurki węglowe)
<b>CPE</b>	conjugated polymer extraction (ekstrakcja polimerami przewodzącymi)
<b>D</b>	średnica nanorurki węglowej
<b>DEX</b>	Dekstran
<b>DGU</b>	density gradient ultracentrifugation (wirowanie w gradiencie gęstości)
<b>DOC</b>	deoksycholan sodu
<b>DWCNTs</b>	double-walled carbon nanotubes (dwuścienne nanorurki węglowe)
<b>mSWCNTs</b>	metallic single-walled carbon nanotubes (metaliczne jednościenne nanorurki węglowe)
<b>MWCNTs</b>	multi-walled carbon nanotubes (wielościenne nanorurki węglowe)
<b>PEG</b>	poli(glikol etylenowy)
<b>PF</b>	Power Factor (współczynnik mocy termoelektrycznej)
<b>PL</b>	Fotoluminescencja
<b>PL127</b>	Pluronic F127
<b>PVP</b>	poliwinylopirolidon
<b>SC</b>	cholan sodu
<b>SDBS</b>	dodecylobenzenosulfonian sodu
<b>SDS</b>	dodecylosiarczan sodu
<b>ssDNA</b>	single-stranded DNA (jednoniciowy kwas deoksyrybonukleinowy)
<b>sSWCNTs</b>	semiconducting single-walled carbon nanotubes (półprzewodnikowe jednościenne nanorurki węglowe)
<b>SWCNTs</b>	single-walled carbon nanotubes (jednościenne nanorurki węglowe)
<b>T</b>	faza górna
<b>Θ</b>	kąt chiralny nanorurki węglowej

## Lista monotematycznych publikacji

Na niniejszą 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>.

(IF<sub>2020</sub> = 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>.

(IF<sub>2020</sub> = 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>.

(IF<sub>2021</sub> = 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. Sci.* 2023, w druku, <https://doi.org/10.1002/advs.202207218>

(IF<sub>2023</sub> = 17,521, MEiN = 200 pkt.)

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



# 1. Wstęp teoretyczny

## 1.1 Nanotechnologia

Pomimo ogromnej popularności tej dziedziny nauki na przestrzeni ostatnich lat, precyzyjne sformułowanie definicji terminu „nanotechnologia” wciąż pozostaje trudnym wyzwaniem. Można powiedzieć lakonicznie, że nanotechnologia to zbiór metod syntezy, wytwarzania i przetwarzania związków lub struktur o wymiarach nanometrycznych. Nanometrycznych – czyli rzędu  $10^{-9}$  m, a więc w zasadzie dotyczących rozmiarów wielkości pojedynczych atomów czy cząsteczek. Skala rozmiaru, który dotyczy nanotechnologia jest tak mała, że sam przedrostek nano (z gr. „*nános*” – karzeł) jest szóstym „najmniejszym” z dwudziestu przedrostków układu SI, a jego wprowadzenie do świata nauki nie było potrzebne aż do lat sześćdziesiątych XX wieku.

Za przełomową datę równoznaczną ze startem „ery nanotechnologii” uznaje się 29 grudnia 1959 roku, kiedy to na spotkaniu Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego, Richard Feynman wygłosił przemówienie „*There is Plenty of Room at the Bottom*”<sup>1</sup> ówczesnie dotyczące teoretycznych możliwości wykorzystania miniaturyzacji urządzeń technicznych. Wspomniana data określana jest umowną, gdyż ludzkość nieświadomie wykorzystywała nanomateriały od dziesiątek wieków, czego przykładem są m.in. mieniący się różnymi barwami (za sprawą nanocząstek złota i srebra) kielich Likurga<sup>2</sup> i stal *wootz*<sup>3</sup> – znana w Europie bardziej pod nazwą stali damasceńskiej – o niemalże wręcz legendarnej (za sprawą nanostruktur węglowych) wytrzymałości. Również kwestią sporną początku nanotechnologii pozostaje fakt, że procesy biochemiczne, m.in. takie jak enzymatyczna fermentacja alkoholowa, są wykorzystywane przez ludzkość w zasadzie od tysiącleci, przy czym enzymy lub organelle komórkowe posiadają strukturę nanometryczną.

Intensywne badania związane ze sferą nanotechnologii wniosły znaczący wkład w rozwój dzisiejszej nauki. Interdyscyplinarność nanotechnologii wiąże się nie tylko z metodami syntezy i wytwarzania, ale również analizy, detekcji i obliczeń teoretycznych. Uhonorowaniem działań związanych ściśle z nanotechnologią było przyznanie kilku Nagród Nobla:

- 1965 r.: Shinichirō Tomonaga, Julian Schwinger, Richard Feynman: Nagroda Nobla w dziedzinie fizyki „*Za ich fundamentalne prace z dziedziny elektrodynamiki kwantowej, które wywarły duży wpływ na fizykę cząstek elementarnych*”
- 1996 r.: Robert Curl, Harold Kroto, Richard Smalley: Nagroda Nobla z dziedziny chemii „*Za odkrycie fulerenów*”
- 2010 r.: Andriej Gejm, Konstantin Nowosiołow: Nagroda Nobla w dziedzinie fizyki „*Za przełomowe badania nad dwuwymiarowym materiałem grafenem*”
- 2016 r.: Ben Feringa, Jean-Pierre Sauvage, Fraser Stoddart: Nagroda Nobla w dziedzinie chemii „*Za zaprojektowanie i syntezę maszyn molekularnych*”

Część z nagród noblowskich została przyznana za odkrycie bądź syntezę nowych form alotropowych węgla, będących nanomateriałami węglowymi. Jako nanomateriał definiuje się materiał, którego jeden z wymiarów nie przekracza 100 nm. Nanomateriały mogą być zbudowane zarówno z metali jak i pierwiastków będących niemetalami. Wśród drugiej grupy właśnie na wyróżnienie zasługuje węgiel, z którego to zbudowane są nanomateriały szczególnie intensywnie badane na przestrzeni ostatnich lat – grafen i nanorurki węglowe. Niniejsza praca dotyczy separacji jednościennych nanorurek węglowych, dlatego ich budowa, metody izolacji oraz wykorzystanie zostaną omówione w późniejszych rozdziałach wstępu teoretycznego.

## **1.2 Nanorurki węglowe**

### **1.2.1 Alotropia węgla**

Węgiel jest pierwiastkiem mogącym występować w szerokiej gamie form alotropowych. Najbardziej znane to diament oraz grafit, które towarzyszą ludzkości od setek lat. Diament zbudowany jest z węgla o hybrydyzacji  $sp^3$ , co bezpośrednio warunkuje tetraedryczne rozmieszczenie wobec siebie atomów węgla. Grafit – podobnie jak diament – występuje naturalnie w litosferze, jednak różni się znacząco budową, za co odpowiadają atomy węgla o hybrydyzacji  $sp^2$ . Grafit złożony jest ze skoniugowanych 6-członowych pierścieni, tworzących strukturę analogiczną do plastra miodu, przy czym warstwy leżą jedna na drugiej, tworząc zbiór płaszczyzn równoległych. Gdy „wyodrębnimy” pojedynczą warstwę o grubości tylko jednego atomu, mamy do czynienia z kolejną formą alotropową węgla, czyli grafenem. Grubość grafenu (~0,34 nm) jest tak zaniedbywalnie mała, że czyni go w zasadzie materiałem

dwuwymiarowym, co było przez dłuższy czas powszechnie uznawane za niemożliwe do istnienia, aż do odkrycia i opublikowania pierwszej pracy na temat grafenu w 2004 roku<sup>4</sup>. Nie bez przyczyny opis grafitu poprzedza część o grafenie, gdyż to właśnie poprzez mechaniczną eksfoliację grafitu za pomocą „taśmy klejącej” udało się pierwszy raz uzyskać grafen.

Kolejne z dwóch form alotropowych węgla – fulereny i nanorurki – podobnie jak grafen zbudowane są z węgla o hybrydyzacji  $sp^2$ . Fulereny to struktury, których siatka skoniugowanych pierścieni sześć- i/lub (czasami) pięć-atomowych zamyka się, tworząc bryłę geometryczną, złożoną finalnie zawsze z parzystej liczby atomów. Fulereny zostały pierwszy raz zaobserwowane w 1985 roku, formując się podczas naświetlania tarczy grafitowej<sup>5</sup>. Natomiast nanorurki węglowe zbudowane są tylko ze skoniugowanych pierścieni sześciocłonowych, tworzących bezszwową bryłę (walec), przypominający znaną z życia codziennego rurkę, zakończone strukturami pół-fulerenowymi. Budowa nanorurek węglowych jest tak zbliżona do niektórych fulerenów, że początkowo struktury te określano jako „cylindryczne fulereny”<sup>6,7</sup>. Ogólnie można stwierdzić, że wszystkie ze stosunkowo nowo poznanych form alotropowych węgla (fulereny, nanorurki i grafen) koncepcyjnie różnią się sposobem ułożenia warstwy węglowego „plastra miodu” w przestrzeni.

Oczywiście, w niniejszym rozdziale wspomniane zostały tylko najważniejsze formy alotropowe węgla. W literaturze opisane są również inne, zarówno istniejące w formie materialnej (nanopianka węglowa<sup>8</sup>) jak i te, których istnienie rozważane było do niedawna jako czysto teoretyczne (karbin<sup>9</sup>). Palącym problemem jest również konieczność usystematyzowania nazewnictwa niektórych struktur oraz tego czy nowo odkrywane struktury można zaklasyfikować jako kolejną formę alotropową węgla. Przykładami takich struktur są węglowe nanodiamenty, nanocebulki, nanowstęgi czy nanorogi<sup>10</sup>.

### **1.2.2 Odkrycie nanorurek węglowych**

Powszechnie, za odkrywcę nanorurek węglowych (CNTs – carbon nanotubes) uważa się Sumio Ijimę, który podczas syntezy fulerenów zauważył, że w mieszaninie posyntetycznej znajdują się również inne materiały węglowe, o budowie koncentrycznie ułożonych w sobie grafitowych walców<sup>6</sup>. Wspomnianymi strukturami były – wtedy jeszcze tak nie nazywane – wielościenne nanorurki węglowe. Opublikowane w 1991 r.

wyniki zaintrygowały środowisko naukowe, mobilizując do szerszych badań, zarówno pod względem syntetycznym jak i teoretycznym. Zaledwie rok od odkrycia, rozpatrywano już te materiały jako przewodniki elektryczne nowej generacji<sup>7</sup>. Jednak, pomimo rozpoczęcia „ery nanorurek węglowych” w latach '90 XX wieku, warto zaznaczyć, że blisko 40 lat wcześniej, rosyjski zespół badawczy, podczas redukcji tlenku węgla żelazem, zaobserwował syntezę struktur analogicznych do obecnie nam znanych CNT<sup>11</sup>. Badanie te zostały opublikowane, jednak nie zdobyły szerszego rozgłosu, czego przyczyną była najprawdopodobniej ówczesna sytuacja geopolityczna oraz fakt, że artykuł był napisany cyrylicą.

### 1.2.3 Rodzaje nanorurek węglowych

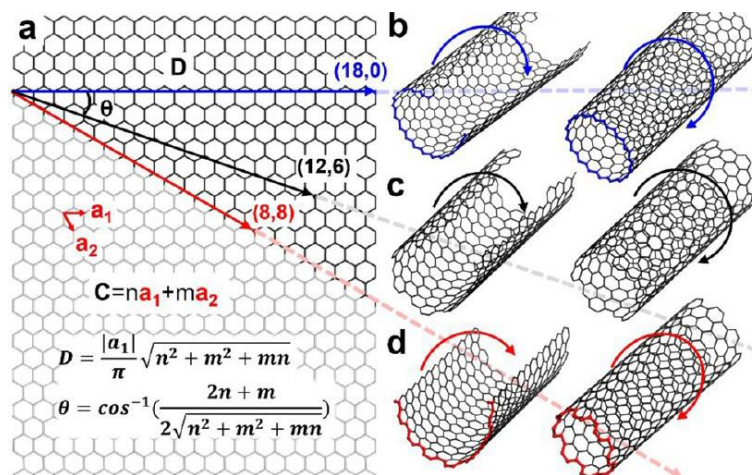
Budowa nanorurek węglowych została zarysowana w poprzednim podrozdziale, jednak opis tych nanostruktur warto rozszerzyć o systematykę związaną z ilością ścian tworzących nanorurkę węglową. Najprostszym przykładem są jednościenne nanorurki węglowe (SWCNTs – single-walled carbon nanotubes) mające w przybliżeniu budowę prostego walca. Ułożenie „nanorurki w nanorurce” opisuje strukturę dwuściennych nanorurek węglowych (DWCNTs – double-walled carbon nanotubes), a przy więcej niż jednej „nanorurce w nanorurce” mamy do czynienia z wielościennymi nanorurkami węglowymi (MWCNTs – multi-walled carbon nanotubes). Zarówno DWCNTs i MWCNTs są układami współosiowymi, więc środek okręgu powstałego z przekroju poprzecznego najmniejszego walca tworzącego DWCNTs/MWCNTs jest równocześnie środkiem dla wszystkich innych walców tworzących te nanostruktury, jeśli nie są one spłaszczone<sup>12</sup>.

Przy rozważaniach teoretycznych odnośnie różnic w budowie SWCNTs intuicyjnie do głowy przychodzą różnice w długościach oraz wielkości średnic. Interesującym faktem jest to, że dwie SWCNTs o takiej samej długości i średnicy (D) mogą się od siebie różnić właściwościami fizykochemicznymi i budową. Jest to możliwe, ponieważ średnica SWCNTs jest bezpośrednio zależna od wektora chiralności (C) a sam indeks chiralności oraz kąt chiralny ( $\Theta$ ) utworzony pomiędzy wektorem chiralnym a wektorem jednostkowym ( $a_1$ ) świadczą z jakim typem chiralności nanorurki mamy do czynienia. Wektor chiralny definiowany jest wzorem<sup>13</sup>:

$$C = na_1 + ma_2$$

gdzie  $a_1$  i  $a_2$  to wektory jednostkowe a  $n$  i  $m$  to indeksy opisujące położenie końca wektora chiralnego. Na **Rysunku 1** przedstawiono zależności pomiędzy wektorami jednostkowymi, wektorem chiralnym, kątem chiralnym oraz średnicą. Jak widać, nanorurki o podobnych średnicach mogą posiadać zgoła odmienne kąty chiralne.

W najprostszej definicji chiralność nanorurki to teoretyczny sposób w jaki należy zwinąć płaszczyznę grafenową celem otrzymania pożądanej, walcowatej struktury. Aby ułatwić opisywanie poszczególnego typu SWCNTs, stosuje się tak zwany indeks chiralności  $(n,m)$ , będący skrótowym zapisem indeksów wektora chiralnego bez zapisywania wektorów jednostkowych. W środowisku branżowym związanym z SWCNTs pojęcia „indeks chiralności  $(n,m)$ ”, „chiralność  $(n,m)$ ”, „gatunek  $(n,m)$ ” i „rodzaj  $(n,m)$ ” są niemalże tożsame i dotyczą SWCNTs definiowanej indeksem chiralności  $(n,m)$ .



**Rysunek 1.** (a) siatka heksagonalna pokazująca schemat zależności pomiędzy kątem chiralnym, wektorem chiralności oraz wektorami jednostkowymi odpowiednio dla SWCNTs typu  $(18,0)$ ,  $(12,6)$  i  $(8,8)$ <sup>13</sup> (b-d) koncepcyjny sposób połączenia płaszczyzny grafenowej w tubularną formę, prowadzący odpowiednio do wykreślenia SWCNTs typu  $(18,0)$ ,  $(12,6)$  i  $(8,8)$ <sup>13</sup>

Ze względu na kąt chiralny i indeksy chiralności zwykle wyróżnia się trzy typy nanorurek<sup>14</sup>:

- zyg-zak: których kąt  $\Theta = 0^\circ$  oraz indeks  $n = 0$ ,
- chiralne: których kąt  $\Theta$  jest większy od  $0^\circ$  ale mniejszy od  $30^\circ$ , a indeksy  $n$  i  $m$  mają różną od siebie wartość,
- fotelowe: których kąt  $\Theta$  wynosi  $30^\circ$ , a indeksy  $n$  i  $m$  są liczbowo sobie równe.

W zależności od indeksu chiralności SWCNTs mogą być przewodnikami elektrycznymi (określane jak SWCNTs metaliczne; mSWCNTs) lub półprzewodnikami (sSWCNTs), przy czym zauważono, że metalicznymi są<sup>14-16</sup>:

- wszystkie SWCNTs typu fotelowego
- zyg-zak lub chiralne, gdzie różnica „ $n - m$ ” jest podzielna przez 3
- chiralne, gdzie suma „ $2n+m$ ” jest podzielna przez 3.

SWCNTs niespełniające opisanych powyżej zależności są typu półprzewodnikowego.

Nanorurki typu chiralnego nie dostały swojej nazwy przypadkowo. Tego typu SWCNTs mogą być prawo- lub lewoskrętne. Jednak obecne zaawansowanie technologiczne nie pozwala w prosty sposób na określenie skrętności nanorurek, stąd raczej poszczególne pary enancjomerów opisuje się jako „+” lub „-” w zależności od wartości dodatniej/ujemnej uzyskanej w trakcie badań dichroizmu kołowego<sup>17</sup>.

SWCNTs o odmiennych chiralnościach różnią się właściwościami mechanicznymi<sup>18</sup>, termicznymi<sup>19</sup>, elektrycznymi<sup>20</sup> oraz przede wszystkim optycznymi<sup>21,22</sup>. Z tego powodu, ścieżki prowadzące do dysponowania SWCNTs o określonych właściwościach są intensywnie poszukiwane w świecie nauki.

### **1.3 Metody podziału nanorurek węglowych**

#### **1.3.1 Koncepcje prowadzące do wyodrębnienia materiału z mieszaniny**

W celu dysponowania SWCNTs o jednorodnych, pożądanym właściwościach dostępne są trzy główne koncepcje obejmujące: preferencyjną syntezę takiego materiału lub syntezę materiału zawierającego częściowy udział pożądanego frakcji, a następnie pozbycie się części niechcianej (preferencyjna destrukcja) lub wyizolowanie z mieszaniny (separacja)<sup>23</sup>.

Preferencyjna synteza SWCNTs o pożądanym właściwościach (chiralności) wydaje się być najlepszym podejściem, jednak przekracza ona obecne możliwości aparaturowo-ekonomiczne. Koncepcja wyjścia z odpowiednich prostych związków organicznych będących prekursorami szkieletu SWCNTs oraz następne dobudowanie ścian nanorurki została już kilkakrotnie opisana, jednak praktycznie nie udało się ze zsyntezować w ten sposób nanorurek w namacalnej skali<sup>24,25</sup>. Jedynym sukcesem okazała się ścieżka

prowadząca poprzez otwarcie struktury fulerenodionu i dobudowanie nanorurki w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej<sup>26</sup>.

Znacznie łatwiej od wspomnianej metodyki przebiega proces dobudowania szkieletu w procesie określanym jako „klonowanie”<sup>27</sup>. Polega on na pocięciu nanorurek na fragmenty a następnie przetworzeniu w celu otrzymania dłuższych struktur poprzez wydłużenie zarodków nanorurek o konkretnej chiralności. Choć metoda ta została przeprowadzona z powodzeniem, zakres złożoności i efektywność nie pozwalają na jej wdrożenie do skali przemysłowej.

Obecnie synteza SWCNTs na wielką skalę skupia się wokół wykorzystania chemicznego osadzania z fazy gazowej, dlatego też znaczna część prac dotyczyła doboru odpowiednich warunków procesu. Co prawda, wybór katalizatorów nie otworzył drogi do syntez SWCNTs o jednym typie (chiralności czy średnic), jednak w znaczący sposób umożliwił wzbogacenie materiału w dane chiralności czy ograniczył dystrybucję średnic<sup>28</sup>. Dobrym przykładem jest komercyjnie sprzedawany materiał SG65i CoMoCat, wzbogacony w SWCNT typu (6,5) (ok. 50% zawartości), co zostało osiągnięte poprzez dobranie odpowiedniego katalizatora bimetalicznego (kobaltowo-molibdenowego)<sup>29</sup>.

Jeżeli wybiórczość syntez jest ograniczona, do dyspozycji pozostają metody preferencyjnie odrzucające/izolujące dane frakcje. Metody selektywnego rozkładu z reguły prowadzą do zagęszczenia sSWCNTs, gdyż jak zauważono, mSWCNTs łatwiej ulegają degradacji wspomaganej przez światło<sup>30</sup>, plazmę<sup>31</sup>, wysoką gęstość prądu elektrycznego<sup>32</sup> bądź mikrofałę<sup>33</sup>. Z praktycznego punktu widzenia, selektywna destrukcja jest niekorzystna, gdyż część materiału węglowego jest po prostu zniszczona i odrzucona. Logiczniejsze wydaje się być zastosowanie funkcjonalizacji, pozwalająca na przereagowanie materiału danego typu, a następnie oddzielenie go od materiału nieprzereagowanego. Jako przykład może posłużyć zastosowanie soli diazoniowych, które chętniej modyfikują metaliczne SWCNTs<sup>34</sup>. Choć przewaga funkcjonalizacji nad selektywną destrukcją jest bezapelacyjna, to należy mieć na uwadze, że materiał po funkcjonalizacji będzie miał inne właściwości fizykochemiczne w porównaniu z niesfunkcjonalizowanym, przez co niektóre z ewentualnych zastosowań mogą być niemożliwe.

Kontynuując tok myślowy, w celu otrzymania materiału o danych właściwościach, najrozsądniej byłoby opracować metodę:

- nie wymagającej drogiej i trudnej do przeprowadzenia syntezy,
- nie destruktywnej,
- pozwalającej na otrzymanie niesfunkcjonalizowanego (chemicznie) materiału.

W zasadzie każdy z tych punktów zostaje spełniony przy zastosowaniu metod separacyjnych.

### **1.3.2. Metody separacji SWCNTs**

SWCNTs (jak i pozostałe, niesfunkcjonalizowane nanorurki węglowe) są praktycznie nierozpuszczalne w żadnym medium z wyjątkiem superkwasów<sup>35</sup>. W celu izolacji należy je „zawiesić” w fazie ciekłej, dlatego proces separacji może przebiegać w rozpuszczalnikach organicznych lub w wodzie. Rozpuszczalniki organiczne są stosowane głównie przy metodzie zwanej ekstrakcją polimerami, gdyż tylko takie medium pozwala rozpuścić owe polimery, natomiast woda jest rozpuszczalnikiem używanym przy wyborze innych metod, takich jak chromatografia cieczowa, elektroforeza, wirowania w gradiencie gęstości oraz dwufazowa ekstrakcja wodna. Wybór odpowiedniego ciekłego medium jest też wyborem pomiędzy odpowiednim podejściem do procesu podziału. Z reguły ekstrakcja w rozpuszczalnikach organicznych prowadzi do otrzymania roztworu, w którym znajduje się wyizolowana frakcja, a reszta populacji stanowi osad. Przy technikach wodnych, całą populację materiału startowego dysperguje się w wodzie (za pomocą surfaktantów) a następnie frakcjonuje, dobierając odpowiednie parametry procesu.

#### ***Ekstrakcja polimerami***

Ekstrakcja polimerami (CPE – conjugated polymer extraction) to metoda wykorzystująca niekowalencyjne oddziaływania polimeru z SWCNTs, powodując (z reguły) selektywną solubilizację nanorurek danego typu podczas procesu przygotowania dyspersji i następującego po nim odwirowania. W tej metodzie polimery działają analogicznie do surfaktantów w środowisku wodnym, powodując selektywne rozproszenie SWCNTs w rozpuszczalniku<sup>36</sup>.

Opisane do tej pory protokoły CPE opierają się na wykorzystaniu polimerów przewodzących (skoniugowanych), takich jak homopolimery podstawionych



tiofenów<sup>37</sup>, fluorenów<sup>38</sup>, karbazoli<sup>39</sup> bądź też ich kopolimerów<sup>40</sup>. Za pomocą CPE udało się wyizolować SWCNTs o danym charakterze przewodnictwa<sup>41,42</sup> jak i też o konkretnych indeksach chiralności<sup>43</sup> lub enancjomeryczności<sup>38</sup>.

Problemem związanym z metodą CPE jest optymalizacja procesu, którego efekt końcowy może zależeć m.in. od użytego rozpuszczalnika<sup>44</sup>, temperatury<sup>45</sup> oraz przede wszystkim charakterystyki wykorzystanego polimeru<sup>40</sup>. Szczególnie istotnym jest ostatni z wymienionych, gdyż metody syntezy polimerów przewodzących nie należą do prostych, a sam produkt końcowy powinien mieć ściśle określoną masę oraz regioregularność.

### ***Chromatografia kolumnowa***

W tej metodzie mieszaninę wyjściową SWCNTs przepuszcza się przez kolumnę, której wypełnienie stanowić może agarozą<sup>46</sup>, sefarozą<sup>47</sup> (usieciowana agarozą) lub sefakryl<sup>48</sup> (usieciowany dekstran). Opisywana metoda wymaga – analogicznie do chromatografii wykluczeniowej – odpowiedniego rozmiaru porów, umożliwiających migrację nanomateriału przez kolumnę. Następnie, SWCNTs oddziałujące silniej z wypełnieniem zostają w kolumnie dłużej, podczas gdy te oddziałujące słabiej z wypełnieniem opuszczają kolumnę szybciej wraz z eluentem.

Na efekt końcowy separacji wpływ szczególnie ma dobranie odpowiednich roztworów surfaktantów, zarówno tych w których przygotowana jest rozdzielana dyspersja jak i pełniących funkcję eluentu<sup>48,49</sup>. Sam proces rozdziału może być również zoptymalizowany, wykorzystując do tego komercyjnie dostępne już wypełnione kolumny i termostaty, gdyż efekt różnicowania ściśle zależy od temperatury procesu<sup>50</sup>.

Zastosowanie chromatografii kolumnowej umożliwiło rozdział materiału ze względu na charakter przewodnictwa<sup>46,49</sup> (proste wypełnienie z żelu agarozowego), ze względu na indeks chiralności<sup>48,51</sup> (zautomatyzowana aparatura wykorzystująca kolumny z sefakrylowym wypełnieniem) oraz enancjomeryczność<sup>52</sup>.

### ***Elektroforeza***

Ta technika elektromigracyjna znalazła zastosowanie w podziale SWCNTs ze względu na ich charakter przewodnictwa. W opublikowanych pracach opisano dwa podejścia wykorzystujące tę technikę. Pierwsze z nich opiera się na klasycznym wykorzystaniu odpowiednio przygotowanego żelu agarozowego<sup>53,54</sup>, natomiast drugie to elektroforeza

wolnoroztworowa, gdzie separowany materiał nie migruje przez żel a zawiesinę/roztwór surfaktantu<sup>55-57</sup>.

Podobnie jak w innych technikach podziału przebiegających w roztworach wodnych, tak w elektroforezie dobór surfaktantu jest ważnym czynnikiem, wpływającym na efekt końcowy procesu<sup>55,56</sup>.

Pomimo prostoty działania, elektroforetyczny rozdział SWCNTs nie jest szerzej eksplorowany, czego powodem są najprawdopodobniej słaba – w porównaniu z innymi metodami – efektywność podziału, mała ilość wyizolowanego materiału oraz w przypadku elektroforezy żelowej problem wynikający z odzysku odseparowanych i uwięzionych w medium koloidalnym frakcji.

### ***Ultrawierowanie w gradiencie gęstości***

Ultrawierowanie w gradiencie gęstości (DGU – density gradient ultracentrifugation) jest metodą izolacji, której przebieg polega na stworzeniu warunków, w którym medium rozpraszające porządkuje się na obszary z gradientowo malejącą gęstością (patrząc od dna probówki). Przy separacji SWCNTs, jako medium „gradientotwórcze” wykorzystuje się głównie jodiksanol<sup>17,58-60</sup>, jednak z powodzeniem można użyć do tego sacharozy<sup>61</sup>.

Podobnie jak w większości metod separacji SWCNTs, podczas rozdziału DGU kluczowe jest dobranie właściwych surfaktantów umożliwiających podział<sup>58</sup>. Selekcja odpowiednich odczynników umożliwiła rozdział tą metodą ze względu na charakter przewodnictwa<sup>59,61</sup>, indeksy chiralności<sup>17</sup> jak i enancjomeryczność (skrętność)<sup>17,60</sup> poszczególnych gatunków.

Rozdział metodą DGU jest niezwykle użyteczny, jednak wymaga użycia ultrawirówek o dużym momencie obrotowym oraz – w przypadku jodiksanolu – drogich odczynników. Należy również zaznaczyć, że jest to metoda wymagająca sporej sprawności manualnej podczas pobierania do dalszych badań uzyskanych frakcji, które znajdują się bardzo blisko siebie.

### ***Dwufazowa ekstrakcja wodna***

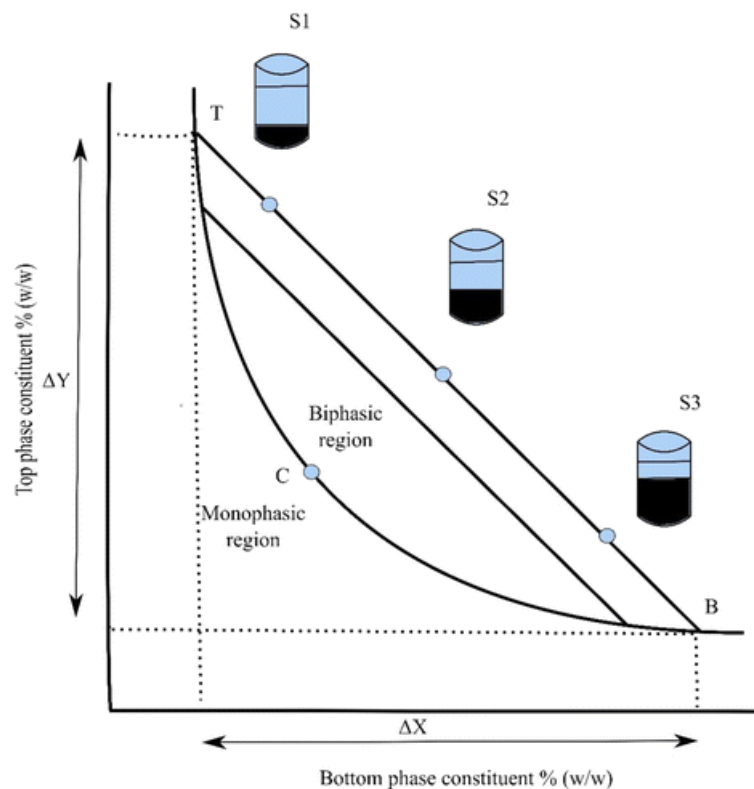
Dwufazowa ekstrakcja wodna (ATPE – aqueous two phase extraction), podobnie jak inne metody separacji wykorzystujące wodę jako rozpuszczalnik, w swoim pierwotnym

celu miała służyć separacji organelli komórkowych lub frakcjonowania makrocząsteczek po rozmiarze<sup>62-64</sup>.

ATPE jest metodą, gdzie analit preferencyjnie dyfunduje do jednej z dwóch faz wodnych. Jest to więc metoda analogiczna do klasycznej ekstrakcji ciecz-ciecz, jednakże w tym przypadku obie ciecze są wodnymi roztworami.

Pierwszym obserwatorem uzyskania dwufazowości w wodzie był holenderski uczonec, zwany „ojcem wirusologii”, Martinus Beijerinck. Zjawisko to zostało przez niego zaobserwowane już w 1896 roku, podczas eksperymentu polegającego na zmieszaniu i utworzeniu jednocześnie wodnego roztworu skrobi z żelatyną<sup>65</sup>. Pomimo tego ciekawego odkrycia, przez następne kilkadziesiąt lat nikt nie wykorzystał go w praktyce, aż pod koniec lat 50' XX wieku, Per-Åke Albertsson opublikował pracę dotyczącą separacji białek z wykorzystaniem wodnych układów dwufazowych<sup>63</sup>.

Dwufazowe układy wodne mogą zostać wytworzone przez substancje, które w swej budowie znacznie różnią się od siebie hydrofilowością<sup>65</sup>. Oczywiście, nie jest to jedyne kryterium – do utworzenia dwóch faz potrzebne są również odpowiednie stężenia takich związków. W celu opisu dwufazowości układu, wyznacza się krzywą binodalną, reprezentującą w prosty sposób zakresy stężeń potrzebne do utworzenia układu dwufazowego – stężenia leżące nad krzywą reprezentują układ dwufazowy, a te leżące pod układem jednofazowy (**Rysunek 2**). Natomiast samo wyznaczenie punktów w których przebiega krzywa, może odbyć się wykorzystując do tego metodę punktu zmętnienia, polegającą na wkraplaniu do roztworu X roztworu składnika Y i obserwacji punktu zmętnień, wraz z detekcją zmian w masie całego układu<sup>66</sup>. Następnie do układu dodawana jest czysta woda w celu doprowadzenia do odmętnienia (a więc uzyskania układu jednofazowego) i po odnotowaniu zmian masy można ponownie przystąpić do pierwszego z kroków.



**Rysunek 2.** Schemat typowego wykresu opisującego wodny układ dwufazowy<sup>65</sup>:  $\Delta X$  – zmiana w udziale ułamka wagowego (w/w) składnika fazy dolnej (*bottom phase constituent*),  $\Delta Y$  – zmiana w udziale ułamka wagowego (w/w) składnika fazy górnej (*top phase constituent*); stężenia które znajdują się poniżej wykreślonej krzywej warunkują region jednofazowy (*monophasic region*) natomiast te leżące powyżej warunkują region dwufazowy (*biphasic region*).

Systemy ATPE można umownie podzielić ze względu na rodzaj substancji tworzących układ. Wyróżnia się dwie główne grupy<sup>67</sup>:

- układy typu polimer-polimer: np. dekstran (**DEX**)-poli(glikol etylenowy) (**PEG**)<sup>68</sup>; DEX-poliwinylopirolidion (**PVP**)<sup>69</sup>
- układy typu polimer-sól: np. PEG-siarczan sodu<sup>70</sup>; PEG-cytrynian sodu<sup>71</sup>.

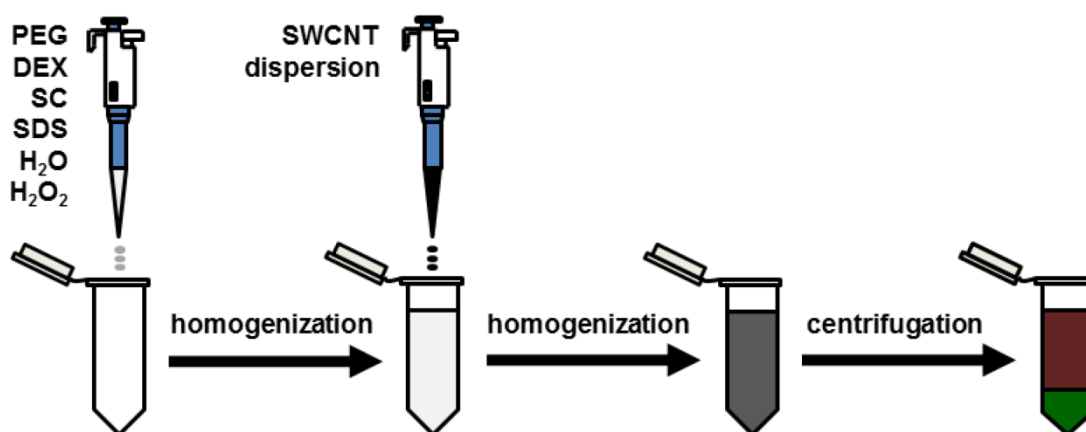
Dodatkowo, system ATPE można skonstruować m.in. w układzie sól-alkohol i sól-ciecz jonowa<sup>67</sup>. Samo zjawisko rozdziału faz w wodzie nie jest ograniczone do dwóch faz – dobierając odpowiednie związki, można stworzyć układy wielofazowe (np. pięciofazowe)<sup>72</sup>.

Metoda ATPE znalazła również zastosowanie do podziału SWCNTs, gdzie do tego celu wykorzystano systemy złożone z DEX-PEG<sup>73</sup>, DEX-PVP<sup>69</sup> lub PEG z poli(akrylamidem)<sup>69</sup>, przy czym pierwszy z wymienionych systemów odgrywa

największe znaczenie i jest najczęściej eksplorowany. Z reguły, procedura rozdzielenia SWCNTs metodą ATPE przebiega według następujących kroków:

- 1) Przygotowanie roztworów wyjściowych związków fazotwórczych, surfaktantów, modulatorów oraz dyspersji SWCNTs w roztworze wodnym odpowiedniego surfaktantu.
- 2) Wprowadzenie odpowiednich objętości wszystkich składników do naczynia w którym przebiega ekstrakcja (z reguły są to probówki wirówkowe).
- 3) Homogenizacja składników (np. za pomocą wytrząsarki typu vortex).
- 4) Odwirowanie przygotowanej mieszaniny.
- 5) Zebranie fazy górnej i dolnej.
- 6) Analiza zawartości faz (dla metody jednokrokowej) lub przeprowadzenie dalszych kroków zakończone analizą.

Schemat separacji SWCNTs metodą ATPE przedstawiono na **Rysunku 3**.



**Rysunek 3.** Schemat jednokrokowego podziału SWCNTs za pomocą metody ATPE<sup>74</sup> (SWCNTs dispersion – dyspersja SWCNTs; homogenization – homogenizacja; centrifugation – odwirowanie).

Surfaktanty odgrywają kluczową rolę w podziale SWCNTs metodą ATPE<sup>73</sup>. W zależności od ich wyboru, dyspersja wyjściowa migruje samoistnie do jednej z preferowanych faz, dlatego stosuje się przeciw surfaktanty, powodujące migrację materiału do fazy przeciwnej. Wynik ekstrakcji jest więc swoistą „rywalizacją” pomiędzy surfaktantami. Dotychczas w literaturze szeroko eksplorowane są następujące związki: cholan sodu (SC)<sup>75</sup>, deoksycholan sodu (DOC)<sup>76</sup>, dodecylosiarczan sodu (SDS)<sup>77</sup> oraz dodecylobenzenosulfonian sodu (SDBS)<sup>78</sup>. W układzie DEX-PEG, zarówno SC i DOC powodują przesunięcie SWCNTs do fazy dolnej (bogatej w DEX),

natomiast SDS i SDBS przesuwają SWCNTs do mniej hydrofilowej fazy górnej (bogatej w PEG)<sup>75</sup>. Również zastosowanie surfaktantu nie ogranicza się do wyboru dwóch z nich, możliwe jest zastosowanie równocześnie większej liczby detergentów<sup>75</sup>.

Niektóre związki nie będące klasycznymi surfaktantami umożliwiają zdyspergowanie SWCNTs w wodzie a następnie ich różnicowanie wykorzystując ATPE. Przykładem tego typu struktur są kwasy nukleinowe, których użycie pozwoliło m.in. na separację ze względu na indeks chiralności<sup>69</sup> jak również enancjomeryczność<sup>79</sup>.

Do systemów ekstrakcyjnych często wprowadza się modulatory, czyli związki nie będące czynnikiem składnikotwórczym lub surfaktantem, których obecność powoduje zmianę kierunku podziału. Zazwyczaj są to związki wpływające na pH (kwasy<sup>76</sup>, zasady<sup>80</sup> i sole<sup>81</sup>) lub mające właściwości utleniające/redukujące<sup>74,82,83</sup>.

Metoda ATPE jest szeroko wykorzystywana do podziału SWCNTs, czego dowodem jest kilkadziesiąt prac opublikowanych na przestrzeni ostatnich lat. Wykorzystując ATPE udało się podzielić zarówno SWCNTs o małych średnicach<sup>69</sup> (wzbogacane w dany gatunek<sup>79</sup> jak i niewzbogacane<sup>81</sup>) oraz te o dużych średnicach<sup>76</sup>, przekraczających często 1,5 nm. Użycie ATPE doprowadziło do rozseparowania materiału startowego ze względu na charakter przewodnictwa<sup>74,84</sup>, średnice<sup>85</sup>, indeks chiralności<sup>69,80</sup> i enancjomeryczność<sup>76,79</sup>.

Wskazana technika posiada szereg zalet, z których w szczególności należy wymienić jej modyfikowalność (dobór systemu, surfaktantów i modulatorów jest w zasadzie nieograniczony), skalowalność oraz prostota w używanym sprzęcie (przygotowanie próbek może odbyć się bez wirówki – z reguły po homogenizacji fazy rozdziela się spontanicznie po pewnym czasie). Dodatkowo, stosowane reagenty są umiarkowanie tanie i z reguły biodegradowalne, co wraz z użyciem wody jako rozpuszczalnika wpisuje ATPE w granice zielonej chemii.

Oczywiście, jak każda z metod, ATPE również posiada pewne wady czy ograniczenia. O ile przygotowanie próbek i podział metodą jednokrokową nie powinien przysporzyć trudu nawet początkującym laborantom, tak całkowite ilościowe zebranie faz i wykorzystanie w metodzie wielokrokowej może być powodem braku powtarzalności wyników. Przykładowo, zarejestrowano, że zmiana stężenia deoksyholanu sodu o

0.003% znacząco wpłynęła na skład ekstrahowanych mieszanin nanorurek węglowych<sup>75</sup>.

### **Zestawienie metod**

Wybór odpowiedniej metody separacji SWCNTs wiąże się z kompromisem pomiędzy możliwościami separacyjnymi a kosztami aparatury i odczynników. Podsumowanie cech każdej z metod zostało przedstawione w **Tabeli 1**.

**Tabela 1.** Porównanie cech najważniejszych metod separacji SWCNTs (Podział ze względu na: S/M – charakter przewodnictwa, (n,m) – indeks chiralności; E – enancjomeryczność)

		<b>CPE</b>	<b>Chromatografia</b>	<b>Elektroforeza</b>	<b>DGU</b>	<b>ATPE</b>
Możliwości podziału	S/M	Tak	Tak	Tak	Tak	Tak
	(n,m)	Tak	Tak	Nie	Tak	Tak
	E	Tak	Tak	Nie	Tak	Tak
Komercyjna dostępność odczynników		Ograniczona	Duża	Duża	Duża	Duża
Koszty odczynników		Wysokie	Niskie	Niskie	Wysokie (jodiksanol)	Niskie
Dodatkowa aparatura		Ultrawirówka	Chromatograf (opcjonalnie)	Elektroforezer	Ultrawirówka	-
Rozpuszczalnik		Organiczny	Woda	Woda	Woda	Woda
Postać frakcji nieodseparowanej		Osad	Zawiesina	Zawiesina	Zawiesina	Zawiesina

Ogólne trendy w literaturze wskazują, że CPE i ATPE są najbardziej owocnymi metodami, przy czym w porównaniu do CPE, technika ATPE jest możliwa do przeprowadzenia bez konieczności użycia wyszukanych odczynników i specjalistycznego sprzętu. Przedstawione na korzyść ATPE argumenty wyjaśniają intencje i okoliczności podjęcia tematu pracy doktorskiej.

## 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 małocząsteczkowych (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  $\mu$ 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 rzetelne porównanie rezultatów badań opisanych we wskazanych pracach.



## 2. Wyniki badań wraz z omówieniem

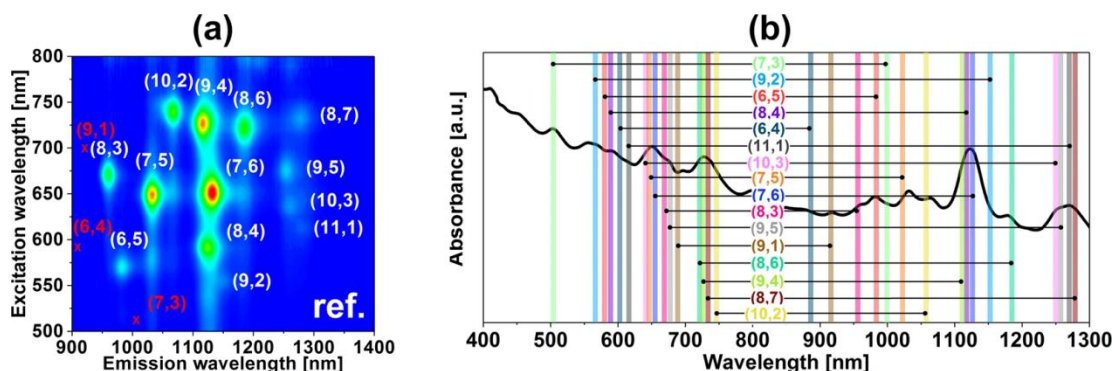
### 2.1 Rozdział nanorurek węglowych metodą dwufazowej ekstrakcji wodnej prowadzonej w warunkach zasadowych

Wprowadzenie dodatkowych związków chemicznych do systemu ekstrakcyjnego jest dość prostym i skutecznym sposobem na usprawnienie efektów separacji nanorurek węglowych. Niezależnie od ich charakteru chemicznego, owe dodatki modulują stopień uwodnienia nanorurek węglowych znajdujących się w układzie dwufazowym wpływając na ich dystrybucję między fazą górną i dolną. Stąd, często takie dodatki nazywane są modulatorami podziału.

Wcześniejsze badania zespołu badawczego, w którym realizowałem pracę doktorską, dotyczyły zastosowania w tym celu wody amoniakalnej<sup>80</sup>, natomiast w krótkim okresie czasu, inna grupa badawcza opublikowała pracę wykorzystującą kwas chlorowodorowy, co pozwoliło na poprawę rozdzielczości oczyszczania nanorurek<sup>76</sup>. O ile wprowadzenie do układu wody amoniakalnej okazało się owocne i umożliwiło separację monochiralnego materiału typu (6,5), tak w rutynowych badaniach zauważono, że sam roztwór wyjściowy wody amoniakalnej ma tendencje do starzenia się, co negatywnie wpływało na powtarzalność wyników i nie pozwalało zidentyfikować czynników odpowiedzialnych za znaczną poprawę skuteczności rozdziału nanorurek węglowych. Jest to zrozumiałe, biorąc pod uwagę gazową formę amoniaku, którego stężenie w wodzie zmienia się z czasem. Intencją badań opublikowanych w pracy [P1] było zastąpienie wody amoniakalnej stabilniejszym modulatorem o podobnym charakterze chemicznym celem przeprowadzenia dalszych badań tego efektu. Wykorzystano proste, zasadowe sole nieorganiczne takie jak  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$  i  $K_3PO_4$ . W przeprowadzonych badaniach zastosowano szerokie spektrum takich związków chemicznych by zweryfikować hipotezę, że za poprawę rozdzielczości systemu ATPE odpowiada pH.

Do badań wykorzystano komercyjnie dostępne SWCNTs produkowane w procesie HiPco. Materiał startowy przygotowano w 2% roztworze SC w taki sposób, że przygotowana i homogenizowana za pomocą sonikatora ultradźwiękowego zawiesina miała stężenie SWCNTs równe 1 mg/ml. Otrzymany materiał startowy został scharakteryzowany za pomocą spektroskopii absorpcyjnej UV-VIS-NIR oraz dwuwymiarowego mapowania wzbudzenia i emisji fotoluminescencji (PL). W wyniku obu komplementarnych badań wykryto aż 16 gatunków półprzewodnikowych

nanorurek węglowych w materiale (**Rysunek 4**). Piki występujące w typowym dla tych średnic obszarze nanorurek metalicznych były widzialne, jednak nie przypisano ich pozycji do konkretnych chiralności.

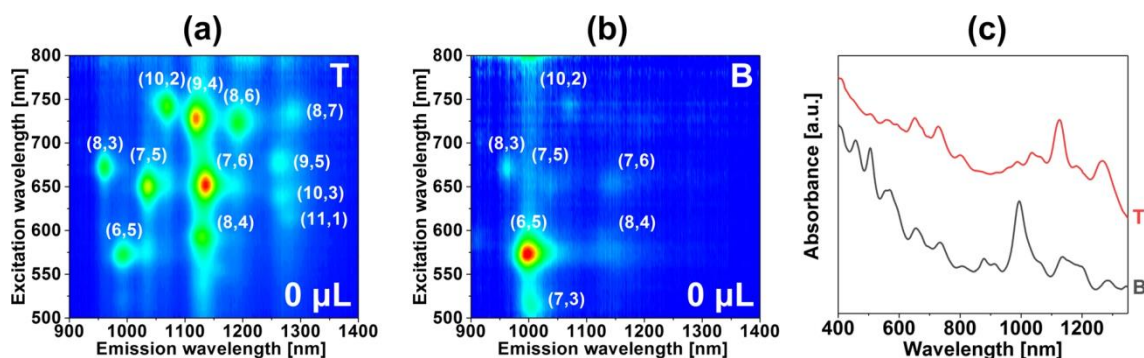


**Rysunek 4.** Spektroskopowa charakteryzacja materiału startowego<sup>81</sup>: (a) mapa PL (*excitation wavelength* - długość fali wzbudzenia; *emission wavelength* - długość fali emisji). Czerwonym kolorem zaznaczono pozycje dla chiralności wykrytych za pomocą spektroskopii UV-VIS-NIR, ale niewidocznych w PL. (b) Widmo UV-VIS-NIR wraz z przypisanymi pozycjami pików dla SWCNTs półprzewodnikowych (*absorbance* – absorbancja; *a.u./absorbance unit* - jednostka absorbancji; *wavelength* - długość fali).

Przygotowany materiał wyjściowy był rozdzielany w układzie, którego całkowita objętość wynosiła 4590  $\mu\text{L}$ . Niezależnie od próbki, w skład układu wchodziło 1350  $\mu\text{L}$  20% roztworu DEX (70 kDa), 540  $\mu\text{L}$  50% roztworu PEG (6 kDa), 360  $\mu\text{L}$  10% roztworu SC, 180  $\mu\text{L}$  10% roztworu SDS oraz 225  $\mu\text{L}$  przygotowanej dyspersji nanorurek węglowych. Brakującą objętość stanowił wprowadzany modulator i/lub woda.

W celu odniesienia, przygotowano próbkę niezawierającą modulatora. Po zebraniu fazy górnej (T – od „top”) i dolnej (B – od „bottom”) a następnie ich charakteryzacji (**Rysunek 5**) zauważono, że:

- większość materiału znajdowało się w fazie górnej
- faza dolna zawierała głównie chiralność typu (6,5) oraz kilka innych gatunków takich jak (8,3), (7,5), (7,6), (10,2), (8,4) i (7,3).

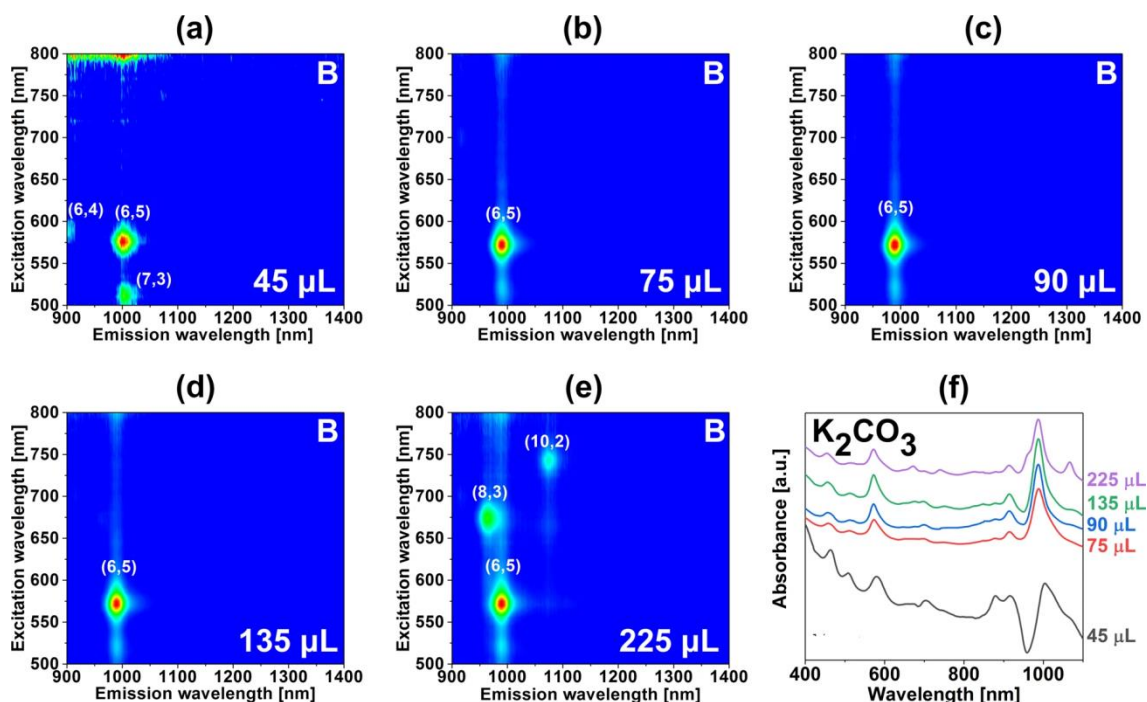


**Rysunek 5.** Dane spektroskopowe uzyskane dla próbki bez udziału modulatora<sup>81</sup>: (a) mapa PL fazy górnej (*excitation wavelength* - długość fali wzbudzenia; *emission wavelength* - długość fali emisji), (b) mapa PL fazy dolnej, (c) widma UV-VIS-NIR fazy dolnej i górnej (*absorbance* – absorbcja; *a.u /absorbance unit* - jednostka absorbcji; *wavelength* - długość fali).

W celu analizy działania systemu dwufazowego, jako modulatorów użyto  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oraz  $\text{K}_3\text{PO}_4$ . Sole sodowe i potasowe wprowadzano do układu (kosztem ilości wody) jako 10% roztwory (w/w). Węglan litu jest stosunkowo słabo rozpuszczalny, dlatego dodawano go jako 1% (w/w) roztwór.

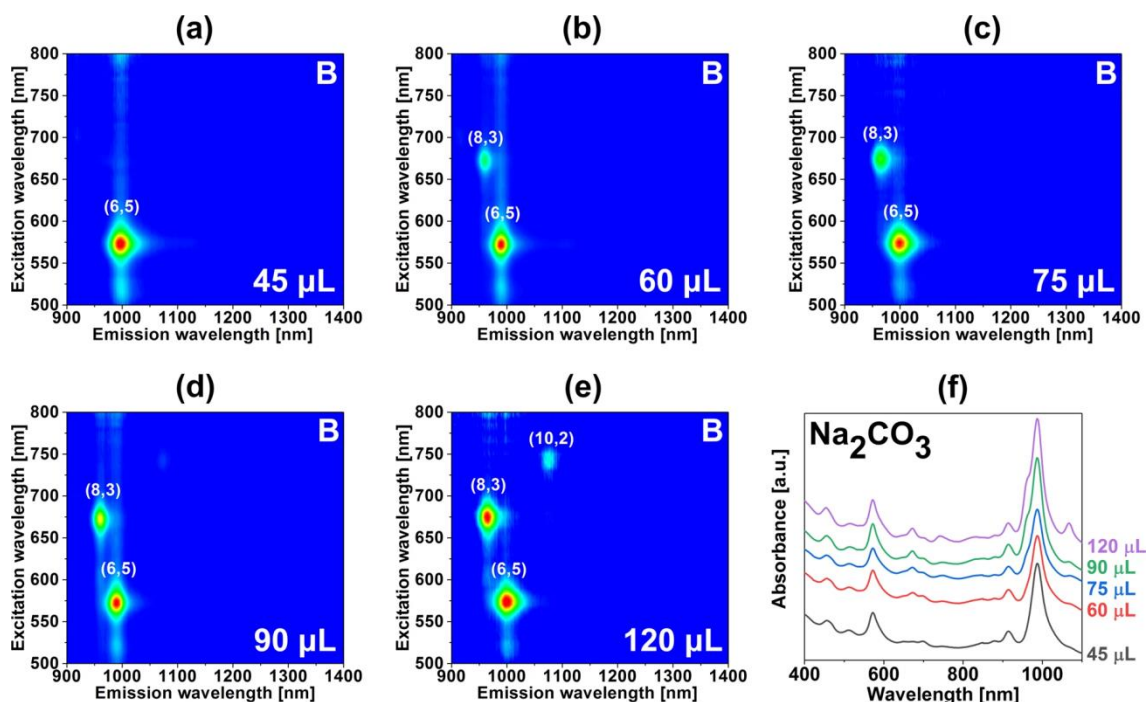
Najmniejsza z testowanych objętości dodatku  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (45  $\mu\text{L}$ ) spowodowała wzbogacenie fazy dolnej w półprzewodnikowe SWCNTs typu (6,5), (6,4) i (7,3) (**Rysunek 6 (a,f)**). Spośród całej populacji, wspomniane typy nanorurek posiadają najmniejsze średnice, co sugerowałoby podział materiału ze względu na wielkość średnic. Mechanizm takiego rozdziału polega na rozseparowaniu materiału w taki sposób, że mniejsze średnice migrują do jednej z faz, natomiast większe do fazy komplementarnej, przy czym zwiększenie ilości wprowadzanego modulatora/surfaktantu wpływa na zagęszczenie coraz mniejszych średnic w jednej z faz, aż do sytuacji, gdzie wszystkie gatunki przechodzą do fazy komplementarnej, łącznie z tymi najmniejszymi.

Kolejny poziom dodatku węglanu potasu (75  $\mu\text{L}$ , 90  $\mu\text{L}$  i 135  $\mu\text{L}$ ) spowodowały, że w fazie dolnej doszło do separacji tylko jednego rodzaju SWCNTs – (6,5) (**Rysunek 6 (b-d,f)**). Natomiast, wprowadzenie do układu 225  $\mu\text{L}$  węglanu potasu spowodowało, że w fazie dolnej zagęszczeniu uległy również inne typy chiralności – (10,2) i (8,3), posiadające średnicę większą od (6,5) (**Rysunek 6 (e-f)**).



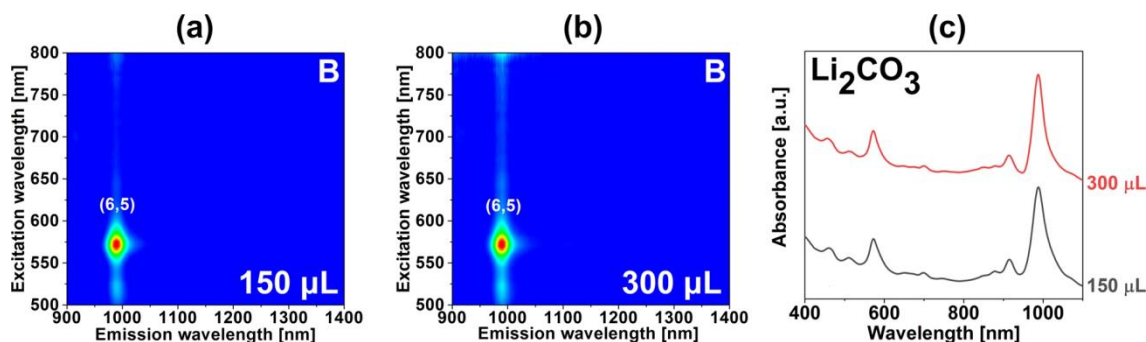
**Rysunek 6.** Dane spektroskopowe zarejestrowane dla próbek uzyskanych z  $K_2CO_3$  jako modulatora<sup>81</sup>. Mapy PL dla (a) 45  $\mu L$  dodatku (*excitation wavelength* - długość fali wzbudzenia; *emission wavelength* - długość fali emisji), (b) 75  $\mu L$  dodatku, (c) 90  $\mu L$  dodatku, (d) 135  $\mu L$  dodatku, (e) 225  $\mu L$  dodatku oraz (f) widma UV-VIS-NIR uzyskanych frakcji (*absorbance* – absorbancja; *a.u* /*absorbance unit* - jednostka absorbancji; *wavelength* - długość fali).

Wzbogacenie fazy dolnej o nanorurki typu (6,5) nie było wyłącznie możliwe poprzez dodanie  $K_2CO_3$  do układu. Wprowadzenie  $Na_2CO_3$  (45  $\mu L$ ) również umożliwiło separację pojedynczej chiralności w fazie dolnej (**Rysunek 7 (a,f)**), jednak w przypadku zastosowania tego modulatora, w żadnej z faz dolnych nie stwierdzono obecności SWCNTs o średnicach mniejszych od średnicy (6,5). Dodatkowo, zwiększenie dodatku z 45  $\mu L$  na 60  $\mu L$  spowodowało, że w fazie dolnej wykryto SWCNTs typu (8,3) a osiągnięcie objętości 120  $\mu L$  było punktem, gdzie w fazie dolnej detekcji uległa również chiralność (10,2) (**Rysunek 7 (b-f)**).



**Rysunek 7.** Dane spektroskopowe zarejestrowane dla próbek uzyskanych z  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  jako modulatora<sup>81</sup>. Mapy PL dla (a) 45  $\mu\text{L}$  dodatku (*excitation wavelength* - długość fali wzbudzenia; *emission wavelength* - długość fali emisji), (b) 60  $\mu\text{L}$  dodatku, (c) 75  $\mu\text{L}$  dodatku, (d) 90  $\mu\text{L}$  dodatku, (e) 120  $\mu\text{L}$  dodatku oraz (f) widma UV-VIS-NIR uzyskanych frakcji (*absorbance* – absorbancja; *a.u* /*absorbance unit* - jednostka absorbancji; *wavelength* - długość fali).

Wydzielenie SWCNT typu (6,5) w fazie dolnej została również osiągnięta po wprowadzeniu 150 i 300  $\mu\text{L}$   $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (**Rysunek 8**), oraz 60 i 75  $\mu\text{L}$   $\text{K}_3\text{PO}_4$  jak pokazano w opublikowanej pracy.



**Rysunek 8.** Dane spektroskopowe zarejestrowane dla próbek uzyskanych z  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  jako modulatora<sup>81</sup>. Mapy PL dla (a) 150  $\mu\text{L}$  dodatku (*excitation wavelength* - długość fali wzbudzenia; *emission wavelength* - długość fali emisji), (b) 300  $\mu\text{L}$  dodatku, oraz (c) widma UV-VIS-NIR uzyskanych frakcji (*absorbance* – absorbancja; *a.u* /*absorbance unit* - jednostka absorbancji; *wavelength* - długość fali).

Przy próbie wyjaśnienia efektów separacji, najbardziej logicznym było związanie ich z pH próbek. Dokonano pomiarów pH roztworów wyjściowych oraz faz dolnych i górnych próbek w których zamiast dyspersji SWCNTs w 2% SC wprowadzono

równowartość objętości czystego 2% roztworu SC dającą monochiralną frakcję (6,5) w fazie dolnej. Odrzucono możliwość pomiaru próbek zawierających nanorurki węglowe z racji tego, że mogły uszkodzić aparaturę do pomiaru pH. Założono, że czysty materiał nanowęglowy nie powinien wpływać na wartość pH. Zaobserwowano, że:

- pH wyjściowego roztworu DEX i PEG jest delikatnie zasadowe. Wyjściowy roztwór cholanu sodu i optymalny do oczyszczania SWCNTs posiadały lekko zasadowe pH (odpowiednio 7,76 i 7,91), natomiast wyjściowy roztwór SDS był zasadowy (pH 9,96). Jest to istotna obserwacja, gdyż w literaturze nie bierze się pod uwagę, że roztwory surfaktantów mogą wpływać na pH układu dwufazowego, równocześnie raportując, że drobne zmiany w stężeniu surfaktantów mogą mieć kluczowy wpływ na różnicowanie nanorurek węglowych<sup>75</sup>.

- roztwory testowane jako modulatory miały mocno zasadowe pH, przy czym ich szereg formował się w następujący malejący sposób  $K_3PO_4 > K_2CO_3 > Na_2CO_3 > Li_2CO_3$  (pH odpowiednio 12,69; 11,30; 10,95 i 10,59).

- pH próbek odpowiadających separacji (6,5) w fazach dolnych wykorzystując różne sole zasadowe nie było identyczne w przypadku różnych soli, nawet uwzględniając niepewność pomiarową.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń można jednoznacznie stwierdzić, że pH jest ważnym czynnikiem wpływającym na podział, jednak nie jedynym. Efekt końcowy separacji osiągnięty przy różnym pH wiąże się najprawdopodobniej z wprowadzeniem soli, obecność której może zmieniać kształt miceli surfaktantów, przez swój kosmotropowy bądź chaotropowy charakter, co z kolei bezpośrednio przekłada się na sposób migracji SWCNTs<sup>86,87</sup>.

Badania wpływu pH na podział rozszerzono dla węglanu sodu, konstruując serie próbek dodatku pomiędzy 0 a 150  $\mu$ L (ze skokiem co 15  $\mu$ L). Jedna z serii zawierała SWCNTs (dla analizy rozdziału wykorzystując metody spektroskopowe), druga przygotowana była bez SWCNTs (celem wyznaczenia pH). Pierwszą znaczącą obserwacją było to, że zmiana pH nie była zmianą liniową. Po wprowadzeniu pierwszej ilości dodatku (15  $\mu$ L) pH gwałtownie wzrosło w porównaniu z zerowym dodatkiem (z 8,60 do 10,40), a następnie stopniowo zwiększało się do 10,96 (dodatek 150  $\mu$ L). Najistotniejsze wnioski wiązały się jednak z obserwacją przebiegu widm. W przypadku  $Na_2CO_3$ , niezależnie od

ilości dodatku, zawsze część materiału (6,5) znajdowało się zarówno w fazie górnej i dolnej. Dodatkowo, porównując położenie pików pochodzących od (6,5) na widmach UV-VIS-NIR, zaobserwowano różnice rzędu 2 nm (572 i 574 nm) pomiędzy początkowymi próbkami, co może świadczyć o migracji nie tylko konkretnego typu SWCNTs ale również jego enancjomerów (-) (6,5) (572 nm) i (+) (6,5) (574 nm), którą to możliwość potwierdzają doniesienia literaturowe<sup>79</sup>.

Podsumowując, w ramach pracy [P1] opracowano jednokrokovą metodę separacji SWCNT typu (6,5), wykorzystując do tego proste i stabilne alkaliczne modulatory. Dodatkowo, zauważono możliwość migracji wspomnianego typu SWCNTs ze względu na jej enancjomeryczność. Badania nad mechanizmem separacji wykazały, że pH jest ważnym czynnikiem wpływającym na podział, ale efektywna izolacja SWCNT typu (6,5) przebiega przy różnych wartościach pH, zależnie od zastosowanej soli zasadowej, co związane jest z obecnością konkretnych jonów tworzących modulatory.

Intuicyjnie niezwiązane ze sobą zagadnienia, mogą być decydujące w procesach separacji SWCNTs w układach wodnych. W przedstawionej pracy badania dotyczyły kationów I grupy układu okresowego oraz anionu węglanowego bądź fosforanowego (V). Kombinacja różnych jonów nieorganicznych tworzy duży zbiór związków, które również można rozszerzyć o jony organiczne. Wprowadzenie innych niż testowane w [P1] rodzajów soli może pozwolić na dokładniejsze zrozumienie mechanizmu ekstrakcji oraz wpływu elektrolitów na organizacje miceli. Warto zaznaczyć, że w [P1] jako środków powierzchniowo czynnych użyto SC i SDS, które również można zastąpić innymi detergentami jonowymi (np. DOC i SDBS), których zachowanie w obecności elektrolitów powinno być zgoła inne. Zastosowanie małowcząsteczkowych modulatorów typu soli powinno być również ułatwieniem w poseparacyjnym oczyszczaniu frakcji ze składników nie będących SWCNTs, do czego można by użyć prostych technik filtracyjnych, wykorzystując dobrą rozpuszczalność soli nieorganicznych w wodzie. Wnioski płynące z [P1] wiążą się również z koniecznością zapewnienia czystości wody używanej do badań, szczególnie kiedy woda demineralizowana pozyskiwana jest z różnych źródeł, przez co (nieznaczną) różnicą w składzie wciąż obecnych w niej zanieczyszczeń może wpływać na podział metodą ATPE, biorąc pod uwagę, że proces przebiega w wodzie.

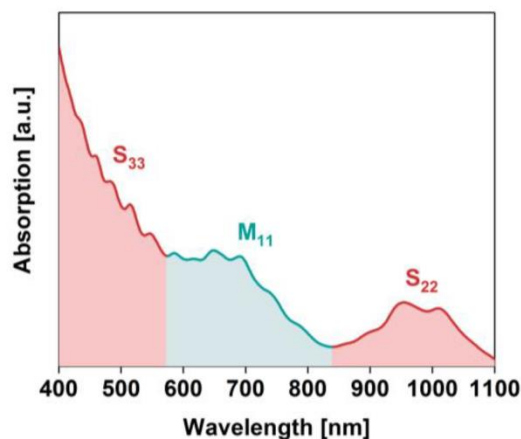
## 2.2 Otrzymywanie i charakterystyka termoelektryczna nanorurek węglowych izolowanych przy wykorzystaniu nadtlenu wodoru

W obecnych czasach marnowanie energii i surowców jest zjawiskiem nagminnym. Tym bardziej niepokojąco brzmią dane, wedle których aż 10% gospodarstw domowych w Polsce doświadcza wieloźródłowego ubóstwa energetycznego<sup>88</sup>. Sytuację pogarsza fakt, że używane przez społeczeństwo urządzenia elektryczne, są często nieefektywne energetycznie, produkując sporą dawkę ciepła odpadowego. Rozwiązaniem tego problemu może być wdrożenie urządzeń wykorzystujących efekt Seebecka, umożliwiających przekształcanie energii cieplnej w elektryczną, tym samym czyniąc rozwój cywilizacji bardziej zrównoważonym. Niestety, do tej pory budowa takich urządzeń opierała się na związkach toksycznych, drogich lub trudnodostępnych, takich jak PbTe, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> i Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub><sup>89</sup>. Przeciwnie do wymienionych negatywnych cech stoją sSWCNTs, jednak jak już wspomniano w części literaturowej, ich dostępność jest ograniczona.

Intencją badań wiążących się z [P2] było opracowanie prostej metody jednokrokowej ATPE, umożliwiającej pozyskanie dużych ilości sSWCNTs, a więc pozwalającej na podział materiału startowego ze względu na charakter przewodnictwa. Ponadto, za cel obrano określenie potencjału takich materiałów do zastosowań termoelektrycznych. Wcześniejsza praca zespołu dotyczyła również takiego typu ekstrakcji, wykorzystując jako modulator perhydrol (30% roztwór H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w wodzie)<sup>83</sup>, jednak otrzymany materiał nie miał wystarczającej czystości do wykorzystania go we wskazanym zastosowaniu.

Do badań użyto SWCNTs o dużych średnicach, oscylujących w granicach  $1,8 \pm 0,4$  nm. Dyspersję startową przygotowano w 2% SC a następnie dokonano pomiaru widma UV-VIS-NIR oraz na podstawie danych literaturowych oszacowano pasma absorpcji charakterystycznych dla chiralności sSWCNTs i mSWCNTs występujących w materiale o podanych średnicach (**Rysunek 9**).





**Rysunek 9.** Widmo UV-VIS-NIR materiału startowego<sup>74</sup> (*absorption* – absorpcja; *a.u./absorbance unit* - jednostka absorpcji; *wavelength* - długość fali). Różowym kolorem zaznaczono obszar przejść optycznych dla sSWCNTs a kolorem zielonym obszar przejść optycznych dla mSWCNTs.

W celu maksymalizacji efektów separacji dokonano optymalizacji, wychodząc z parametrów opisanych we wcześniejszej pracy<sup>83</sup>. Początkowo wkład DEX, PEG, wprowadzanych roztworów środków powierzchniowo czynnych (SC i SDS) i dyspersji pozostał taki sam, weryfikacji podano tylko objętość użytego perhydrolu. Po selekcji odpowiedniej objętości H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, zbadano możliwość zwiększenia początkowej objętości wkładu dyspersji SWCNTs. W dostępnej literaturze naukowej protokoły separacji mają tendencję raczej do jak najmniejszej ilości materiału startowego (m.in w celu uniknięcia zatrzymania materiału na granicy faz układu ekstrakcyjnego), jednak w tym przypadku chodziło o maksymalizację efektów separacji przy jak najmniejszym koszcie pozostałych materiałów. Ostatecznie, dokonano kompromisu, pomiędzy danymi spektroskopowymi a praktycznymi możliwościami separacji – w przypadku zbyt dużego początkowego wkładu SWCNTs kolory faz były intensywnie zabarwione, uniemożliwiając precyzyjne zebranie frakcji. Wybrane do dalszych badań parametry zwiększyły trzykrotnie wkład dyspersji SWCNTs oraz zmniejszyły pięciokrotnie wprowadzoną objętość perhydrolu (**Tabela 2**).

Określone parametry były całkowicie skalowalne w testowanych warunkach a jedyne ograniczenie wynikło z maksymalnej dostępnej objętości naczynia, możliwego do odwirowania. Kilkudziesięciokrotne powtórzenie podziału umożliwiło zebranie dużej ilości materiału, potrzebnej do dalszych badań (**Rysunek 10**).

**Tabela 2.** Zestawienia parametrów początkowych i wybranych do dalszych badań.

Związek (stężenie w/w)	Procentowy wkład w objętość próbki	
	Parametry wyjściowe <sup>83</sup>	Parametry opracowane <sup>74</sup>
PEG 6K (50%)	11,76	11,76
DEX 70K (20%)	29,41	29,41
SC (10%)	7,84	7,84
SDS (10%)	3,92	3,92
H <sub>2</sub> O	35,62	31,05
0,1% SWCNT (0,1%; w 2% SC),	4,90	14,71
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)	6,54	1,31



**Rysunek 10.** Fotografia przedstawiająca (od lewej) frakcję mSWCNTs (rozcieńczone 1:40), dyspersję wyjściową i zebraną frakcję sSWCNTs (rozcieńczona 1:4)<sup>74</sup>. Rozcieńczenie było konieczne by ujawnić kolory zebranych frakcji, które dla nierozcieńczonego materiału były zbyt intensywne.

Po przeprowadzonej ekstrakcji, sSWCNTs znajdowały się w fazie górnej (bogatej w PEG), a mSWCNTs w fazie dolnej (bogatej w dekstran). Dodatkowo, każda z faz zawierała środki powierzchniowo czynne. Zarówno polimery jak i detergenty dyskwalifikowały odseparowane frakcje do bezpośredniego wykorzystania w badaniach właściwości termoelektrycznych. Konieczne było opracowanie sposobu oczyszczania, które będzie prostą alternatywą wobec znanego, aczkolwiek kosztownego oczyszczania wykorzystującego proces dializy i jednocześnie pozwoli na operowanie dużymi wejściowymi objętościami materiału, rzędu setek mililitrów. Do tego celu, analizowano możliwość desorpcji termicznej niepożądanych materiałów z powierzchni nanorurek węglowych. W przypadku fazy PEGowej obejmował on serię następujących po sobie kroków:

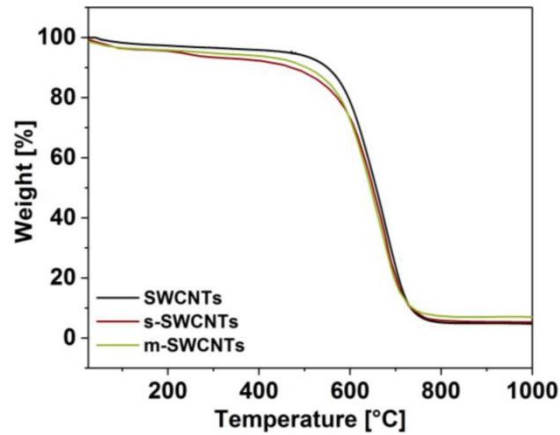
- gotowania w kolbie okrągłodennej pod chłodnicą zwrotną, w warunkach skroplenia rozpuszczalnika przez okres 4 godzin
- filtracji próżniowej mieszaniny na sączku teflonowym,

- redispersji odseparowanego materiału w wodzie, składającego się z SWCNTs i resztkowej ilości PEGu i surfaktantów
- ponownym, czterogodzinnym zagotowaniu w warunkach skroplenia z przerwą na aglomerację materiału, odpipetowanie supernatantu, dołanie wody i powtórnego gotowania (powtórzone 2-krotnie z wodą, za 3. razem rozpuszczalnikiem był stężony kwas solny, mający zapewnić całkowite usunięcie PEGu),
- ponownej filtracji próżniowej połączonej z przemywaniem wodą i metanolem w celu szybszego odparowania pozostałości wody.

Aby uniknąć zbyt gwałtownej hydrolizy i karmelizacji dekstranu, opracowano następującą procedurę oczyszczania frakcji metalicznej:

- ogrzewanie w kwasie solnym (pH~1) w temperaturze 60°C przez okres 4 godzin
- odwirowanie mieszaniny, zebranie osadu i redukcja objętości za pomocą filtracji próżniowej połączonej z przemywaniem wodą,
- przeniesienie przefiltrowanego materiału do kolby okrągłodennej i zalaniu stężonym HCl na okres 6 dni
- filtracja próżniowa połączona z przemywaniem wodą, metanolem i acetonem w celu szybszego osuszenia materiału.

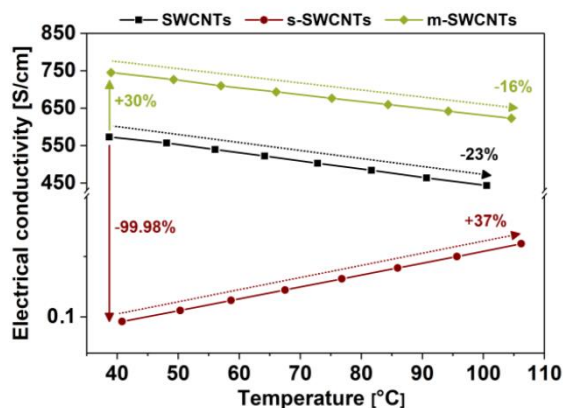
Oczyszczone materiały były suszone próżniowo. Dla zweryfikowania efektywności procesów oczyszczenia wykonano analizę termogravimetryczną (**Rysunek 11**) oraz mikroskopową, wykorzystując skaningowy mikroskop elektronowy. Termogramy badanych frakcji przypominały w przebiegu materiał startowy, nie wskazując na obecność polimerów czy środków powierzchniowo czynnych, rozkładających się w niższych od SWCNTs temperaturach.



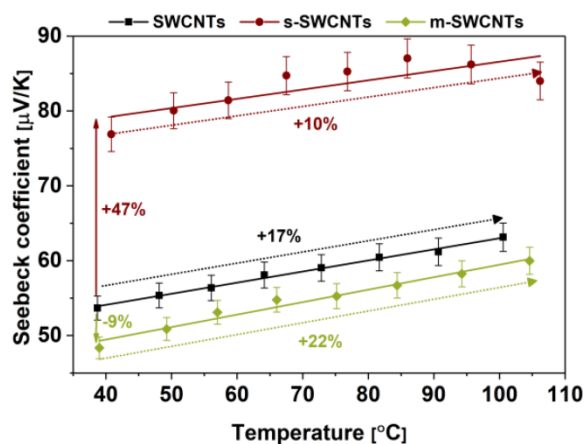
**Rysunek 11.** Termogramy oczyszczonych frakcji sSWCNTs i mSWCNTs oraz materiału startowego (SWCNTs)<sup>74</sup> (*weight* – waga; *temperature* – temperatura)

Z oczyszczonych frakcji, wykorzystując metodę filtracyjną, wykonano cienkie filmy, które posłużyły do wyznaczania właściwości termoelektrycznych (przewodnictwa elektrycznego i współczynnika Seebecka) oraz wyliczenia współczynnika mocy Power Factor. Zmierzona zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury wykazała, że wyjściowy materiał zachowuje się podobnie do frakcji mSWCNTs, której przewodnictwo maleje wraz ze wzrostem temperatury (**Rysunek 12**). Dla frakcji sSWCNTs sytuacja była odwrotna – przewodnictwo wzrastało wraz ze zwiększeniem temperatury, jednak w początkowej temperaturze pomiaru miało o trzy rzędy jednostki niższą wartość niż frakcja startowa i mSWCNTs. Nanorurkowe filmy wykazały zatem typowe zachowanie dla materiałów metalicznych i półprzewodnikowych.

W przypadku pomiaru współczynnika Seebecka od temperatury, frakcja sSWCNTs charakteryzowała się największymi wartościami w całym przedziale temperaturowym (**Rysunek 13**). W porównaniu do materiału wyjściowego, początkowy współczynnik Seebecka był niemal o połowę wyższy (47%). Odpowiednio, frakcja mSWCNTs posiadała współczynnik mniejszy o 9%. To właśnie półprzewodniki przez swój mechanizm transportu ładunku wykazują największe współczynniki Seebecka, co także zaobserwowano podczas badań nad sSWCNTs, mSWCNTs oraz niesortowanymi SWCNTs stanowiącymi mieszaninę obu typów



**Rysunek 12.** Zależność zmierzonego przewodnictwa elektrycznego od temperatury dla materiału startowego oraz frakcji sSWCNTs i mSWCNTs<sup>74</sup> (*electrical conductivity* – przewodnictwo elektryczne; *temperature* – temperatura). Przy grotach strzałek naniesiono procentową zmianę pomiędzy początkiem a końcem pomiaru, odpowiednio dla każdej frakcji. Strzałki pionowe wskazują o ile różniło się przewodnictwo elektryczne sSWCNTs lub mSWCNTs od przewodnictwa frakcji wyjściowej w początkowej temperaturze pomiaru.



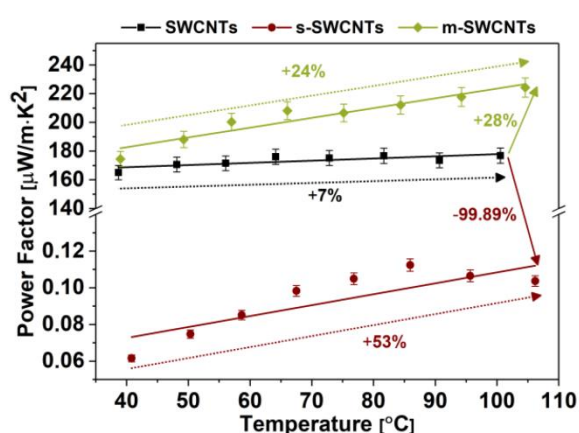
**Rysunek 13.** Zależność zmierzonego współczynnika Seebecka od temperatury dla materiału startowego oraz frakcji sSWCNTs i mSWCNTs<sup>74</sup> (*Seebeck coefficient* – współczynnik Seebecka; *temperature* – temperatura). Przy grotach strzałek naniesiono procentową zmianę pomiędzy początkiem a końcem pomiaru, odpowiednio dla każdej frakcji. Strzałki pionowe wskazują o ile różnił się współczynnik Seebecka sSWCNTs lub mSWCNTs od współczynnika Seebecka frakcji wyjściowej w początkowej temperaturze pomiaru

Na podstawie zmierzonego współczynnika przewodnictwa elektrycznego oraz współczynnika Seebecka wyliczono współczynnik mocy (PF - Power Factor), definiowany jako:

$$PF = \sigma S^2$$

gdzie:  $\sigma$  – przewodnictwo elektryczne [S/cm],  $S$  – współczynnik Seebecka [ $\mu\text{V/K}$ ]

Jest to miara (nie biorąca pod uwagę przewodnictwa elektrycznego analizowanego materiału), która określa jak dużo energii elektrycznej może wygenerować owy materiał termoelektryczny z ciepła. Nieintuicyjnie, mSWCNTs charakteryzowały się ogólnie największym PF, co spowodowane było na tyle dużym przewodnictwem elektrycznym, że kompensowało ono obniżony współczynnik Seebecka (**Rysunek 14**). Natomiast, frakcja sSWCNTs miała najniższy PF, jednak wraz ze wzrostem temperatury to ich wartość rosła proporcjonalnie najmocniej. Na podstawie tych obliczeń wywnioskowano, że, w analizowanym materiale, do 110°C, to mSWCNTs powinny mieć najlepsze zastosowanie w urządzeniach termoelektrycznych.



**Rysunek 14.** Zależność wyznaczonego PF od temperatury dla materiału startowego oraz frakcji sSWCNTs i mSWCNTs<sup>74</sup> (*Power Factor* – współczynnik mocy; *temperature* – temperatura). Przy grotach strzałek naniesiono procentową zmianę pomiędzy początkiem a końcem przedziału obliczeń, odpowiednio dla każdej frakcji. Strzałki pionowe wskazują o ile różnił się PF sSWCNTs lub mSWCNTs od PF frakcji wyjściowej w początkowej temperaturze pomiaru.

Podsumowując, w ramach pracy nad [P2] opracowano jednokrokovą metodę separacji SWCNTs o dużych średnicach, rozdzielając materiał ze względu na jego charakter przewodnictwa. Optymalizacji uległa objętość wprowadzonego modulatora oraz wkład startowego materiału poddanego rozdziałowi. Opracowano również skuteczną metodą oczyszczenia materiału z poseparacyjnych zawiesin, co umożliwiło zmierzenie jego właściwości termoelektrycznych. Przedstawiona praca ukazuje możliwość uzyskania odseparowanego materiału w skali rzędu grama, co jest dobrym prognozą do przeniesienia na skalę przemysłową.

W podsumowaniu [P1] zauważono korzyść płynącą z zastosowania nieorganicznych soli jako modulatorów, co miałyby się przełożyć na łatwość oczyszczenia wyseparowanych frakcji. [P2] jest dowodem na słuszność tych założeń. Co prawda,

nadtlenek wodoru nie jest związkiem typu soli, jednak jest prostym związkiem nieorganicznym, którego rozpad z reguły prowadzi do otrzymania wody i tlenu cząsteczkowego. Do oczyszczenia frakcji niepotrzebne były wysublimowane techniki oparte na dializie lub ultrafiltracji wirówkowej a wystarczyła podstawowa aparatura chemiczna oraz wykorzystanie nieskomplikowanych procesów fizycznych i chemicznych, obejmujących desorpcję termiczną oraz hydrolizę.

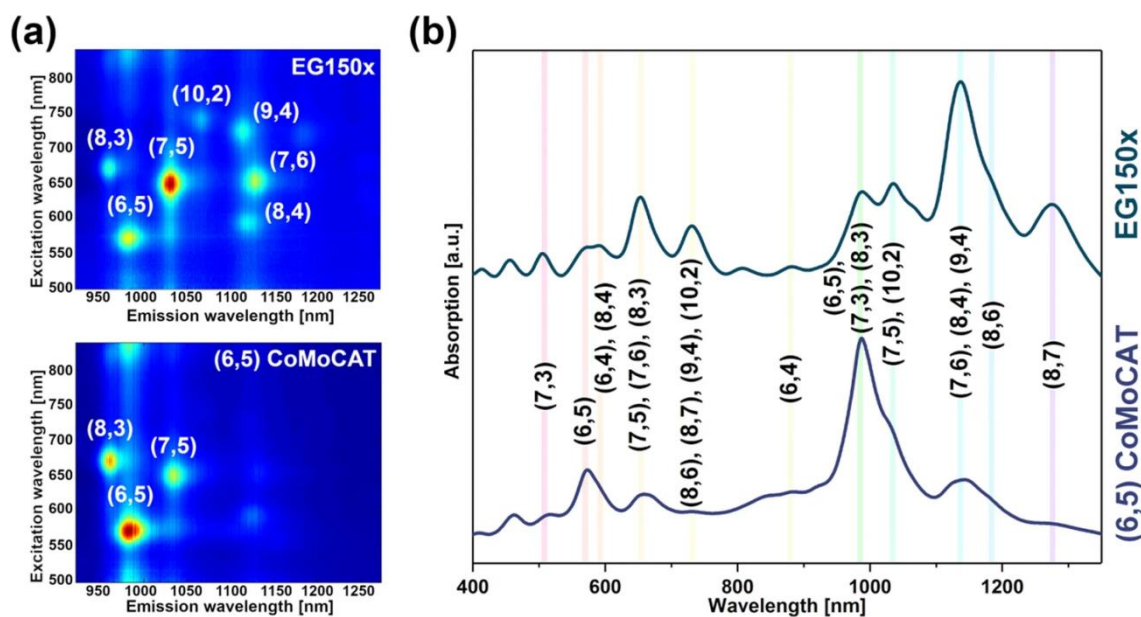
### 2.3 Oczyszczanie mieszanin nanorurek węglowych przy użyciu niejonowych środków powierzchniowo-czynnych

W poprzednio omawianych pracach [P1] i [P2] separacja została usprawniona za pomocą wdrożenia modulatorów. W badaniach związanych z [P3] postanowiono przebadać surfaktant, nietestowany jeszcze w tematyce podziału SWCNTs za pomocą ATPE. Wybrany detergent był Pluronic F127 (PL127), będący kopolimerem glikolu etylenowego i propylenowego. W trakcie prac, przebieg separacji monitorowano za pomocą wysokoprzepustowej aparatury do pomiaru fotoluminescencji, co pozwoliło na wnikliwą analizę systemów dwufazowych celem ustalenia czynników mających istotny wpływ na podział nanorurek węglowych.

Wszystkie z próbek miały taką samą objętość (1,53 ml) i były sporządzone z zawartością DEX i PEG identyczną jak w pracach [P1] i [P2], jednak w tym przypadku, zamiast DEX o masie cząsteczkowej 70000 kDa, użyto polimeru o dłuższych łańcuchach i masie cząsteczkowej wynoszącej ~250000 kDa, w związku z niedostępnością pierwszego z odczynników podczas prowadzenia prac w ramach opisywanej publikacji.

Do badań użyto dwóch materiałów startowych – CoMoCAT wzbogaconego w chiralność (6,5) oraz EX150x niewzbogaconego w żadną z chiralności. Dyspersje wyjściowe sporządzono w 2% roztworze SC przy stężeniu SWCNTs wynoszącym 1 mg/ml. W materiale uzyskanym w ramach preferencyjnej syntezy CoMoCAT, zarejestrowano trzy główne chiralności (**Rysunek 15 (a)**), a w materiale niewzbogaconym wykryto więcej gatunków (**Rysunek 15 (a)**). Różnice w dystrybucji typów w obu materiałach okazały się istotne, gdyż szerszy wachlarz chiralności w materiale niesortowanym ułatwił późniejszą weryfikację przebiegu podziału, zgodnie z wielkościami średnic.



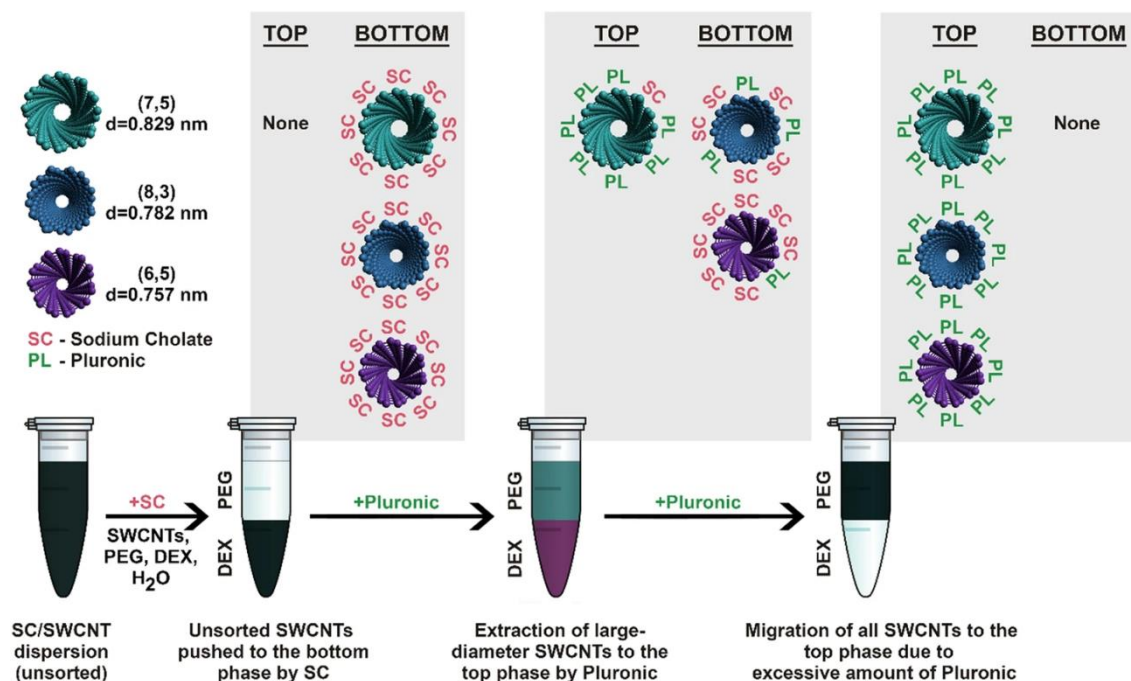


**Rysunek 15.** Spektroskopowa charakteryzacja materiałów startowych<sup>90</sup> (a) mapy PL uzyskane dla materiału niewzbogaconego (górny wykres) oraz wzbogaconego (dolny wykres) (*excitation wavelength* - długość fali wzbudzenia; *emission wavelength* - długość fali emisji), (b) Widma UV-VIS-NIR wraz z przypisanymi pozycjami pików dla SWCNTs półprzewodnikowych (*absorption* – absorpcja; *a.u/absorbance unit* – jednostka absorbancji; *wavelength* – długość fali).

W ramach badań prześlędzono wpływ dodatku roztworu SC i PL127 na przebieg separacji, stwierdzając, że w celu efektywnego podziału, oba środki powierzchniowo czynne muszą być obecne w układzie, inaczej SWCNTs przemigrują tylko do jednej z faz. Wpływ obu surfaktantów jest przeciwstawny – SC przeciąga SWCNTs do fazy dolnej (dekstranowej), natomiast PL127 powoduje migrację do fazy górnej (PEGowej). Samo zwiększenie udziału któregoś z surfaktantów warunkuje przebieg podziału. W testowanych warunkach, przy braku SC w układzie (w postaci czystego roztworu), wszystkie SWCNTs znajdowały się w fazie górnej. Stopniowe zwiększenie ilości SC w układzie owocowało w migrację SWCNTs do fazy dolnej, zaczynając od najmniejszej średnicy, przez coraz większe (od poprzedniej z migrujących). W przypadku zapewnienia w warunkach początkowych obecności SC i braku PL127, cała populacja SWCNTs znajdowała się w fazie dolnej. Dodatek PL127 i stopniowe zwiększanie jego stężenia powodowało, że jako pierwsze do fazy górnej migrowały SWCNTs o największej średnicy, następnie coraz mniejsze (największe ze znajdujących się w fazie dolnej) aż do momentu, gdy wszystkie SWCNTs były obecne w fazie górnej.

Opisany sposób procesu separacji przebiega najprawdopodobniej w wyniku reorganizacji składu jakościowego i ilościowego miceli otaczających SWCNTs. W warunkach przygotowania próbki, SWCNTs początkowo otoczone są micelami

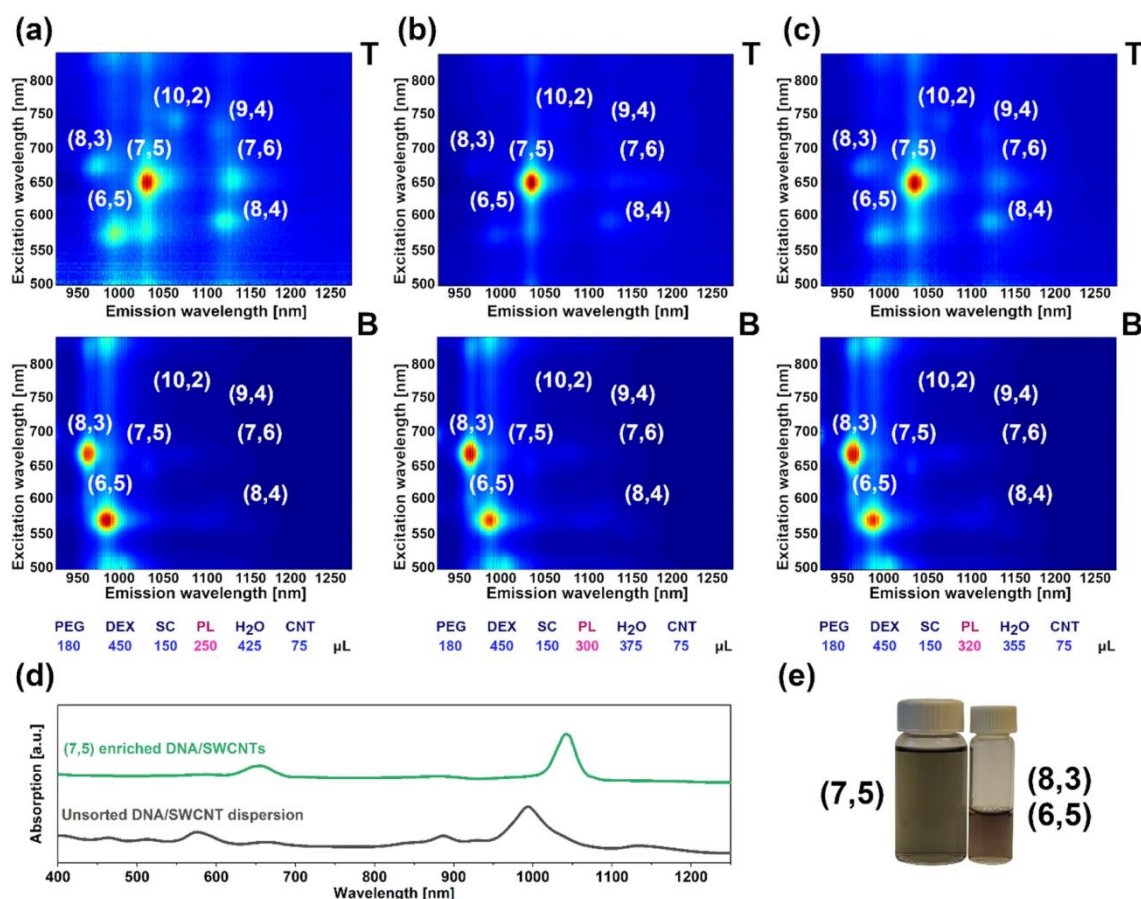
utworzonymi z SC. Wprowadzenie PL127 do układu najpierw umożliwia utworzenie miceli mieszanych, aż do momentu, gdzie SC zostaje całkowicie zastąpiony przez PL127 (**Rysunek 16**). Warto zaznaczyć, że proces migracji poszczególnych gatunków nie przebiega liniowo – zaobserwowano widoczny nagły skok związany z migracją danego typu do z fazy dolnej do górnej (lub odwrotnie). Co istotne, dobranie odpowiednich parametrów umożliwiło separację pojedynczych chiralności: (7,5) w fazie górnej lub (6,5) w fazie dolnej.



**Rysunek 16.** Schemat przebiegu ekstrakcji ATPE ilustrujący zmianę w dystrybucji gatunków i organizacji miceli wraz ze wzrostem stężenia PL127 (*sodium cholate* – cholan sodu; *top* – faza górna; *bottom* – faza dolna; *SC/SWCNTs dispersion (unsorted)* - SC/dyspersja SWCNTs (niepodzielona); *unsorted SWCNTs pushed to the bottom phase by SC* – niepodzielone SWCNTs przepchnięte do fazy dolnej przez SC; *extraction of large-diameter SWCNT to the top phase by Pluronic* – ekstrakcja SWCNTs o dużych średnicach do fazy górnej przez Pluronic; *migration of all SWCNTs to the top phase due to excessive amount of Pluronic* – migracja wszystkich SWCNTs do fazy górnej spowodowana nadmierną ilością)<sup>90</sup>.

Praca nad [P3] przebiegała we współpracy z zespołem zajmującym się na co dzień wykorzystaniem nanomateriałów w walce z nowotworami, m.in. poprzez opracowanie systemów dostarczania leków, diagnostyki i obrazowania<sup>91</sup>. Surfaktanty stosowane w ATPE często dyskwalifikują odseparowany materiał z dalszych, medycznych zastosowań. W związku z tym, by otrzymać klinicznie wartościowy materiał, przeprowadzono separację metodą ATPE, wykorzystując do tego SWCNTs dyspersję materiału zawieszoną w jednoniciowym kwasie deoksyrybonukleinowym (ssDNA –

single-stranded DNA). Wybrano ssDNA o sekwencji nukleozasad „TTT-CCC-TTT-CCC-CCC” wykazujące powinowactwo wobec SWCNTs – w szczególności typu (8,3)<sup>92</sup>. Optymalizacji dokonano zachowując stałą objętość próbek i wszystkich składników poza PL127, którego odpowiednie stężenie starano się dobrać. Niezależnie od ilości wprowadzanego PL127, SWCNTs typu (8,3) i (6,5) były zawsze obecne w fazie dolnej a zmiana ulegała dystrybucja gatunków w fazie górnej – przykładowo, wprowadzenie 300  $\mu$ L 10% roztworu PL127 umożliwiło ekstrakcję monochiralnej frakcji (7,5)-SWCNTs (**Rysunek 17 (b)**). Dodanie mniejszej bądź większej ilości PL127 prowadziło do detekcji innych gatunków w fazie górnej (**Rysunek 17 (a) i (c)**). Analiza widma UV-VIS-NIR również potwierdziła monochiralność frakcji górnej, uzyskanej dla 300  $\mu$ L PL127 (**Rysunek 17 (d)**).



**Rysunek 17.** Separacja z wykorzystaniem ssDNA jako środka dyspergującego materiał startowy SWCNT<sup>90</sup>. Mapy faz górnych i dolnych uzyskanych dla (a) 250 μL PL127 (*excitation wavelength* - długość fali wzbudzenia; *emission wavelength* - długość fali emisji) (b) 300 μL PL127 (c) 320 μL PL127. (d) Widma UV-VIS-NIR wyizolowanego chiralności typu (7,5) oraz dyspersji wyjściowej (*absorption* – absorpcja; *a.u./absorbance unit* – jednostka absorbancji; *wavelength* – długość fali; (7,5) *enriched DNA/SWCNTs* – DNA/SWCNTs wzbogacone we frakcję (7,5); *unsorted DNA/SWCNTs dispersion* – niepodzielona dyspersja DNA/SWCNTs) (e) Fiolki zawierające wyizolowaną frakcję (7,5) oraz mieszaninę (6,5) z (8,3).

Zaprezentowane w [P3] dane wykazały, że jednokrokowa separacja monochiralnych frakcji SWCNTs jest możliwa, wykorzystując do tego niejonowy środek powierzchniowo czynny. Dodatkowo, sprzężenie badań eksperymentalnych z wysokoprzepustowymi technikami spektroskopowymi było skutecznym narzędziem do obserwacji kierunków zachodzącego procesu. Co istotne, metodologia zaprezentowana w [P3] umożliwiła zastosowanie ssDNA jako środka dyspergującego materiał wyjściowy otwierając drogę do zastosowań wyizolowanych nanorurek w medycynie.

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

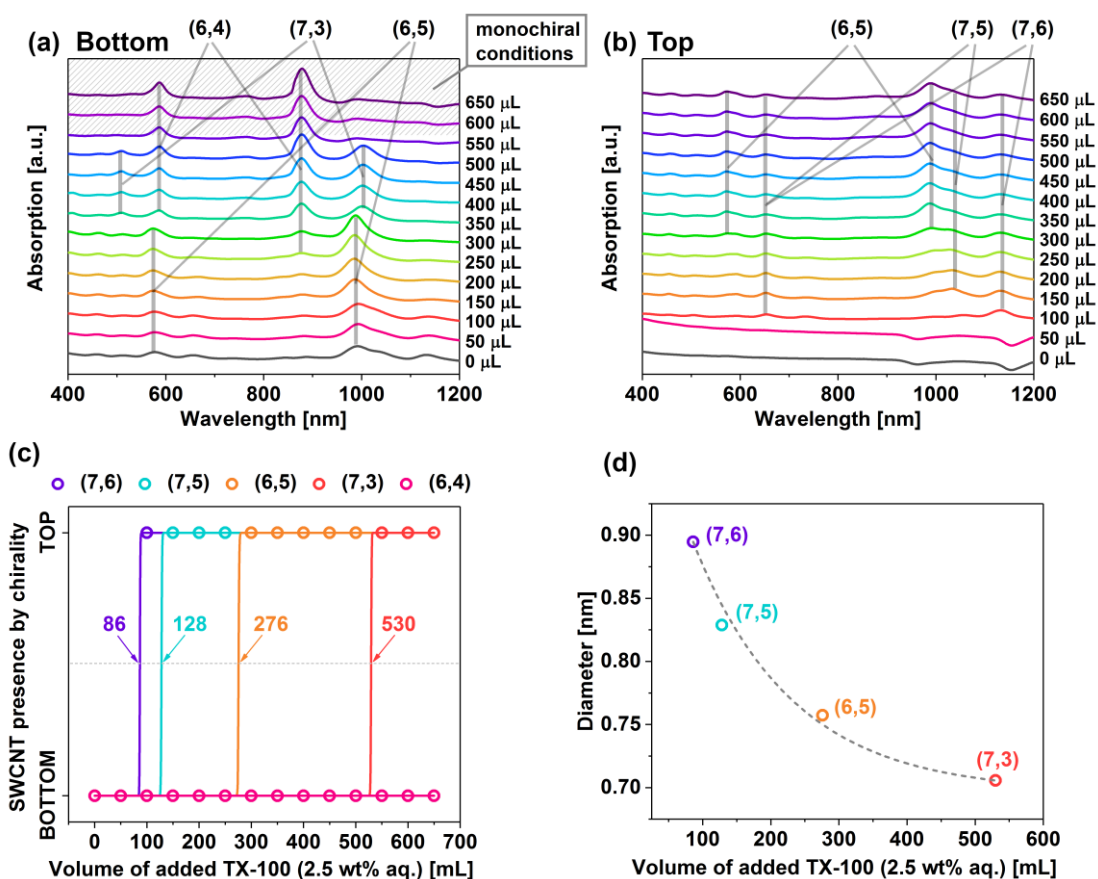
Zastosowanie niejonowych środków powierzchniowo czynnych w obszarze rozdziału nanorurek węglowych jest marginalne. To niefortunne, gdyż ich wykorzystanie może zrewolucjonizować oczyszczanie SWCNTs, co zostało już omówione przy opisie [P3]. Komercyjnie dostępnych jest wiele różnych niejonowych detergentów, różniących się znacznie budową chemiczną oraz właściwościami (np. krytycznym stężeniem micelowym lub równowagą hydrofilowo-lipofilową), dzięki czemu dobranie efektywnych układów do selektywnej izolacji szerokiego spektrum nanorurek wydaje się być wysoce prawdopodobne.

W pracy [P4] postanowiono wykorzystać niejonowe detergenty, nietestowane jeszcze w kontekście podziału SWCNTs metodą ATPE. Jako związek modelowy wybrano Triton TX100 (TX-100), będący pochodną poli(glikolu etylenowego) zawierającego 4-(1,1,3,3-tetrametylobutylo)-fenoksyłową grupę końcową. Jako materiał startowy ponownie użyto CoMoCAT-SWCNTs wzbogacony w chiralność (6,5). Do badań sporządzono zawiesiny w 2% DOC oraz w 2% SC.

W badaniach rozpoznawczych zauważono silny wpływ TX-100 na migrację SWCNTs do fazy górnej (zachowanie znacznie silniejsze od omawianego w [P3] PL127). Bazując na doświadczeniu Zespołu, początkowo jako przeciw surfaktant zastosowano DOC, który silniej od SC „zatrzymuje” SWCNTs w fazie dolnej. Sporządzono serię próbek, w której stopniowo zwiększano udział TX100. Wpływ DOC okazał się jednak zbyt mocny i dopiero czterokrotne zwiększenie stężenia wprowadzanego roztworu TX-100 umożliwiło ekstrakcję większości SWCNTs do fazy górnej, wzbogacając fazę dolną w (6,4)-SWCNTs, będącą nanorurką o najmniejszej średnicy z sSWCNTs obecnych w materiale. Pomimo dobrej rozpuszczalności TX-100 w wodzie, nie zwiększono bardziej stężenia wprowadzanego surfaktantu, obawiając się możliwości żelowania próbki. Na przekór tego, że w ramach tej serii badań nie otrzymano żadnej monochiralnej frakcji, to jedne z użytych parametrów pozwoliły na oddzielenie SWCNTs o małych średnicach od dużych. Dzięki temu, faza dolna wzbogacona była w SWCNTs typu (6,4), (7,3), (6,5) i (8,3) o mniejszych średnicach a faza górna była wzbogacona w większe średnice, czyli SWCNTs typu (7,5), (7,6) (8,4), (9,4) i (10,2). Tak otrzymane materiały charakteryzujące się dużym stężeniem nanorurek mogą być zastosowane w obszarach

nie wymagających monochiralnych frakcji, których stężenie w wodzie jest zazwyczaj dużo niższe.

Brak monochiralnych efektów separacji przy zastosowaniu DOC spowodował, że powrócono do koncepcji wykorzystania SC, zarówno jako środka dyspergującego SWCNTs jak i w postaci przeciw surfaktantu. Analogicznie do eksperymentów z DOC, sporządzono serię krzywej rosnącego dodatku TX-100, przy zachowaniu stałej zawartości reszty składników oraz objętości próbki. Analizując widma UV-VIS-NIR faz górnych i dolnych zauważono zachodzącą schematyczność (**Rysunek 18 (a) i (b)**).



**Rysunek 18.** Widma UV-VIS- NIR wraz z zaznaczonymi pozycjami pików, uzyskane dla frakcji<sup>93</sup> (a) dolnych (b) górnych (*absorption* – absorpcja; *a.u/absorbance unit* – jednostka absorbancji; *wavelength* – długość fali; *monochiral conditions* – warunki monochiralne). (c) Punkty przejścia poszczególnych gatunków z fazy dolnej do górnej, oszacowane na podstawie widm UV-VIS-NIR (*SWCNTs presence by chirality* – obecność SWCNTs zgodnie z chiralnością; *volume of added TX-100* – objętość dodanego TX-100) (d) Zależność średnic SWCNTs migrujących z fazy dolnej do górnej od objętości wprowadzonego dodatku (*diameter* – średnica)

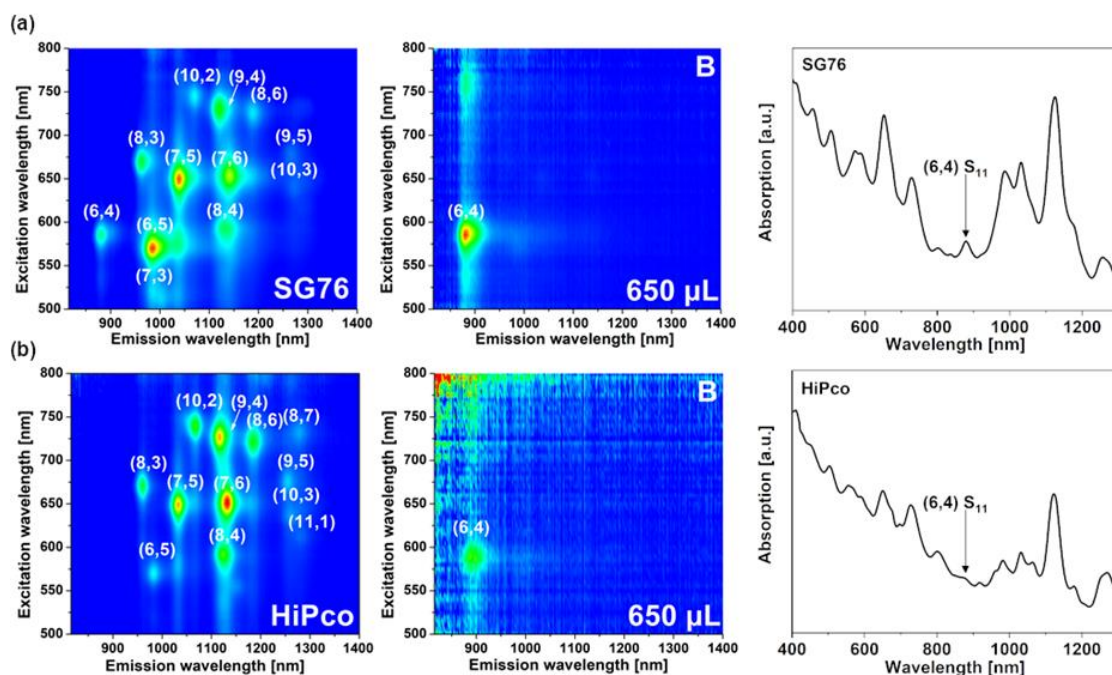
Początkowo, przy nieobecności/najniższej objętości dodatku TX-100, cała populacja SWCNTs znajdowała się w fazie dolnej. Zwiększenie objętości TX-100 spowodowało gwałtowną migrację SWCNTs o największych średnicach do fazy górnej,

pozostawiając w fazie dolnej mniejsze gatunki typu (6,5), (7,3) i (6,4). Kolejne zwiększenie stężenia TX-100 umożliwiło ekstrakcję (6,5)-SWCNTs do fazy górnej, pozostawiając jedynie (6,4) i (7,3) w fazie dolnej. Kolejny wzrost stężeń umożliwił zatrzymanie nanorurki o najmniejszej średnicy w fazie dolnej, przy czym stan ten utrzymywał się w dużym zakresie testowanego dodatku i nie znaleziono punktu, w którym (6,4) przemiegrowała do fazy górnej.

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów, ponownie zauważono, że migracja SWCNTs nie przebiega liniowo a skokowo. Na podstawie danych spektroskopowych oszacowano stężenia dla których nastąpił przeskok niektórych chiralności z fazy górnej do dolnej (**Rysunek 18 (c)**) oraz wykreślono zależność wielkości średnicy SWCNT migrującej (z fazy dolnej do górnej) od wprowadzonego dodatku TX-100 (**Rysunek 18 (d)**).

Warunki umożliwiające separację monochiralnej frakcji (6,4) rozciągają się w dużym obszarze wprowadzonej objętości TX-100, co czyni opisaną procedurę niezwykle łatwą do odtworzenia nawet przez naukowców, którzy nie specjalizują się w tematyce oczyszczania nanomateriałów. Analiza map PL sugerowała, że wspomniany szeroki przedział najprawdopodobniej wiąże się również z możliwością separacji enancjomerów (6,4)-SWCNTs, o czym świadczyły różnice w położeniu pików obserwowalnych w technice PL, co zaprezentowano w publikacji.

Niezawodność zaprezentowanej metodologii postanowiono zweryfikować, używając do tego celu innych materiałów wyjściowych – SWCNTs produkowanych metodą HiPco oraz SG76 produkowanych w procesie CoMoCAT i wzbogaconych w chiralność (7,6). Z obu materiałów bezproblemowo wyizolowano czystą frakcję (6,4), przy czym warto zaznaczyć, że w materiale HiPco, wspomniana chiralność stanowi tak mały ułamek ogólnej populacji, że nie uległa detekcji techniką PL podczas pomiaru przygotowanej dyspersji (**Rysunek 19**). Co więcej, średnica wyizolowanej nanorurki (6,4) wykracza poza zakres średnic nanorurek tego materiału opisywany przez jego producenta.



**Rysunek 19.** Mapy PL dyspersji wyjściowej i wyizolowanej w fazie dolnej chiralności (6,4)-SWCNT<sup>93</sup> (*excitation wavelength* - długość fali wzbudzenia; *emission wavelength* - długość fali emisji) oraz widmo UV-VIS-NIR dyspersji wyjściowej sporządzone dla materiału (a) SG76 oraz (b) HiPco (*absorption* – absorpcja; *a.u/absorbance unit* – jednostka absorbancji; *wavelength* – długość fali)

Co się także tyczy materiału poddanego sortowaniu, należy zwrócić uwagę na kolejną interesującą kwestię. Istotnym procesem poprzedzającym każdy podział ATPE jest przygotowanie dyspersji wyjściowej. Zazwyczaj, po homogenizacji z wykorzystaniem ultradźwięków, „surową” mieszaninę odwirowuje się w celu usunięcia jeszcze istniejących wiązek zagregowanych SWCNTs oraz elementów nie będących zawieszonymi nanorurkami. Po odwirowaniu, górna część mieszaniny jest zbierana do dalszej obróbki, natomiast dolna – często stanowiąca 20% objętości – jest odrzucana. W trakcie prowadzenia prac nad pracą doktorską, od kilku lat sumiennie zbierano frakcje odrzucone po odwirowaniu w celu ewentualnego dalszego użycia w przyszłości. Podczas badań nad tym artykułem, postanowiono wykorzystać wspomniane odrzucone frakcje, które po ponownym zdyspergowaniu zostały użyte do próby wyizolowania z nich (6,4)-SWCNTs uzyskując tak samo wysoką czystość jak przy obróbce surowych nanorurek węglowych badanych wcześniej (dane na potwierdzenie znajdują się w artykule P4). Był to bardzo obiecujący rezultat, biorąc pod uwagę ewentualną możliwość przemysłowego wdrożenia metody oraz koszt komercyjnie dostępnych CoMoCAT wzbogacanych w (6,5)-SWCNTs, których ceny za gram – zależnie od kursu dolara amerykańskiego – przekraczają 5000 złotych (nie wliczając w to podatku VAT).

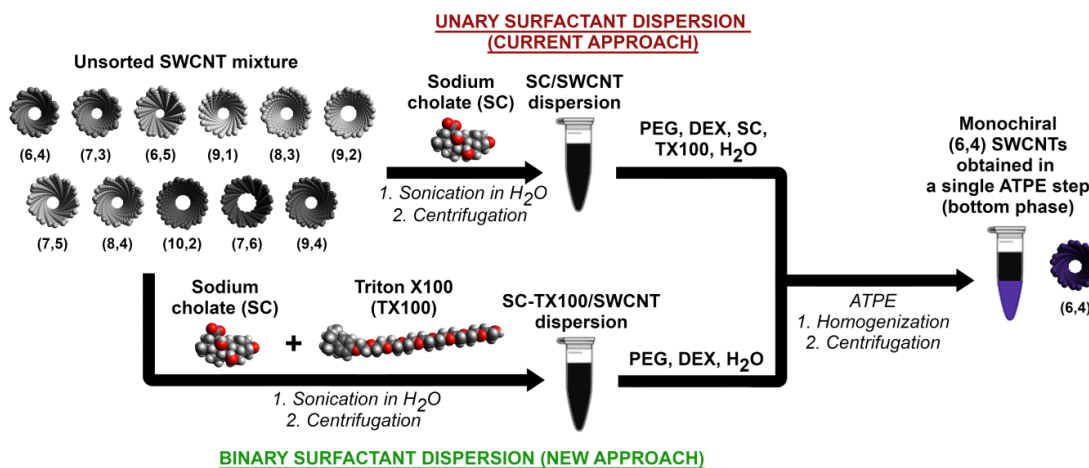


Z racji tego, że naukowcy z całego świata wykorzystujący popularne materiały SWCNT typu HiPco bądź CoMoCAT pozbywają się tych „odpadów”, wnioski płynące z opublikowanego artykułu mogą zmienić to podejście. Nie bez znaczenia pozostaje także to, że dzięki temu, procesy technologiczne wykorzystujące nanorurki węglowe staną się bardziej zbieżne z filozofią zielonej chemii.

Kolejnym interesującym zjawiskiem, które zostało zaobserwowane, była aglomeracja próbek faz górnych po pewnym czasie, przy równoczesnej, długotrwałej stabilności próbek faz dolnych. Oczywistym było powiązanie tego z obecnością TX-100 i SC, odpowiednio w fazie górnej i dolnej. Aglomeracja faz górnych musiała być więc związana z niestabilnością TX-100 jako środka dyspergującego i obejmować wymianę otoczki SC wokół SWCNTs na otoczkę TX-100. Słabą dyspergowalność TX-100 zweryfikowano przygotowując w nim dyspersję materiału startowego. Otrzymana obserwacja pozwoliła założyć z dużą pewnością, że podczas procesu ATPE musi dochodzić do reorganizacji miceli wokół ekstrahowanych do faz górnych gatunków, przez co TX-100 wypiera SC z powierzchni SWCNTs a sam opisany proces przebiega w kilka minut (czas przygotowania próbki).

Przeliczając ilość surfaktantów dla parametrów pozwalających na efektywną ekstrakcję nanorurek typu (6,4), postanowiono zweryfikować czy skuteczny podział można „zaprogramować” już na etapie dyspergowania surowych nanorurek węglowych, tym samym jeszcze bardziej upraszczając metodologię oczyszczania. Przygotowano wyjściową dyspersję zawierającą taką samą ilość surfaktantów (SC oraz TX100 względem SWCNTs), która została później wprowadzona do systemu DEX-PEG. Dzięki temu, przygotowanie próbki obejmowało tylko odmierzenie DEX, PEG, dyspersji SWCNTs w mieszaninie surfaktantów i wody (do uzupełnienia objętości). Analiza spektroskopowa fazy górnej i dolnej wykazała, że w przypadku zastosowania dyspersji w mieszaninie surfaktantów, wyniki separacji są identyczne z wynikami uzyskanymi dla klasycznego procesu ATPE. Równocześnie, otrzymane wyniki pozwoliły wywnioskować, że supernatant powstały po odwirowaniu homogenizowanej mieszaniny nanorurek węglowych, surfaktantów i wody odwzorowuje skład wyjściowy dyspergowanych materiałów.

Zaprezentowany eksperyment dowiódł, że znając parametry ekstrakcji ATPE, można w znaczny sposób przyspieszyć proces separacji na masową skalę, ograniczając ilość operacji jednostkowych procesu (**Rysunek 20**).



**Rysunek 20.** Porównanie standardowego procesu ATPE z procesem wykorzystującym dyspersję SWCNTs przygotowaną w mieszaninie surfaktantów<sup>93</sup> (*unsorted SWCNTs mixture* – nierozdzielona mieszanina SWCNTs; *sodium cholate* – cholan sodu; *sonication in H<sub>2</sub>O* – sonikacja w H<sub>2</sub>O; *centrifugation* – odwirowanie; *dispersion* – dyspersja; *unary surfactant dispersion (current approach)* – jednosurfaktantowa dyspersja (obecne podejście); *binary surfactant dispersion (new approach)* – dwusurfaktantowa dyspersja (nowe podejście); *monochiral (6,4)-SWCNTs obtained in a single ATPE step (bottom phase)* – monochiralne (6,4)-SWCNTs otrzymane w jednym kroku ATPE (faza dolna)).

Separacja (6,4)-SWCNTs w fazie dolnej była możliwa nie tylko przy użyciu TX-100, ale również innych niejonowych środków powierzchniowo czynnych, m.in. takich jak Tween-20, Brij-35 i Genapol X-080. Użyte surfaktanty znacznie różniły się od siebie budową chemiczną i właściwościami fizykochemicznymi, a, mimo wszystko, po dobraniu odpowiednich stężeń, także umożliwiły skuteczną izolację (6,4)-SWCNTs.

Z otrzymanych danych eksperymentalnych można było wywnioskować, że niejonowe środki powierzchniowo czynne bardziej preferują SWCNTs o większych średnicach, natomiast najmniejsza średnica z sSWCNTs jest szczególnie preferowaną przez SC. W celu potwierdzenia wyników, postanowiono wykonać serię eksperymentów wykorzystujących modelowanie.

W pierwszym etapie eksperymentów dokonano obliczeń związanych z energią adsorpcji pojedynczej cząsteczki SC lub TX-100 na powierzchni SWCNT, wybierając trzy gatunki SWCNTs – (6,4), (7,6) i (10,9) o różnych wielkościach średnic (odpowiednio

0,692 nm; 0,895 nm i 1,307 nm). Dla SC energia adsorpcji pojedynczej cząsteczki była niezależna od średnicy SWCNTs, natomiast dla TX-100 była ona większa dla materiałów o większej średnicy. Wyniki analogiczne do TX-100 zaobserwowano również dla cząsteczki Brij-35. Zarówno TX-100 jak i Brij-35 mają budowę łańcuchową, co pozwala im na większą swobodę interakcji w przestrzeni. W porównaniu do nich, struktura cząsteczki SC jest sztywna, dlatego niezależnie od powierzchni SWCNTs na której absorbuje, zachowuje się tak samo.

Kolejna z serii eksperymentów obejmowała symulację z użyciem większej ilości cząsteczek surfaktantów (10, 20 lub 40), aby zbadać szybkość formowania się korony na powierzchni SWCNTs. W porównaniu z SC, korona utworzona przez TX-100 (z 10 cząsteczek surfaktantu) formowała się znacznie szybciej. Następne symulacje związane były z obliczeniem energii potrzebnej do usunięcia jednej z cząsteczek surfaktantów tworzących koronę oplatającą SWCNTs. W przypadku (6,4)-SWCNTs wyniki jednoznacznie wykazywały, że taki proces wymaga większej ilości energii dla układu utworzonego z SC niż z TX-100. Wyjaśniałoby to więc, dlaczego w opracowanych protokołach ekstrakcji, (6,4)-SWCNTs niezmiennie znajduje się w fazach dolnych.

Prace obliczeniowe również pozwoliły odpowiedzieć na pytanie, dlaczego TX-100 powoduje migracje SWCNTs z bardziej hydrofilowej fazy dolnej (dekstranowej) do bardziej hydrofobowej fazy górnej (PEGowej). Korona utworzona z TX-100 efektywniej wypiera molekuly wody z powierzchni CNTs, przez co kompleks surfaktant-nanorurka staje się bardziej hydrofobowy, preferując w układzie dwufazowym migrację do mniej hydrofilowej fazy.

Ponadto, dalsza analiza interakcji pomiędzy surfaktantami a nanorurkami, potwierdziła pierwotnie domniemaną możliwość rozdziału enancjomerów (6,4)-SWCNTs. Przeprowadzone symulacje pokazały, że cząsteczka SC – sama mająca chiralną budowę – inaczej oddziałuje z enancjomerami (6,4)-SWCNTs, mającymi różną skrętność geometryczną.

W ramach prac nad [P4], izolacja monochiralnej frakcji (6,4)-SWCNTs została osiągnięta, niezależnie od użytego materiału startowego, w tym również pierwotnie odrzuconego na etapie przygotowania dyspersji. Zaprezentowane możliwości separacji nie ograniczyły się do zastosowania jednego typu surfaktantu, pokazując duży wachlarz możliwości i wysokie powinowactwo niejonowych środków powierzchniowo czynnych

do SWCNTs o dużych średnicach. Wniosek ten ma fundamentalne znaczenie w kontekście oczyszczania nanorurek węglowych, albowiem otwiera możliwość wykorzystania niejonowych surfaktantów w szerokim spektrum metod podziałowych, które dotychczas opierały się wyłącznie na anionowych środkach powierzchniowo czynnych.

Zastosowanie modelowania umożliwiło szczegółowe poznanie mechanizmu separacji, wiążąc go m.in. z łatwością tworzenia/niszczenia korony przez detergenty i możliwością wyparcia wody z otoczenia SWCNTs. Dodatkowo, udowodniono, że to niejonowe środki powierzchniowo czynne grały znaczącą rolę w selektywnej ekstrakcji materiału, przy braku powinowactwa SC wobec średnic nanorurek. Rezultaty płynące z przeprowadzonych obliczeń mogą mieć kluczowe znaczenie przy projektowaniu nowych związków powierzchniowo czynnych. Przykładowo, bazując na elastyczności szkieletu niejonowych środków powierzchniowo czynnych, synteza analogów SC posiadających łańcuch alkiłowy/poliglikolowy może zwiększyć powinowactwo do SWCNTs o większych średnicach, zachowując jednocześnie dobre właściwości dyspergujące.

### 3. 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 wysoce prawdopodobne.

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) Feynman, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom. *Eng. Sci.* **1960**, *23* (December), 22–36. <https://doi.org/10.1109/84.128057>.
- (2) Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M.; Higgitt, C. The Lycurgus Cup — A Roman Nanotechnology. *Gold Bull.* **2007**, *40* (4), 270–277. <https://doi.org/10.1007/BF03215599>.
- (3) Deshmukh, K. Nanotechnology in Ancient Era; 2019; pp 3–14. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92399-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92399-4_1).
- (4) Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. Two-Dimensional Atomic Crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, *102* (30), 10451–10453. <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>.
- (5) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318* (6042), 162–163. <https://doi.org/10.1038/318162a0>.
- (6) Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, *354* (6348), 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- (7) Mintmire, J. W.; Dunlap, B. I.; White, C. T. Are Fullerene Tubules Metallic? *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68* (5), 631–634. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.631>.
- (8) Rode, A. V.; Hyde, S. T.; Gamaly, E. G.; Elliman, R. G.; McKenzie, D. R.; Bulcock, S. Structural Analysis of a Carbon Foam Formed by High Pulse-Rate Laser Ablation. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **1999**, *69* (7), 755–758. <https://doi.org/10.1007/s003399900355>.
- (9) Hirsch, A. The Era of Carbon Allotropes. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (11), 868–871. <https://doi.org/10.1038/nmat2885>.
- (10) Georgakilas, V.; Perman, J. A.; Tucek, J.; Zboril, R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (11), 4744–4822. <https://doi.org/10.1021/cr500304f>.
- (11) Radushkevich, L.V. and Lukyanovich, V. . The Structure of Carbon Forming in Thermal Decomposition of Carbon Monoxide on an Iron Catalyst. *Russian Journal of Physical Chemistry.* 1952, pp 88–95.
- (12) Motta, M.; Moisala, A.; Kinloch, I. A.; Windle, A. H. High Performance Fibres from 'Dog Bone' Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (21), 3721–3726. <https://doi.org/10.1002/adma.200700516>.
- (13) Qiu, L.; Ding, F. Understanding Single-Walled Carbon Nanotube Growth for Chirality Controllable Synthesis. *Accounts Mater. Res.* **2021**, *2* (9), 828–841. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00111>.

- (14) 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>.
- (15) Odom, T. W.; Huang, J. L.; Kim, P.; Lieber, C. M. Atomic Structure and Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nature* **1998**, *391* (January), 62–64. <https://doi.org/10.1038/34139>.
- (16) Sato, Y.; Yanagi, K.; Miyata, Y.; Suenaga, K.; Kataura, H.; Iijima, S. Chiral-Angle Distribution for Separated Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2008**, *8* (10), 3151–3154. <https://doi.org/10.1021/nl801364g>.
- (17) Ghosh, S.; Bachilo, S. M.; Weisman, R. B. Advanced Sorting of Single-Walled Carbon Nanotubes by Nonlinear Density-Gradient Ultracentrifugation. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5* (6), 443–450. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.68>.
- (18) 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>.
- (19) 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>.
- (20) 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>.
- (21) 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>.
- (22) 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>.
- (23) 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>.
- (24) Fort, E. H.; Donovan, P. M.; Scott, L. T. Diels–Alder Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Bay Regions: Implications for Metal-Free Growth of Single-Chirality Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (44), 16006–16007. <https://doi.org/10.1021/ja907802g>.
- (25) Fort, E. H.; Scott, L. T. Carbon Nanotubes from Short Hydrocarbon Templates. Energy Analysis of the Diels–Alder Cycloaddition/Rearomatization Growth Strategy. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (5), 1373–1381. <https://doi.org/10.1039/C0JM02517H>.
- (26) Yu, X.; Zhang, J.; Choi, W.; Choi, J.-Y.; Kim, J. M.; Gan, L.; Liu, Z. Cap Formation Engineering: From Opened C 60 to Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2010**, *10* (9), 3343–3349. <https://doi.org/10.1021/nl1010178>.

- (27) Yao, Y.; Feng, C.; Zhang, J.; Liu, Z. “Cloning” of Single-Walled Carbon Nanotubes via Open-End Growth Mechanism. *Nano Lett.* **2009**, *9* (4), 1673–1677. <https://doi.org/10.1021/nl900207v>.
- (28) He, M.; Jiang, H.; Liu, B.; Fedotov, P. V.; Chernov, A. I.; Obratsova, E. D.; Cavalca, F.; Wagner, J. B.; Hansen, T. W.; Anoshkin, I. V.; Obratsova, E. A.; Belkin, A. V.; Sairanen, E.; Nasibulin, A. G.; Lehtonen, J.; Kauppinen, E. I. Chiral-Selective Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Lattice-Mismatched Epitaxial Cobalt Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2013**, *3* (1), 1460. <https://doi.org/10.1038/srep01460>.
- (29) Bachilo, S. M.; Balzano, L.; Herrera, J. E.; Pompeo, F.; Resasco, D. E.; Weisman, R. B. Narrow (n,m)-Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown Using a Solid Supported Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (37), 11186–11187. <https://doi.org/10.1021/ja036622c>.
- (30) Zhang, Y.; Zhang, Y.; Xian, X.; Zhang, J.; Liu, Z. Sorting out Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Arrays by Preferential Destruction of Metallic Tubes Using Xenon-Lamp Irradiation. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (10), 3849–3856. <https://doi.org/10.1021/jp710691j>.
- (31) Zhang, G.; Qi, P.; Wang, X.; Lu, Y.; Li, X.; Tu, R.; Bangsaruntip, S.; Mann, D.; Zhang, L.; Dai, H. Selective Etching of Metallic Carbon Nanotubes by Gas-Phase Reaction. *Science* (80-. ). **2006**, *314* (5801), 974–977. <https://doi.org/10.1126/science.1133781>.
- (32) Collins, P. G.; Arnold, M. S.; Avouris, P. Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown. *Science* (80-. ). **2001**, *292* (5517), 706–709. <https://doi.org/10.1126/science.1058782>.
- (33) Song, J. W.; Seo, H. W.; Park, J. K.; Kim, J. E.; Choi, D. G.; Han, C. S. Selective Removal of Metallic SWNTs Using Microwave Radiation. *Curr. Appl. Phys.* **2008**, *8* (6), 725–728. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2007.04.055>.
- (34) An, L.; Fu, Q.; Lu, C.; Liu, J. A Simple Chemical Route To Selectively Eliminate Metallic Carbon Nanotubes in Nanotube Network Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (34), 10520–10521. <https://doi.org/10.1021/ja046482m>.
- (35) Bahr, J. L.; Mickelson, E. T.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M. Dissolution of Small Diameter Single-Wall Carbon Nanotubes in Organic Solvents? *Chem. Commun.* **2001**, No. 2, 193–194. <https://doi.org/10.1039/b008042j>.
- (36) Lee, H. W.; Yoon, Y.; Park, S.; Oh, J. H.; Hong, S.; Liyanage, L. S.; Wang, H.; Morishita, S.; Patil, N.; Park, Y. J.; Park, J. J.; Spakowitz, A.; Galli, G.; Gygi, F.; Wong, P. H. S.; Tok, J. B. H.; Kim, J. M.; Bao, Z. Selective Dispersion of High Purity Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes with Regioregular Poly(3-Alkylthiophene)S. *Nat. Commun.* **2011**, *2* (1), 541–548. <https://doi.org/10.1038/ncomms1545>.
- (37) Wang, H.; Koleilat, G. I.; Liu, P.; Jiménez-Osés, G.; Lai, Y.; Vosgueritchian, M.; Fang, Y.; Park, S.; Houk, K. N.; Bao, Z. High-Yield Sorting of Small-Diameter Carbon Nanotubes for Solar Cells and Transistors. *ACS Nano* **2014**, *8* (3), 2609–



2617. <https://doi.org/10.1021/nn406256y>.

- (38) Akazaki, K.; Toshimitsu, F.; Ozawa, H.; Fujigaya, T.; Nakashima, N. Recognition and One-Pot Extraction of Right- and Left-Handed Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Enantiomers Using Fluorene-Binaphthol Chiral Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (30), 12700–12707. <https://doi.org/10.1021/ja304244g>.
- (39) Lemasson, F. A.; Strunk, T.; Gerstel, P.; Hennrich, F.; Lebedkin, S.; Barnerkowllick, C.; Wenzel, W.; Kappes, M. M.; Mayor, M. Selective Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes with Specific Chiral Indices by Poly(N-Decyl-2,7-Carbazole). *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 652–655.
- (40) Lemasson, F.; Berton, N.; Tittmann, J.; Hennrich, F.; Kappes, M. M.; Mayor, M. Polymer Library Comprising Fluorene and Carbazole Homo- and Copolymers for Selective Single-Walled Carbon Nanotubes Extraction. *Macromolecules* **2012**, *45* (2), 713–722. <https://doi.org/10.1021/ma201890g>.
- (41) Park, S.; Lee, H. W.; Wang, H.; Selvarasah, S.; Dokmeci, M. R.; Park, Y. J.; Cha, S. N.; Kim, J. M.; Bao, Z. Highly Effective Separation of Semiconducting Carbon Nanotubes Verified via Short-Channel Devices Fabricated Using Dip-Pen Nanolithography. *ACS Nano* **2012**, *6* (3), 2487–2496. <https://doi.org/10.1021/nn204875a>.
- (42) Rice, N. A.; Subrahmanyam, A. V.; Laengert, S. E.; Adronov, A. The Effect of Molecular Weight on the Separation of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes Using Poly(2,7-Carbazole)S. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2015**, *53* (21), 2510–2516. <https://doi.org/10.1002/pola.27715>.
- (43) Liu, F.; Chen, X.; Xi, M.; Wei, N.; Bai, L.; Peng, L.; Cao, Y.; Liang, X. Comparative Study of the Extraction Selectivity of PFO-BPy and PCz for Small to Large Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Res.* **2022**, *15* (9), 8479–8485. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4425-0>.
- (44) Wang, H.; Hsieh, B.; Jiménez-Osés, G.; Liu, P.; Tassone, C. J.; Diao, Y.; Lei, T.; Houk, K. N.; Bao, Z. Solvent Effects on Polymer Sorting of Carbon Nanotubes with Applications in Printed Electronics. *Small* **2015**, *11* (1), 126–133. <https://doi.org/10.1002/sml.201401890>.
- (45) Gomulya, W.; Rios, J. M. S.; Derenskyi, V.; Bisri, S. Z.; Jung, S.; Fritsch, M.; Allard, S.; Scherf, U.; Dos Santos, M. C.; Loi, M. A. Effect of Temperature on the Selection of Semiconducting Single Walled Carbon Nanotubes Using Poly(3-Dodecylthiophene-2,5-Diyl). *Carbon N. Y.* **2015**, *84* (C), 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.037>.
- (46) Tanaka, T.; Urabe, Y.; Nishide, D.; Kataura, H. Continuous Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes Using Agarose Gel. *Appl. Phys. Express* **2009**, *2* (12), 125002. <https://doi.org/10.1143/APEX.2.125002>.
- (47) Ren, L.; Zhao, M.; Wang, Z. The Separation Single-Wall Carbon Nanotubes on Length by Sepharose Gel. *Sci. China Physics, Mech. Astron.* **2012**, *55* (7), 1178–1182. <https://doi.org/10.1007/s11433-012-4776-8>.

- (48) Flavel, B. S.; Moore, K. E.; Pfohl, M.; Kappes, M. M.; Hennrich, F. Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes with a Gel Permeation Chromatography System. *ACS Nano* **2014**, *8* (2), 1817–1826. <https://doi.org/10.1021/nn4062116>.
- (49) Tanaka, T.; Liu, H.; Fujii, S.; Kataura, H. From Metal/Semiconductor Separation to Single-Chirality Separation of Single-Wall Carbon Nanotubes Using Gel. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **2011**, *5* (9), 301–306. <https://doi.org/10.1002/pssr.201105289>.
- (50) Yomogida, Y.; Tanaka, T.; Zhang, M.; Yudasaka, M.; Wei, X.; Kataura, H. Industrial-Scale Separation of High-Purity Single-Chirality Single-Wall Carbon Nanotubes for Biological Imaging. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (May), 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms12056>.
- (51) Liu, H.; Nishide, D.; Tanaka, T.; Kataura, H. Large-Scale Single-Chirality Separation of Single-Wall Carbon Nanotubes by Simple Gel Chromatography. *Nat. Commun.* **2011**, *2* (1), 308–309. <https://doi.org/10.1038/ncomms1313>.
- (52) Liu, H.; Tanaka, T.; Kataura, H. Optical Isomer Separation of Single-Chirality Carbon Nanotubes Using Gel Column Chromatography. *Nano Lett.* **2014**, *14* (11), 6237–6243. <https://doi.org/10.1021/nl5025613>.
- (53) Tanaka, T.; Jin, H.; Miyata, Y.; Kataura, H. High-Yield Separation of Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes by Agarose Gel Electrophoresis. *Appl. Phys. Express* **2008**, *1* (11), 114001. <https://doi.org/10.1143/APEX.1.114001>.
- (54) ZHU, S.-N.; ZHANG, J.; LI, Q.-W.; LI, H.-B.; JIN, H.-H.; SONG, Q.-J. Separation of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by Agarose Gel Electrophoresis. *Chinese J. Anal. Chem.* **2012**, *40* (12), 1839–1844. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(11\)60593-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(11)60593-8).
- (55) Scheibe, B.; Borowiak-Palen, E.; Kalenczuk, R. J. Purification and Fractionation of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Nanoparticle Res.* **2011**, *13* (11), 5769–5780. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0420-1>.
- (56) Scheibe, B.; Rummeli, M.; Borowiak-Palen, E.; Kalenczuk, R. Separation of Surfactant Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes via Free Solution Electrophoresis Method. *Open Phys.* **2011**, *9* (2), 325–329. <https://doi.org/10.2478/s11534-010-0083-z>.
- (57) Ihara, K.; Endoh, H.; Saito, T.; Nihey, F. Separation of Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotube Solution by Vertical Electric Field. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (46), 22827–22832. <https://doi.org/10.1021/jp2071474>.
- (58) Arnold, M. S.; Green, A. A.; Hulvat, J. F.; Stupp, S. I.; Hersam, M. C. Sorting Carbon Nanotubes by Electronic Structure Using Density Differentiation. *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1* (1), 60–65. <https://doi.org/10.1038/nnano.2006.52>.
- (59) Hároz, E. H.; Rice, W. D.; Lu, B. Y.; Ghosh, S.; Hauge, R. H.; Weisman, R. B.; Doorn, S. K.; Kono, J. Enrichment of Armchair Carbon Nanotubes via Density

- Gradient Ultracentrifugation: Raman Spectroscopy Evidence. *ACS Nano* **2010**, *4* (4), 1955–1962. <https://doi.org/10.1021/nn901908n>.
- (60) Green, A. A.; Duch, M. C.; Hersam, M. C. Isolation of Single-Walled Carbon Nanotube Enantiomers by Density Differentiation. *Nano Res.* **2009**, *2* (1), 69–77. <https://doi.org/10.1007/s12274-009-9006-y>.
- (61) Yanagi, K.; Iitsuka, T.; Fujii, S.; Kataura, H. Separations of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes by Using Sucrose as a Gradient Medium Separations of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes by Using Sucrose as A. **2008**, 18889–18894.
- (62) PER-ÅKE ALBERTSSON. Chromatography and Partition of Cells and Cell Fragments. *Nature* **1956**, *177*, 771–774.
- (63) ALBERTSSON, P.-Å. Partition of Proteins in Liquid Polymer–Polymer Two-Phase Systems. *Nature* **1958**, *182* (4637), 709–711. <https://doi.org/10.1038/182709a0>.
- (64) Albertsson, P. Partition of Cell Particles and Macromolecules in Polymer Two-Phase Systems. *Adv. Protein Chem.* **1970**, *24* (C), 309–341. [https://doi.org/10.1016/S0065-3233\(08\)60244-2](https://doi.org/10.1016/S0065-3233(08)60244-2).
- (65) 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>.
- (66) Santos, J. H. P. M.; Capela, E. V.; Boal-Palheiros, I.; Coutinho, J. A. P.; Freire, M. G.; Ventura, S. P. M. Aqueous Biphasic Systems in the Separation of Food Colorants. *Biochem. Mol. Biol. Educ.* **2018**, *46* (4), 390–397. <https://doi.org/10.1002/bmb.21125>.
- (67) 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>.
- (68) Fagan, J. A.; Khripin, C. Y.; Silvera Batista, C. A.; Simpson, J. R.; Hároz, E. H.; Hight Walker, A. R.; Zheng, M. Isolation of Specific Small-Diameter Single-Wall Carbon Nanotube Species via Aqueous Two-Phase Extraction. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (18), 2800–2804. <https://doi.org/10.1002/adma.201304873>.
- (69) 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>.
- (70) Ferreira, L. A.; Teixeira, J. A. Salt Effect on the Aqueous Two-Phase System PEG 8000–Sodium Sulfate. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56* (1), 133–137. <https://doi.org/10.1021/je1010467>.
- (71) Kinhal, K. V.; Sinha, S.; Ravisankar, A.; Bhatt, N. P.; Pushpavanam, S. Simultaneous Synthesis and Separation of Nanoparticles Using Aqueous Two-Phase Systems. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (7), 3013–3025. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00032>.

- (72) Mace, C. R.; Akbulut, O.; Kumar, A. A.; Shapiro, N. D.; Derda, R.; Patton, M. R.; Whitesides, G. M. Aqueous Multiphase Systems of Polymers and Surfactants Provide Self-Assembling Step-Gradients in Density. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (22), 9094–9097. <https://doi.org/10.1021/ja303183z>.
- (73) Fagan, J. A. Aqueous Two-Polymer Phase Extraction of Single-Wall Carbon Nanotubes Using Surfactants. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1* (9), 3307–3324. <https://doi.org/10.1039/C9NA00280D>.
- (74) 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>.
- (75) 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>.
- (76) 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>.
- (77) 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>.
- (78) Defillett, 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>.
- (79) Ao, G.; Streit, J. K.; Fagan, A.; Zheng, M. Differentiating Left- and Right-Handed Carbon Nanotubes by DNA. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16677–16685. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09135>.
- (80) Turek, E.; Shiraki, T.; Shiraishi, 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>.
- (81) 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>.
- (82) 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>.

- (83) 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>.
- (84) Tambasov, I. A.; Voronin, A. S.; Evsevskaya, 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>.
- (85) 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>.
- (86) Aswal, V. K.; Goyal, P. S. Role of Different Counterions and Size of Micelle in Concentration Dependence Micellar Structure of Ionic Surfactants. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *368*, 59–65.
- (87) Aswal, V. K.; Goyal, P. S. Dependence of the Size of Micelles on the Salt Effect in Ionic Micellar Solutions. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364* (1–2), 44–50. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01234-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01234-4).
- (88) Sokołowski, J.; Lewandowski, P.; Kiełczewska, A.; Bouzarovski, S. A Multidimensional Index to Measure Energy Poverty: The Polish Case. *Energy Sources, Part B Econ. Planning, Policy* **2020**, *15* (2), 92–112. <https://doi.org/10.1080/15567249.2020.1742817>.
- (89) Blackburn, J. L.; Ferguson, A. J.; Cho, C.; Grunlan, J. C. Carbon-Nanotube-Based Thermoelectric Materials and Devices. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (11), 1704386. <https://doi.org/10.1002/adma.201704386>.
- (90) 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>.
- (91) Williams, R. M.; Lee, C.; Galassi, T. V.; Harvey, J. D.; Leicher, R.; Sirenko, M.; Dorso, M. A.; Shah, J.; Olvera, N.; Dao, F.; Levine, D. A.; Heller, D. A. Noninvasive Ovarian Cancer Biomarker Detection via an Optical Nanosensor Implant. *Sci. Adv.* **2018**, *4* (4). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aag1090>.
- (92) Lyu, M.; Meany, B.; Yang, J.; Li, Y.; Zheng, M. Toward Complete Resolution of DNA/Carbon Nanotube Hybrids by Aqueous Two-Phase Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20177–20186. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b09953>.
- (93) Podlesny, B.; Hinkle, R. K.; 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. Sci.* **2023**, (*w druku*). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/advs.202207218>.

## **Dorobek naukowy**

### Publikacje niewchodzące w skład monotematycznego zbioru:

1. Mitko, K.; Podleśny, B.; Jakóbiak-Kolon, A.; Turek, M. Electrolytic Utilization of Coal Mine Brines. *Desalin. Water Treat.* 2017, 75, 363–367. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20578>. (IF<sub>2023</sub> = 1.383, MEiN = 20 pkt.)

2. Tiwari, P.; Podlesny, B.; Milowska K.Z.; Krzywiecki, M., Janas, D. Understanding the partitioning behavior of single-walled carbon nanotubes using an aqueous two-phase extraction system composed of non-ionic surfactant and polymer. *Nanoscale Hor.* 2023, (w druku) (IF<sub>2023</sub> = 11.684, MEiN = 200 pkt.)

### Konferencje:

1. Podlesny, B.; Janas, D. Convenient separation of carbon nanotubes by the aqueous two-phase extraction (poster). NanoTech Poland 2019 & Nanotechnology and Innovation in the Baltic Sea Region International Conference & Exhibition. 05-08.06.2019, Poznań (Polska)

2. Podlesny, B.; Kumanek, B.; Borah, A.; Yamaguchi, R.; Shiraki, T.; Fujigaya, T.; Janas, D. Separation, purification and electrical characterization of large-diameter single-walled carbon nanotubes (poster). InterNano Poland. 14-15.04.2021, Katowice (Polska)

3. Podlesny, B.; Shiraki, T.; Janas, D. Basic salts as powerful chemical modulator for sorting single-walled carbon nanotubes by aqueous two-phase extraction method (poster). International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials. 6-11.06.2021, Houston (USA)

4. 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 (poster). SYNERGY: Strengthening scientific potential by establishing key international partnerships with leading universities to reach the level of high competency and research excellence - Concluding conference. 8-9.11.2021, Gliwice (Polska)

5. 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. SYNERGY: Strengthening scientific potential by establishing key international partNERShips with leadinG universities to reach the level of high competencY and research excellence - Concluding conference. 8-9.11.2021, Gliwice (Polska)

6. Podlesny, B.; Yaari, Z.; Jena, P. V.; Ghahramani, G.; Feiner, R.; Heller, D. A.; Janas, D. Modulation of the aqueous two phase extraction method to increase the resolution of SWCNT separation, The 22nd International Conference on the Science and Applications of Nanotubes and Low-Dimensional Materials. 19-24.06.2022, Suwon (Korea Południowa)

#### Projekty zewnętrzne:

1. Wykonawca (03.2018-10.2018) w projekcie badawczym *Fundamentals of electrical properties of chirality-defined carbon nanotube macroassemblies* finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki (2015/19/P/ST5/03799; Polonez)

2. Wykonawca (07.2020-do chwili obecnej) w projekcie badawczym *Synthesis of new biphasic systems for isolation of monochiral carbon nanotubes*, finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki (2019/33/B/ST5/00631; OPUS)

#### Projekty statutowe Politechniki Śląskiej

1. Kierownik (2019) w projekcie *Separacja jednościennych nanorurek węglowych za pomocą dwufazowej ekstrakcji wodnej* (BKM-526/RCH2/2019; 04/020/BKM19/0095)

2. Kierownik (2020) w projekcie *Separacja jednościennych nanorurek węglowych za pomocą dwufazowej ekstrakcji wodnej* (BKM-610/RCH2/2020; 04/020/BKM20/0137)

3. Kierownik (2021) w projekcie *Wpływ surfaktantu na separację jednościennych nanorurek węglowych za pomocą dwufazowej ekstrakcji wodnej* (BKM-523/RCH-2/2021, 04/020/BKM21/1027)

#### Staże:

Staż w Kyushu University (Japonia) w ramach projektu SYNERGIA finansowanego przez NAWA; czas trwania stażu: 14.09.2019 – 03.11.2019 r.

## Oświadczenia współautorów

Gliwice, 23.02.2023

### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikację *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>) wynosił 60%

Uzasadnienie: W ramach niniejszej pracy byłem współautorem koncepcji badawczej, przeprowadzałem eksperymenty, obrabiałem dane, przeprowadziłem wstępną interpretację otrzymanych wyników, przygotowałem szkic manuskryptu oraz uczestniczyłem w dalszej pracy nad nim aż do osiągnięcia poziomu akceptowalnego przez wydawnictwo.

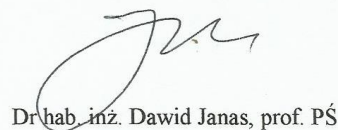
  
Błażej Podlesny

(Doktorant)

Jako autor korespondencyjny wyżej wskazanej publikacji wchodzącej w skład pracy doktorskiej Pana mgr inż. Błażeja Podlesnego, oświadczam, że wkład procentowy pozostałych współautorów można oszacować na:

Tomohiro Shiraki: 10%

Dawid Janas: 30%

  
Dr hab. inż. Dawid Janas, prof. PŚ

(Promotor / Autor korespondencyjny)



Gliwice, 23.02.2023

### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikację *Thermoelectric Properties of Thin Films from Sorted Single-Walled Carbon Nanotubes* (Materials (Basel). 2020, 13 (17), 3808. <https://doi.org/10.3390/ma13173808>) wynosił 55%

Uzasadnienie: W ramach niniejszej pracy byłem współautorem koncepcji badawczej, przeprowadzałem eksperymenty, obrabiałem dane, przeprowadziłem wstępną interpretację otrzymanych wyników, przygotowałem szkic manuskryptu oraz uczestniczyłem w dalszej pracy nad nim aż do osiągnięcia poziomu akceptowalnego przez wydawnictwo.

  
Błażej Podlesny

(Doktorant)

Jako autor korespondencyjny wyżej wskazanej publikacji wchodzącej w skład pracy doktorskiej Pana mgr inż. Błażeja Podleśnego, oświadczam, że wkład procentowy pozostałych współautorów można oszacować na:

Bogumiła Kumanek: 15%

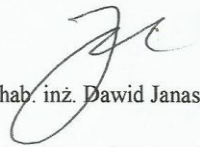
Angana Borah: 2%

Ryohei Yamaguchi: 2%

Tsuyohiko Fujigaya: 2%

Tomohiro Shiraki: 2%

Dawid Janas: 22%

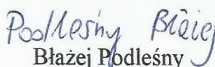
  
Dr hab. inż. Dawid Janas, prof. PŚ  
(Promotor / Autor korespondencyjny)

Gliwice, 23.02.2023

### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikację *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>) wynosił 55%

Uzasadnienie: W ramach niniejszej pracy byłem współautorem koncepcji badawczej, przeprowadzałem eksperymenty, obrabiałem dane, przeprowadziłem wstępną interpretację otrzymanych wyników, przygotowałem szkic manuskryptu oraz uczestniczyłem w dalszej pracy nad nim aż do osiągnięcia poziomu akceptowalnego przez wydawnictwo.

  
Błażej Podleśny

(Doktorant)

Jako autor korespondencyjny wyżej wskazanej publikacji wchodzącej w skład pracy doktorskiej Pana mgr inż. Błażeja Podleśnego, oświadczam, że wkład procentowy pozostałych współautorów można oszacować na:

Barbara Olszewska: 10%

Zvi Yaari: 2%

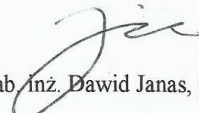
Prakrit V. Jena: 2%

Gregory Ghahramani: 2%

Ron Feiner: 2%

Daniel A. Heller: 5%

Dawid Janas: 22%

  
Dr hab. inż. Dawid Janas, prof. PŚ

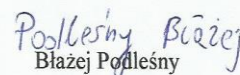
(Promotor / Autor korespondencyjny)

Gliwice, 23.02.2023

### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikację *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>) wynosił 50%

Uzasadnienie: W ramach niniejszej pracy byłem współautorem koncepcji badawczej, przeprowadzałem eksperymenty, obrabiałem dane, przeprowadziłem wstępną interpretację otrzymanych wyników, przygotowałem szkic manuskryptu oraz uczestniczyłem w dalszej pracy nad nim aż do osiągnięcia poziomu akceptowalnego przez wydawnictwo.

  
Błażej Podleśny

(Doktorant)

Jako autor korespondencyjny wyżej wskazanej publikacji wchodzącej w skład pracy doktorskiej Pana mgr inż. Błażeja Podleśnego, oświadczam, że wkład procentowy pozostałych współautorów można oszacować na:

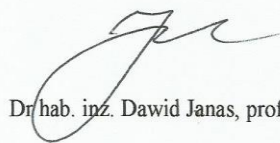
Kevin R. Hinkle: 14%

Keita Hayashi: 2%

Yoshiaki Niidome: 2%

Tomohiro Shiraki : 2%

Dawid Janas: 30%



Dr hab. inż. Dawid Janas, prof. PŚ

(Promotor / Autor korespondencyjny)

## **Publikacje wraz z materiałami dodatkowymi**