

Załącznik 2A

Autoreferat w języku polskim wraz z wykazem innych osiągnięć związanych z działalnością dydaktyczną, współpracą naukową i popularyzacją nauki, podlegających ocenie zgodnie z Rozporządzeniem Ministra NiSzW z 01.09.2011 r. w sprawie oceny habilitantów

Otrzymywanie oraz badanie właściwości fizykochemicznych materiałów zawierających „małe” nanocebulki węglowe

Marta Eliza Płońska-Brzezińska

*Instytut Chemii, Wydział Biologiczno-Chemiczny
Uniwersytet w Białymstoku*

1. Imię i Nazwisko: Marta Eliza Płońska-Brzezińska**2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej (w odwrotnym porządku chronologicznym).**

- 21.06.2005 doktor nauk chemicznych; Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny; tytuł rozprawy doktorskiej: *"Elektrody modyfikowane solami bipyrydynowych kompleksów metali przejściowych"*; promotor: Prof. Krzysztof Winkler.
- 15.06.1999 magister chemii; Uniwersytet w Białymstoku; Wydział Biologiczno-Chemiczny, kierunek Chemia, promotor: Prof. Krzysztof Winkler.
- 29.04.1998 Inżynier Inżynierii Środowiska; Politechnika Białostocka; Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, kierunek Inżynieria Środowiska, promotor: Prof. dr inż. Tadeusz Wierzbicki.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych (w odwrotnym porządku chronologicznym).

- 8.01.2008 – obecnie adiunkt, Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny, Instytut Chemii
- 1.10.2007 – 7.01.2008 asystent, Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny, Instytut Chemii
- 16.01.2006 – 30.09.2007 *Postdoctoral Research Associate, Clemson University, Clemson, USA*
- 1.10.1999 – 15.01.2006 asystent, Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny, Instytut Chemii

4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

a) Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego:

Otrzymywanie oraz badanie właściwości fizykochemicznych materiałów zawierających „małe” nanocebulki węglowe

b) Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa)

Przedstawione przeze mnie osiągnięcie naukowe to jednotematyczny cykl publikacji spojony wyżej wymienionym tytułem, na który składa się czternaście pozycji podanych w poniższej tabeli (w odwrotnym porządku chronologicznym). Wszystkie publikacje naukowe w czasopiśmie znajdujących się w bazie JCR. Pełne teksty tych publikacji znajdują się

w załączniku 3 do Wniosku, natomiast oświadczenia wszystkich współautorów odnośnie ich wkładu w powstanie wymienionych prac znajdują się w Załączniku 4 do Wniosku.

Lp.	Dane bibliograficzne	IF ^a	L. cyt. ^b na dzień 24.02.2014	Procentowy udział habilitanta (%) ^c
H1	Marta E. Plomska-Brzezinska,* Agustin Molina-Ontoria, Luis Echegoyen, Post-modification by low-temperature annealing of carbon nano-onions in the presence of carbohydrates. <i>Carbon</i> 2014 , 67, 304-317.	5,868	0	85
M. E. Plomska-Brzezinska: sformułowanie problemu badawczego, wybór metodyki badawczej, sformułowanie koncepcji pracy, interpretacja wyników eksperymentalnych, pełna edycja pracy, ułożenie treści, napisanie i poprawa całego artykułu w odpowiedzi na recenzje, wykonanie wszystkich eksperymentów, funkcja autora korespondującego. Publikacja jest efektem realizacji grantu własnego.				
H2	Marta E. Plomska-Brzezinska,* Diana M. Brus, Agustin Molina-Ontoria, Luis Echegoyen, Synthesis of carbon nano-onion and nickel hydroxide/oxide composites as supercapacitor electrodes. <i>RSC Advances</i> 2013 , 3(48), 25891-25901.	2,562 ^d	0	60
M. E. Plomska-Brzezinska: sformułowanie problemu badawczego, wybór metodyki badawczej, sformułowanie koncepcji pracy, pełna edycja pracy, ułożenie treści, wykonanie eksperymentów: synteza prekursorów NiO oraz Ni(OH) ₂ , wykonanie pomiarów SEM i TEM, napisanie i poprawa całego artykułu w odpowiedzi na recenzje, funkcja autora korespondującego. Publikacja jest efektem realizacji grantu własnego.				
H3	Marta E. Plomska-Brzezinska,* Luis Echegoyen, Carbon Nano-onions for Supercapacitor Electrodes: Recent Developments and Applications. <i>J Mater. Chem A</i> 2013 , 1(44), 13703-13714.	6,101 ^e	1	90
M. E. Plomska-Brzezinska: sformułowanie koncepcji pracy, pełna edycja pracy, ułożenie treści, napisanie i poprawa całego artykułu w odpowiedzi na recenzje, funkcja autora korespondującego. Publikacja jest efektem realizacji grantu własnego.				
H4	Marta E. Plomska-Brzezinska,* Diana M. Brus, Joanna Breczko, Luis Echegoyen, Carbon Nano-onions and biocompatible polymers for flavonoid incorporation. <i>Chem. Eur. J.</i> 2013 , 19, 5019-5024.	5,831	1	70
M. E. Plomska-Brzezinska: sformułowanie problemu badawczego, wybór metodyki badawczej, sformułowanie koncepcji pracy, synteza kompozytów oraz wykonanie eksperymentów z wyjątkiem rejestracji widm FTIR oraz fluorescencyjnych, interpretacja wyników eksperymentalnych, pełna edycja pracy, ułożenie treści, napisanie i poprawa całego artykułu w odpowiedzi na recenzje, funkcja autora korespondującego. Publikacja jest efektem realizacji grantu własnego.				
H5	Marta E. Plomska-Brzezinska,* Joanna Breczko, Barbara Palys, Luis Echegoyen, The Electrochemical Properties of Nanocomposite Films Obtained by Chemical In Situ Polymerization of Aniline and Carbon Nanostructures. <i>ChemPhysChem</i> 2013 , 14, 116-124.	3,349	3	60
M. E. Plomska-Brzezinska: sformułowanie problemu badawczego, wybór metodyki badawczej, sformułowanie koncepcji pracy, wykonanie eksperymentów: pomiary SEM i TEM, część				

<i>pomiarów elektrochemicznych, interpretacja wyników eksperymentalnych, pełna edycja pracy, ułożenie treści, napisanie i poprawa całego artykułu w odpowiedzi na recenzje, funkcja autora korespondującego. Publikacja jest efektem realizacji grantu własnego.</i>				
H6	Sławomir Sek, Joanna Brezcko, Marta E. Płomska-Brzezińska,* Agnieszka Z. Wilczewska, Luis Echegoyen, STM-based junction of carbon nano-onion, <i>ChemPhysChem</i> 2013 , <i>14</i> , 96-100.	3,349	3	27
M. E. Płomska-Brzezińska: sformułowanie problemu badawczego, wybór metodyki badawczej, sformułowanie koncepcji pracy, ułożenie treści, współautorstwo w pisaniu pracy, poprawa artykułu w odpowiedzi na recenzje, funkcja autora korespondującego. Publikacja jest efektem realizacji grantu własnego.				
H7	Marta E. Płomska-Brzezińska,* Mikołaj Lewandowski, Małgorzata Błaszyk, Agustin Molina-Ontoria, Tadeusz Luciński, Luis Echegoyen, Synthesis and Properties of Carbon Nano-Onion/PEDOT:PSS composites. <i>ChemPhysChem</i> 2012 , <i>13</i> , 4134-4141.	3,349	4	70
M. E. Płomska-Brzezińska: sformułowanie problemu badawczego, wybór metodyki badawczej, sformułowanie koncepcji pracy, wykonanie wszystkich eksperymentów z wyjątkiem pomiarów XPS i DSC, interpretacja wyników eksperymentalnych z wyjątkiem XPS, ułożenie treści, napisanie i poprawa całego artykułu w odpowiedzi na recenzje, funkcja autora korespondującego. Publikacja jest efektem realizacji grantu własnego.				
H8	Joanna Brezcko, Marta E. Płomska-Brzezińska,* Luis Echegoyen, Electrochemical oxidation and determination of dopamine in the presence of uric and ascorbic acids using CNOs/PDDA composite. <i>Electrochim. Acta</i> 2012 , <i>72</i> , 61-67.	3,777	12	50
M. E. Płomska-Brzezińska: sformułowanie problemu badawczego, wybór metodyki badawczej, sformułowanie koncepcji pracy, wykonanie eksperymentów: pomiary SEM, interpretacja wyników eksperymentalnych, pełna edycja pracy, ułożenie treści, napisanie i poprawa całego artykułu w odpowiedzi na recenzje, funkcja autora korespondującego. Publikacja jest efektem realizacji grantu własnego.				
H9	Marta E. Płomska-Brzezińska,* Julita Mazurczyk, Barbara Palys, Joanna Brezcko, Andrzej Lapinski, Alina T. Dubis, Luis Echegoyen, Preparation and Characterization of Composites that Contain Small Carbon Nano-Onions and Conducting Polyaniline. <i>Chem. Eur. J.</i> 2012 , <i>18</i> , 2600-2608.	5,831	10	45
M. E. Płomska-Brzezińska: sformułowanie problemu badawczego, wybór metodyki badawczej, sformułowanie koncepcji pracy, wykonanie eksperymentów: pomiary TEM, SEM, UV-vis, interpretacja wyników eksperymentalnych, pełna edycja pracy, ułożenie treści, napisanie i poprawa całego artykułu w odpowiedzi na recenzje, funkcja autora korespondującego. Publikacja jest efektem realizacji grantu własnego.				
H10	Marta E. Płomska-Brzezińska,* Andrzej Lapinski, Agnieszka Z. Wilczewska, Alina T. Dubis, Adrián Villalta-Cerdas, Krzysztof Winkler, Luis Echegoyen, The synthesis and characterization of carbon nano-onions produced by solution ozonolysis. <i>Carbon</i> 2011 , <i>49</i> , 5079-5089.	5,378	5	45
M. E. Płomska-Brzezińska: sformułowanie problemu badawczego, wybór metodyki badawczej, sformułowanie koncepcji pracy, wykonanie pomiarów SEM i elektrochemicznych, interpretacja wyników eksperymentalnych z wyjątkiem pomiarów spektroskopowych, pełna edycja pracy, ułożenie treści, napisanie i poprawa całego artykułu w odpowiedzi na recenzje, funkcja autora				

<i>korespondującego. Publikacja jest efektem realizacji grantu własnego.</i>				
H11	Marta E. Plonska-Brzezinska,* Alina T. Dubis, Andrzej Lapinski, Adrián Villalta-Cerdas, Luis Echegoyen, Electrochemical Properties of Oxidized Carbon Nano-Onions: DRIFTS-FTIR and Raman Spectroscopic Analyses. <i>ChemPhysChem</i> 2011 , <i>12</i> , 2659-2668.	3,412	2	40
M. E. Plonska-Brzezinska: sformułowanie problemu badawczego, wybór metodyki badawczej, sformułowanie koncepcji pracy, interpretacja elektrochemicznych wyników eksperymentalnych, współautorstwo w pisaniu pracy, ułożenie treści, napisanie i poprawa całego artykułu w odpowiedzi na recenzje, funkcja autora korespondującego. Publikacja jest efektem realizacji grantu własnego.				
H12	Joanna Brezcko, Krzysztof Winkler, Marta E. Plonska-Brzezinska,* Adrián Villalta-Cerdas, Luis Echegoyen, Electrochemical Properties of Composites Containing Small Carbon Nano-Onions and Solid Polyelectrolytes. <i>J. Mater. Chem.</i> 2010 , <i>20</i> , 7761-7768.	5,97	7	35
M. E. Plonska-Brzezinska: sformułowanie problemu badawczego, wybór metodyki badawczej, sformułowanie koncepcji pracy, wykonanie pomiarów SEM, współautorstwo w pisaniu pracy, funkcja autora korespondującego. Publikacja jest efektem realizacji grantu własnego.				
H13	Joanna Luszczyn, Marta E. Plonska-Brzezinska,* Amit Palkar, Alina T. Dubis, Agneta Simionescu, Dan T. Simionescu, Beata Kalska-Szostko, Krzysztof Winkler, Luis Echegoyen, Small Non-cytotoxic Carbon Nano-Onions: First Covalent Functionalization with Biomolecules. <i>Chem. Eur. J.</i> 2010 , <i>16</i> , 4870-4880.	5,476	12	35
M. E. Plonska-Brzezinska: sformułowanie problemu badawczego, wybór metodyki badawczej, sformułowanie koncepcji pracy, interpretacja wyników eksperymentalnych, pełna edycja pracy, ułożenie treści, napisanie i poprawa całego artykułu w odpowiedzi na recenzje, funkcja autora korespondującego. Publikacja jest efektem realizacji grantu własnego.				
H14	Marta E. Plonska-Brzezinska,* Amit Palkar, Krzysztof Winkler, Luis Echegoyen. Electrochemical properties of Small Carbon Nano-Onion Films, <i>Electrochem. Solid-State Lett.</i> 2010 , <i>13</i> (4), K35-K38.	1,967	14	75
M. E. Plonska-Brzezinska: sformułowanie problemu badawczego, wybór metodyki badawczej, sformułowanie koncepcji pracy, wykonanie wszystkich eksperymentów, interpretacja wyników eksperymentalnych, pełna edycja pracy, ułożenie treści, napisanie i poprawa całego artykułu w odpowiedzi na recenzje, funkcja autora korespondującego. Publikacja jest efektem realizacji grantu własnego.				
SUMA		62,22 53,54^f	74	
Średni IF na jedną pracę		4,44 4,46^f		
Średni udział własny na pracę				~56%
^a Impact Factor z roku ukazania się publikacji naukowej. ^b Liczba cytowań z dn. 24.02.2014. ^c Udział autorski habilitanta, wyrażony procentowo, według własnej oceny i innych współautorów. ^d Impact factor częściowy, nowe czasopismo od 2012 r., brak pełnego indeksowania. ^e Impact Factor z 2012 r.; <i>J. Mater. Chem.</i> uległo podzieleniu na A, B i C w 2013 r., brak indeksowania. ^f Bez pozycji H2 i H3. *Autor korespondujący.				

c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

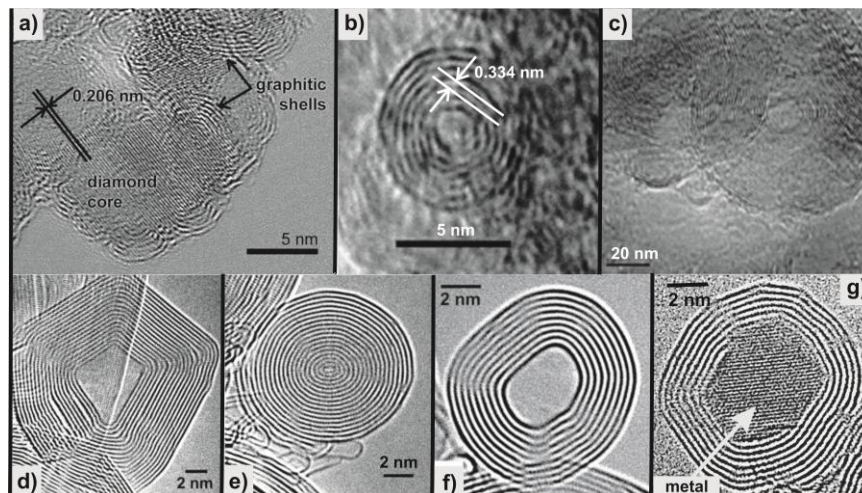
Otrzymywanie oraz badanie właściwości fizykochemicznych materiałów zawierających „małe” nanocebulki węglowe

1. Wstęp i cel rozprawy habilitacyjnej

W ostatnich latach chemia materiałowa to jedna z najintensywniej rozwijających się dziedzin nauki. Obejmuje ona głównie syntezę nowych materiałów lub modyfikowanie ich powierzchni, tak aby ich nowe właściwości pozwalały na praktyczne zastosowanie. Wiele uwagi poświęca się cząstkom w skali nanometrowej, które mogą tworzyć większe mikro- i makromolekularne układy. Od odkrycia fulerenów w 1992 roku,¹ dość powszechnie w takich układach stosowane są nanocząstki węglowe. Interesujące właściwości fulerenów, takie jak duża powierzchnia, wysoka trwałość termiczna czy absorpcja promieniowania w szerokim zakresie spektralnym,² budzą spore zainteresowanie. Jedną z najbardziej atrakcyjnych właściwości jest zdolność do odwracalnej sześciostopniowej redukcji C_{60} ,³ decydująca o wykorzystaniu tych struktur w biosensorach, fotowoltaice czy elektronice.⁴ Obecnie większe struktury węglowe, analogiczne do fulerenów, takie jak nanorurki węglowe (CNT) czy grafen cieszą się większym zainteresowaniem. W szczególności fizyczne i chemiczne właściwości tych struktur są niezwykle interesujące. Do tych właściwości zaliczyć można wysoką termiczną i mechaniczną rezystancję, wysokie przewodnictwo, porównywalne do miedzi, przewyższającą dla przewodzących polimerów o kilka rzędów wielkości.⁵ Nanocebulki węglowe (CNOs), które zawierają fulereny koncentrycznie zamknięte jeden w drugim, to warstwy grafenowe z pustym rdzeniem w środku, oddalone od siebie o 0,334 nm, tak jak w pirolitycznym graficie (HOPG).⁶ W zależności od metody stosowanej do otrzymywania CNOs, mogą one mieć różną wielkość oraz kształt, być puste, pełne lub domieszkowane metalem (Rys. 1), a w konsekwencji mogą mieć różne właściwości fizykochemiczne oraz zastosowanie.

Jakkolwiek odkrycie istnienia sferycznych nanocebulek węglowych datuje się na 1991 r.,⁷ kiedy to Iijima zaobserwował je po raz pierwszy obrazując materiał węglowy w transmisyjnym mikroskopie elektronowym, to w późniejszych latach nie zdobyły one tak dużego zainteresowania jak nanorurki węglowe. ***W chwili rozpoczęcia przeze mnie badań opisanych w poniższej pracy, prace związane z wykorzystaniem CNOs były dopiero w początkowej fazie.*** Różne metody syntezy były stosowane do tworzenia struktur CNOs, głównie wyżarzanie w próżni nanodiamentu (NDs),⁸ wyładowanie łukowe w roztworze wodnym z zastosowaniem elektrod grafitowych,⁹ piroliza,¹⁰ implantacja jonów,¹¹ osadzanie się par,¹² czy laserowa iradiacja.¹³ Większość z tych metod prowadzi do powstawania produktu z małą wydajnością lub do powstawania wielu produktów pośrednich.¹⁴ Jedynie metoda zaproponowana przez Kuznetsova w 1994 r.,¹⁵ polegająca na wyżarzaniu nanocząstek diamentu o średnicy kilku nanometrów, w atmosferze He i temperaturze w zakresie od 1800 K do 2100 K, prowadziła do formowania CNOs z bardzo dużą wydajnością. Otrzymywany materiał nie jest jednak w 100% homogeniczny. Szacuje się, że około 90% otrzymanego materiału stanowią sferyczne CNOs. Średnica tworzonych CNOs jest w przybliżeniu równa

średnicy stosowanego NDs. Przykładowo stosowanie NDs o średnicy nanocząstek 5 nm, prowadzi do formowania CNOs w zakresie od 5 do 6 nm, co odpowiada nanostrukturom zawierającym od 6 do 8 warstw grafenowych.¹⁴ Nazywane są one umownie „małymi” sferycznymi nanocebulkami węglowymi. Metoda Kuznetsova jest jak do tej pory najbardziej wydajną, ekonomiczną i najprostszą do otrzymywania „małych” sferycznych CNOs.



Rys. 1. Zdjęcia TEM o wysokiej rozdzielczości (a) NDs, (b) „małe” sferyczne CNOs, (c, e) „duże” sferyczne CNOs, (d) poligonalne, (f) sferyczne z pustym rdzeniem CNOs (g) sferyczne z wypełnieniem metalicznym CNOs.^{16,17}

Należy podkreślić, że strukturalne właściwości CNOs zależą głównie od rodzaju stosowanej metody syntezy. Struktura CNOs, liczba warstw grafenowych i odległość pomiędzy nimi, oraz obecność defektów w sieci grafenowej, są dominującymi czynnikami w kontrolowaniu ich właściwości fizykochemicznych.

Czy struktury CNOs posiadają zalety w porównaniu z innymi nanostrukturami węglowymi? Sferyczne struktury „małych” nanocebulek węglowych wydają się być układami, które mogą konkurować z powszechnie stosowanymi nanorurkami węglowymi i niższymi fulerenami. Teoretycznie można uznać, że CNOs jest strukturą pośrednią pomiędzy fulerenami oraz grafitem i mogą one być zdefiniowane jako sferyczne grafitowe nanostruktury. Termogravimetryczna analiza CNOs wskazała na wysoką trwałość w powietrzu, wyższą niż C_{60} .¹⁸ Kolejną interesującą właściwością, jest paramagnetyczny charakter CNOs otrzymywanych z wyżarzania NDs, potwierdzony metodą elektronowego rezonansu spinowego (ESR).¹⁹ Stwierdzono, że dla CNOs otrzymanych w zakresie temperatur od 1800 do 2000 K zarejestrowano wąski sygnał ESR z wartością g wynoszącą 2,0020, związany z obecnością strukturalnych defektów w warstwach grafenowych.^{20,22} Szerokość sygnału (ΔH_p) maleje wraz ze wzrostem temperatury wyżarzania, ale intensywność sygnału jest niemal niezależna od temperatury.²² CNOs otrzymane z NDs były również badane metodą optycznej transmisyjnej mikroskopii, w zakresie długości fali od 0,2 do 1,2 μm .²¹ Najsilniejsza absorpcja związana jest z obecnością π -plasmonów atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 . Obecność elektronów π potwierdziły również badania wysoko transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM), spektroskopia Ramana oraz spektroskopia strat energii elektronów (EELS).²² Pomiary z zastosowaniem EELS nie wykazują zmiany właściwości elektronicznych

CNOs, których średnica waha się w granicy od 4 do 8 nm.²³ Pomiar dyfrakcji elektronowej dla CNOs wykazuje wiele podobieństw do polikrystalicznego grafitu. To sugeruje, że sferyczne CNOs zawierają małe domeny warstw grafenowych, w których atomy węgla wykazują hybrydyzację sp^2 oraz defekty w swojej strukturze. Elektrony π w sferycznych CNOs są zatem zlokalizowane w małych domenach, ale nie są nazywane elektronami przewodzenia. Z drugiej strony, szeroki sygnał pochodzący od elektronów π przewodzących zaobserwowano dla poligonalnych nanocebulek węglowych sugerując, że późniejsza grafitizacja podczas wyżarzania NDs prowadzi do zwiększenia szerokości pasm przewodzenia z udziałem elektronów wiązań π . Badania te potwierdzają, że struktura sferycznych CNOs nie jest idealna i nanocząstki zawierają wiele defektów. Roy i współpracownicy za pomocą spektroskopii ramanowskiej badali zależność właściwości strukturalnych CNOs, porównując właściwości spektroskopowe diamentu i grafitu.²⁴ Najbardziej intensywne pasmo *D* (*Disorder*, drgania wiązań C-C wywołane nieuporządkowaniem w warstwie grafenowej) i pasmo *G* (*Graphite*, drgania wiązań C-C o hybrydyzacji sp^2) mogą być stosowane do charakterystyki wielkości kryształów oraz dostarczają informacji o jakości materiału, tj. poziomie nieuporządkowania w warstwach grafenowych oraz ilości atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 i sp^3 .²⁵ NDs wykazuje bardzo wysoką oporność, $\sim 10^9 \Omega$. Podczas wyżarzania NDs oporność znacząco maleje osiągając w temperaturze ok. 1600 K wartość w zakresie 0,2-0,5 Ω . Następnie osiąga wartość maksymalną w temp. 1800 K i ponownie maleje wraz ze wzrostem temperatury. Zjawisko to prawdopodobnie związane jest z tworzeniem sferycznych CNOs z najmniejszą gęstością defektów w warstwach.²⁶ CNOs wykazują właściwości przewodzące typowe dla przewodników metalicznych.²⁷ Wzrost temperatury wyżarzania, w zakresie od 1400 do 1900 K, powoduje wzrost gęstości elektronowej w paśmie przewodnictwa. Wyżarzanie NDs powyżej temperatury 2140 K powoduje wzrost przewodnictwa. Zjawisko to związane jest z obniżeniem ilości defektów w strukturze. CNOs otrzymane podczas wyżarzania NDs w zakresie temperatur od 1600 do 2100 K wykazują również wysokie wartości powierzchni właściwej (S_{BET}). Powierzchnia właściwa wyznaczona na podstawie analizy procesu adsorpcji azotu (metoda Brunauer-Emmett-Teller, BET) dla CNOs otrzymanych w zakresie różnych temperatur, zawiera się pomiędzy wartościami od 380 do 600 $m^2 g^{-1}$.²⁸

Nanostruktury węglowe, takie jak CNOs albo CNTs, definiowane są jako egzohedralne kondensatory, umożliwiające łatwy dostęp jonów na granicy powierzchni węgiel/elektrolit.²⁹ Umożliwia to przebieg szybkich procesów wymiany ładunku nawet w bardzo niskich temperaturach, w szeregu rozpuszczalnikach (233 K) i cieczach jonowych (223 K).³⁰ Kondensatory zbudowane z CNOs mogą zatem pracować w zakresie temperatur pomiędzy 223 i 373 K, w szerokim oknie potencjałowym (do 3,7 V) i z bardzo wysokimi szybkościami ładowania/rozładowania (nawet do 20 $V s^{-1}$).³¹

Dla struktur fulerenowych zaobserwowano również, że reaktywność tego typu nanocząstek wzrasta wraz ze zmniejszeniem się średnicy struktur, czyli ze wzrostem ich krzywizny.³² Z tego też powodu, wiele form nanorurek węglowych charakteryzuje się dużą biernością chemiczną. Względnie dobrą reaktywność chemiczną wykazują natomiast ich końce o dużej krzywiznie powierzchni. „Małe” CNOs wydają się być zdecydowanie lepszymi układami, ponieważ cała ich powierzchnia jest „reaktywna”. Zdolność do funkcjonalizacji

powierzchni CNOs związana jest z obecnością defektów w sieci węglowej oraz obecnością atomów węgla o hybrydyzacji sp^3 na powierzchni nanocząstki.³³ Struktury te wykazują zatem większą dyspersyjność w wielu rozpuszczalnikach, co umożliwia stosowanie ich w wielu dziedzinach.

Wszystkie te właściwości pozwalały przypuszczać, że sferyczne CNOs mogą być niezwykle interesującym materiałem węglowym, głównie biorąc pod uwagę ich elektrochemiczne właściwości i mogą być z powodzeniem stosowane w wielu dziedzinach. Głównym celem niniejszych badań była synteza wielowarstwowych „małych” nanocebulek węglowych, a następnie zmodyfikowanie ich powierzchni w taki sposób, aby możliwe było wbudowywanie ich w układy supramolekularne o nietypowych i kontrolowanych właściwościach fizykochemicznych. Jakkolwiek synteza i metody stosowane do kowalencyjnego modyfikowania powierzchni nanocząstek węglowych, czy niekowalencyjne metody ich spontanicznej organizacji w większe układy są bardzo dobrze znane, istnieje wciąż wiele problemów związanych z kontrolowaniem właściwości fizykochemicznych otrzymywanych supramolekularnych struktur. ***Pionierskim w tamtej chwili zadaniem była charakterystyka materiałów zawierających CNOs o budowie supramolekularnej lub kompozytowej i badanie ich pod kątem aktywności chemicznej oraz elektrochemicznej.***

Na rozprawę habilitacyjną składa się 13 oryginalnych prac naukowych i 1 praca przeglądowa opublikowana w *Journal of Materials Chemistry A* (na zaproszenie, *Critical Review*), które prezentują przegląd osiągnięć, dotyczących badania właściwości fizykochemicznych „małych” CNOs, głównie z uwzględnieniem ich właściwości elektrochemicznych [H3]. Podsumowaniem osiągnięć z zakresu nanostruktur CNOs jest napisany, również na zaproszenie, rozdział do „*Encyclopedia of Nanotechnology*” (Ed. Kharisov, Kharissova, Ortiz-Mendez, Taylor & Francis) pt. „*Carbon nano-onions*” [M1]. Z uwagi na to, że druk monografii planowany jest na przełomie 2014/2015 r., rozdział został dołączony do osiągnięć dodatkowych (Załącznik 5). Te dwie pozycje, są podsumowaniem wkładu pracy autora tej rozprawy habilitacyjnej do obecnego stanu wiedzy dotyczącego „małych” nanocebulek węglowych oraz kierunków ich potencjalnego zastosowania.

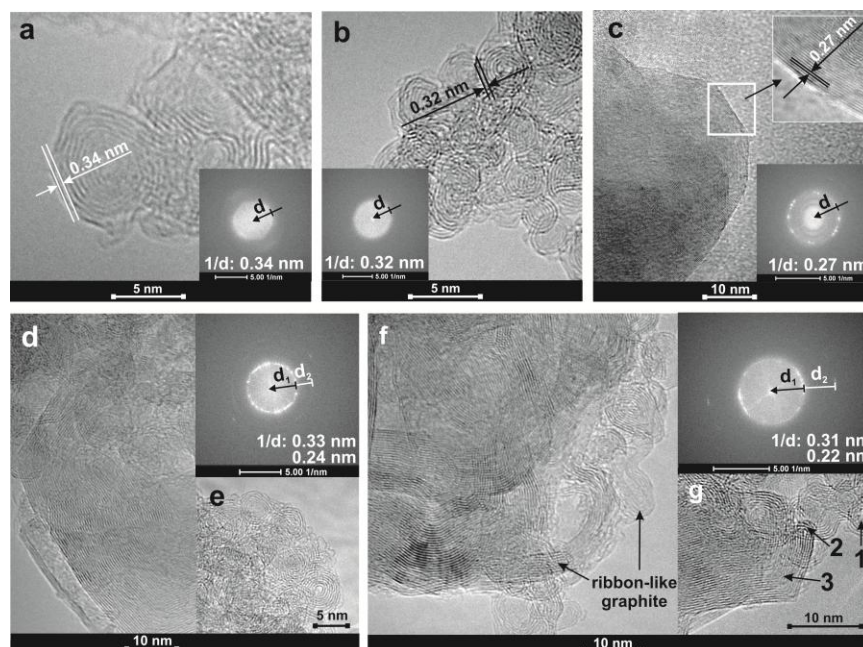
Jednotematyczny cykl oryginalnych prac naukowych stanowiący podstawę przewodu habilitacyjnego dotyczy trzech zasadniczych obszarów badań CNOs. Obejmują one:

- modyfikację powierzchni CNOs i badanie ich właściwości fizykochemicznych;
- warstwy kompozytowe zawierające CNOs stosowane do konstruowania kondensatorów;
- biosensory zawierające CNOs.

Do wszystkich wymienionych prac, stosowano jako materiał wyjściowy „małe” CNOs produkowane z wykorzystaniem metody zaproponowanej przez Kuznetsova. **Otrzymywanie CNOs, w procesie wyżarzania nanocząstek diamentu (o średnicy NDs ~ 5 nm), prowadzone jest w grupie Prof. Luisa Echegoyena z *University of Texas – El Paso, USA.***

2. Modyfikacja CNOs i badanie ich właściwości fizykochemicznych [H1, H6, H7, H10, H11]

Stosowanie nanomateriałów w wielu dziedzinach wymaga kontrolowania ich właściwości strukturalnych oraz fizykochemicznych na poziomie mikro- jak i makroskopowym. Eksperymentalne³⁴ i teoretyczne badania^{35,36} pokazują, że CNOs otrzymane w trakcie wyżarzania nanocząstek diamentu, mogą mieć grafitowe struktury różnego typu: sferyczne, spirodialne oraz elipsoidalne, z różnymi fazami. Strukturalna modyfikacja wielościennych sferycznych nanocząstek CNOs może być osiągnięta przez metodę temperaturowego wygrzewania,^{37,38} lub elektronową irradiację.^{39,40} Ich unikalna sferyczna symetria może ulegać w wyniku tych procesów samokompresji.⁴¹ Odległość pomiędzy warstwami grafenowymi jest mniejsza, niż ta odpowiadająca odległości w graficie (0,334 nm) i może osiągnąć wartości bliskie odległości pomiędzy atomami węgla w diamencie (0,206 nm).^{42,43} Proces samokompresji nanostruktur węglowych prowadzi w pierwszej kolejności do wyższej organizacji warstw grafenowych. W celu poprawienia właściwości mikrostrukturalnych i przewodzących CNOs, zaproponowano modyfikację powierzchni nanostruktur węglowych poprzez ich dodatkowe niskotemperaturowe wygrzewanie w obecności węglowodorów: glukozy (G) i skrobi (S) [H1]. Metoda karbonizacji węglowodorów jest często stosowana z powodu jej prostoty i ekonomiczności. Kolejną zaletą jest niska temperatura ich karbonizacji, około 700 K, z możliwością tworzenia dużej ilości grup funkcyjnych.⁴⁴ Nanocebunki węglowe były formowane w procesie wyżarzania NDs w temperaturze 1923 K, przy niskim ciśnieniu atmosfery He. Później zastosowano niskotemperaturowe wyżarzanie, tzw. post-modyfikację w obecności węglowodorów: G lub S (wyżarzanie przez 1 h lub 2 h w temperaturze 723 K).



Rys. 2. Zdjęcia TEM o wysokiej rozdzielczości (a) CNO; wyżarzane dodatkowo w temp. 723 K (m-CNOs): (b, c) m-CNO (wyżarzane przez 1 h); (d, e) m-CNO/G (wyżarzane przez 1 h w obecności węglowodoru G; $m_{\text{CNO}}:m_{\text{G}}=2:1$), (f) m-CNO/S (wyżarzane przez 2 h w obecności węglowodoru S; $m_{\text{CNO}}:m_{\text{S}}=1:1$) i (g) m-CNO/S (wyżarzane przez 1 h w obecności węglowodoru S; $m_{\text{CNO}}:m_{\text{S}}=2:1$) [H1].

Pomiary HRTEM (Rys. 2) pozwoliły na obserwację zmian strukturalnych CNOs w funkcji czasu i temperatury wyżarzania [H1]. Badania HRTEM pokazują, że podczas procesu wyżarzania CNOs, zachodzi poligonizacja struktur z formowaniem domen diamentowych oraz tworzenie w nadmiarze sferycznych CNOs i grafitowych struktur „wstęgowych”. Po tym procesie, struktury CNOs ulegały procesowi kompresji i odległość pomiędzy warstwami wynosiła od 0,32 nm do 0,27 nm (Rys. 2b i c). Dodatkowo pomiary TEM, SEM i TGA pokazały grafityzację nanostruktur CNOs i ich transformację podczas tego procesu, wykazując korelację pomiędzy ilością węglowodorów zastosowanych do tego procesu w materiale wyjściowym, a zmianami strukturalnymi CNOs [H1].

Tabela 1. Parametry teksturalne niemodyfikowanych i modyfikowanych CNOs w obecności węglowodanów (G i S) wyznaczone na podstawie izoterm adsorpcji N₂ [H1]

Próbka	$S_{BET}^{[c]}$ ($m^2 g^{-1}$)	Powierzchnia mikroporów ($m^2 g^{-1}$) ^[d,f]	Całkowita objętość porów ^[e] ($V_T, cm^3 g^{-1} nm$)	Objętość porów ($V_p, cm^3 g^{-1}$)	Wielkość porów (nm)
diament	343 ^[g]	-	-	-	-
grafit	545 ^[g]	-	-	-	-
CNOs	411,5	28,5	110,6	1,69	12,6
m-CNOs ^[a]	503,3	75,7	120,7	1,75	12,9
m-CNOs/G ^[a,b]	491,8	61,8	134,4	1,78	12,3
m-CNOs/S ^[a,b]	511,3	66,4	156,8	1,78	11,8

[a] Modyfikowanie powierzchni CNOs podczas wyżarzania w niskich temperaturach (1 h) w atmosferze powietrza; [b] stosunek masowy CNOs/węglowodory (2:1); [c] S_{BET} – BET powierzchnia właściwa; [d] oparta na metodzie t-Plot; [e] pojedynczy punkt desorpcji całkowitej objętości porów ($p/p^0 = 0,987$); [f] desorpcja Barret-Joyner-Halenda (BJH) średniej szerokości porów ($4 V A^{-1}$); [g] Ref.45.

Teksturalne właściwości materiału, włącznie z wielkością porów, mogą być kontrolowane przez różnego typu prekursorzy, fizyczne albo chemiczne metody aktywacji. Parametry takie jak: temperatura, czas, czynnik aktywujący wpływają na właściwości mikroporowate materiału.^{46,47} Definicja porowatości zawiera zarówno wielkość porów jak i ich rozmieszczenie na powierzchni (powierzchnia właściwa, S_{BET} , $m^2 g^{-1}$).^{48,49} Już wcześniej zaobserwowano, że przewodnictwo elektrody jest ściśle związane z gęstością defektów i mikro- oraz mezoporowatą strukturą węglową.^{50,51,52} Ze względu na mały rozmiar nanocząstek CNOs (<10 nm) oraz ich idealną sferyczność, określane są one jako zero-wymiarowe struktury (0-D)⁵³ i w porównaniu do innych materiałów węglowych posiadają one lepsze właściwości mezoporowate, które mogą mieć potencjalnie lepsze właściwości dla kondensatorów warstwy podwójnej (EDLCs).⁵⁴ CNOs z dużą powierzchnią właściwą mogą być łatwo dostępne dla jonów, wykazując bardzo wysoką szybkość ładowania i rozładowania.⁵⁵

Zaobserwowano, iż niemodyfikowane (n-CNOs) oraz modyfikowane (m-CNOs) struktury CNOs, wyżarzane w niskich temperaturach ok. 723 (1 h w atmosferze powietrza) mają głównie mezoporowatą strukturę, ze średnicą porów w zakresie 2~50 nm [H1]. Dodatkowo, tak jak pokazują dane zebrane w Tabeli 2, istnieje mała frakcja mikroporów (<2 nm) w materiale CNOs. Dodatkowe wyżarzanie CNOs prowadzi do powstania większej ilości mikroporów, gdzie całkowita ich powierzchnia rośnie z 7 do 15%. Dodatkowo, struktura porów zmienia się z mikro- do mezoporowatych domen, ze zmianą wartości od 110,6 do

156,8 cm³ g⁻¹ nm (Tabela 2). W dalszej części autoreferatu właściwości teksturalne zostaną omówione w kontekście właściwości elektrochemicznych aktywowanych CNOs.

Rozpuszczalność CNOs w rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych jest bardzo niska. Zarówno kowalencyjne jak i niekowalencyjne reakcje mogą być przeprowadzone na powierzchni CNOs, prowadząc do wzrostu ich dyspersyjności w wielu rozpuszczalnikach. Zgodnie z teoretycznymi jak i eksperymentalnymi badaniami, dwa rodzaje wiązań C–C istnieją w warstwach grafenowych CNOs.^{56,57,58} Wiązania o długości pomiędzy 1,455 i 1,460 Å określane jako a5 (wiązania C-C pomiędzy heksagonami i pentagonami) oraz wiązania a6 pomiędzy 1,400 i 1,391 (wiązania C-C pomiędzy dwoma heksagonami), jak w fulerenach. Długości tych wiązań odpowiadające wiązaniom polienicznym w poliolefinach są kluczowe w reakcjach addycji.⁵⁹ Warstwy grafenowe, które są formowane podczas tworzenia sferycznych CNOs zawierają w swojej sieci często niedoskonałości, defekty oraz atomy węgla z hybrydyzacją atomów węgla *sp*³. Defekty te mogą powstawać punktowo, liniowo oraz na niewielkich powierzchniach, tworząc (i) grafenowe warstwy dziurowe, (ii) spiralne, (iii) o kształcie “Y”, oraz (iv) struktury z wypukłościami.⁶⁰ Rodzaj oraz liczba defektów w strukturze CNOs warunkuje ich właściwości fizykochemiczne oraz wpływa na ich reaktywność chemiczną.

Dzięki obecności defektów w strukturze CNOs, wiele reakcji chemicznych na drodze kowalencyjnej i niekowalencyjnej modyfikacji mogło być zastosowanych do ich funkcjonalizacji. Wśród nich można wyróżnić 1,3-dipolarną cykloaddycję,^{61,62} amidację,⁶³ reakcję [2+1] cykloaddycji,⁶⁴ nukleofilowe podstawienie,⁶⁵ diazoniową addycję,⁶⁶ czy rodnikową polimeryzację.^{67,68} Inne reakcje polegające na interkalacji nanocząstek metali: Pt/CNOs,^{69,70,71} Mo₂C/CNOs,⁷² i Pd/CNOs,⁷³ były również przeprowadzone.

Aktywacja powierzchni CNOs była osiągnięta przez: chemiczne utlenienie przez kwasy nieorganiczne,⁷⁴ chemiczną aktywację z nadtlenkiem potasu,⁷⁵ czy kowalencyjną modyfikację z pochodnymi kwasowymi.⁷⁶ Jedną z najczęściej stosowanych reakcji prowadzących do wzrostu rozpuszczalności nanocząstek węglowych w roztworach wodnych jest proces utleniania. Reakcja ta w wielu przypadkach stosowana jest również jako pierwszy etap dalszych funkcjonalizacji. Konieczne jest zatem dokładne zdefiniowanie tego procesu, aby możliwe było kontrolowanie właściwości fizykochemicznych i planowanie dalszych funkcjonalizacji. Reakcje utlenienia prowadzą zazwyczaj do tworzenia grup funkcyjnych zawierających tlen na powierzchni nanostruktur węglowych, takich jak aldehydy, ketony, estry, alkohole i grupy karboksylowe, lub wytworzenia dużej liczby defektów.^{77,78} Kiedy materiał węglowy jest utleniony z zastosowaniem agresywnych utleniaczy lub reduktorów, ich hydrofilowość wzrasta, ponieważ wzrasta gęstość polarnych grup funkcyjnych zawierających tlen na powierzchni nanostruktury węglowej.⁷⁹ Zapewnia to lepszą dyspersję nanostruktur węglowych w wielu polarnych rozpuszczalnikach. Z drugiej jednak strony, kowalencyjna funkcjonalizacja prowadzi do zmian strukturalnych w warstwach grafenowych, polegających na zmianach hybrydyzacji atomów węgla z *sp*² do *sp*³ i stopniową utratą układów π -przewodzących. Po procesie aktywacji, często następuje również adsorpcja jonów nieorganicznych na powierzchni struktury węglowej, co negatywnie wpływa na właściwości materiału węglowego.

W celu zachowania „przewodzącej” struktury CNOs, autor niniejszego autoreferatu, zaproponował stosowanie łagodnych utleniaczy typu: rozcieńczony kwas azotowy (3 M HNO₃) oraz ozon. Do dalszych badań istotnym było określenie struktury niemodyfikowanych CNOs otrzymanych z NDs, oraz tych ze zmodyfikowaną powierzchnią po procesie utlenienia. **Dokonano po raz pierwszy jakościowej i ilościowej charakterystyki grup funkcyjnych powstałych podczas procesu utleniania CNOs w obecności 3 M HNO₃ (ox-CNOs) oraz procesu ozonolizy (oz-CNOs), stosując m. in. spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) [H7] oraz miareczkowanie Boehma [H10].**

Dla obu form CNOs, utlenionej w obecności kwasu azotowego oraz tej niemodyfikowanej [H7], zaobserwowano niesymetryczny pik C 1s, który jest charakterystyczny dla przewodzących form węglowych, takich jak np. grafit.⁸⁰ Dla nieutlenionych struktur CNOs, główny pik C 1s można odpowiednio przypisać atomom węgla o hybrydyzacji sp^2 i sp^3 .⁸¹ Dla ox-CNOs pik C 1s, może być składową sześciu różnych komponentów. Zdefiniowano je jako sygnały pochodzące od wiązań: C-O, -C-O-C-, -COOH lub >C=O.⁸² Dominujący sygnał dla ox-CNOs zaobserwowano jednak w rejonie O 1s z trzema składowymi, który przypisano obecności grup >C=O,⁸³ z pewnym udziałem atomów tlenu o charakterze grup karboksylowych O=C-OH.⁸⁴ Na podkreślenie zasługuje również fakt, że w zarejestrowanych widmach nie zaobserwowano obecności azotu (N 1s), co pozwala wnioskować, że utlenienie w 3 M HNO₃ nie prowadzi do adsorpcji azotanów na powierzchni CNOs.

Proces ozonolizy zaproponowany przez autora referatu, jako alternatywny sposób utlenienia powierzchni CNOs, był mniej destrukcyjną metodą utleniania zewnętrznej warstwy grafenowej, bez istotnych zmian właściwości przewodzących [H10].⁸⁵ Utlenione CNOs w procesie ozonolizy bardzo dobrze dyspergują w polarnych rozpuszczalnikach takich jak woda, metanol czy THF.

Zmodyfikowana metoda miareczkowania Boehma była zastosowana do ilościowej analizy grup funkcyjnych znajdujących się na powierzchni utlenionej struktury CNOs [H10, H11].⁸⁶ Stężenie grup funkcyjnych na powierzchni CNOs zostało określone stosując poniższe równanie:

$$\% \frac{w}{w} = \frac{\text{Grupy Funkcyjne} \times \frac{M \times C \times R}{10}}{\text{Masa próbki}} \quad (1)$$

gdzie M jest masą molową miareczkowanego komponentu (g mol^{-1}), C stężeniem molowym titranta ($\text{mol ml}^{-1} \cdot 10^{-3}$), R jest stosunkiem stężeń titranta i miareczkowanego komponentu, *Grupy Funkcyjne* jest to różnica pomiędzy referencyjnym titrantem, a próbką miareczkowaną (ml), oraz *Masa próbki* jest ilością materiału zastosowanego do miareczkowania (g). Otrzymane wyniki zestawiono w Tabeli 2.

Miareczkowanie Boehma przeprowadzono dla CNOs utlenionych chemicznie za pomocą 3 M HNO₃ (ox-CNOs) oraz nanocebulek węglowych utlenionych w procesie ozonolizy (oz-CNOs). Uzyskane wyniki wskazują na odmienny chemiczny charakter powierzchni zmodyfikowanej nanostruktury węglowej (Tabela 2) [H10]. Stopień modyfikacji powierzchni

CNOs oraz rodzaj grup funkcyjnych ma duże znaczenie dla procesów dalszej kowalencyjnej funkcjonalizacji nanocebulek węglowych. Wyniki otrzymane dla nanostruktur ox-CNOs poddane procesom elektrochemicznym (el-ox-CNOs) zestawione również w Tabeli 2, zostaną omówione w dalszej części referatu w połączeniu z dyskusją dotyczącą właściwości elektrochemicznych tych nanostruktur węglowych [H11].

Tabela 2. Miareczkowanie Boehma dla oz-CNOs i ox-CNOs [H10, H11]

Grupy funkcyjne ^[a]	oz-CNOs (w/w %) ($\times 10^{-3}$)	ox-CNOs ^[b] (w/w %) ($\times 10^{-3}$)	el-ox-CNOs ^[b,c] (w/w %) ($\times 10^{-3}$)	
			od -0,2 do +0,4 V	E = +0,5 V
karboksylowe	0	0,74	-	-
laktony	3,67	1,06	-	-
fenolowe	0,22	0,00	-	-
hydroksylowe	0,47	0,00	0,29	1,89

[a] Ilość kwasowych grup funkcyjnych, przy założeniu, że NaHCO_3 neutralizuje tylko grupy karboksylowe; Na_2CO_3 neutralizuje tylko karboksylowe i laktonowe grupy; NaOH neutralizuje karboksylowe, laktonowe i fenolowe grupy. Ilość grup hydroksylowych została określona na podstawie ilości roztworu HCl zużytego na zmiareczkowanie CNOs. [b] Ox-CNOs utlenione w roztworze 3 M HNO_3 . [c] Produkt elektrochemicznej reakcji ox-CNOs.

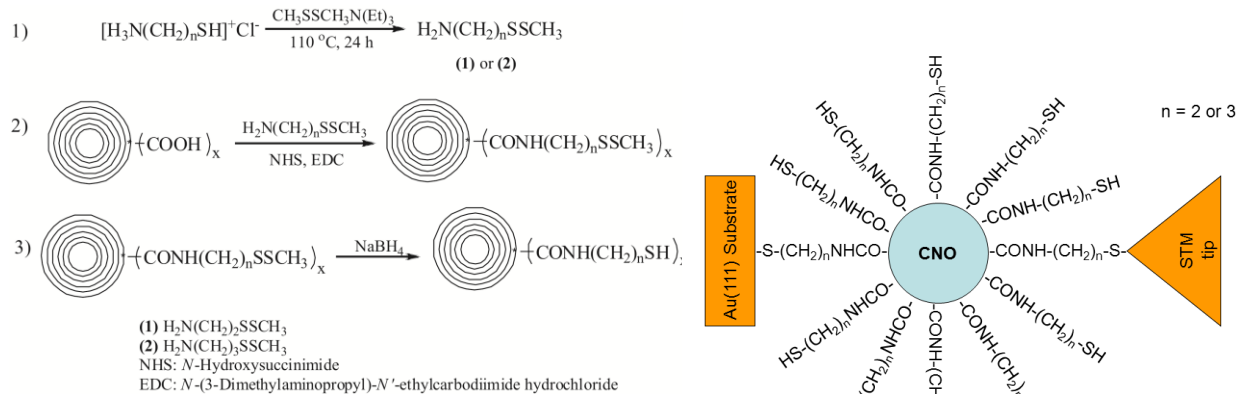
Podjęto również próby charakterystyki jakościowej utlenionego materiału węglowego stosując metody: *Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared* (DRIFT FTIR) oraz spektroskopii Ramanowskiej [H10, H11]. Komplementarne pomiary z zastosowaniem tych dwóch metod:

- Pozwoliły na wykluczenie obecności grup karboksylowych w utlenionych oz-CNOs (brak pasm Ramanowskich pomiędzy $1650\text{-}1675\text{ cm}^{-1}$ i przy 1725 cm^{-1}) [H10].
- Potwierdziły wzrost ilości atomów węgla o hybrydyzacji sp^3 w warstwach zewnętrznych CNOs, podczas procesu utleniania [H10].
- Wykazały korelację sygnałów IR zarejestrowanych dla CNOs (1503 , $1233\text{-}1227$, $1179\text{-}1177$, $1027\text{-}1031$ i $826\text{-}822\text{ cm}^{-1}$) z C_{60} . Sygnał przy 1178 cm^{-1} (n-CNOs), 1192 cm^{-1} (ox-CNOs) odpowiada drganiom C_{60} (1182 cm^{-1}). Zaobserwowano, że pasma w zakresie $1502\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ są związane z drganiami pierścieni sześciocłonowych zewnętrznych warstw CNOs. Różnice w położeniu pasm CNOs w porównaniu do C_{60} , wynikają prawdopodobnie z oddziaływania warstw grafenowych w CNOs [H10, H11].
- Wykazały, że szerokość połowkowa pasm w zakresie $1179\text{-}1177\text{ cm}^{-1}$ może być wskaźnikiem powierzchniowej funkcjonalizacji CNOs [H10, H11].

2.1. Badanie właściwości przewodzących i elektrochemicznych modyfikowanych CNOs [H1, H6, H7, H10, H11]

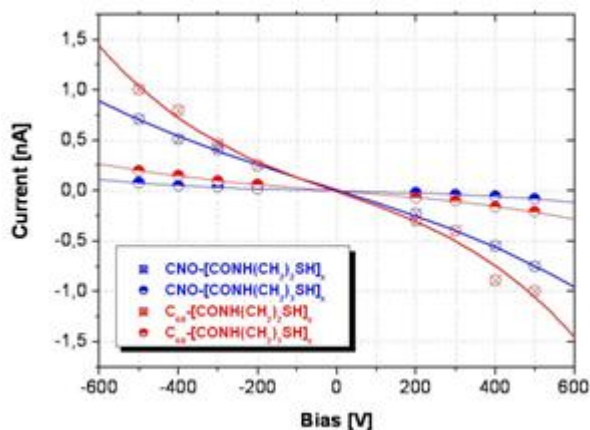
Ponieważ zdolność CNOs do przewodzenia ładunku elektrycznego jest istotna w zastosowaniach elektronicznych, zanalizowano elektroniczne przewodnictwo pojedynczej struktury CNOs zmodyfikowanej łańcuchem sulfidowym, unieruchomionej pomiędzy dwoma złotymi materiałami elektrodowymi [H7]. Funkcjonalizacja CNOs łańcuchami tiolowymi, była konieczna w celu wymuszenia połączenia metal-molekuła-metal (Schemat 2), na drodze chemicznej adsorpcji tioli na powierzchni złotej. Metoda ta z powodzeniem była stosowana dla pomiarów przewodnictwa *n*-alkanoditioli,⁸⁷ oraz większych układów takich jak:

polienów,⁸⁸ peptydów,⁸⁹ czy DNA.⁹⁰ Kowalencyjnej modyfikacji powierzchni CNOs dokonano stosując reakcję amidacji z ox-CNOs oraz 2-amino-1-etanometyldisulfidem (**1**) lub 3-amino-1-propanometyldisulfidem (**2**) zgodnie z procedurą przedstawioną na Schemacie 1. Pochodna CNOs przedstawiona schematycznie jako CNO-(CONH-(CH)_n-SH)_m była unieruchomiona pomiędzy dwoma metalicznymi kontaktami, z których jeden był substratem Au, a drugi złotą igłą STM (Schemat 2).



Schemat 1. Schematyczna reprezentacja funkcjonalizacji CNOs pochodnymi ditiolowymi [H7].

Schemat 2. Schematyczne przedstawienie połączenia molekularnego stosowanego w pomiarach STM [H7].



Rys. 3. Charakterystyka prądowo-napięciowa otrzymana na podstawie krzywych odległość-prąd zarejestrowanych przy różnych wartościach napięcia [H7].

Tabela 3. Przewodnictwo łańcucha unieruchomionego pomiędzy elektrodami Au [H7]

Próbka	Przewodnictwo [nS]
C ₆₀ -(CONH-(CH ₂) ₂ -SH) _x ^[a]	2,1 ± 0,1 ^[a]
C ₆₀ -(CONH-(CH ₂) ₃ -SH) _x ^[a]	0,36 ± 0,05 ^[a]
CNO-(CONH-(CH ₂) ₂ -SH) _x	1,4 ± 0,1
CNO-(CONH-(CH ₂) ₃ -SH) _x	0,16 ± 0,05

[a] Wyniki uzyskane dla C₆₀ nie zostały opublikowane. Dodano je w celu porównawczym.

Na podstawie pomiarów przeprowadzonych dla różnych przyłożonych napięć, otrzymano charakterystykę prądowo-napięciową dla tiolowych pochodnych CNOs [H7]. Dla porównania zaprezentowano również wyniki otrzymane dla C₆₀ (nie publikowane). Krzywe I-V są symetryczne i wykazują kształt sigmoidalny (Rys. 3). Analizując liniową część funkcji prąd-napięcie, w zakresie przyłożonego napięcia od -0,4 do +0,4 V, wyznaczono przewodnictwo dla każdej pochodnej (Tabela 3).³² Analizując wartości czynnika rozpadu (β), w odniesieniu do jednego atomu dla modyfikowanych CNOs i C₆₀, określono mechanizm przeniesienia elektronu przez molekułę pomiędzy kontaktami metalicznymi. Otrzymane wartości potwierdzają wymianę elektronu, analogiczną dla tych obserwowanych dla tunelowania elektronu przez łańcuchy alkilowe, które zazwyczaj osiągają wartości

pomiędzy 0,8 i 1,2 w przeliczeniu na atom.⁹¹ Wyższe wartości przewodnictwa wyznaczono dla modyfikowanych C₆₀ w porównaniu do CNOs, oczywiście przy uwzględnieniu tej samej długości łańcucha modyfikującego. Wyznaczono również wartości przewodnictwa niemodyfikowanych nanocząstek CNOs i C₆₀. W tym przypadku wyznaczone wartości wynosiły odpowiednio ~71,8 μS dla CNOs i ~14,1 μS dla C₆₀. Otrzymane wartości dla C₆₀ są zgodne z danymi literaturowymi (od 7,75 do 23,2 μS),⁹² potwierdzając poprawność przyjętych założeń. **Wyznaczona wartość przewodnictwa dla niemodyfikowanych CNOs jest bliska wartości obserwowanej dla przewodników metalicznych.**⁹³

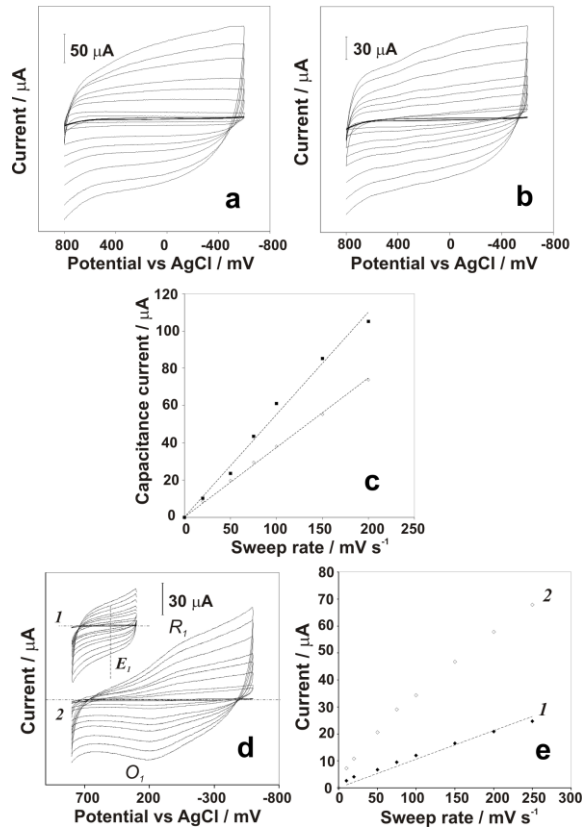
Efektywne ładowanie podwójnej warstwy elektrycznej w kondensatorach elektrochemicznych (ECs) wymaga stosowania materiałów o bardzo rozbudowanej powierzchni i odpowiedniej porowatości, która umożliwia gromadzenie różnej wielkości jonów na powierzchni elektroda/roztwór.⁹⁴ Elektrody węglowe zawierają pory o różnej średnicy, od nanoporów do mikroporów, które powstają podczas upakowania nanocząstek węglowych w materiale elektrodowym.⁹⁵ Teoretycznie wyższa wartość powierzchni związana jest z większym stężeniem zgromadzonych jonów na powierzchni i powinna prowadzić do wyższych wartości pojemności. Jakkolwiek wyższa powierzchnia powinna być związana z wyższą pojemnością,⁹⁶ to zależność pomiędzy tymi dwoma jest jednak bardziej skomplikowana. Powierzchnia właściwa i powierzchnia elektrochemiczna nie są tożsame,^{97,98} w związku z tym dokładna charakterystyka właściwości teksturalnych musi być zawsze skorelowana w połączeniu z właściwościami elektrochemicznymi.

Zaobserwowano zależność pomiędzy właściwościami teksturalnymi i pojemnościowymi CNOs. Tak jak już wspomniano wcześniej, właściwości teksturalne mogą być kontrolowane przez różnego typu prekursory, chemiczne lub fizyczne. Jednym z czynników aktywujących właściwości mikroporowate materiału węglowego może być temperatura,^{99,100} lub funkcjonalizacja innymi związkami chemicznymi. Te strukturalne modyfikacje mogą wpływać na właściwości elektrycznej warstwy podwójnej.¹⁰¹

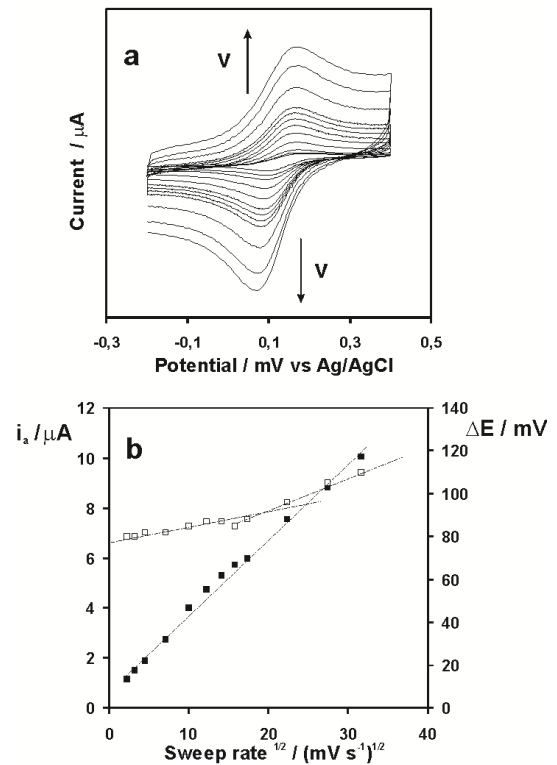
W celu poprawienia właściwości pojemnościowych elektrod CNOs, zaproponowałam modyfikację niskotemperaturową [H1] oraz zastosowanie aktywatorów chemicznych [H10, H11, H14]. Autor tej rozprawy jako pierwszy opublikował badania elektrochemicznych właściwości cienkich warstw zawierających „małe” CNOs, zarówno niemodyfikowanych (n-CNOs) i zmodyfikowanych w procesie utlenienia 3 M HNO₃ (ox-CNOs) [H14]. W literaturze ukazała się znacząca liczba publikacji dotyczących właściwości elektrochemicznych innych nanostruktur węglowych w kontekście wykorzystywania ich w ECs. Należy podkreślić, że otrzymane wyniki różnią się znacznie wartościami pojemności właściwej. W zależności od metody stosowanej do utlenienia powierzchni nanostruktur węglowych (agresywności stosowanego czynnika utleniającego) oraz ich rodzaju, osiągnęto wartości pojemności właściwej w szerokim zakresie od 10 do 40 F g⁻¹, w kwasowych i alkalicznych roztworach.¹⁰²

Z uwagi na słabą dyspergowalność CNOs w rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych, badania elektrochemiczne prowadzono dla fazy stałej osadzonej na powierzchni elektrody. Filmy otrzymywano przez nanoszenie na powierzchnię elektrody z węgla szklatego (GCE) 10 μl roztworu ze zdyspergowanym materiałem i odparowanie rozpuszczalnika w atmosferze argonu. Struktury CNOs były zdyspergowane w roztworze etanolu z dodatkiem bromku

tetra(*n*-octylo)amoniowego (TOABr) [H10, H11, H14], w celu poprawienia trwałości otrzymanych filmów. Po odparowaniu rozpuszczalnika, CNOs tworzyły cienki film na powierzchni elektrody, który wykazywał dobrą mechaniczną i elektrochemiczną trwałość, bez wpływu na wartość prądu pojemnościowego. Taka procedura była często stosowana do badania właściwości elektrochemicznych fulerenów i nanorurek węglowych w roztworach wodnych.^{103,104,105}



Rys. 4. Krzywe CVs dla (a) n-CNO/TOABr, (b) ox-CNO/TOABr i (d) ox-CNO filmów w 0,1 M NaCl dla różnych szybkości polaryzacji: 10, 20, 50, 75, 100, 150, 200 i 250 mV s^{-1} . Zależność prądu pseudopojemnościowego dla różnych szybkości polaryzacji: (c) (■) n-CNO/TOABr i (▲) ox-CNO/TOABr, (e) ox-CNOs przy: (1) 500 mV, i (2) -300 mV (vs Ag/AgCl).



Rys. 5. (a) CVs dla 0,19 mg ml^{-1} ox-CNOs w 0,1 M NaCl dla różnych szybkości polaryzacji: 10, 20, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 500, 750 i 1000 mV s^{-1} . Zależność w funkcji różnych szybkości polaryzacji (b) prądu anodowego (■) i ΔE pomiędzy anodowym i katodowym pikiem (□).

Badania właściwości elektrochemicznych ox-CNOs i n-CNOs w fazie stałej przeprowadzono z zastosowaniem cyklicznej chronowoltamperometrii [H14]. Woltamperogramy uzyskane dla obu modyfikowanych elektrod pokazują pseudo-prostokątny profil cyklu katodowego i anodowego, charakterystyczny dla idealnych kondensatorów (Rys. 4a i b). Małe odchylenie od pseudo-prostokątnego profilu obserwowane jest jedynie dla filmu ox-CNO/TOABr, które jest związane z procesem faradajowskim z udziałem grup karboksylowych (Rys. 5d). Analogiczne procesy były obserwowane dla SWNTs po kwasowej modyfikacji ich powierzchni i definiowane one są jako redukcja grup $-\text{COOH}$ do $-\text{CH}_2\text{OH}$.¹⁰⁶ Modyfikacja CNOs w obecności kwasu azotowego prowadzi również do obniżenia wartości pojemności właściwej filmów ox-CNO/TOABr (Rys. 4e i Tabela 3).

Tabela 3. Wartości pojemności właściwej warstw niemodyfikowanych i modyfikowanych CNOs w roztworach wodnych zawierającymi różne elektrolity podstawowe [H1, H9, H10, H11, H14]

Elektrolit podstawowy	Pojemność właściwa ($F g^{-1}$)							
	CNOs ^[b]	oz-CNOs ^[a] Integracja ΔE (0 - 200 mV)	ox-CNOs ^[b] Integracja ΔE (450 - 600 mV)	ox-CNOs ^[b] $I - v$ E_1 (500 mV)	ox-CNOs ^[b] Integracja ΔE (-100 - -400 mV)	m-CNOs ^[b,d]	m-CNOs/G ^[b,d] Integracja ΔE (50 - -150 mV)	m-CNOs/S ^[b,d] Integracja ΔE (50 - -150 mV)
NaOH	-	29,97 ^[c]	-	-	-	-	-	-
NaClO ₄	8,25	8,33	3,11	2,59	10,93	8,28	11,09	11,55
NaNO ₃	-	16,45	-	-	-	-	-	-
NaCl	11,09	32,20	2,90	2,29	8,92	12,14	13,81	14,34
Na ₂ SO ₄	-	43,40	-	-	-	-	-	-
HClO ₄	-	3,69	-	-	-	-	-	-
LiClO ₄	8,37	5,68	2,95	2,34	9,60	7,77	14,03	12,73
H ₂ SO ₄	-	38,24	-	-	-	-	-	-
(Et) ₄ NCl	6,47	27,92	4,74	3,46	10,54	5,26	8,88	9,51

[a] $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. [b] $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. [c] Integracja ΔE (0 - 100 mV). [d] Wyżarzanie - 1 h. [e] Wyżarzanie $m_{\text{CNOs}}:m_{\text{węglowodoru}} = 2:1$.

Pojemność właściwa obliczona z integracji ΔE na podstawie równania $C_s = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E)dE}{2vm(E_2 - E_1)}$, gdzie C_s wartość pojemności specyficznej;

E_1, E_2 potencjały graniczne, pomiędzy którymi integrowana jest powierzchnia pod CV; $i(E)$ jest prądem chwilowym; $i(E)dE$ to całkowity voltametryczny ładunek wyznaczony przez integrację dodatniej i ujemnej polaryzacji w CVs; v jest szybkością polaryzacji i m masa poszczególnych próbek. Obliczenia z liniowej zależności prądu pojemnościowego ($I-v$) ze wzoru: $i = C_s v m$.

Badano również wpływ szybkości polaryzacji na właściwości elektrochemiczne CNOs. Analiza krzywych chronowoltamperometrycznych w funkcji zmian szybkości polaryzacji, w zakresie potencjałów zawierających czynnik pojemnościowy i faradajowski, pozwoliła wyciągnąć następujące wnioski [H14]:

- Film wykazywał dobrą trwałość elektrochemiczną i mechaniczną w szerokim zakresie potencjałów od +0,80 do -0,60 V (vs Ag/AgCl).
- Zaobserwowano liniową zależność pomiędzy prądem pojemnościowym, I , a szybkością polaryzacji, v , w dodatnim zakresie potencjałów.
- Pomimo znaczącego udziału prądu faradajowskiego zarejestrowanego dla filmów ox-CNOs/TOABr, wyznaczone wartości pojemności właściwej są niższe, niż te otrzymane dla n-CNOs/TOABr.
- W ujemnym zakresie potencjałów obserwowano odchylenie od liniowej zależności $I - v$. Związane jest to prawdopodobnie z „powolnym” mechanizmem ładowania warstwy podwójnej, który wynika z powolnego transportu jonów elektrolitu podstawowego w głąb kondensatora.¹⁰⁷
- W przypadku braku specyficznej adsorpcji, tak jak ma to miejsce dla filmów ox-CNOs/TOABr, wpływ na wartość pojemności właściwej, ma głównie wielkość jonu elektrolitu podstawowego. Ujemny ładunek kompensowany jest przez kationy elektrolitu podstawowego z roztworu. Wzrost prądu pojemnościowego był również obserwowany wraz ze wzrostem pH roztworu.

Podjęto również próby charakterystyki elektrochemicznej materiału ox-CNOs [H11], głównie w kontekście określenia charakteru procesu R_1/O_1 (Rys. 4d) i grup tlenowych, znajdujących się na powierzchni ox-CNOs. W literaturze dotyczącej nanostruktur węglowych, proces ten zazwyczaj definiowany jest jako czteroelektronowy proces redukcji grup -COOH do -OH.¹⁰⁶ Ten wniosek budzi jednak poważną wątpliwość, ponieważ proces elektroredukcji grup karboksylowych (alifatycznych lub aromatycznych) do alkoholi, wymaga wysokiego

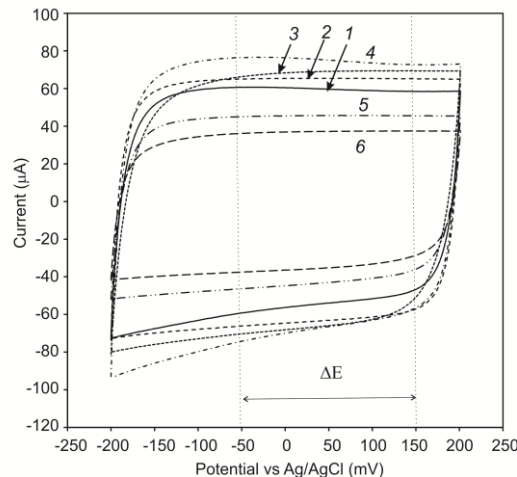
nadpotencjału oraz środowiska silnie kwasowego.¹⁰⁸ Otrzymane wyniki opisane w pracy **H11**, dotyczyły charakterystyki produktów elektrochemicznej reakcji ox-CNOs w 0,1 M NaCl o pH=7, z wykorzystaniem metody potencjostatycznej lub cyklicznej chronowoltamperometrii. Po elektrochemicznym utlenieniu/redukcji materiał węglowy został usunięty z naczynka elektrochemicznego, oczyszczony, poddany szeregu reakcji w obecności czynników utleniających oraz redukujących i w końcowym etapie zanalizowany. Zdefiniowany jako el-ox-CNOs, został poddany komplementarnej charakterystyce z zastosowaniem miareczkowania Boehma (Tabela 2) oraz spektroskopii DRIFT FTIR i Ramanowskiej. Badania te były niezwykle istotne dla zrozumienia chemicznych i fizycznych właściwości CNOs oraz wpływu „klatki” węglowej na elektrochemiczne reakcje grup funkcyjnych zawierających tlen, znajdujących się na powierzchni nanostruktury węglowej. Jakkolwiek mała ilość otrzymanego materiału nie pozwoliła na pełną charakterystykę el-ox-CNOs z wykorzystaniem miareczkowania Boehma (Tabela 2), to z analizy wyników elektrochemicznych w połączeniu z analizą spektroskopową sformułowano następujące wnioski [**H11**]:

- a) Chemiczne utlenienie CNOs w rozcieńczonym roztworze HNO₃ prowadzi do utworzenia na powierzchni nanostruktury węglowej grup karboksylowych, eterów, ketonów i laktonów.
- b) Po procesie utlenienia/redukcji w zakresie od -0,2 V do + 0,4 V vs Ag/AgCl była obserwowana konwersja grup karboksylowych i laktonowych do alkoholowych.
- c) W wyniku reakcji elektrodowych, na powierzchni el-ox-CNOs, powstawały grupy epoksydowe.
- d) Redukcja el-ox-CNOs w obecności NaBH₄ potwierdzała obecność grup ketonowych w materiale wyjściowym (ox-CNOs).
- e) Redukcja CNOs w roztworach wodnych przy obojętnym pH, stosując niską gęstość prądową i jako materiał elektrodowy GC, powinna faworyzować reakcję, w której powstają: alkohole, ketony, laktony i etery (tzw. produkty non-Kolbego).¹⁰⁹

Zwilżalność rozpuszczalnikiem powierzchni badanego materiału, może być zoptymalizowana przez modyfikację powierzchni materiału węglowego.¹¹⁰ Dlatego też, badany był wpływ elektrolitu podstawowego na właściwości elektrochemiczne n-CNOs oraz CNOs zmodyfikowanych w obecności różnych aktywatorów (Tabela 3). Wartości pojemności właściwej warstw wyznaczone na podstawie integracji krzywych CVs w określonym zakresie potencjałów lub z nachylenia funkcji (*I-v*) zestawiono w Tabeli 3. We wszystkich przypadkach, wartości pojemności właściwej zależały od natury nieorganicznych elektrolitów. Wpływ elektrolitu podstawowego na właściwości pojemnościowe zależały od: (i) stopnia penetracji jonu przeciwnego oraz (ii) struktury warstwy podwójnej powierzchni CNOs.¹¹¹

Jakkolwiek utlenienie w obecności agresywnych utleniaczy, np. HNO₃, nie zawsze prowadzi do poprawy właściwości pojemnościowych nanostruktur węglowych, to zastosowanie związków utleniających, które nie niszczą grafenowej struktury przewodzącej, przynosi bardzo dobre rezultaty. Utlenienie CNOs w procesie ozonolizy jest bardziej efektywne, niż stosowanie stężonych lub rozcieńczonych roztworów kwasów nieorganicznych i prowadzi do poprawienia właściwości pojemnościowych, z osiągnięciem ok. 20-krotnie wyższej wartości pojemności właściwej dla oz-CNOs/TOABr (32,20 F g⁻¹, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) niż dla

ox-CNOs/TOABr ($2,90 \text{ F g}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) (Tabela 3) [H10]. Najwyższą wartość pojemności wyznaczono dla jonów SO_4^{2-} (Tabela 3) [H10]. Utlenienie w obecności kwasu 4-aminobenzoesowego przynosi analogiczne rezultaty, z wartością pojemności bliską 34 F g^{-1} w $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ dla niskich szybkości polaryzacji (Tabela 4) [H9].



Rys. 6. CVs zarejestrowane na elektrodzie GC pokrytej 10 mM TOABr oraz (1) CNO; (2) m-CNO; (3) m-CNO/G (1 h, $m_{\text{CNOs}}:m_{\text{węglowodory}}=2:1$); (4) m-CNO/S (1 h, $m_{\text{CNOs}}:m_{\text{węglowodory}}=2:1$); (5) m-CNO/S (2 h, $m_{\text{CNOs}}:m_{\text{S}} = 2:1$), i (6) m-CNO/S (2 h, $m_{\text{CNOs}}:m_{\text{S}} = 1:1$). Szybkość polaryzacji 20 mV s^{-1} w $0,1 \text{ M NaCl}$.

Aktywacja powierzchni materiału węglowego może również przebiegać podczas jego wyżarzania [H1]. Modyfikacja wykonana przez autora pracy, tzw. niskotemperaturowa postmodyfikacja CNOs (m-CNOs) w obecności węglowodorów, pokazuje, że charakterystyka teksturalna CNOs ulega zmianie, włącznie ze wzrostem wartości BET powierzchni. Zmiany te wpływają również na właściwości elektrochemiczne CNOs, pozwalając na łatwiejszą penetrację elektrolitu podstawowego w warstwach m-CNOs. Temperatura wyżarzania CNOs, rodzaj zastosowanych węglowodorów (W) oraz ich masa w mieszaninie wyjściowej wpływały znacząco na kinetykę ładowania warstwy m-CNOs (Rys. 6). Pojemność zależy również od wartości powierzchni właściwej materiału węglowego. Wartość S_{BET} (wyznaczona na podstawie metody Brunauer, Emmett, Teller)¹¹² zawierała się w granicach od 411 do $511 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabela 1) [H1]. Najwyższą wartość wyznaczono dla m-CNOs/S (Tabela 1).

2.2. Efekt

Efektem tego etapu badań było zgromadzenie podstawowej wiedzy na temat powierzchniowej modyfikacji nanocebulek węglowych w celu zwiększenia ich dyspersyjności oraz charakterystyka fizykochemiczna ich właściwości. Badania prezentowane w tym rozdziale można podsumować następująco:

- Przewodnictwo dla niemodyfikowanych CNOs wynosi $\sim 71,8 \mu\text{S}$ i jest bliskie właściwościom przewodników metalicznych [H6].
- Po raz pierwszy zaobserwowano korelację sygnałów IR zarejestrowanych dla CNOs z C_{60} [H10, H11].
- Szerokość połówkowa niektórych pasm IR może być wskaźnikiem stopnia powierzchniowej funkcjonalizacji CNOs [H10, H11].

- d) Utlenienie CNOs na drodze ozonolizy nie wymaga stosowania agresywnych utleniaczy i jest prostą metodą prowadzącą do zmodyfikowania powierzchni nanostruktury węglowej. Oz-CNOs są bardzo dobrze dyspergowalne w wielu polarnych rozpuszczalnikach (woda, metanol i THF). Proces ten nie prowadzi do zniszczenia struktury zewnętrznej warstwy grafenowej CNOs [H10].
- e) Dokonano po raz pierwszy jakościowej i ilościowej charakterystyki grup funkcyjnych powstałych podczas procesu utleniania CNOs w obecności 3M HNO₃ (ox-CNOs) oraz procesu ozonolizy (oz-CNOs). Miareczkowanie Boehma przeprowadzone dla obu form CNOs: ox-CNOs oraz oz-CNOs, wskazuje na odmienny chemiczny charakter powierzchni CNOs, będzie miało to istotne znaczenie dla właściwości elektrochemicznych CNOs [H10, H11].
- f) Chemiczne utlenienie CNOs w rozcieńczonym roztworze HNO₃ prowadzi do utworzenia na powierzchni nanostruktury węglowej: grup karboksylowych, eterów, ketonów i laktonów [H11].
- g) Proces ozonolizy zwiększa hydrofilowość CNOs, co jest szczególnie istotne dla wodnych EDLCs. Specyficzna pojemność warstw oz-CNOs/TOABr (43,40 F g⁻¹) jest 20-krotnie wyższa niż dla ox-CNOs/TOABr (2,29 F g⁻¹) [H10, H11].
- h) Procesy niskotemperaturowej post-modyfikacji CNOs w atmosferze powietrza, prowadzą do zmian strukturalnych wyjściowej nanostruktury węglowej, powodując tworzenie poligonalnych oraz wstęgowych struktur CNOs [H1].
- i) Niskotemperaturowa post-modyfikacja prowadzi również do wzrostu powierzchni S_{BET} z wartością maksymalną wynoszącą 511 m² g⁻¹ dla m-CNOs/S [H1].
- j) Zaobserwowano bezpośrednią korelację pomiędzy symetrią krzywych CV oraz niskotemperaturową modyfikacją CNOs, rodzajem i ilością stosowanego aktywatora [H1].
- k) Badania właściwości elektrochemicznych filmów CNO/TOABr wskazują dwa trendy: (i) CNO i m-CNO filmy wykazują bardziej hydrofobowy charakter z jednakowym wpływem kationów i anionów elektrolitu podstawowego na pojemność; (ii) filmy: m-CNO/G i m-CNO/S wykazują wyższą dostępność i łatwiejszą penetrację dla jonów nieorganicznych [H1].
- l) Redukcja ox-CNOs w roztworach wodnych przy obojętnym pH, stosując niską gęstość prądową, i jako materiał elektrodowy GC, powinna faworyzować reakcję, w której powstają: alkohole, ketony, laktony i etery (tzw. produkty non-Kolbego) [H11].¹¹³

3. Warstwy kompozytowe gromadzące ładunek elektryczny [H2, H3, H5, H7, H9, H12]

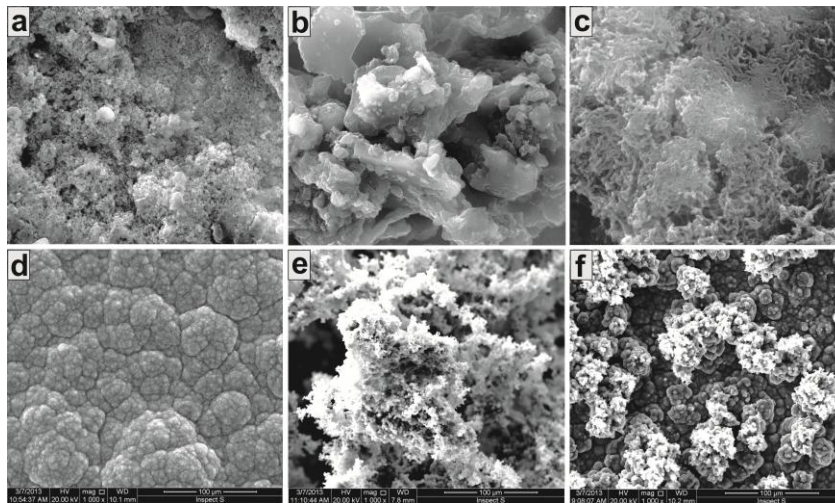
Ogniwa paliwowe, baterie i elektrochemiczne kondensatory są obecnie powszechnie wykorzystywane do magazynowania energii elektrycznej.^{114,115} Odkrycie różnych form nanostruktur węglowych wniosło ogromny postęp w tej dziedzinie badań. Unikalne połączenie mechanicznych właściwości nanostruktur węglowych z innymi fizykochemicznymi właściwościami, takimi jak: relatywnie wysoki stosunek powierzchni do objętości, wysokie przewodnictwo, wysoka trwałość termiczna, odporność na korozję, satysfakcjonująca kompatybilność tych materiałów w kompozytowych materiałach, niski koszt produkcji, czynią te materiały atrakcyjnymi dla nadprzewodników.^{116,117} Dodatkowo morfologiczna

różnorodność nanostruktur węglowych wyróżnia te materiały spośród innych. Pomimo tego, w układach gromadzących ładunek elektryczny zawierających „czysty” materiał węglowy, wciąż mamy problemy z osiągnięciem dużych wartości pojemności właściwej. Dopiero łączenie materiałów w kompozyty, umożliwia utworzenie nowych układów o lepszych właściwościach fizykochemicznych, głównie o większej trwałości mechanicznej i elektrochemicznej, niż ich komponenty wyjściowe.

Duża powierzchnia właściwa jest wymagana do budowania układów kompozytowych. Ten parametr jest decydujący dla osiągania wysokich wartości pojemności właściwej nowych materiałów. Należy podkreślić, że pojemność kompozytów węglowych będzie zależała od wielkości (średnicy i długości) stosowanych CNs, ich rozmieszczenia w matrycy polimeru, stosunku wagowego CNs do polimeru oraz stężenia i rodzaju zanieczyszczeń.¹¹⁸ Oddziaływanie pomiędzy wiązaniami π w pierścieniach aromatycznych polimerów organicznych i CNs może silnie wpływać na reakcje przeniesienia ładunku pomiędzy dwoma komponentami.¹¹⁹ Stosowanie nanostruktur węglowych w kompozytach wpływa na reakcje faradajowskie, powoduje wzrost pojemności właściwej, obniża oporność warstw oraz zwiększa ich trwałość mechaniczną. Pomimo tych licznych zalet, ich potencjał nie został w pełni wykorzystany, ponieważ niezwykle trudno jest uzyskać jednorodną dyspersję nanostruktur węglowych w matrycy polimeru.¹²⁰ Nanostruktury węglowe ulegają agregacji w wyniku silnego oddziaływania sił van der Waalsa. Kolejnym wyzwaniem jest otrzymanie kompozytu, w którym występuje silne fizyczne bądź chemiczne oddziaływanie pomiędzy CNs i polimerem, umożliwiające transport ładunku w warstwie kompozytu. Z powyższego opisu wynika, że już samo zoptymalizowanie warunków syntezy kompozytu i otrzymanie jego homogenicznej struktury jest znacznym wyzwaniem.

Z uwagi na to, że powierzchnia niemodyfikowanych nanostruktur węglowych ma swoje ograniczenia biorąc pod uwagę dostępność elektrolitu w EDLCs zbudowanych z CNOs oraz niską wartość gęstości prądowej, efektywnym wyjściem jest modyfikowanie powierzchni CNOs innymi materiałami redoks, takimi jak tlenki/wodorotlenki metali przejściowych, polielektrolity lub przewodzące polimery.¹²¹ Połączenie tych dwóch materiałów o różnym charakterze chemicznym, pozwala na wykorzystanie dużej wartości pseudopojemności pochodzącej od materiałów redoks oraz porowatości CNOs, aby utworzyć kompozyt o lepszych właściwościach elektrochemicznych. Jakkolwiek tworzone kompozyty wykazują bardzo obiecujące właściwości dla kondensatorów elektrochemicznych, liczba prac dotyczących funkcjonalizacji CNOs dla tych zastosowań jest ciągle niewielka. Zaledwie kilka prac dotyczących syntezy i elektrochemicznych właściwości kompozytów zawierających CNOs zostało do tej pory opublikowanych. Obecne badania prowadzone przez autora rozprawy habilitacyjnej wskazują, że CNOs mogą być z powodzeniem stosowane do syntezy nowych kompozytów o dużej wartości pojemności właściwej (Tabela 4). Zaletą stosowania „małych” CNOs, o średnicy od 5 do 6 nm, w porównaniu z dużymi strukturami węglowymi jest ich łatwiejsza dyspersja w roztworach wodnych podczas procesu polimeryzacji. Zapewnia to dużą jednorodność powstającego kompozytu. Kompozyty zawierające CNOs tworzą porowatą strukturę na powierzchni elektrody (Rys. 7), mają typową charakterystykę pojemnościową (Rys. 8a) oraz dodatkowo dużą trwałość mechaniczną i elektrochemiczną w szerokim zakresie

potencjałów.⁸ Struktura kompozytów zależy głównie od rodzaju materiałów wyjściowych, rodzaju syntezy (chemiczna lub elektrochemiczna) oraz stosunku masowego stosowanych komponentów.



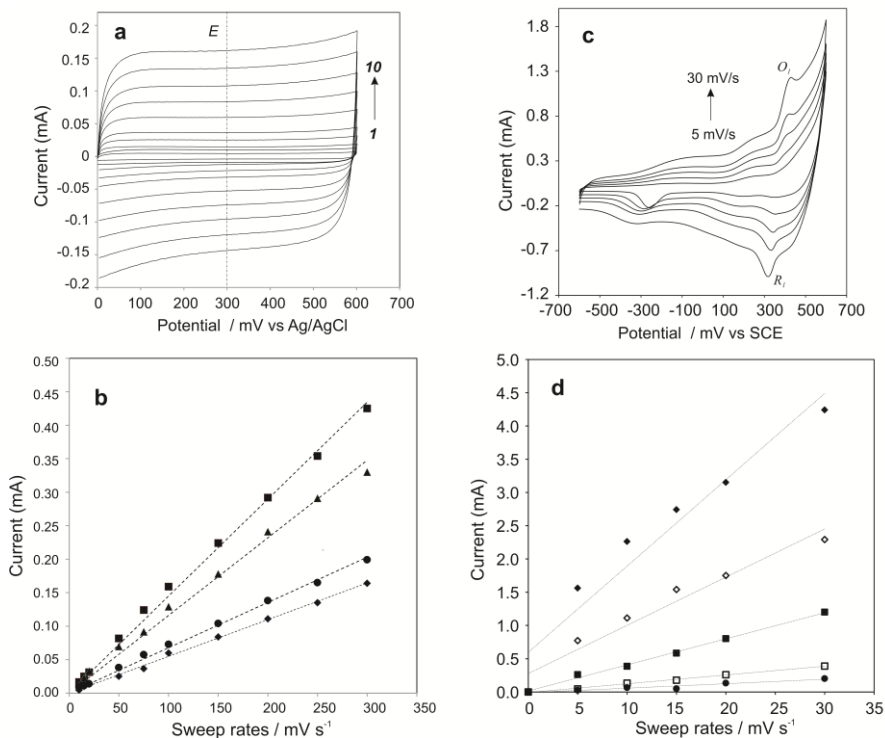
Rys. 7. Zdjęcia SEM kompozytów zawierających (a, b, d, e, f) CNOs lub (c) MWNTs oraz polimery przewodzące (a, b) PEDOT:PSS, (c) PANI, lub (d, e, f) polipirol, w różnych warunkach syntezy chemicznej i elektrochemicznej.

Polepszenie właściwości pojemnościowych materiałów zawierających CNOs zostało osiągnięte przez następujące modyfikacje:

1. tworzenie kompozytów CNOs/polimery przewodzące [H5, H7, H9];
2. tworzenie kompozytów CNOs/polielektrolity [H12];
3. tworzenie kompozytów zawierających CNOs oraz wodorotlenki/tlenki metali przejściowych [H2].

Badania właściwości elektrochemicznych zsyntezowanych kompozytów prowadzono stosując CVs oraz EIS [H2, H5, H7, H9, H12]. W przypadku badania właściwości elektrochemicznych kompozytów zawierających CNOs oraz polimery przewodzące lub stałe polielektrolity, otrzymane cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne miały kształt pseudo-prostokątny w rejestrowanym zakresie potencjałów, charakterystyczny dla idealnych kondensatorów (Rys. 8a). Stosując CVs i EIS określono trwałość elektrochemiczną, właściwości pojemnościowe warstw, kinetykę procesu ładowania warstwy podwójnej na granicy faz film/elektrolit w oparciu o model zastępczy oraz określono wpływ elektrolitu na właściwości elektrochemiczne materiału. Pomiar EIS dla kompozytów zawierających CNOs [H5, H12] wskazywały na charakter typowy dla porowatych elektrod tworzących warstwę podwójną na granicy faz z elektrolitem. Wykresy Nyquista dla kompozytów o różnym składzie masowym komponentów, pozwoliły określić wpływ poszczególnych składników na właściwości elektrochemiczne materiału elektrodowego. Pomiar EIS wskazywały, że opór warstw zależy głównie od komponentu polimerowego. Układy wykazują właściwości typowe dla prawie idealnych kondensatorów w zakresie niskich częstotliwości zmian potencjału. Wyznaczony opór elektrolitu, R_s , wykazywał zbliżone wartości dla wszystkich badanych filmów niezależnie od składu masowego kompozytów. Wzrost ilości polielektrolitu w kompozycie [H12], prowadził do wzrostu dyspersji w materiale oraz wzrostu porowatości, co w konsekwencji

powodowało wzrost pojemności otrzymanych filmów. Wartość czasu relaksacji, τ_R , wskazywała na szybki proces ładowania filmów. Zwiększenie ilości polielektrolitu w filmie skutkowało wydłużeniem stałej czasowej, a w konsekwencji wzrostem oporu przeniesienia ładunku R_{CT} . Analogiczne zależności otrzymano dla kompozytów zawierających CNOs oraz polimer przewodzący [H5].



Rys. 8. (a) CVs zarejestrowane na elektrodzie GC pokrytej CNO/PEDOT:PSS w 0,1 M NaCl; $m_{\text{CNO}}/m_{\text{PEDOT:PSS}}=1:0,1$. Szybkość polaryzacji wynosiła (1) 5, (2) 10, (3) 20, (4) 50, (5) 75, (6) 100, (7) 150, (8) 200, (9) 250 i (10) 300 mV s^{-1} . (b) Zależność i_c z v CNO/PEDOT:PSS przy +300 mV w 0,1 M NaCl. m_{CNO} do $m_{\text{PEDOT:PSS}}$ była: (\blacklozenge) 1:0,1, (\bullet) 1:0,25, (\blacktriangle) 1:0,5 i (\blacksquare) 1:1. (c) CVs zarejestrowane na elektrodzie GC w 1 M KOH pokrytej CNOs/4-DMAP/Ni(OH)₂. Szybkość polaryzacji wynosiła: 5, 10, 15, 20 i 30 mV s^{-1} . (d) Zależność i_c z v dla: (\bullet) CNOs, (\square) NiO/4-DMAP, (\blacksquare) CNOs/4-DMAP/NiO, (\diamond) Ni(OH)₂/4-DMAP i (\blacklozenge) CNOs/4-DMAP/Ni(OH)₂ przy +100 mV dla CNOs i dla pików O₁.

Wyznaczone wartości pojemności właściwej materiałów (C_s) zawierających CNOs, które mogą mieć zastosowanie w kondensatorach elektrochemicznych, zostały przedstawione w Tabeli 4 [H2, H3, H5, H7, H9, H12]. W każdym przypadku połączenie CNOs z innym materiałem organicznym lub nieorganicznym, prowadziło do wzrostu wartości prądu pojemnościowego w porównaniu do komponentów wyjściowych. Aby osiągnąć optymalny skład materiału elektrodowego wiele czynników należało brać pod uwagę podczas prowadzenia modyfikacji nanostruktur węglowych, przykładowo stopień hydratacji oraz krystaliczność tlenków metali przejściowych, degradację polimerów przewodzących, czy powierzchnię właściwą kompozytów. Porównano również właściwości elektrochemiczne kompozytów zawierających CNOs w różnym stosunku masowym tych samych komponentów [H5, H12] oraz z analogami zawierającymi jednościenne i wielościenne nanorurki węglowe (Tabela 4) [H5, H12].

Tabela 4. Wartości pojemności właściwej kondensatorów zawierających CNOs wyznaczone na podstawie krzywych chronowoltamperometrycznych [H3]

Typ materiału	Pojemność właściwa (F g ⁻¹)		Oдноniki
	from the integration of $i_c - E$ voltammogram ^[c]	from the slope of $i_c - V$ relation	
CNOs/TOABr	11,09		[H14]
CNOs ^[c]	30,6		[H2]
ox-CNOs/TOABr	2,90	2,29	[H14]
oz-CNOs/TOABr ^[d]	43,40		[H10]
CNOs/4-ABAC	34,44		[H9]
CNOs/PDDA (1 : 1)	9,26; ^[a] 19,31 ^[b]	8,96; ^[a] 18,67 ^[b]	[H12]
CNOs/PDDA (1 : 4,5)	6,02; ^[a] 33,41 ^[b]	-	[H12]
SWNTs/PDDA (1 : 1)	11,91; ^[a] 24,82 ^[b]	-	[H12]
MWNTs/PDDA (1 : 1)	5,55; ^[a] 11,56 ^[b]	-	[H12]
CNOs/Chit (1 : 1,5)	8,53; ^[a] 22,54 ^[b]	9,13; ^[a] 24,33 ^[b]	[H12]
CNOs/Chit (1 : 6,5)	4,18; ^[a] 32,07 ^[b]	-	
CNOs/4-ABAc/PANI (1 : 2)	286	306	[H5]
CNOs/4-ABAc/PANI (1 : 9)	496	506	[H5]
SWNTs/4-ABAc/PANI (1 : 2)	232	247	[H5]
MWNTs/4-ABAc/PANI (1 : 2)	268	280	[H5]
PANI	353	-	[H9]
CNOs/PEDOT:PSS (1 : 0,1)	35,16	36,52	[H7]
CNOs/PEDOT:PSS (1 : 1)	95,26	96,47	[H7]
ox-CNOs/PEDOT:PSS (1:1)	46,53	49,05	[H7]
PEDOT:PSS	22,59	24,12	[H7]
ox-CNOs/C ₆₀ -Pd	280	-	122
CNOs/Ni(OH) ₂ ^[e]	-	1225 ^[b, g]	[H2]
Ni(OH) ₂	-	548,4	[H2]
CNOs/NiO ^[e, f]	-	290 ^[b, g]	[H2]
NiO ^[f]	-	77,2	[H2]

4-ABAC: kwas 4-aminobenzoowy; Chit: chitozan; oz-CNOs: CNOs utlenione w procesie ozonolizy; ox-CNOs: CNOs utlenione w 3 M HNO₃; PANI: polianilina; PEDOT:PSS – poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyofen):poli(sulfonian styrenu); PDDA: chlorek poli(diallilodimetyloaminowy); [a] pojemność przeliczona na jednostkową masę kompozytu; [b] pojemność przeliczona na jednostkową masę CNOs lub innego materiału węglowego w kompozycie; [c] 2 mg CNOs w roztworze pasty przewodzącej i etanolu w 1 : 6 (v/v); przewodząca pasta węglowa – koloidalny grafit (20%) w roztworze 2-propanolu, 5 mV s⁻¹, 1 M KOH; [d] 0,1 M Na₂SO₄, pojemność w przeliczeniu na masę kompozytu; [e] zsyntezowane z modyfikatorem 4-DMAP (4-dimetyloaminopirydyny); [f] Ni(OH)₂ wyżarzone w 300°C w atmosferze powietrza przez 2h; [g] 1 M KOH. Wszystkie pomiary CVs, chyba że zaznaczono inaczej, prowadzono w roztworze 0,1 M NaCl. Pojemność właściwa obliczona z integracji ΔE na podstawie równania $C_s = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E)dE}{2vm(E_2 - E_1)}$, gdzie

C_s wartość pojemności specyficznej; E_1 , E_2 potencjały graniczne, pomiędzy którymi integrowana jest powierzchnia pod krzywą CV; $i(E)$ jest prądem chwilowym; $i(E)dE$ to całkowity voltametryczny ładunek wyznaczony przez integrację dodatniej i ujemnej polaryzacji w CVs; v jest szybkością polaryzacji i m masa poszczególnych próbek. ^[e] Obliczenia z liniowej zależności prądu pojemnościowego ($I-v$) ze wzoru: $i = C_s v m$.

Na szczególną uwagę zasługuje praca dotycząca badania właściwości pojemnościowych kompozytów zawierających CNOs oraz Ni(OH)₂ lub Ni [H2]. Obecność CNOs w warstwie kompozytu powoduje wzrost wartości prądów faradajowskich, prowadząc do osiągnięcia wyższych wartości pojemności właściwej oraz lepszej trwałości filmów niż niedomieszkowane Ni(OH)₂ lub NiO [H2]. Jakkolwiek właściwości pojemnościowe kompozytów CNOs/Ni(OH)₂ oraz CNOs/NiO związane są głównie z pseudopojemnościowymi właściwościami tlenku/wodorotlenku niklu (Rys. 8c), to obecność CNOs w materiale kompozytowym znacząco podnosi porowatość i powierzchnię właściwą kompozytowej elektrody [H2]. Pojemność filmów CNOs jest bardzo niska w porównaniu z wartościami osiągniętymi dla kompozytów (Tabela 4). Najwyższą wartość pojemności właściwej równą 30,6 F g⁻¹ w przeliczeniu na masę CNOs osiągnięto w warunkach chronowoltamperometrii cyklicznej, przy niskich szybkościach polaryzacji. W tym przypadku filmy zawierające CNOs, były przygotowywane z dodatkiem

mieszaniny pasty węglowej (20% grafit koloidalny w roztworze 2-propanolu). Stosowanie tej pasty znacznie obniżyło agregację CNOs w filmie i umożliwiło formowanie na powierzchni elektrody GC bardziej jednorodnych warstw, prowadząc do osiągnięcia wyższych wartości C_s elektrod modyfikowanych (Tabela 4). Znacznie wyższe wartości C_s , w zakresie od 77,2 do 548,4 F g⁻¹, otrzymano dla NiO lub Ni(OH)₂, przygotowanych w obecności różnych aktywatorów [H₂]. Wartości pojemności właściwej wahały się w zakresie od 218,2 do 1225,2 F g⁻¹, w przeliczeniu na masę kompozytu CNOs/NiO lub CNOs/Ni(OH)₂. Zgodnie z wcześniejszymi badaniami,¹²³ struktura materiału kompozytowego jest niezwykle istotna dla osiągnięcia wysokich wartości pseudopojemności oraz szybkiego ładowania i rozładowania kondensatora zawierającego Ni(OH)₂/NiO. Rola nanostruktury węglowej wykazującej dużą powierzchnię właściwą, polegała na zwiększeniu powierzchni materiału i jego porowatości, co powodowało podwyższenie wydajności utlenienia Ni(OH)₂ lub NiO.¹²⁴ Dodatkowo, obecność CNOs w filmie kompozytowym, prowadzi do wzrostu przewodnictwa tego materiału. Elektrochemiczne właściwości kompozytów: CNO/Ni(OH)₂ lub CNO/NiO, głównie zależą od morfologii oraz rozmieszczenia fazy nieorganicznej w kompozycie.¹²⁵ Połączenie CNOs z komponentem nieorganicznym, dało jak do tej pory, możliwość otrzymania homogenicznego kompozytu o najlepszych właściwościach pojemnościowych.

3.1. Efekt

Badania dotyczące syntezy i właściwości elektrochemicznych materiałów kompozytowych zawierających CNOs, można podsumować następująco:

- a) Łatwość syntezy materiałów kompozytowych zawierających CNOs, ich właściwości jonowymienne i elektrochemiczne, czynią je materiałami bardzo atrakcyjnymi dla kondensatorów elektrochemicznych.
- b) Dobra dyspersyjność w rozpuszczalnikach organicznych i nieorganicznych CNOs modyfikowanych, umożliwia otrzymywanie homogenicznych kompozytów zarówno w połączeniu z materiałami organicznymi, jak i nieorganicznymi.
- c) Dwa główne parametry wpływają na pojemność kompozytu: porowatość materiału oraz ilość CNOs w masie kompozytu.
- d) Cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne otrzymane dla kompozytów zbudowanych z CNOs oraz polimeru organicznego/polielektrolitu miały kształt pseudo-prostokątny w rejestrowanym zakresie potencjałów, charakterystyczny dla idealnych kondensatorów.
- e) Właściwości pojemnościowe kompozytów CNOs/Ni(OH)₂ lub CNOs/NiO związane są głównie z pseudopojemnościowymi właściwościami tlenku/wodorotlenku niklu, to obecność CNOs w materiale kompozytowym znacząco podnosi porowatość i powierzchnię właściwą elektrody, a tym samym dostępność materiału elektrodowego dla jonów elektrolitu.
- f) Zaobserwowano liniową zależność $I-v$ w szerokim zakresie zmian szybkości polaryzacji dla kompozytów zawierających CNOs oraz organiczne polimery lub polielektrolity.

4. Biosensory zawierające CNOs [H4, H8, H13]

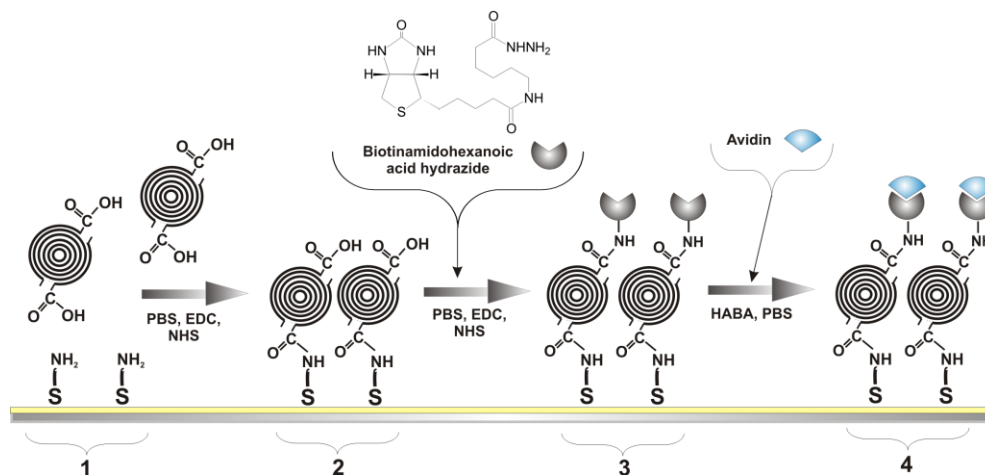
Pomimo wielu doniesień o możliwości wykorzystywania interesujących właściwości nanorurek węglowych w biosensorach i bioelektrochemii,¹²⁶ istnieje ciągle wiele problemów związanych z konstruowaniem odtwarzalnych układów elektroda/nanorurki węglowe z dobrze zdefiniowanymi właściwościami fizykochemicznymi. „Małe” CNOs wydają się być potencjalnie lepszymi nanostrukturami, z uwagi na wyższą dyspersyjność mogą być stosowane w wodnych rozpuszczalnikach. Dodatkowo możliwe jest stosowanie ich w badaniach „*in vivo*” i „*in vitro*”.

Nanocząstki, które mogą być potencjalnie wykorzystywane w biosensorach powinny charakteryzować się bardzo niską cytotoksycznością w stosunku do związków biologicznych czy żywych komórek. Przeprowadzono test MTT z użyciem soli (3-(4,5-dimetylotiazol-2-yl)-5-(3-karboksymetoksyfenilo)-2-(4-sulfofenilo)-2*H*-tetrazolowej) wobec komórek fibroblastów stosując niemodyfikowane CNO, utlenione struktury oraz te zmodyfikowane glikolem polietylenowym (PEG) [H13]. Dla trzech różnych stężeń: 30, 300 oraz 3000 $\mu\text{g ml}^{-1}$, wykazano prawie 100%-ową przeżywalność komórek. Największe obniżenie liczebności komórek fibroblastów, ok. 15%, zaobserwowano dla CNOs modyfikowanych PEGiem o stężeniu równym 3000 $\mu\text{g ml}^{-1}$. **Testy MTT wykazały niską cytotoksyczność CNOs modyfikowanych i niemodyfikowanych w szerokim zakresie stężeń oraz potwierdziły możliwość stosowania ich w biosensorach.**

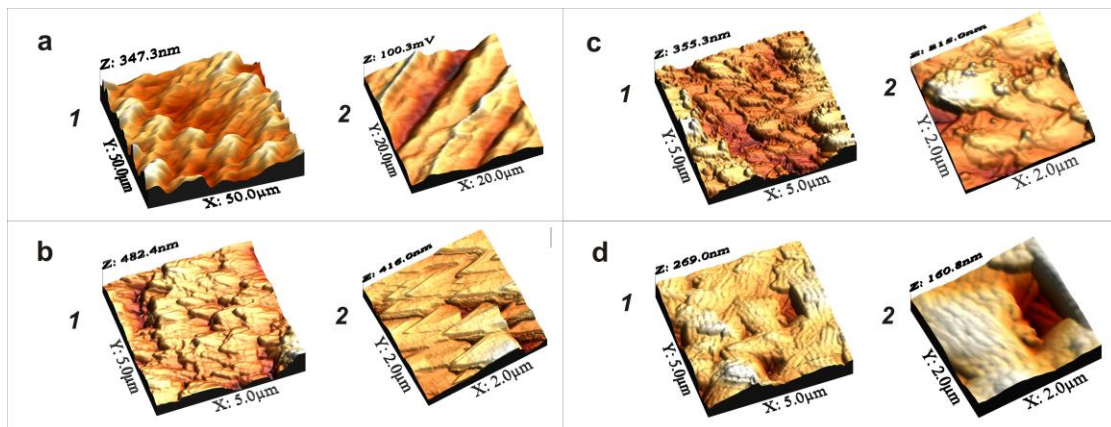
Kolejnym niezbędnym warunkiem do wykorzystywania nanocząstek w biosensorach jest zdolność oddziaływania lub tworzenia wiązań chemicznych ze związkami biologicznymi, bez obniżenia ich aktywności biologicznej. Badania przeprowadzono dla układu modelowego biotyna-awidyna [H13]. Wykorzystując do detekcji awidyny metodę powierzchniowego rezonansu plazmonów (SPR). Poszczególne etapy konstruowania bioczuJNIKA awidyny z zastosowaniem utlenionych nanocząstek CNOs (ox-CNOs) przedstawiono na Schemacie 3. Tworzony „warstwa po warstwie” biosensor awidyna/biotyna, posiadał jako jedną z warstw ox-CNOs. Sprawdzono różne konfiguracje tworzenia bioczuJNIKA, w celu wybrania optymalnego układu o największej czułości oznaczania awidyny (Tabela 5). Tworzenie czujników przeprowadzono na slajdach SPR (slajdy pokryte warstwą Au, pomiary SPR), monokryształach Au (pomiary AFM, Rys. 9) oraz folii złotej (HATR FTIR). We wszystkich przypadkach pierwszym etapem modyfikacji substratu Au, było unieruchomienie samoorganizującej się warstwy cysteaminy (Schemat 3: S-NH₂), której grupy aminowe umożliwiały dalsze etapy modyfikacji kowalencyjnej. W kolejnych etapach: ox-CNOs, biotyna i awidyna, były unieruchamiane na powierzchni złotej w różnej konfiguracji (Tabela 5). Warunki modyfikacji były jednakowe dla wszystkich procedur, przeprowadzone w roztworze buforu PBS o pH=7,4 i obecności aktywatorów (EDC i NHS) z zachowaniem stałych stężeń stosowanych komponentów.

Metoda SPR może być stosowana zarówno w analizie ilościowej jak i jakościowej. Związywanie dowolnej substancji z powierzchnią metaliczną powoduje przesunięcie kąta SPR, pozwalając na badanie samoorganizujących się warstw, określanie oddziaływań między cząsteczkami oraz szacowanie grubości zaadsorbowanego materiału. W pracy [H13] metodę SPR zastosowano do (i) potwierdzenia kolejnych etapów modyfikacji, (ii) oszacowania ilości

(masy) unieruchomionych warstw na podstawie kąta przesunięcia SPR ($\Delta\theta_{SPR}$) oraz (iii) optymalizacji biosensora awidyny. Przesunięcia kąta SPR, spowodowane tworzeniem kolejnych warstw, zostały zestawione w Tabeli 5, z uwzględnieniem $\delta\theta_{SPR}$ (wartości kąta SPR dla badanej warstwy względem czystego Au) i $\Delta\theta_{SPR}$ (wartości kąta SPR pomiędzy dwoma sąsiednimi warstwami). Analizując otrzymane wyniki stwierdzono, że kolejność immobilizacji poszczególnych warstw, charakter chemiczny oraz rozmiar stosowanych cząstek czy związków chemicznych ma znaczenie dla oddziaływań powierzchniowych.



Schemat 3. Schemat reprezentujący kolejne etapy modyfikowania powierzchni Au: (a) Au/tiol/ox-CNO/biotyna/awidyna (awidyna PDB ID: 2avi) [H13].



Rys. 9. Trójwymiarowe zdjęcia AFM wykonane w trybie przerywanego kontaktu dla powierzchni: (a) Au/tiol, (b) Au/tiol/ox-CNOs, (c) Au/tiol/ox-CNOs/biotyna oraz (d) Au/tiol/ox-CNOs/biotyna/awidyna [H13].

W oparciu o wartości przesunięć kątów SPR i współczynników refrakcji, możliwe jest oszacowanie ilości związanego materiału z powierzchnią Au. Przesunięcia kąta $\Delta\theta_{SPR}$, w przeliczeniu na jednostki rezonansowe RU, mogą być w obrębie danej grupy związków liniowo skorelowane z zaadsorbowaną masą.¹²⁷ Stosując zależność Stenberga:¹²⁸

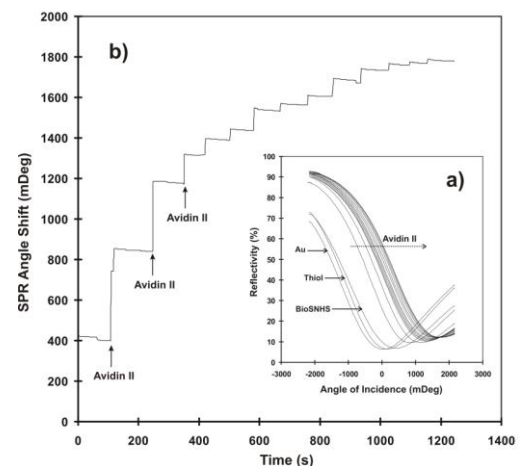
$$100 \text{ RU} = 1 \text{ ng/mm}^2 \quad (2)$$

gdzie $1000 \text{ RU} = 0,1^\circ$, wyznaczono masy zaadsorbowanych kolejnych warstw na powierzchni Au oraz przybliżone wartości samoorganizujących się warstw. Zgodność uzyskanych wyników z danymi literaturowymi,¹²⁹ potwierdza możliwość stosowania metody SPR w tego typu pomiarach. Uzyskane wyniki zostały również potwierdzone w badaniach metodą AFM.

Tabela 5. Wartości kąta SPR [H13]

Warstwa		$\delta\theta_{SPR}^{[a]}$ (°)	$\Delta\theta_{SPR}^{[b]}$ (°)
Au		0	0
cysteamina		0,153	0,153
a	biotyna (BioNHS)	0,398	0,245
	awidyna	0,963	0,565
b	biotyna (BioNHS)	0,398	0,245
	awidyna	0,963	0,565
	ox-CNOs	1,643	0,680
c	biotyna (BioNHS)	0,398	0,245
	ox-CNOs/awidyna	0,516	0,118
d	biotyna (BioNHS)	0,398	0,245
	ox-CNOs	1,753	1,355
e	ox-CNOs	1,061	0,908
	biotyna (BioAH)	1,454	0,546
awidyna		2,082	0,628

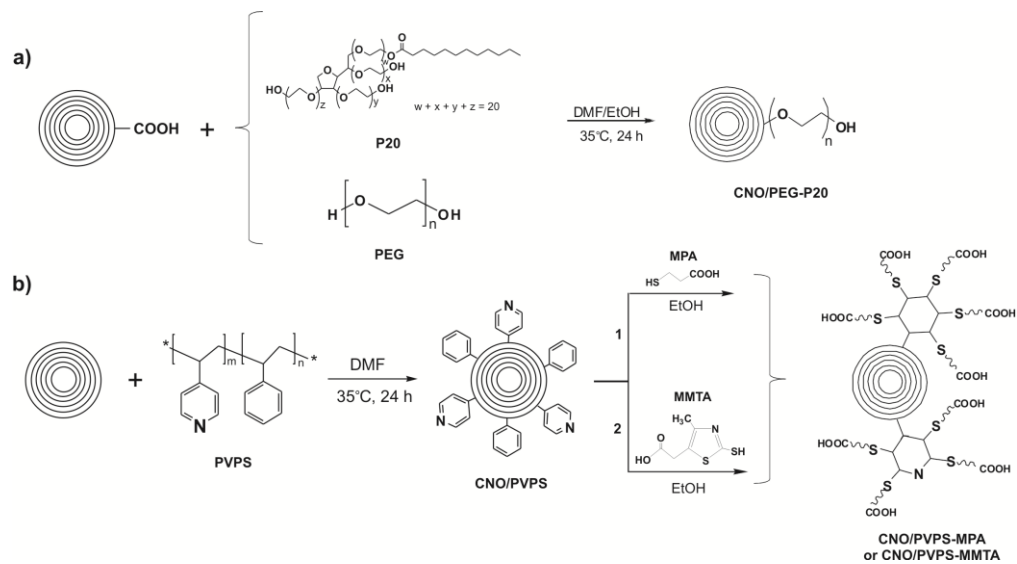
[a] $\delta\theta$ odnosi się do różnicy kąta rezonansowego w odniesieniu do niezmodyfikowanego slajdu SPR (Au), [b] $\Delta\theta$ odnosi się do różnicy kąta rezonansowego w odniesieniu do kolejnych sąsiednich warstw na slajdzie Au.



Rys. 10. (a) Krzywe eksperymentalne SPR. (b) Sensogram rejestrowany na slajdzie modyfikowanym Au/tiol/biotyna pokazującym kolejne wstrzyknięcia roztworu awidyny. W każdym kolejnym etapie, wstrzykiwano 20 μL roztworu awidyny o $C = 0,45 \mu\text{g mL}^{-1}$, w roztworze 0,1 M PBS. Szybkość przepływu wynosiła 5 $\mu\text{L min}^{-1}$ [H13].

Sprawdzono zatem możliwość analitycznego wykorzystania takiego układu. Przedstawiony na Rysunku 10 sensogram prezentuje, zarejestrowany w rzeczywistym czasie w półprzepływie, stopniowe wiązanie awidyny ze zmodyfikowaną powierzchnią Au. Uzyskane wyniki wskazują na wysoką specyficzność oddziaływania warstwy czujnikowej z dodawaną awidyną. Badając układy o różnej sekwencji warstw modyfikujących stwierdzono, że czujnik Au/tiol/ox-CNOs/biotyna jest optymalnym układem do oznaczeń awidyny. Biosensor zawierający jako jedną z warstw, ox-CNOs, zmienia strukturalne właściwości powierzchni, prowadząc do wzmocnienia sygnału analitycznego dla awidyny. **Przeprowadzone badania wykazały, że CNOs mogą być z powodzeniem stosowane jako platforma do unieruchamiania biomolekuł, ponieważ te ostatnie zachowują swoją bioaktywność oraz pozwalają na wzmocnienie mierzonego sygnału, obniżając czułość stosowanej metody [H13].**

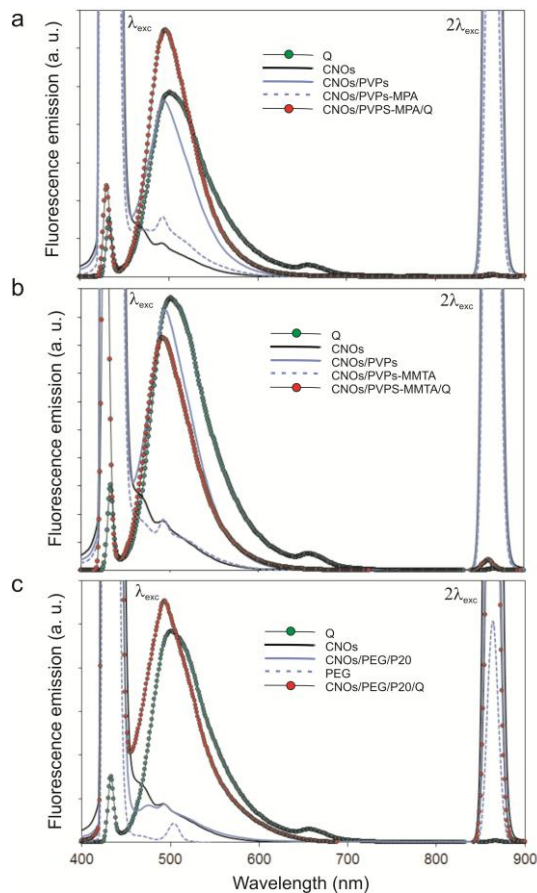
Niekowalencyjna modyfikacja struktur CNOs została zastosowana do unieruchomienia struktur polimerowych, takich jak: polistyren 4-winylopirolidonu (PVPS) albo mieszaniny glikolu polietylenowego i polisorbatu 20 (PEG/P20) na ich powierzchni [H4], zgodnie z procedurą przedstawioną na Schemacie 4. Autor tej pracy zastosował wyżej wymienione kompozyty do unieruchomienia flawonoidów [H4]. Polifenolowe związki, takie jak flawonoidy, wykazują działanie ochronne na organizm ludzki. Są one powszechnie stosowane w medycynie naturalnej. Związki polifenolowe oddziałują z białkami głównie na zasadzie hydrofobowo-jonowego oddziaływania. Przedstawicielem tego typu związków jest kwercetyna (Q, 3,3',4',5,7-pentahydroksyflawon). Modyfikację powierzchni CNOs na różnych etapach reakcji przedstawionej na Schemacie 3, potwierdzono stosując pomiary metodami: spektroskopii w podczerwieni i Ramana, transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej oraz mikroskopii konfokalnej.



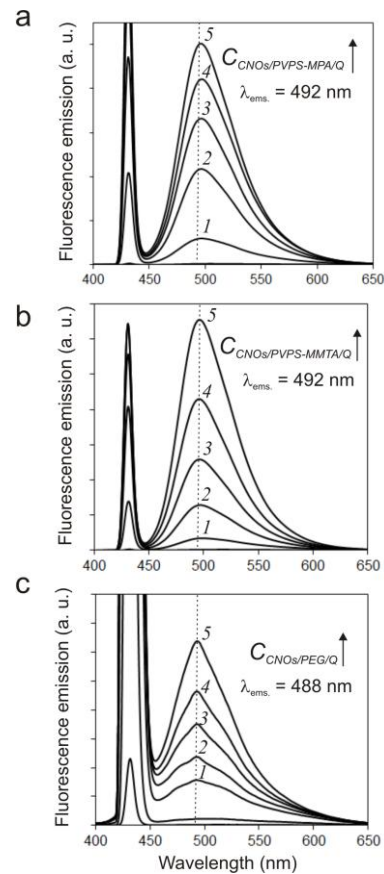
Schemat 4. Funkcjonalizacja (a) ox-CNOs z zastosowaniem PEG/P20 i (b) CNOs z PVPS oraz związkami tiolowymi [H4].

Wyniki uzyskane metodą spektroskopii fluorescencyjnej, pozwoliły stwierdzić obecność oddziaływania pomiędzy kompozytami CNOs/PVPS lub CNOs/PEG/P20 oraz Q. W supramolekularnych układach zawierających duże nanocząstki, jednym z głównych problemów, jest dobranie takiej metody badawczej, która umożliwi potwierdzenie zachodzących reakcji chemicznych na każdym etapie prowadzonego procesu. **Zastosowanie spektroskopii fluorescencyjnej, okazało się skuteczną metodą potwierdzającą oddziaływanie makroskopowych kompozytów z bardzo małymi związkami Q.**

Kwercetyna wykazuje fluorescencję w wielu rozpuszczalnikach.¹³⁰ Interesującym aspektem flawonoidów są nietypowe właściwości emisji fluorescencyjnej zależnej od otaczającego medium (przykładowo polarności, efektu wiązań wodorowych, pH roztworu czy temperatury. Pomiar fluorescencyjny przeprowadzono w roztworach niewodnych. Widma wzbudzenia i emisji supramolekularnych połączeń zawierających CNOs przedstawiono na Rysunkach 11 i 12 w roztworze dimetylosulfotlenku. W tym przypadku dokonano dwóch interesujących obserwacji. Modyfikacja PVPS z pochodnymi tiolowymi (MMTA lub MPA) prowadzi do obniżenia emisji kompozytu CNOs, w związku ze zmianą hybrydyzacji atomów węgla z sp^2 do sp^3 w pierścieniach pirydynowych lub benzenowych. PEG i kompozyty CNOs/PEG wykazują bardzo niską fluorescencyjną emisję. Widmo emisyjne kwercetyny w DMSO po wzbudzeniu przy $\lambda=430$ nm, wykazuje maksimum ok. 505 nm (Rys. 11), którego intensywność jest proporcjonalna do stężenia kompozytów CNOs i kwercetyny w roztworze (Rys. 12). Po dalszej modyfikacji kompozytów CNOs z flawonoidami, w wyniku tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy nimi, wartość długości fali emisji zaadsorbowanej Q wykazuje batochromowe przesunięcie o ok. 15 nm w porównaniu z jego odnośnikami dla pochodnych CNOs/PVPS oraz CNOs/PEG. Te obserwacje są zgodne z literaturowymi, zaobserwowanymi dla kompleksów białek i kwercetyny, gdzie tworzenie wewnątrzcząsteczkowych wiązań C-OH...O=C prowadzi do przesunięcia fluorescencyjnej emisji Q.¹³¹



Rys. 11. Widmo emisji fluorescencyjnej kwercetyny, CNOs i kompozytów: (a) PVPS-MPA, (b) PVPS-MMTA, i (c) PEG/P20 [H4].

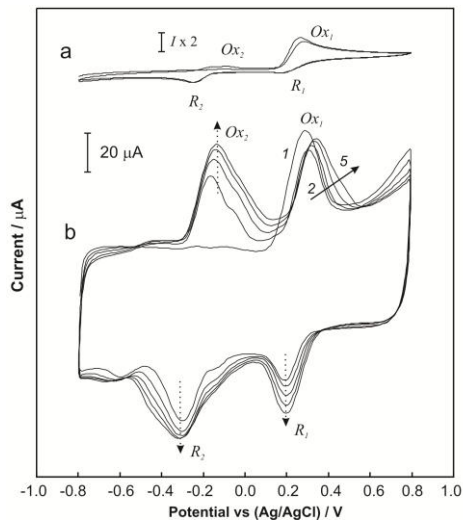


Rys. 12. Widmo emisji fluorescencyjnej (a) CNOs/PVPS-MPA/Q, (b) CNOs/PVPS-MMTA/Q, (c) CNOs/PEG/P20/Q z różnym stężeniem kompozytów [H4].

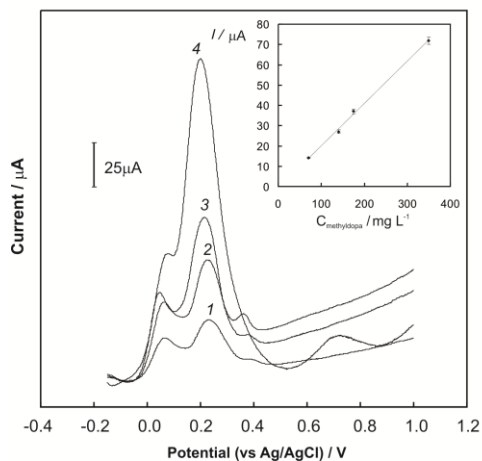
Niekowalencyjna modyfikacja CNOs polimerami PVPS lub PEG/P20 jest bardzo prostą drogą do zapewnienia wzrostu dyspersyjności CNOs zarówno w rozpuszczalnikach polarnych jak i niepolarnych. Polimery PVPS zapewniają dobrą dyspersyjność CNOs i tworzą świetną matrycę do dalszych kowalencyjnych funkcjonalizacji, przykładowo z pochodnymi tiolowymi. **Uniwersalne układy: CNOs/PVPS/tiol lub CNOs/PEG/P20, zaproponowane przez autora pracy, stwarzają wiele możliwości dla dalszych modyfikacji i z powodzeniem mogą być wykorzystywane w biosensorach czy w nośnikach substancji aktywnych.**

Dobre przewodnictwo zsyntezowanych kompozytów oraz ich właściwości jonowymiennie, pozwalają przypuszczać, że materiały te można stosować do oznaczania niektórych substancji biologicznie aktywnych. Węglowy komponent, wykazuje charakterystyczną adsorpcję związków biologicznie czynnych, zwiększając dostęp badanej substancji do powierzchni elektrody, podnosząc czułość analizy i obniżając limit detekcji. Kompozyt CNOs/PDDA stosowano do oznaczenia dopaminy (DA, 2-(3,4-dihydroksyfenilo)etyloamina) [H8]. Elektrochemiczna detekcja dopaminy wiąże się z wieloma problemami, między innymi z jej utlenianiem oraz wpływem związków zakłócających na oznaczenia DA, kwasów askorbinowego (AA) i moczowego (UA).¹³² Te dwa ostatnie związki występują w rzeczywistych próbkach biologicznych. Elektrochemiczne oznaczanie dopaminy z roztworu przeprowadzono na czystej elektrodzie GC oraz

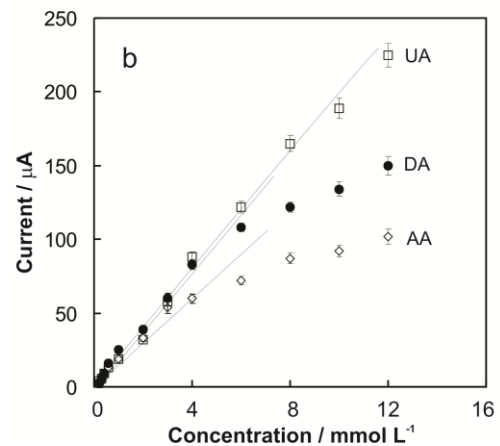
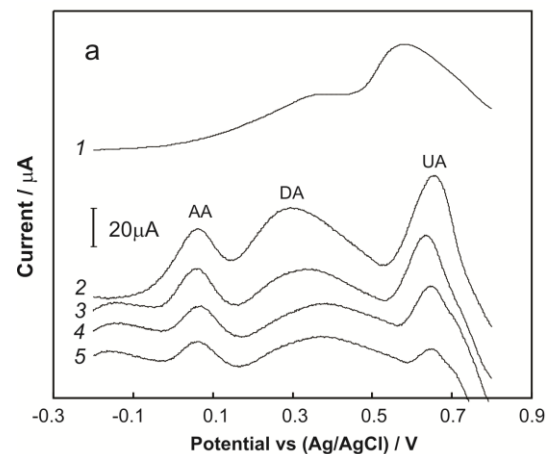
zmodyfikowanej kompozytem CNOs/PDDA (1:1) wykorzystując metodę CVs (Rys. 13). Pomiary przeprowadzono w 0,01 M roztworze buforu PBS (pH = 7,4) w układzie trójelektrodowym: elektroda pracująca GCE zmodyfikowana filmem kompozytowym CNOs/PDDA (1:1), odniesienia – elektroda chlorosrebrowa oraz pomocnicza – elektroda platynowa. Oznaczenia ilościowe i jakościowe przeprowadzono z zastosowaniem cyklicznej chronowoltamperometrii, różnicowej woltamperometrii pulsowej (DPV) oraz woltamperometrii fali prostokątnej (SQWV).



Rys. 13. CVs 3 mM dopaminy na (a) czystej GCE, i (b) elektroda GCE modyfikowana CNO/PDDA (1:1) w 0,01 M PBS. Szybkość polaryzacji wynosiła 50 mV s^{-1} [H8].



Rys. 14. Oznaczenie metyldopy z pastylek z zastosowaniem metody DPV na elektrodzie GCE modyfikowanej CNO/PDDA (1:1) w 0,01 M PBS. Stężenie leku wynosiło odpowiednio: (1) 0,1, (2) 0,2, (3) 0,25, i (4) 0,5 mg ml^{-1} (Wewnątrz: liniowa zależność pomiędzy stężeniem metyldopy i prądu pikowego: (1) 0,07; (2) 0,14; (3) 0,175; (4) 0,35 mg ml^{-1}). Parametry: E: 0,004 V; amplituda: 0,05 V; szerokość pulsu: 0,05 s [H8].



Rys. 15. Oznaczenie mieszaniny DA, AA, i UA z zastosowaniem metody SQW w 0,01 M PBS na elektrodzie GCE modyfikowanej CNO/PDDA (1:1) (a) stężenie każdego analitu wynosiło 3 mM na (1) GCE, i CNO/PDDA (1:1) dla różnych stężeń każdego analitu: (2) 2, (3) 1, (4) 0,5 i (5) 0,2 mM. (b) Krzywa kalibracyjna dla różnych stężeń analitu: 0,1; 0,15; 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 6; 8; 10; i 12 mM [H8].

Na powierzchni elektrody zmodyfikowanej filmem CNOs/PDDA, możliwe było zarejestrowanie dwóch procesów elektrotlenienia dopaminy: E_{Ox1}/E_{R1} (+290 mV/+190 mV) oraz E_{Ox2}/E_{R2} (-180 mV/-300 mV) vs Ag/AgCl (Rys. 13b), charakteryzujących się większą odwracalnością niż dla czystej elektrody GCE (Rys. 13a). Zarejestrowane krzywe DPV

dla dopaminy oraz SQW dla mieszaniny dopaminy wraz z AA i UA (Rys. 15), wskazują na liniową zależność rejestrowanego prądu procesu utlenienia od stężenia DA w całym badanym zakresie stężeń od 0,5 do 4 mM. Ze względu na dość dużą czułość i specyficzność tej metody, podjęto również próbę wykorzystania elektrody modyfikowanej CNOs/PDDA w oznaczeniach dostępnego komercyjnie leku, zawierającego substancję aktywną - metyldopę (Rys. 14). Zastosowano stężenie leku w zakresie od 0,07 do 0,35 mg ml⁻¹ (zawartość metyldopy w leku wynosiła 72% masowych leku). Wzrost stężenia badanego preparatu w analizowanym roztworze powodował liniowy wzrost wartości rejestrowanego prądu. **Otrzymane wyniki sugerują możliwość praktycznego wykorzystywania filmów CNOs/PDDA w czujnikach elektrochemicznych dopaminy.**

4.1. Efekt

Efektem tego etapu badań było zgromadzenie podstawowej wiedzy na temat metodyki powierzchniowej modyfikacji nanocebulek węglowych dla selektywnego oddziaływania ze związkami aktywnymi chemicznie. Badania prezentowane w tym rozdziale wykazują, że:

- a) „Małe” CNOs wykazują większą dyspersyjność w roztworach wodnych w porównaniu z innymi strukturami węglowymi, co umożliwia stosowanie tych nanocząstek do konstrukcji detektorów, w których konieczne jest zdyspergowanie nanostruktur w roztworze [H4, H13].
- b) CNOs mogą być z powodzeniem stosowane jako platforma do unieruchamiania biomolekuł, ponieważ te ostatnie zachowują swoją bioaktywność [H13].
- c) Niekowalencyjna modyfikacja CNOs polimerami PVPS lub PEG/P20, jest bardzo prostą drogą do zapewnienia wzrostu dyspersyjności CNOs zarówno w rozpuszczalnikach polarnych jak i niepolarnych. Uniwersalne układy: CNOs/PVPS/tiol lub CNOs/PEG/P20, stwarzają wiele możliwości dla dalszych modyfikacji i z powodzeniem mogą być wykorzystywane w biosensorach czy w nośnikach substancji aktywnych [H4].
- d) CNOs mogą być stosowane zarówno w detektorach optycznych [H4, H13] jak i elektrochemicznych [H8, H13], powodując wzrost czułości danej metody analitycznej.
- e) Węglowy komponent w kompozycie wykazuje charakterystyczną adsorpcję związków biologicznie czynnych, zwiększając dostęp badanej substancji do powierzchni elektrody, podnosząc czułość analizy i obniżając limit detekcji [H8].

5. Podsumowanie i dalsze perspektywy pracy badawczej

Wyniki uzyskane podczas realizacji badań wchodzących w zakres publikacji stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego obejmują zagadnienia o aspekcie poznawczym i praktycznym. Główną zaletą tych badań była praca z mało poznany materiałem węglowym o bardzo interesujących właściwościach fizycznych. Badania z wykorzystaniem nanocebulek węglowych oraz charakterystyka wybranych ich właściwości fizykochemicznych są najistotniejszymi osiągnięciami autora tej rozprawy. Efektem prowadzonych badań jest m. in. zgromadzenie podstawowej wiedzy na temat:

- (i) powierzchniowej modyfikacji nanocebulek węglowych czynnikami fizycznymi i chemicznymi, w celu zwiększenia ich dyspersyjności i aktywności chemicznej;

- (ii) charakterystyka ich właściwości fizykochemicznych wbudowywanych w większe supramolekularne lub kompozytowe układy, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości elektrochemicznych.

Na podkreślenie zasługuje również fakt wskazania ogromnej uniwersalności stosowanych nanostruktur węglowych, dających bardzo duże możliwości praktyczne. Wskazano kierunki potencjalnych zastosowań „małych” nanocebulek węglowych. Wykazano, że jednym z głównych kierunków zastosowania CNOs mogą być elektrochemiczne kondensatory. Jakkolwiek EDLCs zawierające CNOs mają wiele zalet, to wiele problemów musi być nadal rozwiązanych. Ponieważ wykazano teoretycznie, że „krzywizna” nanostruktur powoduje wzrost wartości znormalizowanej pojemności wraz z obniżeniem średnicy nanocząstek, wymagane jest zoptymalizowanie metod syntetycznych. Największym wyzwaniem dla poprawienia właściwości EDLCs-CNOs jest osiągnięcie wzrostu wartości gęstości prądowej układów, czyniąc je podobnymi do komercyjnych baterii. W tym przypadku, planowane są następujące kierunki badań:

- (i) Projektowanie materiałów ze zoptymalizowaną i jednorodną dystrybucją porów, które doprowadzą do wzrostu pojemności specyficznej elektrochemicznych kondensatorów.
- (ii) Projektowanie jednorodnych materiałów hybrydowych o wysokiej porowatości, które będą mogły wykorzystywać proces faradajowski zarówno w organicznych jak i wodnych elektrolitach.
- (iii) Interesującym kierunkiem dalszych badań wydają się być również modyfikacje strukturalne materiału węglowego. Obecnie, prowadzone są badania w kierunku uzyskania klatek węglowych domieszkowanych takimi pierwiastkami jak B, N czy P.

Badania, które zamierzam realizować w najbliższej przyszłości będą również kontynuacją prowadzonych przeze mnie dotychczas prac w zakresie praktycznego wykorzystania CNOs, zwłaszcza w aspekcie zastosowania ich interesujących właściwości fizykochemicznych w fotowoltaice. Obecnie materiały aktywne do stosowania w ogniwach fotowoltaicznych ograniczają się głównie do krzemu, mieszanin opartych na galu i kadmie oraz kompozytów organicznych i nieorganicznych. Jakkolwiek, wydajność tych układów osiąga 29%, wymagają one niestety stosowania ciekłych elektrolitów, kosztownej produkcji oraz przygotowywania cienkich warstw. Pomimo wielu doniesień związanych z możliwością wykorzystania unikatowych właściwości materiału węglowego, takiego jak: CNT, endohedralnych fulerenów, czy C_{60} w układach fotowoltaicznych, istnieją również ograniczenia w ich stosowaniu. Głównie osiągnięcie wysokich wydajności procesu fotowoltaicznego oraz nietrwałość materiałów organicznych jest barierą w ich wykorzystaniu na większą skalę. Jednym z głównych celów projektu, który uzyskał dofinansowanie w ubiegłym roku (SONATA BIS, UMO-2012/05/E/ST5/03800) jest zastosowanie nowych materiałów węglowych, jakimi są CNOs, unieruchomienia ich w matrycy polimeru, w taki sposób aby zoptymalizować procesy separacji ładunku. Stosowanie CNOs w układach fotowoltaicznych nie było do tej pory nigdy stosowane i jest nowością w tej dziedzinie badań.

Interesujące wydają się być również badania o kierunku biologicznym. Brak cytotoksyczności CNOs oraz ich rozmiar dają szereg możliwości aplikacyjnych, zarówno w badaniach „*in vivo*” jak i „*in vitro*”. Badania prowadzone w ramach grantu OPUS: UMO-

2011/01/B/ST5/06051, „*Modyfikowanie małych nanocebulek węglowych związkami polifenolowymi i ich potencjalne zastosowanie w biosensorach kolagenu/elastyny*”, wskazują również na możliwość wykorzystywania tych nanostruktur jako nośników substancji aktywnych, bez wpływu na bioaktywność tych ostatnich. Potwierdzeniem możliwości zastosowania CNOs w tym obszarze badań są przygotowywane obecnie dwa zgłoszenia patentowe we współpracy z dr. hab. Marcinem Moniuszko (Uniwersytet Medyczny w Białymstoku).

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. *Nature* **1985**, *318*, 162.
2. (a) S. Z. Wang, R. M. Gao, F. M. Zhou, M. Selke. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 487. (b) R. A. J. Janssen, J. C. Hummelen, N. S. Saricifti, *MRS Bulletin* **2005**, *30*, 33. (c) W. H. Shin, S. H. Yang, W. A. Goddard, J. K. Kang. *App. Phys. Lett.* **2006**, *88*.
3. Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978.
4. M. Nazario. *Chem. Comm.* **2006**, 2093.
5. (a) C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7752. (b) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. *Science* **2004**, *306*, 666. (c) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov. *Nature* **2005**, *438*, 197. (d) Y. Zhang, J. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim. *Nature* **2005**, *438*, 201. (e) K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim. *Science* **2007**, *315*, 1379. (f) M. Y. Han, B. Oezylmaz, Y. Zhang, P. Kim. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206805. (g) C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone. *Science* **2008**, *321*, 385. (h) X. Zhang, W. Sun, Y. Chen. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3924. (i) E. Bekyarova, M. E. Itkis, P. Ramesh, C. Berger, M. Sprinkle, W. A. de Heer, R. C. Haddon. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1336. (j) K. S. Subrahmanyam, A. Ghosh, A. Gomathi, A. Govindaraj, C. N. R. Rao. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **2009**, *1*, 28. (k) Y. Xiao, F. Patolsky, E. Katz, J. F. Heinfled, I. Willner. *Science* **2003**, *299*, 1877. (l) H. Gao, Y. Kong, D. Cui, C. S. Ozkam. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 471.
6. R. Bacon. *J. Appl. Phys.* **1960**, *31*, 284.
7. S. Iijima. *Nature* **1991**, *354*, 56.
8. (a) V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, I. Y. Malkov, V. M. Titov. *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *222*, 343 (b) J. Qian, C. Pantea, J. Huang, T. W. Zerda, Y. Zhao. *Carbon*, **2004**, *42*, 2691 (c) S. Tomita, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. *Diamond Relat. Mater.* **2000**, *9*, 856 (d) Q. Zou, Y. G. Li, B. Lv, M. Z. Wang, L. H. Zou, Y. C. Zhao. *Inorg. Chem.* **2010**, *46*, 127.
9. (a) N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou, G. A. J. Armatunga. *Nature*, **2001**, *414*, 506. (b) N. Sano, H. Wang, I. Alexandrou, M. Chhowalla, K. B. K. Teo, G. A. J. Armatunga. *J. App. Phys.* **2002**, *92*, 2783. (c) I. Alexandrou, H. Wang, N. Sano, G. A. J. Armatunga. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1055.
10. M. Choucair, J. A. Stride. *Carbon* **2012**, *50*, 1109.
11. T. Cabioch, M. Jaouen, E. Thune, P. Guerin, C. Fayoux, M. F. Denanot. *Surf. Coat. Technol.* **2000**, *128*, 43.
12. (a) X. H. Chen, F. M. Deng, J. X. Wang, H. S. Yang, G. T. Wu, X. B. Zhang, J. C. Peng, W. Z. Li. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 201. (b) A. G. Nasibulin, A. Moisala, D. P. Brown, E. I. Kaupinnen. *Carbon* **2003**, *41*, 2711. (c) Y. Z. Yang, X. G. Liu, B. S. Xu. *J. Mater. Res.* **2008**, *23*, 1393. (d) C. G. Zhang, J. J. Li, C. S. Shi, E. Z. Liu, X. W. Du, N. Q. Zhao. *Carbon* **2011**, *49*, 1151.
13. (a) M. Choi, I. S. Altman, Y.-J. Kim, P. V. Pikhitsa, S. Lee, G.-S. Park, T. Jeong, J.-B. Yoo. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1721. (b) T. Gorelik, S. Urban, F. Falk, U. Kaiser, U. Glatzel. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373*, 642. (c) L. Hu, S. Wang, B. Zhang, Y. Zeng. *Carbon* **2006**, *44*, 1725. (d) Y. Gao, Y. S. Zhou, J. B. Park, H. Wang, X. N. He, H. F. Luo, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 165604.
14. J. Suehiro, K. Imasaka, Y. Ohshiro, G. Zhu, M. Hara, N. Sano. *Jpn J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, L 1483.
15. V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, I. Y. Malkov, V. M. Titov. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *222*, 343.
16. (a) C. Portret, G. Yushin, Y. Gogotsi. *Carbon* **2007**, *45*, 2511. (b) Y. Gan, F. Banhart, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4751.
17. M. E. Plonska-Brzezinska, L. Echegoyen, „*Carbon nano-onions*”, CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology, Wyd. Taylor & Francis, Edytorzy: Boris I. Kharisov, Oxana V. Kharisova, Ubaldo Ortiz-Mendez. xxx **2014**
18. T. Gangadhar, V. I. Bhoi, S. Kumar, C. N. Murthy, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2013**, DOI 10.1007/s10847-013-0347-5.
19. S. Tomita, T. Sakurai, H. Ohta, M. Fujii, S. Hayashi. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 7477.
20. A. Palkar, F. Melin, C. M. Cardona, et al. *Chem.-Asian J.* **2007**, *2*, 625.

21. Th. Cabioch, S. Camelio, L. Henrard, et al. *Eur. Phys. J. B* **2000**, *18*, 535.
22. T. Pichler, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, T. Cabioch. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 155415.
23. V. Kuznetsov, A. Chuvilin, Y. Butenko, I. Y. Malkov, V. M. Titov. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *222*, 343.
24. D. Roy, M. Chhowalla, H. Wang, et al. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373*, 52.
25. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, M. Käärik, K. Svensson. *Carbon* **2001**, *40*, 2043.
26. V. L. Kuznetsov, Y.V. Butenko, A. L. Chuvilin, et al. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 397.
27. V. L. Kuznetsov, S. I. Moseenkov, K. V. Elumeeva, et al. *Phys. Status Solidi B* **2011**, *248*, 2572.
28. C. Portret, G. Yushin, Y. Gogotsi. *Carbon* **2007**, *45*, 2511.
29. J. S. Huang, B. G. Sumpter, V. Meunier, G. Yushin, C. Portret, Y. Gogotsi. *J. Mater. Res.* **2010**, *25*, 1525.
30. R. Lin, P.-L. Taberna, S. Fantini, V. Presser, C. R. Perez, F. Malbosc, N. L. Rupeinghe, K. B. K. Teo, Y. Gogotsi, P. Simon. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2396.
31. (a) D. Pech, M. Brunet, H. Durou, et al. *Nature Nanotechnology* **2010**, *5*, 651. (b) C. Largeot, C. Portret, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2730.
32. A. Hirsch, Fullerenes and Related Structures, **1999**, *199*, 1.
33. M. A. Hamon, H. Hu, P. Bhowmik, S. Niyogi, B. Zhao, M. E. Itkis, R. C. Haddon. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *347*, 8.
34. S. Tomita, T. Sakurai, H. Ohta, M. Fujii, S. Hayashi. *J. Chem. Phys.* **2011**, *114*(17), 7477.
35. D. Baowan, N. Thamwattana, J.M. Hill. *Eur. Phys. J. D.* **2007**, *44*, 117.
36. I. V. Ponomareva, L. A. Chernozatonskii. *Microelectron. Eng.* **2003**, *69*, 625.
37. S. Tomita, A. Burián, J. C. Dore, D. Lebolloch, M. Fujii. *Carbon* **2002**, *40*, 1469.
38. S. Tomita, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. *Diamond Relat Mater* **2000**, *9*, 856.
39. F. Banhart, P. M. Ayan. *Nature* **1996**, *382*, 433.
40. P. H. Redlich, F. Banhart, Y. Lyutovich, P. M. Ajayan. *Carbon* **1998**, *36*(5-6), 561.
41. Y. Gan, F. Banhart. *Adv Mater* **2008**, *20*(24), 4751.
42. J. Y. Huang. *Nano Lett* **2007**, *7*(8), 2335.
43. V. L. Kuznetsov, M. N. Aleksandrov, I. V. Zagoruiko, A. L. Chuvilin, E. M. Moroz, V. N. Kolomiichuk et al. *Carbon* **1991**, *29*, 665.
44. Z. Wen, J. Li. *J Mater Chem* **2009**, *19*, 8707.
45. V. V. Roddatis, V. L. Kuznetsov, Y. Butenko, D. S. Sua, R. Schlogla. *Phys Chem Chem Phys* **2002**, *4*, 1964.
46. M. Inagaki, *New Carbons; Control of Structure and Functions*, Elsevier, Amsterdam, **2000**.
47. R. C. Bansal, J. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, **1988**.
48. E. Raymundo-Pinero, K. Kierczek, J. Machnikowski, F. Beguin. *Carbon* **2006**, *44*, 2498.
49. (a) J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portret, P. Simon, P. L. Taberna. *Science* **2006**, *313*, 1760. (b) J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3392.
50. E. Frackowiak, F. Beguin. *Carbon* **2001**, *39*, 937.
51. E. Raymundo-Pinero, K. Kierczek, J. Machnikowski, F. Beguin. *Carbon* **2006**, *44*, 2498.
52. P. Simon, Y. Gogotsi. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845.
53. (a) G. Wang, L. Zhang, J. Zhang. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 797. (b) V. Presser, M. Heon, Y. Gogotsi. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 810. (c) P. Simon, Y. Gogotsi. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2010**, *368*, 3457.
54. J. S. Huang, B. G. Sumpter, V. Meunier, G. Yushin, C. Portret, Y. Gogotsi. *J. Mater. Res.* **2010**, *25*, 1525.
55. D. Pech, M. Brunet, H. Durou, et al. *Nature Nanotechnology* **2010**, *5*, 651.
56. D. J. Klein, W. A. Seitz, T. G. Schmalz. *Nature* **1986**, *323*, 703.
57. C. Thilgen, T. Herrmann, F. Diederich. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2268.
58. W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, et al. *Nature* **1999**, *353*, 147.
59. F. Cataldo. *Carbon* **2002**, *40*, 1457.
60. V. V. Roddatis, V. L. Kuznetsov, Y. V. Butenko, D. S. Su, R. Schlägl. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1964.
61. V. Georgakilas, D. M. Guldi, R. Signorini, R. Bozio, M. Prato. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14268.
62. C. T. Cioffi, A. Palkar, F. Melin, et al. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4419.
63. A. Palkar, A. Kumbhar, A. J. Athans, L. Echegoyen. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1685.
64. L. Zhou, Ch. Gao, D. Zhu, et al. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1389.
65. A. Molina-Ontoria, M. N. Chaur, M. E. Plonska-Brzezinska, L. Echegoyen. *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 2406.
66. K. Flavin, M. N. Chaur, L. Echegoyen, S. Giordani. *Organic Lett.* **2010**, *12*(4), 840.
67. Y. Y. Yang, S. W. Chen, Q. B. Xue, et al. *Electrochim. Acta* **2005**, *15*, 3061.
68. A. S. Rettenbacher, M. W. Perpall, L. Echegoyen, et al. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1411.
69. Y. A. Goh, X. Chen, F. M. Yasin, et al. *ChemComm* **2013**, *49*, 5171.
70. J. Guo, X. Wang, B. Xu. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *113*, 179.
71. D. Santiago, G. G. Rodríguez-Calero, A. Palkar, et al. *Langmuir* **2012**, *28*, 17202.
72. J. Du, R. Zhao, Z. Zhu. *Phys. Status Solidi A* **2011**, *208*, 878.

73. F. M. Yasin, R. A. Boulos, B. Y. Hong, et al. *Chem Comm* **2012**, 48, 10102.
74. M. E. Plonska-Brzezinska, A. Palkar, K. Winkler, L. Echegoyen, *Electrochem Solid-State Lett.* **2010**, 13(4), K35.
75. (a) R. Costa, C. M. Pereira, F. Silva. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 11125. (b) V. Lockett, R. Sedev, J. Ralston, M. Horne, T. Rodopolous. *J. Phys. Chem. C.* **2008**, 112, 7486. (c) F. Silva, C. Gornes, M. Figueiredo, R. Costa, A. Martins, C. M. Pereira. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 622, 153.
76. M. E. Plonska-Brzezinska, J. Mazurczyk, J. Brezczko, B. Palys, A. Lapinski, L. Echegoyen. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 2600.
77. J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, et al. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 3712.
78. H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis, R. C. Haddon. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 13838.
79. J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, Z. Du. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 3712.
80. H. Estrade-Szwarcopf. *Carbon* **2004**, 42, 1713.
81. G. Kalita, S. Adhikari, H. R. Aryal, M. Umeno, R. Afre, T. Soga, M. Sharon. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 063508.
82. M. Ramm, M. Ata, K.-W. Brzezinka, T. Gross, W. Unger. *Thin Solid Films* **1999**, 354, 106.
83. K. Haubner, J. Murawski, P. Olk, L.M. Eng, C. Ziegler, B. Adolphi, E. Jaehne. *ChemPhysChem* **2010**, 11, 2131.
84. J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.-C. Dai, W.-K. Yuan. *Carbon* **2007**, 45, 785.
85. M. E. Plonska-Brzezinska, A. Lapinski, A. Z. Wilczewska, A. Villalta-Cerdas, L. Echegoyen. *Carbon* **2011**, 49, 5079.
86. B. Scheibe, E. Borowiak-Palen, R. J. Kalenczuk. *J. Alloy Compd.* **2010**, 500, 117-124.
87. (a) X. Li, J. He, J. Hihath, B. Xu, S. M. Lindsay, N. J. Tao. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2135. (b) S. Sek, A. Misicka, K. Swiatek, E. Maicka. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 19671. (c) W. Haiss, S. Martin, E. Leary, H. van Zalinge, S. J. Higgins, L. Bouffier, R. J. Nichols. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 5823.
88. J. He, F. Chen, J. Li, O. F. Sankey, Y. Terazono, C. Herrero, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, S. M. Lindsay. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1384.
89. S. Sek, K. Swiatek, A. Misicka. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 23121.
90. E. Wierzbinski, J. Arndt, W. Hammond, K. Slowinski. *Langmuir* **2006**, 22, 2426.
91. (a) H. Wang, T. Abe, S. Maruyama, Y. Iriyama, Z. Ogumi, Z. Yoshikawa. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2857. (b) Y. Liu, R. L. Vander Wal, V. N. Khabashesku. *Chem. Mater.* **2007**, 19(4), 778.
92. (a) W. Haiss, S. Martin, E. Leary, H. van Zalinge, S. J. Higgins, L. Bouffier, R. J. Nichols. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 5823. (b) S. Martin, I. Grace, M.R. Bryce, C. Wang, R. Jitchati, A. S. Batsanov, S. J. Higgins, C. J. Lambert, R. J. Nichols. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9157.
93. J. He, F. Chen, J. Li, O. F. Sankey, Y. Terazono, C. Herrero, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, S. M. Lindsay. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1384.
94. R. Kötz, M. Carlen. *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 2483.
95. A. G. Pandolfo, G. J. Wilson, T. D. Huynh, A. F. Hollenkamp. *Fuel Cells* **2010**, 5, 856.
96. (a) G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, D. Aurbach. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 2486. (b) C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmantier, F. Beguin. *Carbon* **2005**, 43, 1293. (c) L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer, D. Aurbach. *Langmuir* **2005**, 21, 3198. (d) R. Lin, P. Huang, J. Segalini, C. Largeot, P. L. Taberna, J. Chmiola, Y. Gogotsi, P. Simon. *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 7025.
97. J. Chmiola, Y. Gogotsi. *Nanotechnol. Law Bus.* **2007**, 4, 577.
98. W. Li, G. Reichenauer, J. Fricke. *Carbon*, **2002**, 40, 2955.
99. M. Inagaki, *New Carbons; Control of Structure and Functions*, Elsevier, Amsterdam, **2000**.
100. R. C. Bansal, J. Donnet and F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, **1988**.
101. (a) C. Portret, G. Yushin, Y. Gogotsi. *Carbon* **2007**, 45(13), 2511. (b) P. Simon, Y. Gogotsi. *Phil Trans R Soc A* **2010**, 368, 3457. (c) R. Lin, P. Huang, J. Segalini, C. Largeot, P. L. Taberna, J. Chmiola et al. *Electrochim Acta* **2009**, 54, 7025. (d) J. K. McDonough, A. I. Frolov, V. Presser, J. Niu, Ch. H. Miller, T. Ubieto, M. V. Federov, Y. Gogotsi. *Carbon* **2012**, 50(9), 3298. (e) D. Pech, M. Burnett, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, et al. *Nat Nanotechnol* **2010**, 5(9), 651.
102. E. G. Bushueva, P. S. Galkin, A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, N. N. Gavrilov, V. L. Kuznetsov, S. I. Moiseev, *Phys. Stat. Sol. B* **2008**, 245, 2296.
103. F. Song, L. Echegoyen. *J Phys Chem B* **2003**, 107(24), 5844.
104. K. Watanabe, M. Komatsu, Y. Niidome, M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu et al. *J Phys Chem C* **2007**, 111, 6500.
105. M. E. Plonska-Brzezinska, A. Palkar, K. Winkler, L. Echegoyen. *Electrochem Solid-State Lett.* **2010**, 13(4), K35.
106. H. Luo, Z. Shi, Z. Gu, Q. Zhuang. *Anal. Chem.* **2001**, 73, 915.
107. (a) Y. Oren, A. Soffer. *J. Electroanal. Chem.* **186**, 63, 1985. (b) Y. Oren, H. Tobias, A. Soffer. *J. Electroanal. Chem.* **162**, 87, 1984. (c) M. Yaniv, A. Soffer. *J. Electrochem. Soc.* **123**, 506, 1976. (d) J. Koresch, A. Soffer, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1379, 1977. (e) J. S. Newman, C. W. Tobias. *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1183, 1962.

108. F. D. Popp, H. P. Schultz. *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 19.
109. (a) W. J. Koehl, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4686. (b) N. Sato, T. Sekine, K. Sugino. *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115*, 242. (c) S. D. Ross, M. Finkelstein. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2923.
110. K. Kinoshita, J. A. S. Bett. *Carbon* **1975**, *13*, 405.
111. R. Fernandez-Prini, In: Covington AK, Dickson T, editors. *Physical chemistry of organic solvent systems*. New York: Plenum Press; **1973**.
112. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
113. (a) W. J. Koehl, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4686. (b) N. Sato, T. Sekine, K. Sugino, *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115*, 242. (c) S. D. Ross, M. Finkelstein. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2923.
114. (a) D. R. Rolison, J. W. Long, J. C. Lytle, A. E. Fischer, Ch. P. Rhodes, T. M. McEvoy, M. E. Bourga, A. M. Lubers. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 226. (b) G. G. Wallace, J. Chen, D. Li, S. E. Moulton, J. M. Razal, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3553. (c) S. A. Sherrill, P. Banerjee, G. W. Rubloff, S. B. Lee. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20714. (d) A. Walcarius, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3649. (e) L. Duclaux, E. Frackowiak, F. Beguin. *J. Power Sources* **1999**, *81-82*, 323.
115. D. R. Rolison, J. W. Long, J. C. Lytle, A. E. Fischer, C. P. Rhodes, T. M. McEvoy, M. E. Bourga, A. M. Lubers, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 226.
116. (a) J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna. *Science* **2006**, *313*, 1760. (b) A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp. *J. Power Sources* **2006**, *157*, 11. (c) M. D. Levi, G. Salitra, N. Levy, D. Aurbach, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 872.
117. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York, **1999**.
118. C. A. Furtado, U. J. Kim, H. R. Gutierrez, L. Pan, E. C. Dickey, P. C. Eklund. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6095.
119. M. Cochet, W. K. Maser, A. M. Benito, M. A. Callejas, M. T. Martinez, J. M. Benoit, J. Schreiber, O. Chauvet. *Chem. Commun.* **2001**, 1450.
120. F. Beguin, E. Frackowiak E., *Nanotextured Carbons for Electrochemical Energy Storage. Handbook of nanomaterials*, ed. Y. Gogotsi, CRC Press, Chapter no. 26, **2006**, Chapter no. 26, 713.
121. (a) X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 666. (b) Ch.-W. Huang, Ch.-T. Hsieh, P.-L. Kuo, H. Teng. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7314. (c) M. Wu, G. A. Snook, V. Gupta, M. Shaffer, D. J. Fray, G. Z. Chen. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2297. (d) R. B. Moghaddam, P. G. Pickup. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4733. (e) N. A. Kumar, H. J. Choi, A. Bund, J.-B. Baek, Y. T. Jeong. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12268.
122. E. Gradzka, K. Winkler, M. Borowska, M. E. Plonska-Brzezinska, L. Echegoyen. *Electrochim. Acta* **2013**, *96*, 274.
123. C. Yuan, X. Zhang, L. Su, B. Gao, L. Shen. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5772.
124. Y.-z. Zheng, M.-l. Zhang. *ECS Transactions* **2007**, *2(8)*, 51.
125. P. Lin, Q. She, B. Hong, X. Liu, Y. Shi, Z. Shi, M. Zheng, Q. Dong. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A818.
126. (a) Y. Xiao, F. Patolsky, E. Katz, J. F. Heinfled, I. Willner. *Science* **2003**, *299*, 1877. (b) R. D. Averitt, D. Sarkar, D. J. Halas. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4217.
127. I. Cheiken, S. Rose, R. Karlsson. *Anal. Biochem.* **1991**, *192*, 197.
128. E. Stenberg, B. Persson, H. Ross, C. Urbaniczky. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *143*, 513.
129. B. L. Frey, C. E. Jordan, S. Kornught, R. M. Corn. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 4452.
130. (a) E. Falkovskaia, P. K. Sengupta, M. Kasha. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *297*, 109. (b) A. C. Gutierrez, M. H. Gehlen. *Spectrochim. Acta Part A* **2002**, *58*, 83.
131. B. Sengupta, P. K. Sengupta. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2002**, *299*, 400.
132. (a) E. Herlinger, R.F. Jameson, W. Linert. *J. Chem. Society: Perkin Trans.* **1995**, *2*, 259. (b) M.A. Dayton, A.G. Ewing, R.M. Wightman. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 2392.

Marta E. Płońska-Brzezińska