



UNIWERSYTET
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU
Wydział Chemii

dr Grzegorz Trykowski

Dziedzina nauk ścisłych i przyrodniczych

Dyscyplina naukowa: nauki chemiczne

Dokumenty dotyczące postępowania habilitacyjnego
na podstawie cyklu powiązanych tematycznie artykułów naukowych
opublikowanych w międzynarodowych czasopismach pt.

**Wpływ chemicznej modyfikacji wielościennych nanorurek
węglowych i grafitu na ich właściwości mikroskopowo-
spektroskopowe oraz poszukiwanie zastosowań dla
otrzymanych nanomateriałów**

Załącznik 2A – Autoreferat w języku polskim

Katedra Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy
Toruń, 2024

Spis treści

I. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe	2
II. Informacje o zatrudnieniu	2
III. Omówienie osiągnięcia naukowego	3
IV. Aktywność naukowa w innych jednostkach	46
V. Osiągnięcia dydaktyczne, organizacyjne i popularyzujące naukę	57
VI. Inne informacje	62

I. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE LUB ARTYSTYCZNE – Z PODANIEM PODMIOTU NADAJĄCEGO STOPIEŃ, ROKU ICH UZYSKANIA ORAZ TYTUŁU ROZPRAWY DOKTORSKIEJ.

Stopnie naukowe: 2012 – Doktor nauk chemicznych w dyscyplinie chemia

Promotor prof. dr hab. Stanisław Biniak. Podmiot nadający: Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, rok uzyskania 2012. Tytuł rozprawy doktorskiej: *„Badania nad poprawą skuteczności procesów uzdatniania wody konsumpcyjnej przy zastosowaniu złóż z węglem aktywnym”*.

Dyplomy: 2000 – Magister chemii

Promotor prof. dr hab. Gerhard Rychlicki, opiekun pracy dr Grzegorz Szymański. Podmiot nadający: Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, rok uzyskania 2000. Tytuł pracy magisterskiej: *„Określenie wpływu modyfikacji chemicznej węgla aktywnego na jego właściwości fizyko-chemiczne”*.

II. INFORMACJA O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH LUB ARTYSTYCZNYCH.

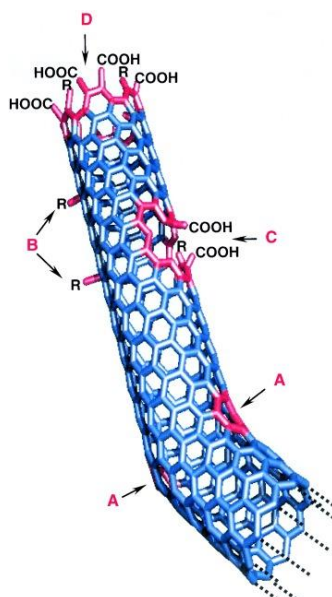
Tabela 1. Zatrudnienie w jednostkach naukowych.

Stanowiska	Jednostka	Lata
Adiunkt	Katedra Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu	2018 - obecnie
Asystent		2017 - 2018
Specjalista naukowo-techniczny	Pracownia Analiz Instrumentalnych, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu	2009 - 2017
Pracownik inżyniero-techniczny		2004 - 2008

III. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY Z DNIA 20 LIPCA 2018 R. PRAWO O SZKOLNICTWIE WYŻSZYM I NAUCE (DZ. U. Z 2021 R. POZ. 478 Z PÓŹN. ZM.). OMÓWIENIE TO WINNO DOTYCZYĆ MERYTORYCZNEGO UJĘCIA PRZEDMIOTOWYCH OSIĄGNIĘĆ, JAK I W SPOSÓB PRECYZYJNY OKREŚLAĆ INDYWIDUALNY WKŁAD W ICH POWSTANIE, W PRZYPADKU, GDY DANE OSIĄGNIĘCIE JEST DZIEŁEM WSPÓŁAUTORSKIM, Z UWZGLĘDNIENIEM MOŻLIWOŚCI WSKAZYWANIA DOROBKU Z OKRESU CAŁEJ KARIERY ZAWODOWEJ.

Aktualny stan wiedzy - wprowadzenie do tematyki zaprezentowanych osiągnięć naukowych

Nanorurki węglowe (CNT) [1,2] i grafen [3,4] są jednymi z pierwszych nanomateriałów przełomu XX i XXI wieku, otwierającymi obiecujące zastosowania w nanotechnologii, biochemii, biomedycynie, katalizie, elektronice, optoelektronice, elektrochemii czy przemyśle motoryzacyjnym i kosmicznym [5,6]. Oba nanomateriały należą do rodziny materiałów węglowych i charakteryzują się unikalnymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi. CNT są jednowymiarową alotropową formą węgla zbudowaną z pojedynczych warstw atomowego grafitu, czyli arkuszy grafenu, tworzących cylindryczne struktury jedno-, dwu- lub wielościenne [7]. Grafen tworzy (tą samą co CNT) heksagonalną odmianę alotropową węgla o strukturze dwuwymiarowej, która posiada wiązania σ C-C w płaszczyźnie i wiązania π poza płaszczyzną. Skutkuje to wyjątkowymi, ale innymi od CNT właściwościami, takimi jak: (i) znakomite parametry elektryczne i mechaniczne [8,9], (ii) unikalne właściwości optyczne [10,11] oraz (iii) wysokie przewodnictwo cieplne [12,13]. Idealne nanorurki węglowe i grafen składają się z ściśle uporządkowanych atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 . Natomiast utlenianie i funkcjonalizacja prowadzą do powstania defektów oraz wprowadzenia w strukturę heteroatomów w postaci chemicznych grup funkcyjnych. Procesy te prowadzą do zmiany hybrydyzacji atomów węgla z sp^2 na sp^3 , która odpowiada za dodatkowe właściwości związane z nieuporządkowaną strukturą [14]. Łączenie tych przeciwieństw związanych z uporządkowaniem (hybrydyzacja atomów C sp^2) i nieuporządkowaniem (C sp^3), jest cechą charakterystyczną omawianych nanomateriałów, która komplikuje ich naturę, ale otwiera jednocześnie możliwości sterowania właściwościami poprzez funkcjonalizację. Na Rys. 1 zaprezentowano na przykładzie jednościennej nanorurki węglowej (SWCNTs) rodzaje defektów charakterystycznych dla licznej grupy nanomateriałów węglowych.



Rys. 1. Defekty nanomateriałów węglowych na przykładzie jednościennej nanorurki węglowej, opis w tekście poniżej [15].

Do typowych defektów struktury węglowej zaliczamy (Rys.1): (A) obecność pięcio- lub siedmioczłonowych pierścieni węglowych, zamiast normalnego sześcioczłonowego pierścienia węglowego (tzw. defekty TSW Trower'a-Stone-Walles'a) [16,17], które mogą prowadzić do wygięcia rurek, (B) atomy węgla o hybrydyzacji sp^3 charakterystyczne dla defektów struktury węglowej (w miejscach oznaczonych R następuje podstawienie atomów węgla heteroatomami O, H, S, N), (C) szkielet węglowy uszkodzony przez warunki utleniające, w wyniku czego powstaje dziura (wakans), która zostaje podstawiona grupą funkcyjną (najczęściej występującą jest grupa karboksylowa), (D) otwarty koniec nanorurki zakończony grupami -COOH. Oprócz końców karboksylowych, których istnienie jednoznacznie wykazano [18,19], możliwe są inne grupy końcowe [15], które opisano w poniższej treści autoreferatu.

Wykorzystanie nanorurek węglowych i grafenu jest obiecujące z uwagi na wiele potencjalnych zastosowań, ale istnieją również ograniczenia, które mogą utrudniać ich pełne wykorzystanie, oto kilka z nich:

- (i) Produkcja w skali przemysłowej - obecne metody produkcji nanorurek węglowych i grafenu są kosztowne, a często nieefektywne na dużą skalę. Konieczne jest opracowanie bardziej skalowalnych i efektywnych technologii produkcyjnych [20,21].
- (ii) Jakość i czystość - istnieją trudności w sterowaniu jakością i czystością nanorurek węglowych i grafenu podczas procesu produkcji. Zanieczyszczenia mogą powodować pogorszenie właściwości materiałów, co ogranicza ich zastosowanie w zaawansowanych aplikacjach [22,23].

- (iii) Funkcjonalizacja - nanorurki węglowe i grafen często wymagają funkcjonalizacji, czyli sterowania zmianami ich właściwości fizyko-chemicznymi w celu dostosowania do konkretnych zastosowań. Proces ten może być skomplikowany i kosztowny [24,25].
- (iv) Rynek - pomimo obiecujących właściwości, nanorurki węglowe i grafen muszą jeszcze sprostać wymogom rynkowym i formalno-prawnym, co może być wyzwaniem z uwagi na ich unikalną strukturę i właściwości [26].
- (v) Ryzyko zdrowotne i środowiskowe - istnieją obawy dotyczące potencjalnego ryzyka zdrowotnego i środowiskowego związanego z ekspozycją na nanorurki węglowe i grafen. Konieczne są dalsze badania, aby zrozumieć ich wpływ na zdrowie ludzi i środowisko [27].
- (vi) Integracja z istniejącymi technologiami - wdrożenie nanorurek węglowych i grafenu może wymagać zmian w istniejących technologiach i procesach produkcyjnych, co może być skomplikowane i czasochłonne [28].

Pomimo wymienionych niedogodności, nadal trwają intensywne prace nad rozwiązaniami, które mogą pomóc w pokonaniu tych wyzwań i umożliwić wykorzystanie potencjału nanorurek węglowych i grafenu w różnych obszarach. Jedną z nowych dziedzin jest generowanie i magazynowanie energii elektrycznej [29,30]. Technologie te stały się obiektem budzącym duże zainteresowanie ze względu na jej kluczowe znaczenie dla dalszego rozwoju technologii mobilnych, motoryzacji i transformacji na zieloną energię. Omawiane nanomateriały wykazują szereg cech pożądanych do powyższych zastosowań tj.: (i) wysoką przewodność elektryczną i cieplną, (ii) wytrzymałość mechaniczną oraz (iii) stosunkowo dużą powierzchnię właściwą. Cechy te prowadzą do koncentracji aktywnych katalitycznie miejsc na dużej powierzchni, zwiększając dostęp reagentów do zachodzących reakcji [31]. Wyzwaniami, na których skupiono uwagę w początkowych latach badań naukowych nad powyższymi nanomateriałami były: (i) synteza, (ii) charakterystyka fizyko-chemiczna oraz (iii) sterowanie pożądanymi właściwościami w nanoskali. Według bazy Scopus liczba artykułów, która została opublikowana w latach 1991-2024 dla nanorurek węglowych wyniosła 130 tys., natomiast dla grafenu (2004-2024) przekroczyła 180 tys. Te tendencje są nadal utrzymywane, ale obserwuje się spadek dynamiki powstawania nowych prac. Liczby te wskazują na skalę zainteresowania i jednocześnie na ogrom tematów, którymi zajmowano się w tym czasie. W ten nurt wpisują się zaprezentowane w niniejszej pracy badania naukowe z lat 2009-2022, które są moim wkładem w rozwój podjętej tematyki i wskazują na konieczność dalszych poszukiwań naukowych w tej tematyce.

Cykl publikacji

Podstawą ubiegania się o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego są osiągnięcia, zawarte w cyklu dziewięciu, spójnych tematycznie artykułów naukowych [H1-H9], pod tytułem „**Wpływ chemicznej modyfikacji wielościennych nanorurek węglowych i grafitu na ich właściwości mikroskopowo-spektroskopowe oraz poszukiwanie zastosowań dla otrzymanych nanomateriałów**”.

Tabela 2. Zestawienie artykułów, wchodzących w skład osiągnięcia naukowego.

Lp	Opis bibliograficzny	Punkty MNiSzW*	Wskaźnik IF**	Liczba cytowań ***
H1	Trykowski G.*, Biniak S., Stobiński L., Lesiak B.: Preliminary investigations into the purification and functionalization of multiwall carbon nanotubes, Acta Physica Polonica A, Polish Academy of Sciences Institute of Physics, vol. 118, nr 3, 2010, s. 515-518 *autor korespondencyjny	13	0,467	20
H2	Lesiak B.*, Trykowski G.*, Tóth J., Biniak S., Kövér L., Rangan N., Stobiński L., Małolepszy A.: Chemical and structural properties of reduced graphene oxide - dependence on the reducing agent, Journal of Materials Science, Springer New York LLC, vol. 56, nr 5, 2021, s. 3738-3754. *autor korespondencyjny	100	4,220	96
H3	Lesiak B.*, Trykowski G.*, Tóth J., Biniak S., Kövér L., Rangan N., Małolepszy A., Stobiński L.: Effect of microwave treatment in a high pressure microwave reactor on graphene oxide reduction process : TEM, XRD, Raman, IR and surface electron spectroscopic studies, Materials, MDPI AG, vol. 14, nr 19, 2021, Numer artykułu: 5728, s. 1-19. *autor korespondencyjny	140	3,748	6
H4	Stobiński L., Lesiak B., Zemek J., Jiricek P., Biniak S., Trykowski G.: Studies of oxidized carbon nanotubes in temperature range RT-630°C by the infrared and electron spectroscopies, Journal of Alloys and Compounds, vol. 505, nr 1, 2010, s. 379-384	32	2,138	22
H5	Stobiński L., Lesiak B., Kövér L., Tóth J., Biniak S., Trykowski G., Judek J.: Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods, Journal of Alloys and Compounds, vol. 501, nr 1, 2010, s. 77-84	32	2,138	486
H6	Lesiak B., Małolepszy A., Mazurkiewicz-Pawlicka M., Stobiński L., Kövér L., Tóth J., Mierzwa B., Trykowski G.: A high stability AuPd-ZrO ₂ -multiwall carbon nanotubes supported-catalyst in a formic acid electro-oxidation reaction, Applied Surface Science, Elsevier BV - North-Holland, vol. 451, 2018, s. 289-297	35	5,155	8
H7	Richert M., Trykowski G., Walczyk M., Cieślak M., Kaźmierczak-Barańska J., Królewska-Golińska K., Sobczak J., Biniak S.: Modification of multiwalled carbon nanotubes with a ruthenium drug candidate - indazolium[tetrachlorobis(1H-indazole)ruthenate(III)] (KP1019), Dalton Transactions, RSC Publications, vol. 49, nr 46, 2020, s. 16791-16800.	140	4,39	3

H8	Nowak A., Trzcíński K., Szkoda M., Trykowski G., Gazda M., Karczewski J., Łapiński M., Maskowicz D., Sawczak M., Lisowska-Oleksiak A.: Nano tin/tin oxide attached onto graphene oxide skeleton as a fluorine free anode material for lithium-ion batteries, Inorganic Chemistry, American Chemical Society, vol. 59, nr 6, 2020, s. 4150-4159,	140	5,165	17
H9	A. Cymann-Sachajdak, M. Graczyk-Zajac, G. Trykowski, M. Wilamowska-Zawłocka, Understanding the capacitance of thin composite films based on conducting polymer and carbon nanostructures in aqueous electrolytes, Electrochimica Acta. 383 (2021) 138356.	100	7,336	35
	suma	732	37,757	693
	średnia	81	4,20	77

*punktacja w zakresie 1-50 obowiązująca w latach 2010-2018 lub w zakresie 50-200 punktów obowiązująca od 2019 roku, **wskaźnik oddziaływania Impact Factor w roku opublikowania, ***liczba cytowań wg Scopus na dzień 20.05.2024.

1. Cel badań osiągnięcia habilitacyjnego

Naukowym celem badań zaprezentowanego osiągnięcia było określenie właściwości strukturalnych i chemicznych modyfikowanych materiałów węglowych oraz poszukiwania ich zastosowań. W cyklu dziewięciu artykułów [**H1-H9**], badałem cechy próbek w nanoskali, a wyniki badań mikroskopowych porównywałem z pomiarami makroskopowymi. Analiza właściwości fizyko-chemicznych modyfikowanych materiałów węglowych pozwoliła na uzyskanie ich charakterystyki. Następnie poszukiwałem korelacji pomiędzy wyznaczonymi parametrami, a ich właściwościami, ponieważ cechy te powinny być odpowiedzialne za unikalne właściwości otrzymanych nanomateriałów węglowych. Ostatnim etapem pracy było znalezienie zastosowań dla wytworzonych nanomateriałów połączonych z nowymi składnikami. Ten etap był związany z doбором odpowiednich nanomateriałów węglowych do zaplanowanych zastosowań oraz z charakterystyką nowo zsyntetyzowanych materiałów.

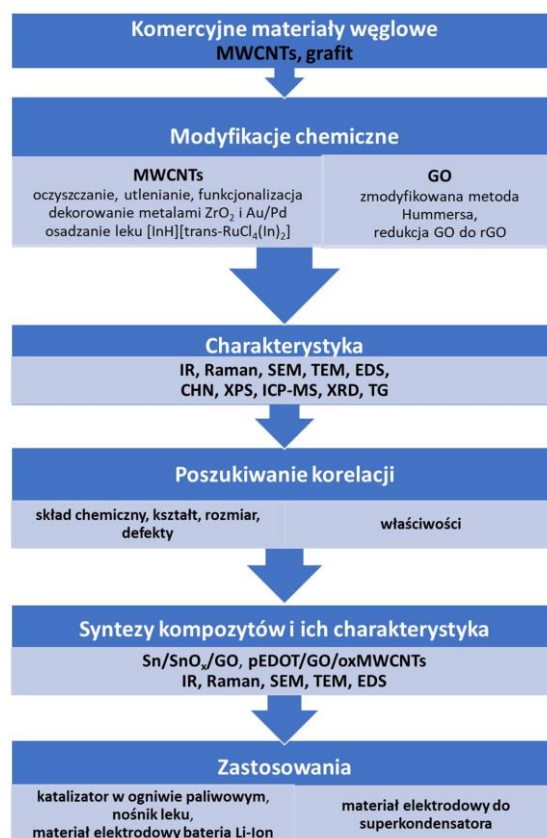
Podstawowym założeniem mojej pracy badawczej było poszukiwanie wpływu nanostruktur na właściwości makroskopowe materiałów, co zostało sprawdzone poprzez zbadanie i korelację następujących parametrów: (i) skład chemiczny, (ii) kształt, (iii) rozmiar i (iv) defekty. Do poznania właściwości nanomateriałów, konieczna jest ich charakterystyka w skali od makroskopowej do nanometrycznej. Metodyka badań obejmowała zastosowanie technik mikroskopowych (mikroskopia świetlna LM, skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa SEM, TEM) w połączeniu z metodami spektroskopii oscylacyjnej (IR, Raman), spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS), proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (pXRD) oraz metod analizy ilościowej (CHN, ICP-MS) i termicznej (TA).

Na podstawie powyższych założeń klasyfikowałem badane materiały i ich kompozyty analizując następujące parametry:

- (i) Skład chemiczny – identyfikowałem obecność chemicznych grupy funkcyjnych, oznaczałem główne pierwiastki: węgiel, tlen oraz metale występujące jako zanieczyszczenia lub nanocząstki wprowadzane celowo na powierzchnię struktur węglowych.
- (ii) Formy nanostruktur – wyróżniłem dwie struktury, nanorurki węglowe oraz kilkuwarstwowy tlenek grafenu.
- (iii) Rozmiar nanostruktury – analizowałem materiały, dla których co najmniej jeden z wymiarów nie przekraczał 100 nm.
- (iv) Defekty nanostruktur – badałem dwa rodzaje defektów: struktura uporządkowana z małą liczbą defektów np. Sn/SnO_x lub materiały, w których defekty dominują nad strukturą uporządkowaną, np. wielościenne nanorurki węglowe, tlenek grafenu, zredukowany tlenek grafenu.

Przydatność nanomateriałów węglowych wynikała głównie z ich właściwości związanych z nieuporządkowaną strukturą (defekty krawędziowych atomów węgla oraz pierścieni grafenowych jako miejsca aktywne dla różnych tlenowych grup funkcyjnych), dla których poszukiwałem zastosowań jako (i) materiały elektrodowe do magazynowania energii w bateriach litowo-jonowych i superkondensatorach, (ii) katalizatory do wytwarzania energii elektrycznej z kwasu mrówkowego w ogniwie paliwowym oraz (iv) nośniki leku antynowotworowego jako nanosystem MWCNTs-Ru.

Zamierzone cele realizowałem w następujących etapach przedstawionych na poniższym schemacie.



Rys. 2. Schemat pracy.

2. Opis uzyskanych rezultatów

Głównym wyzwaniem w badaniach z obszaru nanotechnologii jest sterowanie procesem wytwarzania i charakterystyka właściwości otrzymanych materiałów na poziomie nanometrycznym. Wymaga to stosowania wielu specjalistycznych technik eksperymentalnych oraz zaawansowanych metod wizualizacji danych. Zadania badawcze obejmują syntezę materiału, charakterystykę właściwości fizyko-chemicznych, wizualizację nanostruktur oraz modelowanie potencjalnych reakcji w określonym otoczeniu chemicznym. Interpretacja rezultatów prowadzi do poznania cech nanomateriałów, istotnych dla poszukiwania nowych zastosowań w nauce i gospodarce. Przedstawione w niniejszym opracowaniu wyniki badań zostały oparte na pracy eksperymentalnej, a mój wkład obejmował wykonanie charakterystyki mikroskopowo-spektroskopowej badanych materiałów węglowych oraz udział w ich syntezach i modyfikacjach. Pomiary wykonywałem w nano-, mikro- i makroskali, aby uzyskać komplementarną informację o nanostrukturach. Badania prowadzone były we współpracy z kilkoma grupami naukowymi z Polski, Czech, Węgier i Niemiec, co zaowocowało publikacjami w czasopismach z obszaru badań materiałów i nanotechnologii.

2.1. Syntezy i modyfikacje nanomateriałów węglowych i ich kompozytów

2.1.1. MWCNTs

Pierwotne wielościennie nanorurki węglowe (MWCNTs) zostały zakupione, a następnie oczyszczone i modyfikowane według poniższych procedur.

Modyfikacje (HNO_3) komercyjnych nanorurek węglowych (CNT CO. Ltd., Korea) w celu otrzymania utlenionych nanorurek opisano w pracach [H4, H5, H1][18,19,32]. Wybrane próbki funkcjonalizowano otrzymując MWCNTs-COONH₄, a następnie dekorowano (metodą hydrotermalną) nanocząstkami ZrO₂, lub Au/Pd w laboratorium dr. Leszka Stobińskiego w IChF PAN [H6][33].

Bazą azotowanych wielościennych nanorurek węglowych były komercyjne MWCNTs (NanoAmor, Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. USA), które poddano oczyszczeniu (HCl , H_2O_2), utlenieniu (H_2SO_4 , H_2O_2) i funkcjonalizacji (SOCl_2 , NaN_3) według procedury opisanej w pracy [H7] [34]. Na otrzymany materiał MWCNTs-NH₂ osadzano lek o wzorze sumarycznym $[\text{InH}][\text{trans-RuCl}_4(\text{In})_2]$, otrzymując nanorurki z kompleksem rutenu $[\text{MWCNT-NH}_3^+][\text{RuCl}_4(\text{In})_2^-]$ oznaczone MWCNTs-Ru.

2.1.2. Tlenek grafenu (GO) i zredukowany tlenek grafenu (rGO)

Tlenek grafenu (GO) przygotowano z komercyjnie dostępnego grafitu (czystości 99,0% Acros Organics, USA, 325 mesh) za pomocą zmodyfikowanej metody Hummersa (utlenianie mieszaniną $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, a następnie eksfoliacja w ultradźwiękach). Natomiast zredukowany tlenek grafenu (rGO) otrzymano w wyniku reakcji chemicznych z użyciem serii reduktorów (hydrazyny N_2H_4 , formaldehydu CH_2O , kwasu mrówkowego HCOOH) oraz mikrofal i wysokiego ciśnienia [H3] [35] lub za pomocą serii odczynników (borowodorku sodu NaBH_4 , hydrazyny N_2H_4 , formaldehydu CH_2O , i kwasu L-askorbinowego $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), która przebiegała w wodnej zawieszynie GO [H2][36]. Syntezy tych materiałów prowadzone były w zespole dr. hab. Leszka Stobińskiego, (Laboratorium Grafenowe, Politechnika Warszawska).

2.1.3. Sn/SnO_x/GO

Kompozyt nanocząstek cyny/tlenek cyny z tlenkiem grafenu (Sn/SnO_x/GO) syntetyzowano w dwuetapowym procesie. W pierwszym etapie otrzymano nanocząstki Sn/SnO_x z zastosowaniem pulsacyjnej ablacji laserowej (PLAL). W drugim etapie wykonano elektrodę stosując zawiesinę Sn/SnO_x z tlenkiem grafenu i dodatkiem spoiwa, którym była sól sodowa karboksymetylocelulozy (CMC) [H8] [37]. Te materiały otrzymano w grupie badawczej dr. hab. Andrzeja Nowaka z Politechniki Gdańskiej.

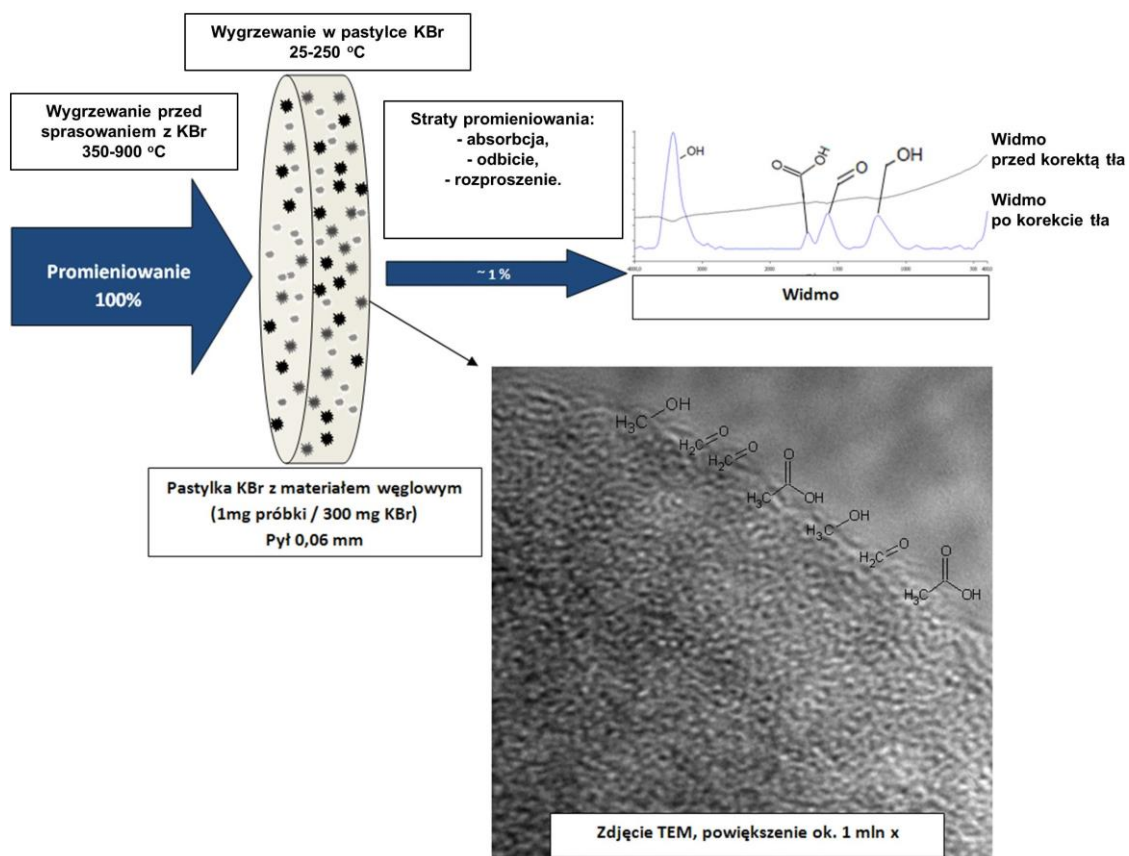
2.1.4. pEDOT/GOx/oxMWCNTs

Warstwy kompozytowe pEDOT/GOx/oxMWCNTs wytworzono w postaci cienkich folii na podłożu Pt lub FTO. Proces elektroosadzania prowadzono w układzie trójelektrodowym w wodnej zawieszynie materiałów węglowych (utlenionych wielościennych nanorurek węglowych (oxMWCNTs) i tlenku grafenu (GOx)) zawierających EDOT (3,4-etylenodioksytiofen). W trakcie syntezy z monomeru EDOT powstał polimer pEDOT (poli(3,4-etylenodioksytiofen)) z domieszkami GOx i oxMWCNTs, [H9][38]. Materiał syntetyzowano w grupie badawczej dr hab. Moniki Wilamowskiej-Zawłockiej z Politechniki Gdańskiej.

2.2. Preparatyka próbek do pomiarów transmisyjnych IR i TEM

2.2.1. IR

Wyzwaniem w zarejestrowaniu widm IR nanomateriałów węglowych są straty promieniowania wynikające z odbicia i rozpraszania oraz duża absorpcja wynikająca z rozbudowanej powierzchni właściwej, dlatego kluczowym w uzyskaniu dobrej jakości wyników spektroskopowych jest odpowiednia preparatyka próbek. W tym celu udoskonaliłem sposób rejestracji widm IR dla węgli aktywnych w postaci pastylek KBr i zastosowałem go dla wielościennych nanorurek węglowych oraz tlenku grafenu. Metoda pozwala na rejestrację widm próbek nanomateriałów pierwotnych oraz wygrzewanych do temperatury 900°C. Opracowana przeze mnie modyfikacja polegała na zastosowaniu wygrzewania pastylek według dwóch sposobów: (i) próbki badane zmieszane z KBr, po sprasowaniu wygrzewano w próżni ($p=10^{-3}$ Pa) w zakresie temperatur 50-250°C i rejestrowano widmo każdej pastylki; (ii) najpierw wygrzewano próbki materiałów węglowych w próżni ($p=10^{-3}$ Pa) w zakresie 350-900°C, następnie próbki badane zostały sprasowane z KBr i rejestrowano widmo każdej pastylki zawierającej wygrzany materiał. W wyniku udoskonalonej preparatyki zaobserwowałem wzajemne spadki i przyrosty poszczególnych grup funkcyjnych (na Rys. 6a można zaobserwować zanik pasma -OH przy 3442 i 1632 cm^{-1} przy jednoczesnym przyroście względnej intensywności pasm CO_2 przy 2342 cm^{-1}), a w przypadku wygrzewania w zakresie temperatur 50-250°C (Rys. 6b) uzyskano informację o produktach rozkładu poszczególnych grup, które pozostały wewnątrz pastylek KBr. Metoda została skutecznie zastosowana w moich dalszych badaniach jako oryginalna procedura modyfikacji materiału węglowego i zastosowana w publikacjach [H1, H4] [19,32]. Szczegółowy opis zachodzących zmian na widmach IR zaprezentowano poniżej w punkcie 2.3.1.1.



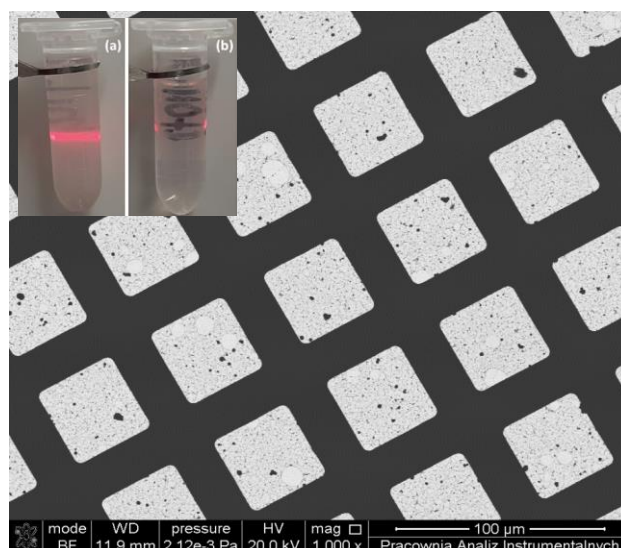
Rys. 3. Schemat przedstawiający metodę preparatyki i rejestracji widm IR dla rozdrobnionych nanomateriałów węglowych zatopionych w pastylce KBr [materiał niepublikowany].

2.2.2. TEM

Wiadomym jest, że zbyt duże (powyżej 1 μm) wymiary badanego materiału, a szczególnie grubość próbki powyżej 100 nm uniemożliwiają wykonanie powtarzalnych pomiarów mikroskopowych TEM, STEM. Aby temu zaradzić opracowałem metodę preparatyki dla nanomateriałów proszkowych, która łączy przygotowanie próbek w postaci zawiesiny koloidalnej nanomateriału, z testem przydatności próbki do badań z nanometryczną rozdzielczością. Metoda polega na przygotowaniu ok. 5 ml roztworu z nanomateriałem dyspergowanym za pomocą ultradźwięków, który następnie przeświecła się laserem. Pojawienie się efektu Faradaya-Tyndala [39–41], widocznego na Rys.4a, świadczy o nanometrycznych rozmiarach cząstek zawiesiny. Ostatnim etapem było pobranie 8 μl zawiesiny, naniesienie na siateczkę np. miedzianą z błonką węglową typu Lacey Carbon, odparowanie rozpuszczalnika i pomiary mikroskopowe (Rys. 4).

Opracowana przeze mnie dogodna i powtarzalna metoda preparatyki nanomateriałów proszkowych, była stosowana do analizy licznych próbek techniką TEM i STEM. Jest to jednocześnie szybki test dla nanomateriałów proszkowych wskazujący na właściwe rozdrobnienie próbki przed umieszczeniem jej na siateczce do pomiarów transmisyjnych, który

był skutecznie zastosowany w publikacjach [H2, H3, H6-9] [34,35,37,38,42,43]. Na rysunku 4 przedstawiono zdjęcia z aparatu fotograficznego roztworów etanolu, prześwietlanych laserem, (a) widoczny efekt Faradaya-Tyndala dla zawiesiny TiO_2 , świadczący o powstaniu roztworu koloidalnego, (b) w czystym etanolu brak charakterystycznego czerwonego prążka. W przypadku zbyt dużych cząstek, siły grawitacji powodują opadanie materiału na dno naczynia. Taki materiał nie nadaje się do pomiarów mikroskopowych TEM/STEM.



Rys. 4. Zdjęcie STEM siateczki z błonką węglową typu Lacey carbon zawierającą suspensję nanocząstek TiO_2 oraz zdjęcie roztworu prześwietlanego laserem: zawiesina TiO_2 w etanolu (a), etanol (b) [materiał niepublikowany].

2.3. Charakterystyka mikroskopowo-spektroskopowa badanych nanomateriałów węglowych

2.3.1. MWCNTs

Użyte do charakterystyki wielościennych nanorurek węglowych techniki pomiarowe obejmowały: analizę elementarną (CHN), mikroskopię elektronową (SEM i TEM) z analizą rentgenowską (EDS), spektrometrię mas (ICP-MS), spektroskopię w podczerwieni i Ramana (IR, R) i termogravimetrię (TG). Wykonane przez mnie badania dostarczyły informacji o MWCNT z zakresu: (i) składu pierwiastkowego materiału, (ii) topografii, (iii) charakterystyki form molekularnych na powierzchni analizowanych nanomateriałów, (iv) charakterystyki właściwości termicznych, w tym identyfikacji produktów rozkładu termicznego nanorurek. Badania potwierdziły, że utlenianie MWCNTs prowadzi do usunięcia węgla amorficznego i wytworzenia karboksylowych grup funkcyjnych na powierzchni nanorurek. Dalsza modyfikacja utlenionych nanorurek polegała na podstawieniu grupy $-\text{NH}_4^+$ w miejsce atomu wodoru w grupie karboksylowej $-\text{COO}-\text{H}$. Wykazałem, że ta modyfikacja pozwoliła na

wprowadzanie w kolejnym etapie nanocząstek (ZrO_2 , AuPd) w strukturę nanorurek węglowych [H6] [43].

Tabela 4. Porównanie składu wielościennych nanorurek węglowych komercyjnie dostępnych (c-MWCNTs) i utlenianych w laboratorium (ox-MWCNTs) [H1][32]

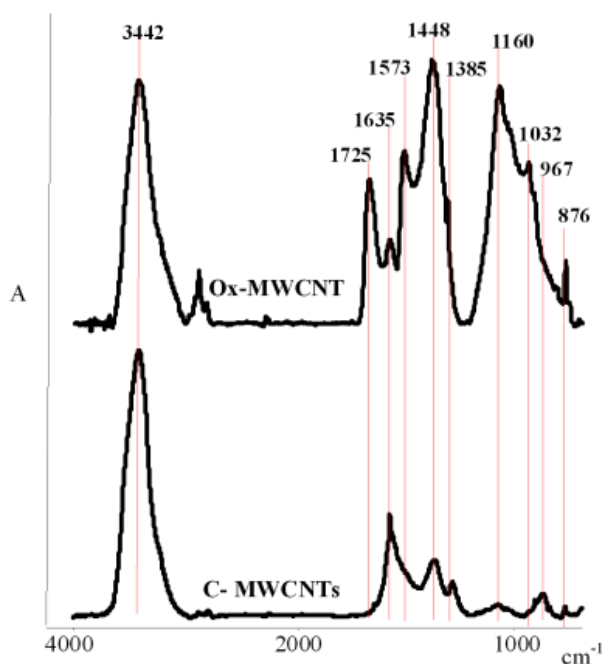
Element	Elemental analysis [wt%]	EDS [wt%]	ICP-MS [wt%]	Elemental analysis [wt%]	EDS [wt%]	ICP-MS [wt%]
	c-MWCNTs			ox-MWCNTs		
C	96.70	76.82	–	89.70	80.39	–
H	0.24	–	–	0.51	–	–
N	0.76	14.61	–	0.66	11.14	–
O	2.30	6.12	–	9.13	8.47	–
Al	–	0.55	0.15	–	0.00	0.010
Fe	–	1.90	0.63	–	0.00	0.000

Proces utleniania próbki pierwotnej (c-MWCNTs) doprowadził do wprowadzenia w strukturę (ox-MWCNTs) ok. 7% wag. tlenu. Udział wodoru i azotu w porównywanych próbkach (c-MWCNTs i ox-MWCNTs) pozostał niezmienny na poziomie ok. 1% wag. Dane te wskazują na efektywność wytworzenia tlenowych grup funkcyjnych w strukturze wielościennych nanorurek węglowych oraz usunięcie węgla amorficznego. Analiza metodą fluorescencji rentgenowskiej (EDS) pozwoliła na zidentyfikowanie 2,45% wag. Al i Fe w próbce c-MWCNTs. Pierwiastki te stanowią pozostałość katalizatorów po procesie syntezy wielościennych nanorurek węglowych i w wyniku zastosowanych modyfikacji zostały skutecznie usunięte w utlenianej próbce. Rezultat ten potwierdziła analiza ICP-MS, która jednak wykazała niższą początkową zawartość tych metali. Różnice wynikają z większej objętości badanego materiału w metodzie ICP-MS w stosunku do punktowej analizy EDS wykonanej w mikroskali. Pomimo tych różnic, wyniki oznaczeń metali metodami ICP-MS i EDS próbek ox-MWCNTs wskazują, że podczas utleniania nanorurek, atomy żelaza zostały całkowicie usunięte i pozostały tylko śladowe ilości glinu. Sumaryczne wyniki analiz ilościowych (CHN, EDS i ICP-MS), wskazują, że utlenianie próbek handlowych pozwala na wprowadzenie atomów tlenu w strukturę nanorurek węglowych i usunięcie zanieczyszczeń metalicznych (żelazo i glin) oraz węgla. Wyniki te potwierdzają, że opracowana we współpracy z dr hab. Stobińskim, nowa i efektywna metoda modyfikacji wielościennych nanorurek węglowych, poprzez wprowadzenie tlenowych grup funkcyjnych i usunięcia amorficznych form węgla oraz metalicznych żelaza i glinu, pozwala na kontrolowaną syntezę nowych materiałów na bazie MWCNTs. Cechy strukturalne nowych MWCNTs zbadane metodami spektroskopii molekularnej potwierdziły innowacyjne cechy tych materiałów.

2.3.1.1. Charakterystyka efektów utleniania wielościennych nanorurek węglowych za pomocą spektroskopii IR i Ramana

W widmie oscylacyjnym w średnim zakresie podczerwieni ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) obserwuje się pasma od drgań walencyjnych grup obecnych w MWCNTs np.: OH, NH, CO; zaś w widmie Ramana aktywne są symetryczne drgania walencyjne i deformacyjne. Analiza widm IR i Ramana pozwala na obserwację subtelnych zmian budowy molekularnej MWCNTs, dając pełne informacje o naturze budowy strukturalnej badanych substancji [44].

Widma IR (Rys. 5) wielościennych nanorurek węglowych wskazują na występowanie intensywnych pasm centrowanych przy 3442 cm^{-1} , pochodzących od drgań walencyjnych wiązania -OH w powierzchniowych grupach -COOH i od zaadsorbowanych cząsteczek H_2O . Obserwowana asymetria pasma drgań -OH wskazuje na obecność silnych wiązań wodorowych pomiędzy grupami OH..OH na powierzchni nanomateriału. Natomiast pasma w zakresie $1750\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ można przypisać drganiom rozciągającym C=O od grup karboksylowych, ketonów/chinonów oraz drgań rozciągających C=C w pierścieniu aromatycznym. Pasma w zakresie $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ wskazują na obecność wiązań C-O-C (symetryczne drgania rozciągające) w układach eterowych, epoksydowych i fenolowych w różnym otoczeniu chemicznym [H1] [32].

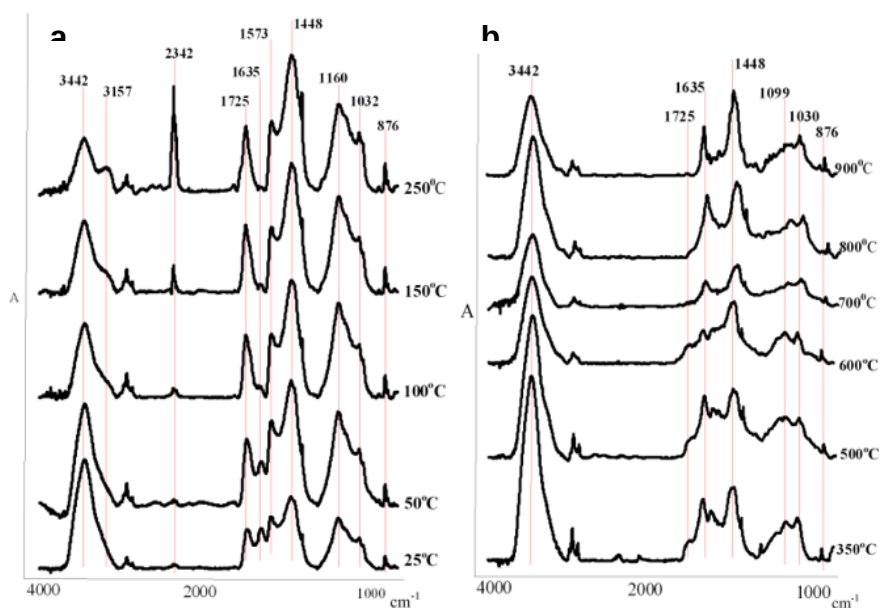


Rys. 5. Porównanie widm IR wielościennych nanorurek węglowych komercyjnie dostępnych (c-MWCNTs) i utlenianych w laboratorium (ox-MWCNTs) [H1][32]

Widma IR na Rys. 6 otrzymane dla utlenionych i następnie wygrzanych próbek wskazują na znaczne zmiany na powierzchni badanych nanomateriałów. Świadczy o tym pojawienie się

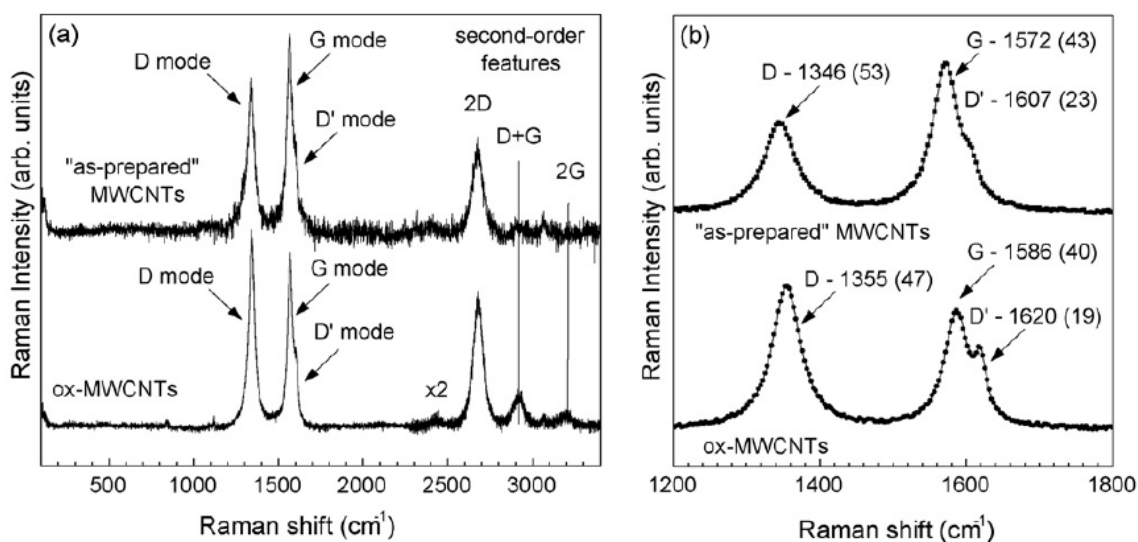
następujących pasm: (i) 3157 cm^{-1} od drgań grupy -OH zaadsorbowanej w strukturze MWCNTs, (ii) 1725 cm^{-1} potwierdza obecność grup karbonylowych, (iii) 1573 cm^{-1} $\text{C}=\text{C}$ lub $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. W wyniku zastosowanej procedury utleniania nastąpiło zmniejszenie względnej intensywności pasma -OH przy długości fali 1635 i 3442 cm^{-1} od drgań deformacyjnych i rozciągających, przypisanego do zaadsorbowanej wody. Jednocześnie intensywność drgań od pasma grupy karbonylowej przy 1725 cm^{-1} wzrasta, co jest efektem zastosowanego procesu utleniania. Wygrzewanie wcześniej utlenionych próbek (ox-MWCNTs) w zakresie temperatur $25\text{--}250^\circ\text{C}$ prowadzi do desorpcji H_2O i CO_2 . Produkty gazowe powstają w wyniku rozkładu grup funkcyjnych, takich jak -COOH , $>\text{C}=\text{O}$ i -OH . Wygrzewanie w atmosferze argonu i bez dostępu powietrza, zmniejsza względną intensywność pasm -OH (1635 i 3442 cm^{-1}), jednocześnie zwiększając intensywność pasma 2342 cm^{-1} (CO_2 uwięziony w KBr). Wygrzewanie w wyższych temperaturach ($350\text{--}900^\circ\text{C}$) prowadzi do postępującej wraz ze wzrostem temperatury, destrukcji grup karboksylowych, co obserwuje się przez spadek intensywności pasma 1725 cm^{-1} . Do całkowitego rozpadu -COOH dochodzi, kiedy temperatura osiąga 800°C .

Opracowana przeze mnie metoda preparatyki i obróbki termicznej nanorurek, pozwoliła na potwierdzenie następujących właściwości badanych nanomateriałów: (i) usunięcie zaadsorbowanej wody (zanik pasma 3442 i 1635 cm^{-1}), (ii) wykazanie degradacji grup funkcyjnych (zawierających tlen i węgiel) w zależności od temperatury wygrzewania, któremu towarzyszy powstawanie CO_2 (pasma 2342 cm^{-1}), (iii) określenie temperatury rozkładu grup karboksylowych powyżej 800°C .



Rys. 6. Widma IR próbek utlenianych wygrzewanych w zakresie temperatur $25\text{--}250^\circ\text{C}$ (a) i $350\text{--}900^\circ\text{C}$ (b). [H1][32]

Widma Ramana wielościennych nanorurek węglowych komercyjnych i modyfikowanych zaprezentowano na Rys. 7, widmo (a). Obserwuje się główne pasmo grafitowe G drgań rozciągających C-C (1580 cm^{-1} reprezentacja E_{2g}), zaś jego intensywność jest miarą uporządkowania w strukturze grafitowej. Ponadto na widmie występują dwa pasma wywołane defektami, D dla 1340 cm^{-1} i D' przy około 1620 cm^{-1} . Ponadto dla obu próbek obserwuje się pasmo defektowe drugiego rzędu 2D przy 2700 cm^{-1} , a drgania rozciągające C-H oznaczone jako D+G występują przy 2920 cm^{-1} tylko dla próbki utlenionej. Szczegółową strukturę pasm D i G przedstawiono na Rys. 7 widmo (b), gdzie pokazano wartości przesunięć Ramana dla pasm oraz ich szerokości połówkowe w połowie wysokości (FWHM, wartości w nawiasach). Interesującym jest około dwukrotny wzrost intensywności pasma defektowego D w stosunku do pasma grafitowego G. Odzwierciedla to stosunek intensywności I_D/I_G wynoszący odpowiednio 0,75 dla próbki komercyjnej oraz 1,44 dla próbki utlenionej, który jest najprawdopodobniej konsekwencją zwiększonej liczby atomów węgla o hybrydyzacji sp^3 w ox-MWCNT. Wartość FWHM głównych pasm D i G nieznacznie zmniejszyła się po utlenieniu („as-prepared-MWCNTs” D - 1346 (53), G - 1572 (43), ox-MWCNTs” D - 1355 (47), G - 1585 (40), co można przypisać mniejszej ilości węgla amorficznego w próbce utlenianej. Obserwuje się duże przesunięcie trybu G ($+14\text{ cm}^{-1}$), co sugeruje zmiany w strukturze elektrochemicznej [45] nanorurek, np. poprzez zmianę ilości i rodzaju grup chemicznych przyłączonych do ścian/krawędzi MWCNT [46] lub/i zwiększoną zawartość tlenu w strukturze nanorurek, która działa jak domieszka typu p w półprzewodnikach.



Rys. 7. Porównanie widm Ramana wielościennych nanorurek węglowych komercyjnie dostępnych (as-prepared-MWCNTs) i modyfikowanych w laboratorium (ox-MWCNTs) [H5][18]

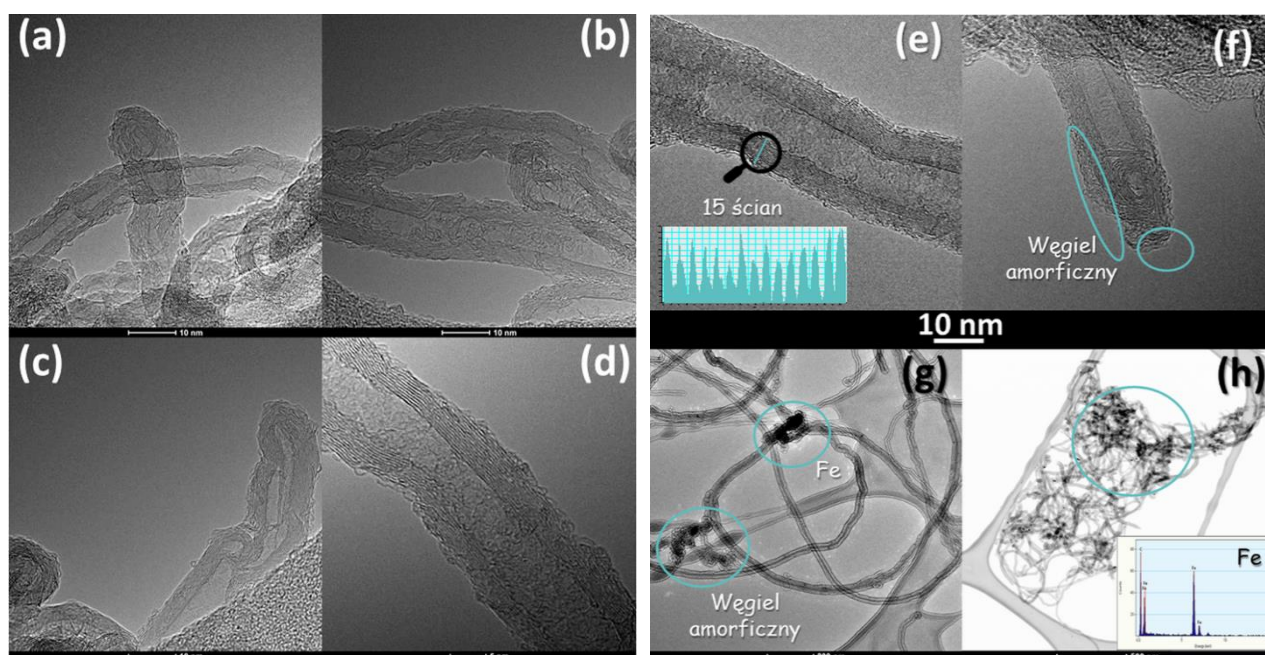
Dodatkowo na widmie próbki utlenianej Rys. 7 (b) na zboczach pasma G wyodrębniło się pasmo D' przy 1620 cm^{-1} , które przypisuje się defektom pierścieni heksagonalnych przekształcających się w pary pentagon-heptagon (5-7), znanym z literatury jako defekty Thrower-Stone-Wales'a [47–50]. Pojawianie się tak wyraźnego pasma D' świadczy o stosunkowo dużej liczbie deformacji pierścieni aromatycznych będącej prawdopodobnie efektem procesów utleniania kwasem azotowy (V).

Rys. 8. Wizualizacja defektów struktury grafenowej typu pentagon-heptagon: TSW defekty Thrower-Stone-Wales'a, defekty CD Carbon ad-Dimer oraz ogólna struktura defektów SW Stone-Wales'a [materiał niepublikowany].

**Defekt Stone-Wales'a to rotacja wiązania o 90 stopni, tworząca struktury 5-7 pierścieni węglowych. Defekt Thrower-Stone-Wales'a to bardziej złożona forma defektu, obejmująca dodatkowe przegrupowania atomów i modyfikacje struktury, często z bardziej znaczącym wpływem na właściwości materiału.*

Użycie transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) do oceny topografii wielościennych nanorurek węglowych pozwala na określenie: (i) liczby ścian, (ii) średnic, (iii) rodzaju defektów i zanieczyszczeń oraz (iv) składu chemicznego. Poniżej zaprezentowano obrazy TEM wielościennych nanorurek węglowych, pierwotnych i modyfikowanych stężonym HNO_3 . Zaprezentowane obrazy (Rys. 8 a–e) są charakterystyczne dla utlenionych wielościennych

nanorurek węglowych (oxMWCNTs), ale jednocześnie pokazują różnorodność nanorurek w obrębie tej samej próbki, polegającą na ich niejednorodnych długościach i szerokościach. Natomiast na obrazach (Rys. 9 f–h) zaprezentowano typowe zanieczyszczenia nanorurek handlowych węglem amorficznym oraz metalicznymi nanocząstkami żelaza i glinu. Analiza wielu obrazów TEM wykonanych w różnych obszarach dostarczyła informacji o tym, że utlenianie jest skuteczną metodą usuwania zanieczyszczeń.



Rys. 9. Obraz TEM (a–g) i STEM-EDS (h) dla wielościennych nanorurek węglowych modyfikowanych (a–e) i handlowych (f–h) (Trykowski, 2022).

2.3.1.3. Podsumowanie badań MWCNTs

1. Badano proces chemicznego oczyszczania, utleniania i funkcjonalizacji komercyjnych wielościennych nanorurek węglowych w celu określenia strukturalnych i chemicznych zmian spowodowanych reakcjami w wodnych roztworach utleniaczy (HNO_3 , HCl , H_2O_2 , H_2SO_4). Proponowane oczyszczanie chemiczne i modyfikacja pierwotnych MWCNT, skutecznie usuwa wszelkie zanieczyszczenia (śladowe ilości Al, Fe i węgla amorficznego), powstałe w wyniku reakcji katalitycznych zastosowanych do syntezy badanych nanorurek.
2. Proponowane oczyszczanie chemiczne wielościennych nanorurek węglowych zmienia ich charakter hydrofobowy na hydrofilowy.
3. Zastosowane reakcje utleniania MWCNTs prowadzą do powstania grup karboksylowych, hydroksylowych, karbonylowych, bezwodników kwasowych i estrowych przyłączonych do nanorurek, których występowanie potwierdziłem

metodami spektroskopii molekularnej i rentgenowskiej. Obróbka termiczna oxMWCNT w zakresie temperatur 50-900°C, w atmosferze beztlenowej, prowadzi do zmniejszenia zawartości tlenu (z 12,4 do 7,3 % at.), który występuje w postaci wody i grup tlenowych. Towarzyszy temu wzrost zawartości wiązań węgla o hybrydyzacji sp^2 (do 96%), co wskazuje na rekonstrukcję struktury grafenowej MWCNT i zwiększenie uporządkowania powierzchni atomów węgla.

4. Badania widm oscylacyjnych (IR, Ramana) uzupełnione o pomiary TG potwierdziły, że kinetyka rozkładu grup funkcyjnych na powierzchni MWCNTs zależy od temperatury. W zakresie 300-440°C zachodzi destrukcja grup bezwodnika kwasowego, następnie od 440 do 590°C ulegają oderwaniu grupy estrowe, hydroksylowe i karbonylowe. Dalszy ogrzewanie od 590 do 900°C powoduje oddzielenie od powierzchni grup karboksylowych, które zanikają w temperaturze 800°C.
5. Na widmie Ramana próbek utlenianych zaobserwowano pasmo D' (1620 cm^{-1}), które przypisuje się defektom pierścieni heksagonalnych przekształcających się w pary pentagon-heptagon (5-7, defekty Stone-Wales'a). Pojawianie się wyraźnego pasma D' świadczy o stosunkowo dużej liczbie destrukcji pierścieni aromatycznych, będącej prawdopodobnie efektem procesów utleniania.

2.3.2. Charakterystyka GO i rGO

Właściwości tlenku grafenu (GO) oraz zredukowanego tlenku grafenu (rGO) zbadano technikami: IR, Raman, pXRD, TEM. Ponadto analizowano właściwości chemiczne i strukturalne próbek rGO w zależności od zastosowanych procedur preparacji z użyciem reduktorów takich jak: borowodorek sodu NaBH_4 , hydrazyna N_2H_4 , formaldehyd HCHO i kwas L-askorbinowy $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ oraz wymienionych reduktorów reagujących z GO w wysokociśnieniowym reaktorze mikrofalowym. Znaczenie naukowe tych badań polegało na: (i) określeniu wpływu substancji redukującej, wysokiego ciśnienia i temperatury 250°C oraz promieniowania mikrofalowego na stopień redukcji GO, (ii) scharakteryzowaniu zmian strukturalnych i chemicznych właściwości GO i rGO, w celu uzyskania nowej wiedzy na temat właściwości tych materiałów, (iii) znalezieniu korelacji pomiędzy właściwościami objętościowymi i powierzchniowymi rGO, a rodzajem reduktorów i pozostałych źródeł modyfikacji tj. temperatura, wysokie ciśnienie i promieniowanie mikrofalowe.

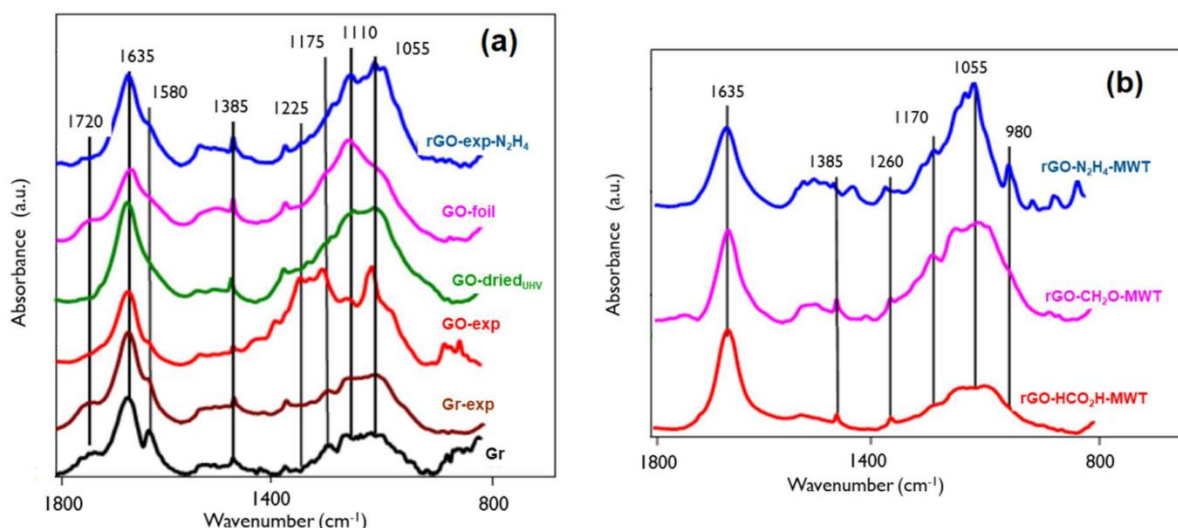
2.3.2.1. Zastosowanie spektroskopii IR i Ramana do charakterystyki tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu

2.3.2.1.1. Analiza widm IR

Techniki rejestracji widm IR zastosowane do badanych materiałów nie zapewniają ilościowego określenia zawartości grup funkcyjnych. Jednak analizowane widma oscylacyjne próbek GO poddanych działaniu różnych reduktorów, pozwalają na: (i) jakościową identyfikację wybranych grup funkcyjnych oraz (ii) zaobserwowanie przemian struktur chemicznych wywołane zastosowanymi modyfikacjami. Opis zachodzących przemian zawierają publikacje [H2-3] [35,42]. Ze względu na zastosowanie kilku substancji redukujących w kilku wariantach i wynikający z tego duży stopień szczegółowości, poniżej zaprezentowałem tylko wybrany fragment opisu widm IR dla tej serii materiałów.

Widma w zakresie $1800\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ pokazano na Rys. 10. Widoczne są dwa zakresy pasm absorpcyjnych $1750\text{--}1450$ i $1300\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne odpowiednio dla drgań grup funkcyjnych zawierających pierwiastki węgiel i tlen w różnych konfiguracjach chemicznych. Pasma przy 1720 cm^{-1} można przypisać drganiom rozciągającym wiązania C=O grup karboksylowych lub węglanowych (kwas, ester, bezwodnik, dioksolan). Nakładające się pasma przy 1635 i 1580 cm^{-1} są charakterystyczne dla wielu grup chemicznych, takich jak olefinowe i aromatyczne wiązania węgiel-węgiel o hybrydyzacji sp^2 , grupy karbonylowe (chinon, keton), wiązania węgiel-tlen w strukturach jonowo-rodnikowych i układach sprzężonych (diketon, keto-ester, keto-enol i chinon-hydrohinon). Przy około 1630 cm^{-1} występuje pasmo (konkurencyjne dla C-OH 1620 cm^{-1}) przypisywane drganiom odkształceniowy δ (HOH), które należy przypisać wodzie zaadsorbowanej, czyli interkalowanej. Pasma absorpcji przy 1385 cm^{-1} wskazuje na możliwość występowania alifatycznych wiązań węgiel-węgiel.

Kolejny zestaw nakładających się maksimów, które tworzą pasmo absorpcji w zakresie $1225\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ można przypisać następnym połączeniom węgla i tlenu. W tym obszarze widmowym należy rozważyć obecność struktur etero- i estro-laktonowych, pironowych i furanowych w przedziale $1225\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, drgania C-OH fenolowych i hydroksylowych grup molekularnych przy 1055 cm^{-1} oraz alkenów o hybrydyzacji sp^2 przy 980 cm^{-1} . Wymienione grupy chemiczne są możliwymi do wykrycia, ale bardziej wskazują na różnorodność ich występowania ze względu na zastosowane warunki modyfikacji, które sprzyjają tworzeniu się tak wielu połączeń węgla i tlenu.



Rys. 10. Widma IR próbek wyjściowych grafitu (Gr) i grafitu ekspandowanego* (Gr-exp) oraz produktów w postaci: tlenku grafenu (po eksfoliacji GO-exp, suszonego w ultrawysokiej próżni GO-dried_{UHV}, suszonego w atmosferze otaczającej do postaci folii GO-foil), redukowanych form GO bez mikrofal (rGO-exp-N₂H₄) (a) oraz redukowanych form GO w reaktorze mikrofalowym (rGO-HCO₂H-MWT, rGO-CH₂O-MWT, rGO-N₂H₄-MWT) (b) [H3][35].

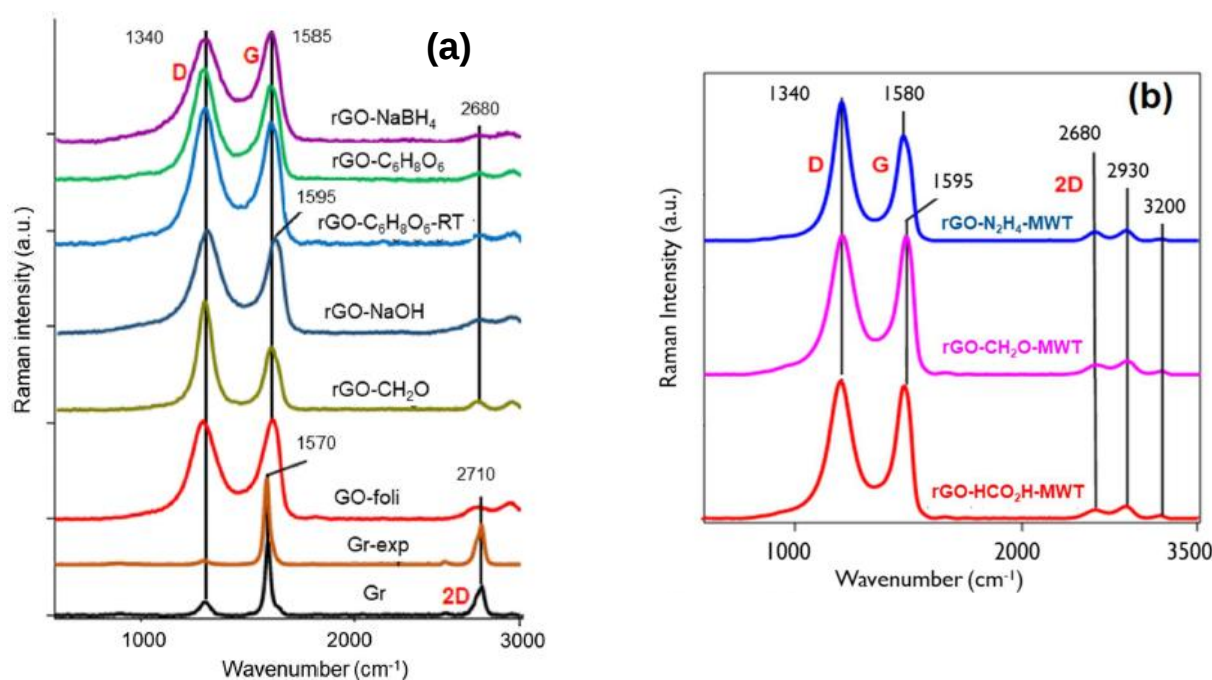
*grafit ekspandowany jest utlenianym i eksfoliowanym grafitem, stosowanym w przemyśle, który ma właściwości zbliżone do GO. W powyższej publikacji służył jako odnośnik dla grafitu, w niniejszym autoreferacie nie został uwzględniony w opisie.

Widma próbek grafitu wskazują na przeważający udział pasma absorpcji olefinowych i aromatycznych wiązań węgiel-węgiel (sp²) przy 1635 i 1580 cm⁻¹ oraz ugrupowań C=O przy 1720 cm⁻¹. Udział alifatycznych wiązań węgiel-węgiel i ugrupowań CO jest mniej znaczący niż w przypadku próbek GO. Procedury redukcji GO zmniejszają udział ugrupowań C=O i aromatycznych wiązań węgiel-węgiel, czemu towarzyszy wzrost zawartości ugrupowań CO w zależności od zastosowanego odczynnika. Po redukcji formaldehydem (rGO-CH₂O) nastąpił względny spadek intensywności drgań przypisywanych ugrupowaniom karboksylowym (1720 cm⁻¹) i względny wzrost intensywności pasma związanego z obecnością grup hydroksylowych (w pobliżu 1620 cm⁻¹). Redukcja za pomocą ogrzewania mikrofalowego CH₂O (rGO-CH₂O-MWT) prowadzi do zmniejszenia względnej intensywności piku przypisanego grupom hydroksylowym wraz ze wzrostem intensywności pików w obszarze COC.

2.3.2.1.2. Analiza widm Ramana

Widmo Ramana materiału węglowego uzależnione jest od następujących właściwości fizykochemicznych badanego materiału: (i) skupienia fazy o hybrydyzacji sp², (ii) zaburzenia wiązań, (iii) obecności pierścieni lub łańcuchów sp² oraz (iv) stosunku poszczególnych rodzajów hybrydyzacji sp²/sp³, gdzie czynniki działają jako konkurujące siły wpływające na kształt widm Ramana [54,55]. Interpretacja widm Ramana wymaga uwzględnienia intensywności i szerokości połówkowej mierzonej w połowie wysokości piku (FWHM) pasm.

Główne cechy widm materiałów grafenopodobnych (Rys. 11) pokazują charakterystyczne główne pasma: D ($\sim 1320\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1570\text{--}1605\text{ cm}^{-1}$), D' ($\sim 1620\text{ cm}^{-1}$), tryby D + D' ($\sim 2900\text{ cm}^{-1}$) i tryb 2D drugiego rzędu ($2640\text{--}2680\text{ cm}^{-1}$). Pasma D jest wibracją w płaszczyźnie sześciocząłonowych pierścieni węglowych i jest uważana za pasmo wywołane zaburzeniem. Z tego względu pasmo D odzwierciedla defekty w postaci zdeformowanych struktur heksagonalnych węgla i nie występuje dla idealnej struktury grafitu w przeciwieństwie do struktur amorficznych, dla których jego intensywność jest wysoka. Intensywność i FWHM pasma D zależy od nieuporządkowania struktur wewnętrznych i krawędziowych atomów węgla. Pasma G wynika z drgań rozciągających w płaszczyźnie atomów węgla i jest obserwowany dla wszystkich struktur węglowych zawierających wiązania sp^2 , zarówno węgla aromatycznego, jak i innych struktur sp^2 . Pasma 2D jest najbardziej intensywnym dla idealnego grafenu jednowarstwowego. Stosunek intensywności pasm D do G jest odwrotnie proporcjonalny do wielkości efektywnej krystalitów w kierunku płaszczyzny grafitu L_a .



Rys. 11. Widma Ramana badanych próbek grafitu i grafitu wyekspandowanego (Gr, Gr-exp), tlenku grafenu (GO-foil) oraz redukowanych form GO (rGO-CH₂O, rGO-NaOH, rGO-C₆H₈O₆-RT, rGO-C₆H₈O₆, rGO-NaBH₄) (a) [H2] ([42]) oraz redukowanych form GO (rGO-HCO₂H, rGO-CH₂O, rGO-N₂H₄) wspomaganymi ogrzewaniem mikrofalowym (b) [H3] [35].

Wyznaczone położenia, względne natężenia oraz szerokości połówkowe pasm D, G, 2D na widmach Ramana (Rys. 11 i Tab. 5) są charakterystyczne dla nanomateriałów węglowych. Próbki grafitu wykazują niską gęstość defektów, podczas gdy GO i rGO wykazują wysoką gęstość defektów. Parametry próbek Gr i Gr-exp wykazują wysokie intensywności i małe szerokości połówkowe pasma G wskazujące na dominującą strukturę grafitu o małej ilości

defektów. Próbki te charakteryzują się najmniejszym stosunkiem I_D/I_G (Tab. 5). Próbki GO i rGO, których charakterystycznymi cechami są wysokie intensywności i szerokości połówkowe pasm D i G, przy bardzo małej intensywności i wartości I_D/I_G bliskich 1. Zmienność pozycji i szerokości połówkowych pasm D, G i 2D potwierdza, że badane próbki mają stosunkowo różną grubość, zawartość węgla o hybrydyzacji sp^3 , rozmiar klastrów grafitowych, odległość między defektami i ich gęstość.

Tabela 5. Parametry pasm D, G i 2D widm Ramana oraz efektywna wielkość krystalitów w kierunku płaszczyzny grafitu L_a na podstawie [H2, H3][35,42]

Sample	D band		G band		2D band		$I(D)/I(G)$	$I(2D)/I(G)$	$L_a(nm)$
	Pos. (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Pos. (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Pos. (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)			
GO-foil	1337	119	1594	82	2687	243	0.991	0.4650	1.34
rGO-NaBH ₄	1343	148	1587	97	2701	229	0.980	0.8422	1.34
rGO-C ₆ H ₈ O ₆ -RT	1342	110	1585	73	2691	206	1.017	0.7831	1.36
rGO-C ₆ H ₈ O ₆	1341	100	1585	79	2689	152	1.028	0.8410	1.37
rGO-CH ₂ O	1342	60	1585	68	2687	93	1.242	0.7210	1.5
rGO-NaOH	1340	65	1583	61	2683	101	1.133	0.8097	1.44
Gr	1342	45	1572	24	2710	72	0.214	0.4315	20.56
Gr-exp	1345	42	1575	24	2712	67	0.041	0.4604	107.32

2.3.2.2. Metody XRD i TEM stosowane do charakterystyki tlenku grafenu

2.3.2.2.1. Analiza dyfraktogramów proszkowych XRD

Parametry strukturalne wyznaczone z dyfraktogramów, obliczono odpowiednio za pomocą równań Bragga [56] i Scherrera [57] zestawiono w Tabeli 6. Wyliczone odległości międzywarstwowe (d) dla serii próbek redukowanego tlenku grafenu (rGO) wykazały wartości w zakresie $0,345 < d_{rGO} < 0,446$ nm, które plasują się pomiędzy wartościami dla grafitu i tlenku grafenu, wynoszącymi odpowiednio d_G 0,344 i $d_{GO-foil}$ 0,721 nm. Zaprezentowane odległości międzywarstwowe przekładają się bezpośrednio na zróżnicowane wymiary (średnica, wysokość, liczba warstw) analizowanych średnich parametrów dla płatków tlenku grafenu w zależności od zastosowanej metody redukcji. W przypadku rGO liczba warstw grafenowych (n) w płatkach wzrastała od 1,4 do 14,4 warstw w następującej kolejności zastosowanego reduktora:

NaBH₄ (1,4 warstw) < N₂H₄ (3,4) < C₆H₈O₆-RT (4,5) < C₆H₈O₆ (4,7) < CH₂O (11,7) < NaOH (14,4)

Zaprezentowane wartości są zgodne z doniesieniami literaturowymi [58–61] np.:

$$d_{\text{grfit}}=0,335 \text{ nm}, \quad 0,335 \text{ nm} < d_{rGO} < 0,4 \text{ nm}, \quad 0,77 \text{ nm} < d_{GO} < 0,9 \text{ nm}$$

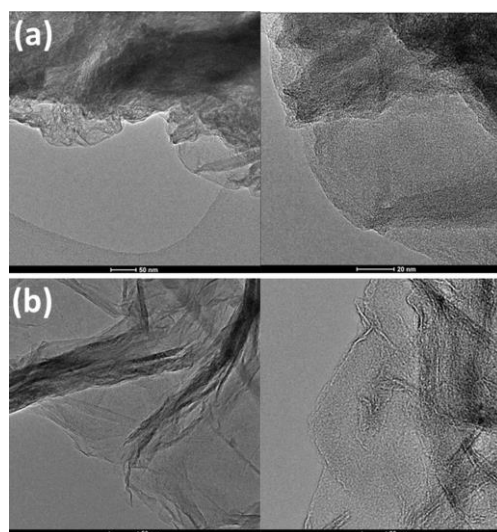
Należy nadmienić, że pożądanym efektem jest uzyskanie jak najmniejszej liczby warstw. Z tego względu redukcja GO z użyciem NaBH_4 wykazuje optymalne zwiększenie średnic płatków ($D=22\text{ nm}$) w stosunku do średniej grubości płatków ($H=0,549\text{ nm}$) i średniej liczby warstw grafenowych ($n=1,4$).

Tabela. 6. Parametry strukturalne GO i rGO wyznaczone z pomiarów XRD na podstawie [H2, H3][35,42].

Próbka	d, nm odległość między warstwami grafenu	H, nm grubość płatków	n liczba warstw grafenowych w płatku	D, nm średnica płatków grafenowych
Gr	0,344	-	-	-
GO-foil	0,721	4,883	6,8	22
GO-exp	0,572	4,288	7,5	-
rGO- NaBH_4	0,388	0,549	1,4	22
rGO- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	0,408	1,903	4,7	11
rGO- N_2H_4	0,383	1,302	3,4	8
rGO- N_2H_4 -MWT	0,370	2,188	5,9	12
rGO- CH_2O	0,350	4,099	11,7	11
rGO- CH_2O -MWT	0,375	2,217	5,9	17
rGO- NaOH	0,345	4,990	14,4	14

2.3.2.2. Analiza obrazów TEM

Obrazy TEM przykładowych rGO (Rys. 12) pokazują transparentne obszary, potwierdzające strukturę składającą się z kilku warstw grafenowych. Zastosowane w pracy obrazowanie TEM pozwoliło zademonstrować skuteczne rozwarstwienie proszku grafitowego. Jednak nie uzyskano informacji o parametrach charakteryzujących poszczególne metody modyfikacji. Dopiero komplementarna charakterystyka z użyciem metod mikroskopowych, spektroskopowych i dyfrakcyjnych pozwoliła na powiązanie cech strukturalnych z zastosowanymi metodami modyfikacji grafitu.



Rys. 12. Obrazy TEM próbek rGO- NaBH_4 (a) i rGO- CH_2O (b) [H2][42]

2.3.2.3. Podsumowanie badań GO i rGO

1. Modyfikacje grafitu (G) prowadzące do otrzymania kilkuwarstwowego tlenku grafenu (GO), a następnie zastosowanie procedur preparacji z użyciem reduktorów takich jak: borowodorek sodu NaBH_4 , hydrazyna N_2H_4 , formaldehyd HCHO i kwas L-askorbinowy $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, doprowadziły do otrzymania serii materiałów nazwanych zredukowanym tlenkiem grafenu (rGO). Dla wytworzonych produktów określono następujące parametry, które charakteryzują efekty makro- i mikroskopowe zastosowanych modyfikacji: (i) wielkość nanostruktury (płatków), (ii) odległości międzywarstwowe, (iii) średnią liczbę warstw, (iv) rodzaj defektów struktury grafenowej, (v) skład pierwiastkowy oraz (vi) zawartość grup tlenowych.
2. Reduktory (NaBH_4 , N_2H_4 , HCHO , NaOH , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) zastosowane do GO doprowadziły do modyfikacji stosunku węgla do tlenu, sieci węglowej i defektów węgla o hybrydyzacji sp^3 , ze względu na redukcję grup tlenowych przebiegającą jako konkurencyjne procesy zachodzące między warstwami w płaszczyznach. Redukcja przy użyciu borowodoru sodu i hydrazyny w przeciwieństwie do innych reduktorów skutkuje większą zawartością defektów struktury heksagonalnej węgla.
3. Zamierzony efekt w postaci najcieńszych płatów rGO uzyskano przy użyciu reduktora borowodoru sodu (średnia 1,4 warstw grafenowych). Otrzymany materiał wykazuje największą zawartość dziur (wakansów) i defektów węgla o dominującej hybrydyzacji sp^3 oraz największą ilość grup hydroksylowych, którym towarzyszy najmniejsza zawartość grup epoksydowych, karboksylowych i karbonylowych. Ma to związek z proponowanym mechanizmem redukcji grup karbonylowych i karboksylowych do grup hydroksylowych.
4. Redukcja tlenku grafenu otrzymanego w wodnych roztworach hydrazyny, formaldehydu, kwasu mrówkowego przy jednoczesnej obróbce mikrofalami, skutkowała powstaniem rGO o największej ilości defektów oraz najmniejszej ilości węgla o hybrydyzacji sp^3 na powierzchni. Zauważono, że warunki mikrofalowe ułatwiają tworzenie defektów. Redukcja GO przy użyciu słabego środka redukującego (CH_2O) zapewniła rGO o grubości 8 warstw.
5. Kolejnym zamierzonym efektem było otrzymanie możliwie najmniejszej liczby warstw płatów grafenowych. Najlepszy rezultat otrzymano dla formaldehydu. Zaobserwowano, że liczba warstw w rGO wzrasta wraz ze zmniejszającą się zawartością defektów C sp^3 , grup tlenowych, wody i średnicy płatów.

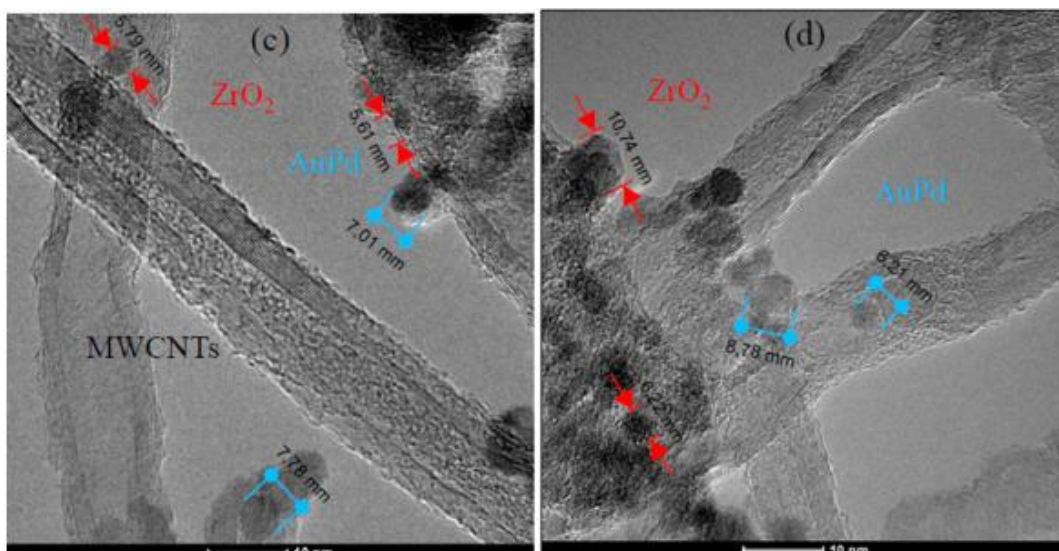
6. Komplementarna charakterystyka z użyciem metod mikroskopowych, spektroskopowych i dyfrakcyjnych pozwoliła na powiązanie cech strukturalnych z zastosowanymi metodami modyfikacji grafitu.

2.4. Zastosowania nanomateriałów węglowych

2.4.1. Zastosowanie MWCNTs w konstrukcji ogniwa paliwowego

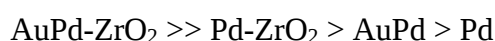
Na funkcjonalizowanych nanorurkach węglowych MWCNTs-COONH₄, osadzono nanocząstki AuPd i ZrO₂. Następnie wykonano charakterystykę fizyko-chemiczną oraz badania aktywności katalitycznej i stabilności wytworzonych materiałów (MWCNTs-AuPd/ZrO₂). Działanie czterech katalizatorów zawierających AuPd-ZrO₂, Pd-ZrO₂, AuPd, i Pd zbadano na podstawie pomiarów krzywych polaryzacji galwanostatycznej w reakcji elektrootleniania kwasu mrówkowego. Anodę przygotowano z wymienionych katalizatorów, katodę stanowił katalizator komercyjny złożony z sadzy grafitowej z nanocząstkami platyny (Pt/Vulcan).

Na powierzchni nanorurek osadzono niestechiometryczne nanocząstki ZrO_x o fazie kubicznej o średniej wielkości 4,5–10 nm (5-10 nm z pomiarów bezpośrednich na obrazach TEM i 4,5-5 nm na podstawie obliczeń wg równanie Scherrera z dyfraktogramów XRD), które są zakotwiczone przez grupę karboksylową w MWCNT-COONH₄ (wiązania MWCNTs-C-O-Zr. Natomiast dekorowanie nanorurek węglowych nanocząstkami AuPd prowadzi do powstania trójskładnikowej fazy Pd/AuPd/Au o wielkości krystalitów około 10 nm z trzema rodzajami struktur: (i) metalicznym Pd, (ii) utlenionym PdO i PdO₂ oraz (iii) strukturami tlenkowymi Pd-O-Zr (wyniki TEM-EDS i XPS). Praca ogniwa podczas, którego zachodzą procesy redox prowadzi do spiekania nanocząstek katalizatora, w efekcie czego następują procesy konkurencyjne, których efektem jest zwiększanie lub zmniejszanie pokrycie powierzchni nanorurek przez Pd. Identyfikacja AuPd i ZrO₂ na obrazach TEM (Rys. 13) powstałych w trybie jasnego pola (BF ang. bright field) jest utrudniona, niemniej można wskazać, że średni rozmiar nanocząstek ZrO₂ i AuPd jest zbliżony i wynosi ok. 7 nm.



Rys. 13. Obrazy TEM próbki MWCNTs-COOH pokrytej AuPd-ZrO₂ [H6][33]

Wśród zsyntetyzowanych katalizatorów osadzonych na nośniku MWCNT-COONH₄, aktywność (moc właściwa w funkcji natężenia prądu) i stabilność (zmiany napięcia ogniwa w czasie) katalizatora ZrO₂ dekorowanego AuPd jest największa i znacznie większa niż pozostałych katalizatorów bez ZrO₂. Wymieniony katalizator wykazuje się największym rozmiarem nanocząstek oraz największym pokryciem powierzchni MWCNTs. Porównanie parametrów poszczególnych katalizatorów w reakcji utleniania kwasu mrówkowego przedstawia się następująco:



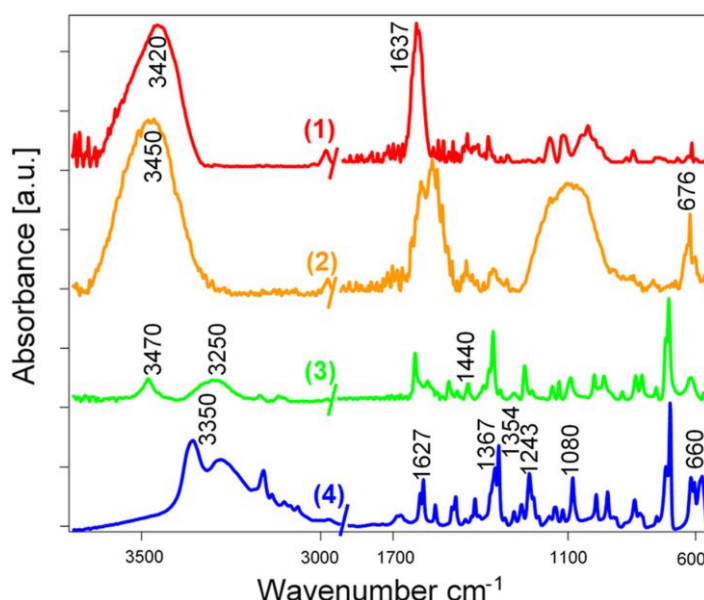
Spośród zsyntetyzowanych i przebadanych katalizatorów największą aktywność katalityczną materiału MWCNTs-AuPd-ZrO₂ można przypisać następującym efektom: (i) roli tlenu w grupach funkcyjnych MWCNTs i skupiskach pozostałych nanocząstek, które ułatwiają utlenianie CO do CO₂, (ii) specyficznym właściwościom nanocząstek AuPd. Dzięki temu uwalniane są miejsca aktywne, co prowadzi do „samooczyszczenia” zatrutego katalizatora Pt przez CO. Następuje to dzięki elektrochemicznemu utlenianiu zaadsorbowanego tlenu węgla do gazowego CO₂ [H6] [62] i [63].

2.4.2. Badania MWCNTs jako potencjalnych nośników leków

Funkcjonalizowane nanorurki węglowe znajdowały się w obszarze badań nad zastosowaniem w nanomedycynie do celowanego dostarczania leków przeciwnowotworowych. Połączenie nanorurek z lekami lub związkami przeciwnowotworowymi wiązaniem molekularnym ma na celu poprawę ich stabilności w transporcie komórkowym, efektywności działania oraz zmniejszenie ich toksyczności w leczeniu. W tym celu komercyjne wielościennie nanorurki węglowe zostały utlenione, a następnie poddano je reakcji azotowania, otrzymując

nanomateriał (oznaczony MWCNTs-NH₂), który połączono z kompleksem Ru(III) o wzorze [InH][trans-RuCl₄(In)₂], gdzie In to Indazol (symboliczne oznaczenie kompleksu to KP1019). Ten związek jest cytotoksycznym lekiem przeciwnowotworowym, który jest stosowany w leczeniu raka jelita grubego opornego na platynę. W ramach współpracy z dr Moniką Richert i dr Mariuszem Walczykiem przeprowadziłem charakterystykę cech nanostrukturalnych [MWCNT-NH₃⁺][RuCl₄(In)₂⁻] metodami spektroskopii molekularnej (IR, Raman) oraz mikroskopowymi (TEM i STEM-EDX). Aktywność cytotoksyczną tego nanomateriału [MWCNT-NH₃⁺][RuCl₄(In)₂⁻] badano na komórkach ludzkiego raka płuc (A549), przewlekłej białaczki szpikowej (K562) i ludzkiego raka szyjki macicy (HeLa), wykazując jego wyższą toksyczność niż kompleks [InH][trans-RuCl₄(In)₂] bez MWCNTs.

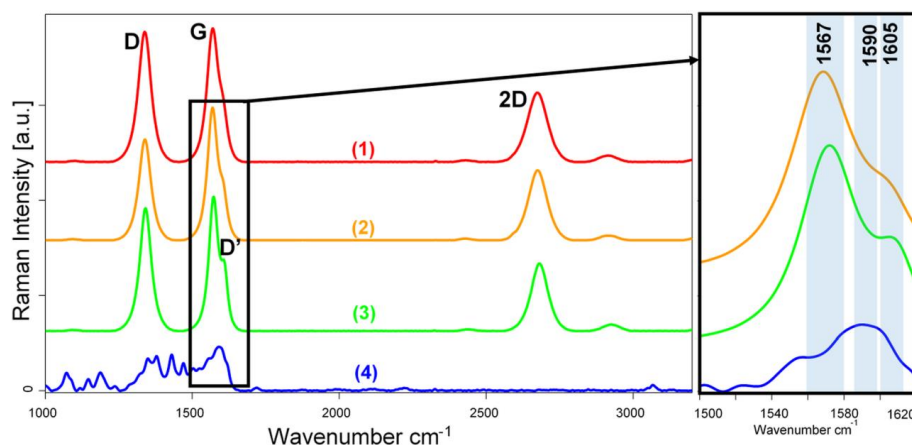
Porównanie widm IR (Rys. 14) dla MWCNT-s utlenionych (1) i MWNTs-NH₂ azotowanych (widmo 2) ujawniło zasadnicze różnice w zakresie częstości daktyloskopowych 950-1200 cm⁻¹ oraz w zakresie 1570-1610 cm⁻¹. Obserwowane szerokie pasma 3780–3270 cm⁻¹, z maksimum przy 3420 (1) i 3450 (2) cm⁻¹ od nałożonych drgań walencyjnych wiązań -OH i -NH jest wynikiem złożonego systemu intra- i intermolekularnych wiązań wodorowych. Potwierdzeniem obecności grup -OH związanych z powierzchnią nanorurek węglowych jest pasmo (1) drgań deformacyjnych przy 1637 cm⁻¹. Pasma te mogą być pozostałością procesu utleniania MWCNTs. Na widmie (2) zaobserwowano szerokie pasmo z dwoma maksimami przy 1611 i 1572 cm⁻¹, co potwierdza pojawienie się drgania struktury N–H. Dodatkowo pojawiły się drgania rozciągające odpowiadające wiązaniom C–N jako seria pasm w zakresie 950–1200 cm⁻¹. Na kolejnym widmie (Rys. 13 widmo 3) zaobserwowano obecność grup -NH₄⁺ na powierzchni MWCNTs-Ru, świadczy o tym szerokie pasmo N–H przy długości fali 3250 cm⁻¹. Co więcej, zmniejszona intensywność wiązania N–N przy 1086 cm⁻¹ i zanik pasma rozciągającego C=N indazolu w 1611 cm⁻¹ w widmie (3) w odniesieniu do (4) sugeruje brak InH⁺ z [InH][trans-RuCl₄(In)₂] na powierzchni (3). Poszerzone pasmo przy 660 cm⁻¹ (Ru–N) (3) potwierdziło zmianę sfery koordynacyjnej kompleksu rutenu(III) (4).



Rys. 14. Widma IR próbek MWCNTs utlenionych (1), MWCNTs-NH₂ azotowanych (2), MWCNTs-Ru z kompleksem rutenu (3), [InH][RuCl₄(In)₂] związek rutenu (4) [H7][34].

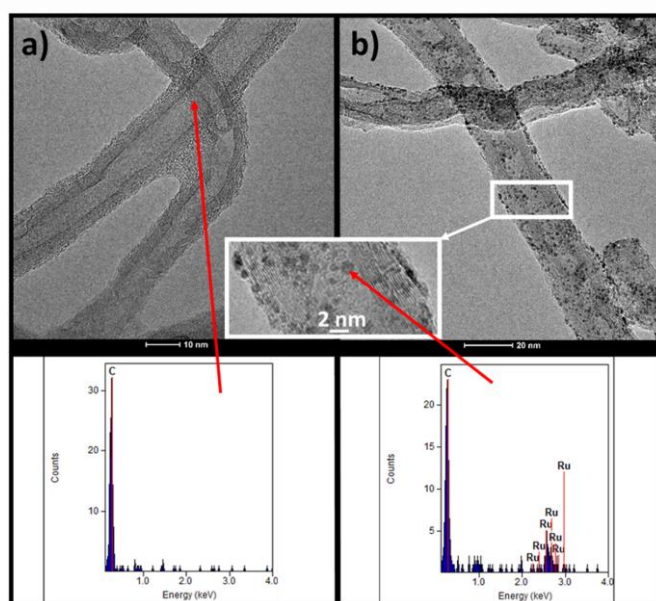
Spektroskopia Ramana jest jedna z najczulszych technik charakteryzowania struktury i defektów w warstwach nanorurek węglowych. Widma Ramana (Rys. 15) próbek MWCNTs, MWCNTs-NH₂ i MWCNT-Ru pokazują trzy dominujące pasma przy 1335, 1567 i 2675 cm⁻¹, charakterystyczne dla materiałów węglowych. Maksimum pasma G odpowiada za uporządkowaną strukturę w graficie, a pasma D i 2D związane są z defektami strukturze grafitowej. Ponadto pasmo 2D dostarcza informacji o liczbie ścian w MWCNT. Stopień uporządkowania struktury materiałów węglowych mierzy się intensywnością pasma G w stosunku do pasma D. Określa się go za pomocą parametru I_G/I_D , który jest stosunkiem natężenia pasma G do D. Kolejnym parametrem jest I_{2D}/I_G , który informuje o względnej liczbie ścian w MWCNT. Im większa intensywność tego parametru, tym więcej ścian w nanorurkach.

Na widmie kompleksu [InH][trans-RuCl₄(In)₂] (Rys. 15 widmo 4) widoczne są pasma przy następujących długościach fali 1072, 1146, 1187, 1349, 1378, 1430, 1469, 1590, 3066 cm⁻¹. Natomiast w próbce nanorurek z kompleksem MWCNT-Ru (widmo 3), nie zaobserwowano tych pasm, co jest konsekwencją dominującego sygnału pochodzącego od struktur węglowych, które przysłoniły sygnały od kompleksu. Widoczna asymetria pasma G z maksimum przy 1605 cm⁻¹ (pasmo D'), wynika z defektów strukturalnych Stone-Wales'a, które opisano bliżej przy charakterystyce efektów utlenienia MWCNTs w rozdziale 2.3.1.1.



Rys. 15. Widma Ramana próbek MWCNTs utlenione i oczyszczone (1), MWCNTs-NH₂ azotowane (2), MWCNTs-Ru z kompleksem rutenu (3), [InH][RuCl₄(In)₂] związek rutenu (4) [H7][34].

Badane próbki wielościennych nanorurek węglowych charakteryzują się niewielką liczbą defektów i małą zawartością węgla amorficznego, na co wskazują wartości I_G/I_D (1,14 dla próbki (1), 1,32 dla próbki (2) i 1,09 dla próbki (3)) powyżej jednego. Spośród badanych materiałów próbka (3) MWCNT-NH₂ posiada najbardziej uporządkowaną strukturę, co wynika z wartości parametru I_G/I_D . Ten efekt jest skutkiem obróbki termicznej, która sprzyja usuwaniu amorficznego węgla i stopniowemu porządkowaniu warstw w MWCNT. Wyznaczone parametry I_{2D}/I_G (0,55 dla próbki (1), 0,53 dla próbki (2) i 0,50 dla próbki (3)) wskazują, że zastosowane modyfikacje nanorurek nie wpłynęły na ich liczbę ścian. Średnia wartość dla wszystkich próbek mieści się w zakresie $0,53 \pm 0,03$.



Rys. 16. Obrazy TEM i widma EDS próbek MWCNTs-NH₂ (a), [MWCNT-NH₃⁺][RuCl₄(In)₂⁻] (b) [H7][34].

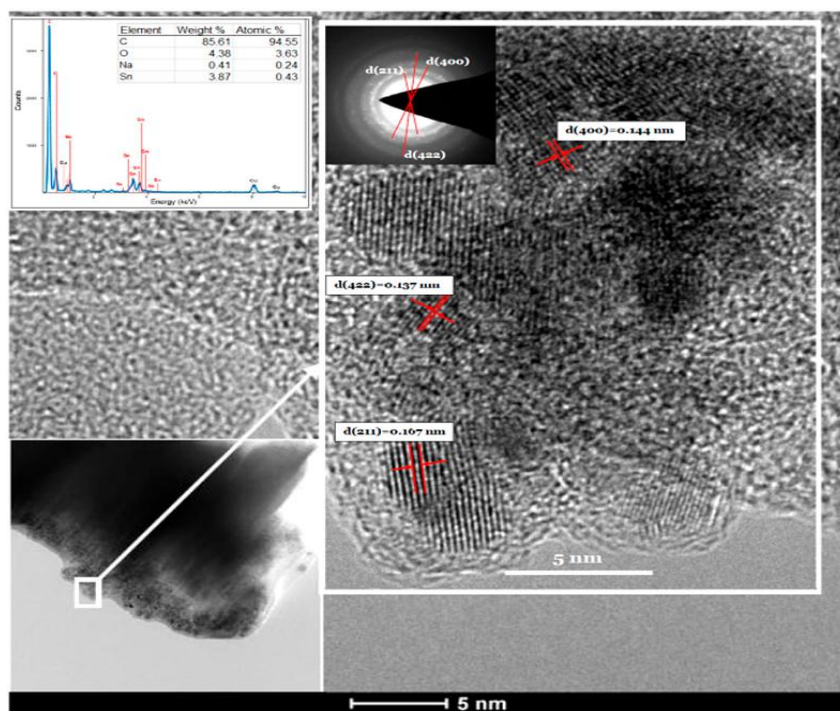
Wyniki analizy TEM, STEM-EDS (Rys. 16) potwierdzają obecność hybrydowego materiału złożonego z modyfikowanych nanorurek $[\text{MWCNTs-NH}_3^+]^+$ i anionu koordynacyjnego $[\text{RuCl}_4(\text{In})_2]^-$. Na obrazach i widmach na rysunku 16 przedstawiono MWCNTs-NH₂ przed i po modyfikacji kompleksem Ru(III). Stosunkowo małą ilość defektów w strukturze grafenowej potwierdziły wyniki spektroskopii Ramana. Ponadto można zaobserwować, że na próbce z kompleksem Ru(III), nanocząstki znajdują się na zewnętrznej powierzchni wielościennej nanorurki węglowej.

Znaczenie zaprezentowanych badań MWCNTs jako potencjalnych nośników leków polega na: (i) wykazaniu wytworzenia założonego nanosystemu składającego się z wielościennych nanorurek węglowych i kompleksu rutenu, (ii) poznaniu struktury molekularnej i budowy chemicznej w postaci kationu $[\text{MWCNTs-NH}_3^+]^+$ związanego z anionem $[\text{RuCl}_4(\text{In})_2]^-$ poprzez oddziaływania elektrostatyczne wiązań wodorowych intra- i intermolekularnych tworzących nanosystem $[\text{MWCNTs-NH}_3^+][\text{RuCl}_4(\text{In})_2]^-$.

2.4.3. Nanomateriały kompozytowe nSn/SnO_x z tlenkiem grafenu do zastosowań w ogniwach litowo-jonowych

Badano kompozyt nanocząstek cyny/tlenku cyny z tlenkiem grafenu (nSn/SnO_x/GO) jako materiał elektrodowy do urządzeń magazynujących energię. Kompozyt wykazywał przewodzącą trójwymiarową strukturę siatkę tlenku grafenu pokrytą nanocząstkami cyny lub tlenku cyny. Problem określenia struktury, rozmieszczenia nanocząstek oraz bezpośredni kontakt między składnikami nieorganicznymi i organicznymi potwierdzono za pomocą metod mikroskopowych i spektroskopowych [H8][64].

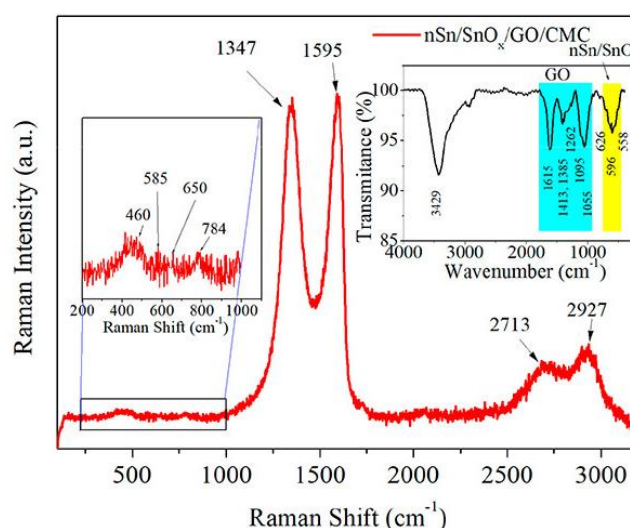
Wykonana przeze mnie analiza obrazów TEM (Rys. 17) potwierdziła krystaliczną strukturę nanocząstek Sn/SnO_x, otoczonych częściowo amorficznym węglem. Analiza wielkości cząstek nSn/SnO_x wykazała, że mają one średnicę około 5 nm, zaś z otoczką węglową ok. 10 nm. Zawartości O i Sn z widm EDS, wskazują, że cyna może występować w postaci metalicznej i tlenkowej. Wyznaczone na podstawie obrazów HR-TEM odległości międzypłaszczyznowe ($d_{422}=0,137$ nm, $d_{400}=0,144$ nm i $d_{211}=1,167$ nm) dla badanej próbki są porównywalne z danymi literaturowymi dla nanokrystalitów SnO₂ [65,66].



Rys. 17. Obrazy TEM, obraz FFT i widmo EDS materiału elektrod $n\text{Sn}/\text{SnO}_x/\text{GO}$ [H8][64]

Rys. 18 przedstawia widmo Ramana (kolor czerwony), które można podzielić na trzy obszary: (i) $200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, (ii) $1100\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, (iii) $2400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Pierwszy zakres z pasmami o stosunkowo niskiej intensywności związany jest z obecnością drgań SnO_x , które zostały przytłumione przez drgania struktur węglowych. W publikacji [67] autorzy wykazali, że położenie i intensywność pasm przy 460 , 585 , 650 i 784 cm^{-1} może zależeć od wielkości nanocząstek SnO_x , które w tym przypadku mogły wpłynąć na ich niską intensywność. Drugi i trzeci zakres widma zawiera typowe pasma dla materiałów węglowych, które są charakterystyczne dla tlenku grafenu z maksimami przy 1347 (D), 1595 (G) oraz 2713 i 2927 (2D) cm^{-1} . Pasma D i G zostały opisane w rozdziale 2.3.2 na temat charakterystyki GO w akapicie „Analiza widm Ramana” i z tego powodu nie będę ich tutaj powtarzał. Natomiast należy uzupełnić informacje na temat wyznaczonych stosunków intensywności poszczególnych pasm opisywanego kompozytu. Stosunek intensywności pasma D do G jest bliski jedności, co według [68] dowodzi, że tlenek grafenu składa się z nieuporządkowanej fazy węglowej. Natomiast według [69,70] stosunek pasma 2D do G jest używany do określenia ilości warstw grafenowych w badanych tlenku grafenu. Parametr I_{2D}/I_G , w rozważanym przypadku kompozytu $n\text{Sn}/\text{SnO}_x/\text{GO}$ ma wartość $0,16$ co świadczy o obecności kilkuwarstwowego tlenku grafenu.

Widmo IR (koloru czarnego) przedstawione we wstawce na Rys. 18 zawiera pasma drgań GO (3129, 1615-1413, 1385, 1262 cm^{-1}) i $\text{SnO}_x/\text{Sn}(\text{OH})_x$ (1615, 558, 596, 626 cm^{-1}). Pasma przy maksimum 3429 cm^{-1} należy do wody zaadsorbowanej na powierzchni próbki, asymetria piku wynika z obecności drgań z grupy OH z punktem przegięcia przy 3149 cm^{-1} , co wskazuje, że grupa OH jest związana z materiałem węglowym. Pasma w zakresie 1615–1055 cm^{-1} można przypisać tlenkowi grafenu, z charakterystycznymi drganiami: (i) rozciągającymi $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ i OH dla struktur pierścieni aromatycznych przy 1615 i 1413 cm^{-1} , oraz (ii) drgania szkieletu węglowego z maksimami przy 1095 i 1055 cm^{-1} . Pasma o stosunkowo niskiej intensywności przy 1385 i 1262 cm^{-1} można przypisać drganiom jonów NO_x , które są pozostałością po procesie utleniania grafitu mieszaniną kwasów, w tym kwasu azotowego [71]. Piki przy 558, 596 i 626 cm^{-1} są charakterystyczne dla tlenków cyny (SnO_x) i wodorotlenków cyny ($\text{Sn}(\text{OH})_x$). Dodatkowo pasmo przy 1615 cm^{-1} należy również częściowo przypisać drganiom Sn–OH [72].



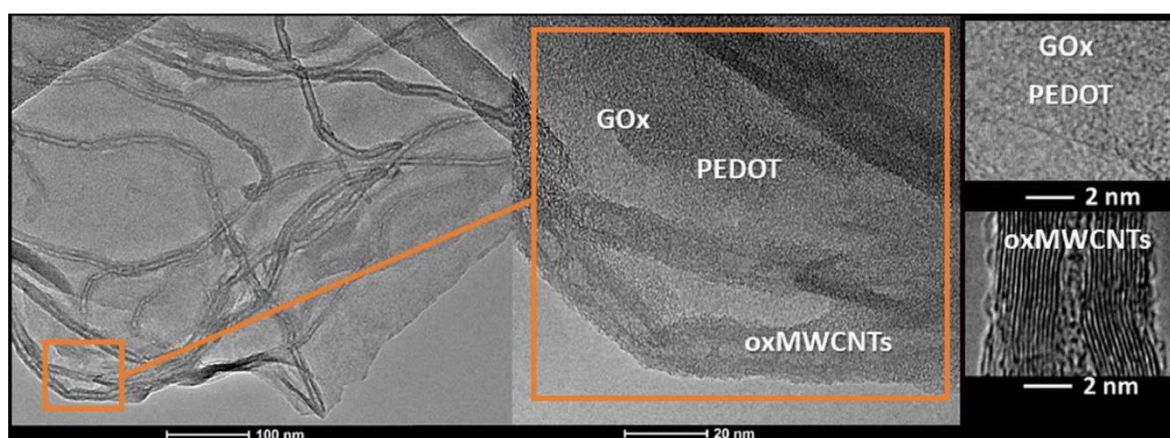
Rys. 18. Widmo Ramana i IR materiału elektrody $\text{Sn}/\text{SnO}_x/\text{GO}$. Wstawki: obszar widma Ramana charakterystyczny dla nanocząstek SnO_x (po lewej) i widmo IR materiału elektrody $\text{nSn}/\text{SnO}_x/\text{GO}$ (po prawej) [H8][64]

2.4.4. Badania kompozytu pEDOT, tlenek grafenu, wielościennie nanorurki węglowe do zastosowań w superkondensatorze

Badano właściwości elektrochemiczne cienkich warstw kompozytowych składających się z poli(3,4-etylenodioksytiofenu (pEDOT), tlenku grafenu (GO_x) i utlenionych wielościennych nanorurek węglowych (oxMWCNTs) w szeregu elektrolitów siarczanowych (Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4) oraz kwasie siarkowym(VI) (H_2SO_4). Osiągane wartości pojemności,

szybkości i stabilności cyklicznej dla warstw kompozytowych zostały skorelowane z właściwościami elektrolitów, takimi jak przewodnictwo, lepkość, wielkość kationu i pH.

Strukturę i morfologię naniesionych elektrolitycznie warstw pEDOT/GOx/oxMWCNT zbadano techniką TEM. Na Rys. 19 zaprezentowano obrazy mikroskopowe, na których wielościenne nanorurki węglowe są rozproszone w cienkiej warstwie pEDOT/GOx. Na obrazach po lewej stronie, warstwa pEDOT/GOx jest praktycznie jednorodna i nie można dostrzec poszczególnych składników. Struktury nanorurek są dostrzegalne dopiero na powiększonym fragmencie, natomiast tlenek grafenu jest praktycznie przysłonięty strukturą pEDOT i tylko bardzo subtelne zmiany powierzchni sugerują, że w danym miejscu znajduje się płatek GOx.



Rys. 19. Obrazy TEM kompozytu pEDOT/GOx/oxMWCNTs [H11][38]

Zastosowana metoda mikroskopowa dostarczyła dowodów na uzyskanie kompozytu składającego się z trzech materiałów, natomiast zaprezentowane wyniki badań elektrochemicznych pokazały, że powstały kompozyt wykazuje głównie właściwości pojemnościowe i szybką kinetykę procesów elektrodowych dla wszystkich badanych elektrolitów. Największą wartość pojemności zarejestrowano w roztworze kwaśnym, co można przypisać dodatkowym reakcjom redoks, bogatych w tlen grup funkcyjnych na powierzchni GOx i ox-MWCNTs.

Podsumowanie osiągnięcia i wnioski

Problem badawczy postawiony na wstępie autoreferatu dotyczył określenia właściwości strukturalnych i chemicznych modyfikowanych nanomateriałów węglowych oraz poszukiwania ich zastosowań. Moje aktywności w tej dziedzinie przejawiały się w wykonaniu charakterystyki nanomateriałów w skali makro- i mikroskopowej, poszukiwaniach korelacji pomiędzy wyznaczonymi parametrami a właściwościami oraz znalezieniu czterech zastosowań dla zsyntetyzowanych i scharakteryzowanych nanomateriałów węglowych. Cykl przedstawionych prac [H1-H9] wnosi następujące elementy nowej wiedzy w rozwój dyscypliny nauki chemiczne. Biorąc pod uwagę, że zaprezentowane osiągnięcia naukowe zostały uzyskane we współpracy z kilkoma grupami naukowymi, chciałbym podkreślić te, które stanowią mój indywidualny wkład w ich powstanie.

Nowe metodyki badań nanomateriałów węglowych:

1. Opracowałem metodykę rejestracji i interpretacji widm IR/Raman wielościennych nanorurek węglowych oraz tlenku grafenu, która pozwala na analizę cech strukturalnych tych nanomateriałów oraz ich kompozytów hybrydowych modyfikowanych termicznie w szerokim zakresie temperatur (25-900°C). Przeprowadzone badania IR były pionierskie w 2010 roku dla MWCNTs i pozwoliły na uzyskanie charakterystyki chemicznej utlenionych nanorurek węglowych [H1, H4, H5]. Z wykorzystaniem jej metodyki w 2021 roku wykonałem zbliżone badania IR/R dla tlenku grafenu [H2, H3], uzyskując też nowatorskie rezultaty.
2. Udoskonaliłem procedurę preparatyki rozdrobnionych nanomateriałów proszkowych do badań mikroskopii elektronowej w trybie transmisyjnym (TEM, STEM), która została zastosowana do oceny wielkości nanocząstek i stężenia nanopreparatów w roztworach koloidalnych [H2-3, H6-9] jeszcze przed wykonaniem pomiarów mikroskopowych.
3. Opracowałem metodykę komplementarnych badań metodami IR/Raman, XRD, ICP-MS, TG, CHN, SEM-EDS, TEM-EDS dla oczyszczanych i modyfikowanych MWCNTs i GO/rGO, której efektem było wykazanie, że celowane chemiczne modyfikacje są skutecznym sposobem na wprowadzenie do nanomateriałów węglowych tlenu w postaci grup funkcyjnych i nanocząstek metali oraz usunięcie węgla amorficznego, katalizatora (Fe) i śladów aluminium. [H1-H7]
4. Udoskonaliłem metodykę badań w skali makro- i nanometrycznej materiałów węglowych technikami mikroskopii elektronowej i spektroskopii Rtg z dyspersją energii (TEM-EDS, SEM-EDS), połączonymi z analizą widm oscylacyjnych (IR, Raman) do wyznaczania elementów struktury takich jak: (i) liczba ścian i średnica struktur węglowych, (iii) rodzaj

defektów strukturalnych, (iv) skład pierwiastkowy i molekularny. Określenie tych cech miało podstawowe znaczenie w aplikacjach MWCNTs i GO/rGO do nowych materiałów.

Nowa wiedza o nanomateriałach węglowych i możliwościach ich zastosowań

5. Stosując pomiary w skali od makro do nanometrycznej [H1-H5] do badania MWCNTs i GO/rGO potwierdziłem skuteczność stosowanej procedury utleniania nanorurek węglowych i grafitu. Utlenianie MWCNTs doprowadziło do uzyskania nanomateriału węglowego z określonymi chemicznymi grupami funkcyjnymi, które zmieniły charakter materiału z hydrofobowego na hydrofilowy. Dodatkowo utlenione nanorurki zostały przygotowane do podstawienia w miejscach aktywnych nanokrystalitami AuPd-ZrO₂ lub kompleksem Ru. Utlenianie grafitu skutkowało otrzymaniem płatków (wymiar 100x1000 nm, grubość 1,3-1,5 nm) kilkuwarstwowego (3-12 warstw) tlenku grafenu, charakteryzującego się uporządkowaną strukturą z dużą ilością defektów strukturalnych i grup funkcyjnych zawierających tlen.
6. Zbadałem [H2-3] właściwości chemiczne i strukturalne zredukowanego tlenku grafenu w zależności od procedur modyfikacji. Nowość i znaczenie tych badań polegają na: (i) zbadaniu wpływu kilku środków redukujących na zmiany w modyfikowanych materiałach, (ii) charakterystyce strukturalnych i chemicznych właściwości. Ustalono odległości między warstwami grafenowymi dla tlenku grafenu, która wyniosła 0,72 nm, natomiast dla szeregu próbek zredukowanego tlenku grafenu otrzymano wartości w zakresie 0,35-0,45 nm. Wartość referencyjna dla grafitu wynosi 0,34 nm.
7. Na powierzchni nanorurek zidentyfikowałem metoda TEM nanocząstki ZrO_x o fazie kubicznej o średniej wielkości 5–10 nm. Natomiast dekorowanie nanorurek węglowych nanocząstkami AuPd doprowadziło do powstania trójskładnikowej fazy Pd/AuPd/Au o wielkości krystalitów około 10 nm z trzema rodzajami struktur: metalicznym Pd, utlenionym Pd oraz strukturami tlenkowymi Pd-Zr [H6].
8. W kolejnych badaniach [H7] wykazałem metodami mikroskopii elektronowej (TEM, STEM-EDS), że skutecznie zsyntetyzowano nanosystem złożony z wielościennych nanorurek węglowych i kompleksem rutenu(III). Natomiast metody spektroskopii oscylacyjnej dostarczyły informacji o stosunkowo małej ilości defektów w strukturze grafenowej nanorurek, pośredniczących w osadzeniu kompleksu rutenu. Dodatkową informacją uzyskaną w trakcie analiz Ramana było zaobserwowanie defektów pierścieni grafenowych SW, które powstały podczas zastosowanych modyfikacji nanorurek.
9. W zakresie wykorzystania nanomateriałów węglowych w elektrochemicznych źródłach energii efektami mojej pracy było wykazanie, że kompozyt nanocząstek cyny/tlenku cyny z

tlenkiem grafenu ($n\text{Sn}/\text{SnO}_x/\text{GO}$) posiada stosunkowo jednorodną strukturę oraz rozmieszczenie nanocząstek i wykazuje bezpośredni kontakt między częściami nieorganicznymi i organicznymi. Są to rezultaty badań mikroskopowych TEM-EDS. Natomiast badania spektroskopii oscylacyjnej IR wskazały chemiczną naturę tlenku grafenu z charakterystycznymi grupami funkcyjnymi zawierającymi tlen oraz została zidentyfikowana postać cyny obecna jako tlenki i wodorotlenki SnO_x i $\text{Sn}(\text{OH})_x$. Wszystkie te cechy sprawiły, że badany materiał elektrody nadaje się jako elektroda ujemna do akumulatorów litowo-jonowych co potwierdziły testy elektrochemiczne [H8].

10. W zbadanych właściwościach przewodzącego kompozytu polimer/nanostruktury węglowe pEDOT/GOx/oxMWCNTs wykazałem metodami mikroskopii TEM, że MWCNTs są rozproszone w cienkiej warstwie pEDOT/GOx. Struktura pEDOT/GOx jest jednorodna i tylko subtelne zmiany powierzchni dowodzą obecności GOx w strukturze amorficznej polimeru pEDOT. Bogate w tlen grupy funkcyjne obecne na GOx i MWCNTs są odpowiedzialne za uzyskanie największych wartości pojemności dla elektrolitu H_2SO_4 [H9].

3. Plany badawcze

W swoich badaniach stosowałem podejście *ex situ*, polegające na pomiarach materiału w określonych warunkach, ciśnienia/próżni, temperatury, promieniowania elektronowego, podczerwonego, rentgenowskiego, ale poza normalnym środowiskiem działania materiałów. Analizy wykonywałem po zakończeniu syntezy/modyfikacji materiałów oraz stosowałem procedury preparatyki dostosowane do konkretnej techniki pomiarowej np. suszenie, zatapianie w KBr, dyspersja w alkoholu etylowym wspomagana ultradźwiękami. Podejście takie dostarczyło szczegółowych informacji na temat właściwości badanych próbek, które umożliwiło zrozumienie strukturalnych i chemicznych właściwości, ale nie dostarczyło informacji o dynamice i możliwych kierunkach procesów w czasie i rzeczywistych warunkach działania. Z tego względu w planowanych dalszych badaniach nanomateriałów do zastosowań w elektrochemicznych źródłach energii, fotokatalizie i fotowoltaice z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej i metod spektroskopii oscylacyjnej planuję skoncentrować się na technice badań *in situ* i *operando* z wykorzystaniem techniki ESD/ESR (ang. electron stimulated desorption, electron stimulated reduction), która przy obecnych możliwościach technicznych mikroskopii elektronowej, otwiera nowe perspektywy badań mechanizmów powstawania nanomateriałów z zastosowaniem klasycznych i nieklasycznych teorii nukleacji z transferem elektronów. Ponadto, chciałbym kontynuować wykonywanie komplementarnych badań nanomateriałów w skali makro i mikroskopowej oraz rozwijać metody mikroskopii

korelacyjnej, łączącej techniki mikroskopii świetlnej i elektronowej z metodami spektroskopowymi EDS, WDS, EBSD, EELS, IR, Raman, XRD.

4. Cytowana literatura

- [1] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56–58.
- [2] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature* 363 (1993) 603–605.
- [3] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat Mater* 6 (2007) 183–191.
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* (1979) 306 (2004) 666–669.
- [5] S.K. Tiwari, S. Sahoo, N. Wang, A. Huczko, Graphene research and their outputs: Status and prospect, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 5 (2020) 10–29.
- [6] R. Maheswaran, B.P. Shanmugavel, A critical review of the role of carbon nanotubes in the progress of next-generation electronic applications, *J Electron Mater* 51 (2022) 2786–2800.
- [7] G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, R. Saito, *Physical properties of carbon nanotubes*, World scientific, 1998.
- [8] I.W. Frank, D.M. Tanenbaum, A.M. van der Zande, P.L. McEuen, Mechanical properties of suspended graphene sheets, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 25 (2007) 2558–2561.
- [9] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* (1979) 321 (2008) 385–388.
- [10] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science* (1979) 320 (2008) 1308.
- [11] F. Wang, Y. Zhang, C. Tian, C. Girit, A. Zettl, M. Crommie, Y.R. Shen, Gate-variable optical transitions in graphene, *Science* (1979) 320 (2008) 206–209.
- [12] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett* 8 (2008) 902–907.
- [13] A.A. Balandin, Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, *Nat Mater* 10 (2011) 569–581.
- [14] X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang, Graphene-based composites, *Chem Soc Rev* 41 (2012) 666–686.
- [15] A. Hirsch, Functionalization of single-walled carbon nanotubes, *Angewandte Chemie International Edition* 41 (2002) 1853–1859.
- [16] A.J. Stone, D.J. Wales, Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species, *Chem Phys Lett* (1986). [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(86\)80661-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(86)80661-3).
- [17] J.H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K.E. Hurst, V. Meunier, Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes, *Carbon N Y* (2011). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.028>.
- [18] L. Stobinski, B. Lesiak, L. Kövér, J. Tóth, S. Biniak, G. Trykowski, J. Judek, Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods, *J Alloys Compd* 501 (2010) 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.032>.
- [19] L. Stobinski, B. Lesiak, J. Zemek, P. Jiricek, S. Biniak, G. Trykowski, Studies of oxidized carbon nanotubes in temperature range RT–630°C by the infrared and electron spectroscopies, *J Alloys Compd* 505 (2010) 379–384. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.185>.
- [20] Q. Zhang, J. Huang, M. Zhao, W. Qian, F. Wei, Carbon nanotube mass production: principles and processes, *ChemSusChem* 4 (2011) 864–889.
- [21] Y. Zhu, H. Ji, H.-M. Cheng, R.S. Ruoff, Mass production and industrial applications of graphene materials, *Natl Sci Rev* 5 (2018) 90–101.
- [22] Z. Sun, Y.H. Hu, Ultrafast, low-cost, and mass production of high-quality graphene, *Angewandte Chemie International Edition* 59 (2020) 9232–9234.
- [23] A.P. Kauling, A.T. Seefeldt, D.P. Pisoni, R.C. Pradeep, R. Bentini, R.V.B. Oliveira, K.S. Novoselov, A.H. Castro Neto, The worldwide graphene flake production, *Advanced Materials* 30 (2018) 1803784.

- [24] V.D. Punetha, S. Rana, H.J. Yoo, A. Chaurasia, J.T. McLeskey Jr, M.S. Ramasamy, N.G. Sahoo, J.W. Cho, Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene, *Prog Polym Sci* 67 (2017) 1–47.
- [25] S. Rathinavel, K. Priyadharshini, D. Panda, A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application, *Materials Science and Engineering: B* 268 (2021) 115095.
- [26] W. Kong, H. Kum, S.-H. Bae, J. Shim, H. Kim, L. Kong, Y. Meng, K. Wang, C. Kim, J. Kim, Path towards graphene commercialization from lab to market, *Nat Nanotechnol* 14 (2019) 927–938.
- [27] S.P.B. Sousa, T. Peixoto, R.M. Santos, A. Lopes, M. da C. Paiva, A.T. Marques, Health and safety concerns related to CNT and graphene products, and related composites, *Journal of Composites Science* 4 (2020) 106.
- [28] K. Jastrzębski, P. Kula, Emerging technology for a green, sustainable energy-promising materials for hydrogen storage, from nanotubes to graphene—a review, *Materials* 14 (2021) 2499.
- [29] A.G. Olabi, M.A. Abdelkareem, T. Wilberforce, E.T. Sayed, Application of graphene in energy storage device—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 135 (2021) 110026.
- [30] X. Wu, F. Mu, H. Zhao, Recent progress in the synthesis of graphene/CNT composites and the energy-related applications, *J Mater Sci Technol* 55 (2020) 16–34.
- [31] I.A. Kinloch, J. Suhr, J. Lou, R.J. Young, P.M. Ajayan, Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook, *Science* (1979) 362 (2018) 547–553.
- [32] G. Trykowski, S. Biniak, L. Stobinski, B. Lesiak, Preliminary investigations into the purification and functionalization of multiwall carbon nanotubes, in: *Acta Phys Pol A*, 2010: pp. 515–518. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.118.515>.
- [33] B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, L. Stobinski, L. Kövér, J. Tóth, B. Mierzwa, G. Trykowski, A high stability AuPd-ZrO₂-multiwall carbon nanotubes supported-catalyst in a formic acid electro-oxidation reaction, *Appl Surf Sci* 451 (2018) 289–297. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.233>.
- [34] M. Richert, G. Trykowski, M. Walczyk, M.J. Cieślak, J. Kaźmierczak-Barańska, K. Królewska-Golińska, J.W. Sobczak, S. Biniak, Modification of multiwalled carbon nanotubes with a ruthenium drug candidate - Indazolium[tetrachlorobis(1: H -indazole)ruthenate(iii)] (KP1019), *Dalton Transactions* (2020). <https://doi.org/10.1039/d0dt03528a>.
- [35] B. Lesiak, G. Trykowski, J. Tóth, S. Biniak, L. Kövér, N. Rangan, A. Malolepszy, L. Stobinski, Effect of Microwave Treatment in a High Pressure Microwave Reactor on Graphene Oxide Reduction Process—TEM, XRD, Raman, IR and Surface Electron Spectroscopic Studies, *Materials* 14 (2021) 5728.
- [36] B. Lesiak, G. Trykowski, J. Tóth, S. Biniak, L. Kövér, N. Rangan, L. Stobinski, A. Malolepszy, Chemical and structural properties of reduced graphene oxide—dependence on the reducing agent, *J Mater Sci* (2021). <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05461-1>.
- [37] A.P. Nowak, K. Trzcíński, M. Szkoda, G. Trykowski, M. Gazda, J. Karczewski, M. Łapiński, D. Maskowicz, M. Sawczak, A. Lisowska-Oleksiak, Nano Tin/Tin Oxide Attached onto Graphene Oxide Skeleton as a Fluorine Free Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *Inorg Chem* (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00318>.
- [38] A. Cymann-Sachajdak, M. Graczyk-Zajac, G. Trykowski, M. Wilamowska-Zawłocka, Understanding the capacitance of thin composite films based on conducting polymer and carbon nanostructures in aqueous electrolytes, *Electrochim Acta* 383 (2021) 138356. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138356>.
- [39] J.-W. Liaw, S.-W. Tsai, H.-H. Lin, T.-C. Yen, B.-R. Chen, Wavelength-dependent Faraday–Tyndall effect on laser-induced microbubble in gold colloid, *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 113 (2012) 2234–2242. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.08.002>.
- [40] S.-Y. Yu, Y.-J. Chen, J.-W. Liaw, Faraday–Tyndall effect of gold colloids, in: *2015 International Symposium on Next-Generation Electronics (ISNE)*, IEEE, 2015: pp. 1–3.
- [41] J. Huang, X. Mo, H. Fu, Y. Sun, Q. Gao, X. Chen, J. Zou, Y. Yuan, J. Nie, Y. Zhang, Tyndall-effect-enhanced supersensitive naked-eye determination of mercury (II) ions with silver nanoparticles, *Sens Actuators B Chem* 344 (2021) 130218.

- [42] B. Lesiak, G. Trykowski, J. Tóth, S. Biniak, L. Kövér, N. Rangam, L. Stobinski, A. Malolepszy, Chemical and structural properties of reduced graphene oxide—dependence on the reducing agent, *J Mater Sci* (2021). <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05461-1>.
- [43] B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, L. Stobinski, L. Kövér, J. Tóth, B. Mierzwa, G. Trykowski, A high stability AuPd-ZrO₂-multiwall carbon nanotubes supported-catalyst in a formic acid electro-oxidation reaction, *Appl Surf Sci* 451 (2018) 289–297. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.233>.
- [44] S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski, A. Świątkowski, The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon N Y* 35 (1997) 1799–1810.
- [45] A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R.E. Smalley, Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering, *Nature* 388 (1997) 257–259.
- [46] P.W. Chiu, G.S. Duesberg, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, Interconnection of carbon nanotubes by chemical functionalization, *Appl Phys Lett* 80 (2002) 3811–3813.
- [47] A.J. Stone, D.J. Wales, Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species, *Chem Phys Lett* (1986). [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(86\)80661-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(86)80661-3).
- [48] L. He, S. Guo, J. Lei, Z. Sha, Z. Liu, The effect of Stone-Thrower-Wales defects on mechanical properties of graphene sheets - A molecular dynamics study, *Carbon N Y* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.03.044>.
- [49] T. Fujimori, L.R. Radovic, A.B. Silva-Tapia, M. Endo, K. Kaneko, Structural importance of Stone-Thrower-Wales defects in rolled and flat graphenes from surface-enhanced Raman scattering, *Carbon N Y* (2012). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.010>.
- [50] P.A. Thrower, The study of defects in graphite by transmission electron microscopy, in: *Chemistry and Physics of Carbon*, 1969.
- [51] P.A. Thrower, The study of defects in graphite by transmission electron microscopy, in: *Chemistry and Physics of Carbon*, 1969.
- [52] A.J. Stone, D.J. Wales, Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species, *Chem Phys Lett* (1986). [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(86\)80661-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(86)80661-3).
- [53] G. Trykowski, *Badania nanomateriałów z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej* / Grzegorz Trykowski., Wydawnictwo Naukowe Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Toruń, 2022.
- [54] A. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* (2000). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
- [55] A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat Nanotechnol* (2013). <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.
- [56] W.H. Bragg, W.L. Bragg, The reflection of X-rays by crystals, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 88 (1913) 428–438.
- [57] A.L. Patterson, The Scherrer formula for X-ray particle size determination, *Physical Review* 56 (1939) 978.
- [58] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, *J Electron Spectros Relat Phenomena* 195 (2014) 145–154. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>.
- [59] Q. Pan, C.-C. Chung, N. He, J.L. Jones, W. Gao, Accelerated Thermal Decomposition of Graphene Oxide Films in Air via in Situ X-ray Diffraction Analysis, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 14984–14990. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05031>.
- [60] R. Yuan, J. Yuan, Y. Wu, L. Chen, H. Zhou, J. Chen, Efficient synthesis of graphene oxide and the mechanisms of oxidation and exfoliation, *Appl Surf Sci* 416 (2017) 868–877. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.181>.
- [61] B. Rezaian, N. Severin, A. v Talyzin, J.P. Rabe, Hydration of Bilayered Graphene Oxide, *Nano Lett* 14 (2014) 3993–3998. <https://doi.org/10.1021/nl5013689>.
- [62] B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, L. Stobinski, L. Kövér, J. Tóth, B. Mierzwa, G. Trykowski, A high stability AuPd-ZrO₂-multiwall carbon nanotubes supported-catalyst in a formic acid electro-oxidation reaction, *Appl Surf Sci* 451 (2018) 289–297. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.233>.

- [63] A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, L. Stobinski, B. Lesiak, L. Kövér, J. Tóth, B. Mierzwa, A. Borodzinski, F. Nitze, T. Wågberg, Deactivation resistant Pd-ZrO₂ supported on multiwall carbon nanotubes catalyst for direct formic acid fuel cells, in: *Int J Hydrogen Energy*, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.048>.
- [64] A.P. Nowak, K. Trzeciński, M. Szkoda, G. Trykowski, M. Gazda, J. Karczewski, M. Łapiński, D. Maskowicz, M. Sawczak, A. Lisowska-Oleksiak, Nano Tin/Tin Oxide Attached onto Graphene Oxide Skeleton as a Fluorine Free Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *Inorg Chem* (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00318>.
- [65] M. Melendrez, C. Vargas-Hernández, Growth and morphology of tin nanoparticles obtained by the condensation of metal vapors, *Revista Mexicana de Física* 59 (2013) 39–45.
- [66] N. Manjula, G. Selvan, R. Perumalsamy, R. Thirumamagal, A. Ayeshamariam, M. Jayachandran, Synthesis, structural and electrical characterizations of SnO₂ nanoparticles., *International Journal of Nanoelectronics & Materials* 9 (2016).
- [67] A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, A. Vila, J.R. Morante, The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles, *J Appl Phys* 90 (2001) 1550–1557.
- [68] A. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 61 (2000) 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
- [69] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, Raman imaging of graphene, *Solid State Commun* 143 (2007) 44–46.
- [70] J. Qin, C. He, N. Zhao, Z. Wang, C. Shi, E.-Z. Liu, J. Li, Graphene networks anchored with Sn@graphene as lithium ion battery anode, *ACS Nano* 8 (2014) 1728–1738.
- [71] M. Kantcheva, FT-IR spectroscopic investigation of the reactivity of NO_x species adsorbed on Cu²⁺/ZrO₂ and CuSO₄/ZrO₂ catalysts toward decane, *Appl Catal B* 42 (2003) 89–109.
- [72] M. Akram, A.T. Saleh, W.A.W. Ibrahim, A.S. Awan, R. Hussain, Continuous microwave flow synthesis (CMFS) of nano-sized tin oxide: Effect of precursor concentration, *Ceram Int* 42 (2016) 8613–8619.
- [73] G.S. Szymański, Z. Karpiński, S. Biniak, A. Świątkowski, The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon, *Carbon N Y* 40 (2002) 2627–2639.
- [74] G. Trykowski, S. Biniak, A. Świątkowski, M. Pakuła, Ocena skutków regeneracji w fazie ciekłej węgla aktywnych stosowanych w procesie uzdatniania wody pitnej, *Przemysł Chemiczny* 90 (2011) 1237–1239.
- [75] S. Biniak, G. Trykowski, M. Pakuła, A. Świątkowski, Z. Malinowska, S. Popiel, Effects of Ozone Dissolved in Water on the Physicochemical Properties of Activated Carbons Applied in Drinking Water Treatment, *Adsorption Science & Technology* 28 (2010) 521–531. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.28.6.521>.
- [76] M. Pakuła, A. Świątkowski, W. Darlewski, S. Biniak, G. Trykowski, M. Młynarczyk, Wykorzystanie woltamperometrii do oceny zużycia węgla aktywnego stosowanego do oczyszczania produktów w przemyśle farmaceutycznym, *Przemysł Chemiczny* 89 (2010) 696–699.
- [77] A. Świątkowski, S. Biniak, G. Trykowski, B. Buczek, J. Ziętkiewicz, Badania nad stopniem zużycia koksu aktywnego stosowanego w końcowym etapie oczyszczania spalin w spalarni odpadów, *Przemysł Chemiczny* 88 (2009) 358–361.
- [78] A. Deryło-Marczewska, S. Popiel, A. Świątkowski, G. Trykowski, S. Biniak, Badania wpływu ozonu i nadtlenu wodoru na właściwości sorpcyjne węgla aktywnego w stosunku do chlorofenolu, *Ochrona Środowiska* 29 (2007) 19–22.
- [79] S. Biniak, G. Trykowski, M. Pakuła, A. Świątkowski, Poszukiwanie nowych metod oceny stopnia zużycia węgla aktywnego stosowanego w procesie uzdatniania wody, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 9 (2006) 237–247.
- [80] A. Świątkowski, S. Biniak, M. Pakuła, G. Trykowski, Badania skuteczności regeneracji węgla aktywnego stosowanego w procesie oczyszczania wody, *Ochrona Środowiska* 27 (2005) 9–12. <http://baztech.icm.edu.pl/baztech/cgi-bin/btgetdoc.cgi?BPOB-0006-0082>.
- [81] A. Świątkowski, S. Biniak, M. Pakuła, G. Trykowski, Metody oceny stopnia zużycia węgla aktywnego w procesie oczyszczania wody, *Ochrona Środowiska* 27 (2005) 3–6. <http://baztech.icm.edu.pl/baztech/cgi-bin/btgetdoc.cgi?BPOB-0005-0001>.

- [82] A.P. Nowak, A. Lisowska-Oleksiak, K. Siuzdak, M. Sawczak, M. Gazda, J. Karczewski, G. Trykowski, Tin oxide nanoparticles from laser ablation encapsulated in a carbonaceous matrix—a negative electrode in lithium-ion battery applications, *RSC Adv* 5 (2015) 84321–84327.
- [83] D. Vrankovic, M. Graczyk-Zajac, C. Kalcher, J. Rohrer, M. Becker, C. Stabler, G. Trykowski, K. Albe, R. Riedel, Highly Porous Silicon Embedded in a Ceramic Matrix: A Stable High-Capacity Electrode for Li-Ion Batteries, *ACS Nano* 11 (2017) 11409–11416. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06031>.
- [84] D. Knozowski, M. Graczyk-Zajac, G. Trykowski, M. Wilamowska-Zawłocka, Silicon oxycarbide-graphite electrodes for high-power energy storage devices, *Materials* 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13194302>.
- [85] K. Wissel, D. Vrankovic, G. Trykowski, M. Graczyk-Zajac, Synthesis of 3D silicon with tailored nanostructure: Influence of morphology on the electrochemical properties, *Solid State Ion* 302 (2017) 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.12.008>.
- [86] E. Grabowska, M. Marchelek, T. Klimczuk, G. Trykowski, A. Zaleska-Medynska, Noble metal modified TiO₂ microspheres: Surface properties and photocatalytic activity under UV–vis and visible light, *J Mol Catal A Chem* 423 (2016) 191–206. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.06.021>.
- [87] A. Krukowska, G. Trykowski, W. Lisowski, T. Klimczuk, M.J. Winiarski, A. Zaleska-Medynska, Monometallic nanoparticles decorated and rare earth ions doped KTaO₃/K₂Ta₂O₆ photocatalysts with enhanced pollutant decomposition and improved H₂ generation, *J Catal* 364 (2018) 371–381. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.05.013>.
- [88] M. Miodyńska, A. Mikołajczyk, P. Mazierski, T. Klimczuk, W. Lisowski, G. Trykowski, A. Zaleska-Medynska, Lead-free bismuth-based perovskites coupled with g-C₃N₄: A machine learning based novel approach for visible light induced degradation of pollutants, *Appl Surf Sci* 588 (2022) 152921. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152921>.
- [89] M.C. Nevárez Martínez, P. Mazierski, G. Nowaczyk, W. Lisowski, G. Trykowski, A. Zaleska-Medynska, Insights into the intrinsic creation of heterojunction-based ordered TiO₂ nanotubes obtained from the one-step anodic oxidation of titanium alloys, *The Journal of Physical Chemistry C* 125 (2021) 7097–7108.
- [90] A. Malankowska, D. Kulesza, J. Sowik, O. Cavdar, T. Klimczuk, G. Trykowski, A. Zaleska-Medynska, The Effect of AgInS₂, SnS, CuS₂, Bi₂S₃ Quantum Dots on the Surface Properties and Photocatalytic Activity of QDs-Sensitized TiO₂ Composite, *Catalysts* (2020). <https://doi.org/10.3390/catal10040403>.
- [91] M.A. Baluk, M.P. Kobylański, W. Lisowski, G. Trykowski, T. Klimczuk, P. Mazierski, A. Zaleska-Medynska, Fabrication of durable ordered Ta₂O₅ nanotube arrays decorated with Bi₂S₃ quantum dots, *Nanomaterials* 9 (2019) 1347.
- [92] P. Parnicka, A. Mikołajczyk, H.P. Pinto, W. Lisowski, T. Klimczuk, G. Trykowski, B. Bajorowicz, A. Zaleska-Medynska, Experimental and DFT insights into an eco-friendly photocatalytic system toward environmental remediation and hydrogen generation based on AgInS₂ quantum dots embedded on Bi₂WO₆, *Appl Surf Sci* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146596>.
- [93] Ł. Lewandowski, A. Gajewicz-Skretna, T. Klimczuk, G. Trykowski, K. Nikiforow, W. Lisowski, A. Gołębiewska, A. Zaleska-Medynska, Towards computer-aided graphene covered TiO₂-Cu/(Cu_xO_y) composite design for the purpose of photoinduced hydrogen evolution, *Catalysts* 11 (2021) 698.
- [94] P. Mazierski, J. Sowik, M. Miodyńska, G. Trykowski, A. Mikołajczyk, T. Klimczuk, W. Lisowski, J. Nadolna, A. Zaleska-Medynska, Shape-controllable synthesis of GdVO₄ photocatalysts and their tunable properties in photocatalytic hydrogen generation, *Dalton Transactions* 48 (2019) 1662–1671.
- [95] J. Zwara, M. Paszkiewicz-Gawron, J. Łuczak, A. Pancielejko, W. Lisowski, G. Trykowski, A. Zaleska-Medynska, E. Grabowska, The effect of imidazolium ionic liquid on the morphology of Pt nanoparticles deposited on the surface of SrTiO₃ and photoactivity of Pt–SrTiO₃ composite in the H₂ generation reaction, *Int J Hydrogen Energy* 44 (2019) 26308–26321.
- [96] M. Kozak, P. Mazierski, J. Żebrowska, M. Kobylański, T. Klimczuk, W. Lisowski, G. Trykowski, G. Nowaczyk, A. Zaleska-Medynska, Electrochemically Obtained TiO₂/Cu_xO_y Nanotube Arrays Presenting a Photocatalytic Response in Processes of Pollutants Degradation and Bacteria Inactivation in Aqueous Phase, *Catalysts* 8 (2018) 237. <https://doi.org/10.3390/catal8060237>.
- [97] P. Mazierski, J. Sowik, M. Miodyńska, G. Trykowski, A. Mikołajczyk, T. Klimczuk, W. Lisowski, J. Nadolna, A. Zaleska-Medynska, Shape-controllable synthesis of GdVO₄ photocatalysts and their tunable

- properties in photocatalytic hydrogen generation, *Dalton Transactions* 48 (2019) 1662–1671. <https://doi.org/10.1039/c8dt04225j>.
- [98] A. Krukowska, G. Trykowski, M.J. Winiarski, T. Klimczuk, W. Lisowski, A. Mikolajczyk, H.P. Pinto, A. Zaleska-Medynska, Mono- and bimetallic nanoparticles decorated KTaO₃ photocatalysts with improved Vis and UV–Vis light activity, *Appl Surf Sci* 441 (2018) 993–1011. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.077>.
- [99] M. Miodyńska, A. Mikolajczyk, B. Bajorowicz, J. Zwara, T. Klimczuk, W. Lisowski, G. Trykowski, H.P. Pinto, A. Zaleska-Medynska, Urchin-like TiO₂ structures decorated with lanthanide-doped Bi₂S₃ quantum dots to boost hydrogen photogeneration performance, *Appl Catal B* 272 (2020) 118962. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118962>.
- [100] P. Mazierski, A. Malankowska, M. Kobylański, M. Diak, M. Kozak, M.J. Winiarski, T. Klimczuk, W. Lisowski, G. Nowaczyk, A. Zaleska-Medynska, Photocatalytically active TiO₂/Ag₂O nanotube arrays interlaced with silver nanoparticles obtained from the one-step anodic oxidation of Ti–Ag alloys, *ACS Catal* 7 (2017) 2753–2764.
- [101] M.C. Nevárez-Martínez, P. Mazierski, M.P. Kobylański, G. Szczepańska, G. Trykowski, A. Malankowska, M. Kozak, P.J. Espinoza-Montero, A. Zaleska-Medynska, Growth, structure, and photocatalytic properties of hierarchical V₂O₅-TiO₂ nanotube arrays obtained from the one-step anodic oxidation of Ti–V alloys, *Molecules* 22 (2017). <https://doi.org/10.3390/molecules22040580>.
- [102] M.C. Nevárez-Martínez, M.P. Kobylański, P. Mazierski, J. Wólkiewicz, G. Trykowski, A. Malankowska, M. Kozak, P.J. Espinoza-Montero, A. Zaleska-Medynska, Self-Organized TiO₂-MnO₂ nanotube arrays for efficient photocatalytic degradation of toluene, *Molecules* 22 (2017). <https://doi.org/10.3390/molecules22040564>.
- [103] M.C. Nevárez-Martínez, P. Mazierski, M.P. Kobylański, G. Szczepańska, G. Trykowski, A. Malankowska, M. Kozak, P.J. Espinoza-Montero, A. Zaleska-Medynska, Growth, structure, and photocatalytic properties of hierarchical V₂O₅-TiO₂ nanotube arrays obtained from the one-step anodic oxidation of Ti–V alloys, *Molecules* 22 (2017) 580. <https://doi.org/10.3390/molecules22040580>.
- [104] M. Diak, E. Grabowska, A. Zaleska, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of noble metal-modified TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets, *Appl Surf Sci* 347 (2015) 275–285. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.103>.
- [105] J. Zwara, M. Paszkiewicz-Gawron, J. Łuczak, A. Pancielejko, W. Lisowski, G. Trykowski, A. Zaleska-Medynska, E. Grabowska, No Title, *Int J Hydrogen Energy* 44 (2019) 26308–26321. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.094>.
- [106] A. Pancielejko, M. Miodyńska, H. Głowienke, A. Gołębiewska, E. Gontarek-Castro, T. Klimczuk, M. Krawczyk, G. Trykowski, A. Zaleska-Medynska, Rational designing of TiO₂-X@ Cs₃Bi₂X₉ nanocomposite for boosted hydrogen evolution, *Catal Today* 432 (2024) 114626.
- [107] H. Głowienke, S. Livraghi, W. Lisowski, T. Klimczuk, A. Mikolajczyk, D. Falkowski, G. Trykowski, M. Pawlyta, A. Zaleska-Medynska, A. Gołębiewska, From Janus nanoparticles to multi-headed structure-photocatalytic H₂ evolution, *Int J Hydrogen Energy* 59 (2024) 808–824.
- [108] S. Dudziak, J. Karczewski, A. Ostrowski, G. Trykowski, K. Nikiforow, A. Zielińska-Jurek, Fine-Tuning the Photocatalytic Activity of the Anatase {1 0 1} Facet through Dopant-Controlled Reduction of the Spontaneously Present Donor State Density, *ACS Materials Au* (2024).
- [109] A. Sulowska, A.F. Borzyszkowska, K. Cysewska, K. Siwińska-Ciesielczyk, K. Nikiforow, G. Trykowski, A. Zielińska-Jurek, The effect of PEDOT morphology on hexavalent chromium reduction over 2D TiO₂/PEDOT photocatalyst under UV–vis light, *Mater Chem Phys* 299 (2023) 127430.
- [110] E. Cako, S. Dudziak, P. Głuchowski, G. Trykowski, M. Pisarek, A.F. Borzyszkowska, K. Sikora, A. Zielińska-Jurek, Heterojunction of (P, S) co-doped g-C₃N₄ and 2D TiO₂ for improved carbamazepine and acetaminophen photocatalytic degradation, *Sep Purif Technol* 311 (2023) 123320.
- [111] A. Grzegórska, A. Gajewicz-Skretna, G. Trykowski, K. Sikora, A. Zielińska-Jurek, Design and synthesis of TiO₂/Ti₃C₂ composites for highly efficient photocatalytic removal of acetaminophen: The relationships between synthesis parameters, physicochemical properties, and photocatalytic activity, *Catal Today* 413 (2023) 113980.
- [112] A. Grzegórska, P. Głuchowski, J. Karczewski, J. Ryl, I. Wysocka, K. Siuzdak, G. Trykowski, K. Grochowska, A. Zielińska-Jurek, Enhanced photocatalytic activity of accordion-like layered Ti₃C₂

- (MXene) coupled with Fe-modified decahedral anatase particles exposing {1 0 1} and {0 0 1} facets, Chemical Engineering Journal (2021) 130801.
- [113] M. Kowalkińska, S. Dudziak, J. Karczewski, J. Ryl, G. Trykowski, A. Zielińska-Jurek, Facet effect of TiO₂ nanostructures from TiOF₂ and their photocatalytic activity, Chemical Engineering Journal (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126493>.

IV. INFORMACJA O WYKAZYWANIU SIĘ ISTOTNĄ AKTYWNOŚCIĄ NAUKOWĄ ALBO ARTYSTYCZNĄ REALIZOWANĄ W WIECEJ NIŻ JEDNEJ UCZELNI, INSTYTUCJI NAUKOWEJ LUB INSTYTUCJI KULTURY, W SZCZEGÓLNOŚCI ZAGRANICZNEJ.

Współpracuję z sześcioma grupami naukowymi (zaprezentowanymi poniżej), głównie w zakresie syntezy i charakteryzowania nanomateriałów metodami mikroskopii elektronowej i spektroskopii Rtg i oscylacyjnej IR/Ramana. Jest to współpraca nawiązana i kontynuowana indywidualnie przeze mnie.

Współpraca międzynarodowa

1. Technische Universität Darmstadt, TUD, Niemcy

Tematyka współpracy: konwersja i magazynowanie energii.

Współpracownicy: prof. Ralf Riedel i dr inż. Magdalena Graczyk-Zajac.

Zakres współpracy: charakterystyka mikroskopowa i spektroskopowa oraz synteza materiałów ceramicznych na bazie SiOC, węgla i ich kompozytów.

Efekty współpracy:

- 5 publikacji w czasopismach: Composites Part B: Engineering (2021), Electrochimica Acta (2021), Materials (2020), ACS Nano (2017), Solid State Ionics (2017),
- grant NCN/DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft/German Research Foundation) na współpracę polsko-niemiecką Beethoven Classic 3 „Więcej niż baterie Li-jonowe: nowatorskie i wydajne materiały elektrodowe do magazynowania jonów sodu” realizowany w konsorcjum PG-UMK-TU Darmstadt, okres realizacji 2020-2023.

2. Max Planck Institute for Solid State Research, MPI Stuttgart, Niemcy

Współpracownicy: prof. Peter van Aken, dr Tobias Heil.

Tematyka: eksperymenty *in situ* TEM dla wielościennych nanorurek węglowych i kropek kwantowych z bizmutem – tematyka i materiały zostały zaproponowane przeze mnie.

Wizyta naukowa w MPI: 7-11.09.2021. Zrealizowano dwa tematy badawcze w ramach ESTEEM3:

- „Research on Bi₂S₃ and AgInS₂ quantum dots activated by electron beam in TEM”.

Wykonano badania na TEM podczas pobytu w Stuttgarcie we wrześniu 2021.

- „Search for Stone-Wales defects in graphene layers by the HR-TEM method” Wykonano badania zdalnie na TEM w 2021 roku, ze względu na pandemię Covid.

Efekty współpracy:

- 1 złożona publikacja; część materiału wykorzystana w monografii G.Trykowski „Badania nanomateriałów z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej”.
- grant pomiarowy z programu badawczo-innowacyjnego Unii Europejskiej Horyzont 2020 w ramach umowy grantowej nr 823717 – ESTEEM3*

**ESTEEM3 (Enabling Science and Technology through European Electron Microscopy) to finansowany przez UE projekt dotyczący mikroskopii elektronowej, którego celem jest zapewnienie dostępu do wiodących, najnowocześniejszych europejskich infrastruktur badawczych w zakresie mikroskopii elektronowej, ułatwienie i rozszerzenie ponadnarodowych usług dostępu do najpotężniejszych technik charakteryzacji w skali atomowej w zaawansowanych badaniach mikroskopii elektronowej dla szerokiego grono środowisk akademickich i przemysłowych zajmujących się analizą i inżynierią nowych materiałów w naukach fizycznych, chemicznych i biologicznych.*

Prezentacje konferencyjne:

- XIII Konferencji Naukowo- Techniczna „Materiały węglowe i kompozytowe i polimerowe”, zorganizowanej przez Polskie Towarzystwo Węglowe w dniach 23-26 listopada 2021, Ustroń – Jaszowiec. Komunikat „Defekty Stone'a-Walesa oraz Stone'a-Throwera-Walesa w materiałach węglowych, a widma Ramana. Teoria vs. Eksperyment”.
- 64. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Lublin, 11-16 września 2022 komunikat pt. „Transmission electron microscope image of the unzipped multiwall carbon nanotube”.
- 65. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Toruń, 18-22 września 2023, plakat pt. „Electron stimulated desorption of bismuth nanomaterials leading to the generation of bismuth nanodroplets”.

Współpraca krajowa

3. Uniwersytet Gdański

Wydział Chemii, Katedra Technologii Środowiska (KTŚ) – grupa naukowa fotokatalizy, kierowana przez prof. dr hab. inż. Adrianę Zaleską-Medynską.

Zakres współpracy obejmował: charakterystyka metodami mikroskopii elektronowej nanomateriałów do zastosowań w fotokatalizie. Przygotowywanie materiałów do publikacji podczas cyklicznych spotkań on-line i moje wyjazdy na UG (w latach 2017-24 około 10 wizyt jednodniowych).

Moja opieka nad doktorantami przebywającymi na UMK w pracowni mikroskopii WCh UMK: mgr Maria Nevarez-Martinez (2017 rok, 2 dni), mgr inż. Anna Krukowska (2018, 2 dni), mgr Onur Cavdar (2020, 2 dni).

Efekty współpracy:

(21 publikacji) Catalyst (2021, 2020, 2018), Journal of Physical Chemistry C (2021), Applied Surface Science (2023, 2022, 2022, 2020), Applied Catalysis B: Environmental (2020), International Journal of Hydrogen Energy (2024, 2023, 2022, 2019), Nanomaterials (2019), Dalton Transactions (2019), Journal of Catalysis (2018), Applied Surface Science (2018), Molecules (2017, 2017), Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2016), Catalysis Today (2024).

4. Politechnika Gdańska

Wydział Chemiczny, grupa naukowa konwersji i magazynowania energii, współpraca z prof. dr hab. Anna Lisowską-Oleksiak, dr hab. inż. Moniką Wilamowską-Zawłocką prof. PG, dr hab. inż. Andrzejem Nowakiem, prof. PG oraz dr Mariuszem Szkodą

Zakres współpracy obejmował: charakteryzowanie nanomateriałów do konwersji i magazynowania energii oraz syntezy materiałów węglowych do powyższych zastosowań. Przygotowywanie materiałów do publikacji podczas cyklicznych spotkań on-line i moje wyjazdy na PG (w latach 2020-24 około 20 wizyt jednodniowych).

Wygłosiłem 2 otwarte wykłady w Katedrze Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych, pt. „Metody mikroskopowe w badaniach nanomateriałów” 12.11.2014 i „Metody mikroskopii korelacyjnej w badaniach nanomateriałów” 17.01.2023 – w załącznikach znajdują się oświadczenia.

Badania technikami: mikroskopia elektronowa, spektroskopia IR, Ramana, NMR, dyfrakcja Rtg, analiza termiczna (DTA-DTG, DSC), analiza elementarna, porozymetria.

Doktoranci przebywający pod moją opieką w pracowni mikroskopii WCh UMK: mgr inż. Zuzanna Zarach (2021, 4 dni), mgr inż. Dominik Knozowski (2021, 3 dni), mgr Milena Manosso Amorim (2022, 5 dni).

Efekty współpracy:

- (12 publikacji) Applied Materials Today (2022), Applied Catalysis B: Environmental (2021), Composites Part B: Engineering (2021), Electrochimica Acta (2022, 2022, 2022, 2021), Inorganic Chemistry (2020), Materials (2020, 2020), RSC advances (2015), Applied Surface Science (2023).

- grant NCN na współpracę polsko-niemiecką Beethoven Classic 3 „Więcej niż baterie Li-jonowe: nowatorskie i wydajne materiały elektrodowe do magazynowania jonów sodu” realizowany w konsorcjum PG-UMK-TU Darmstadt, okres realizacji 2020-2023.

5. Politechnika Gdańska

Wydział Chemiczny, grupa naukowa fotokatalizy, współpraca z dr hab. inż. Anną Zielińską-Jurek.

Zakres współpracy obejmował: charakterystyka metodami mikroskopii elektronowej, porozymetrii i analizy termicznej nanomateriałów. Wykonywanie pomiarów w pracowni mikroskopii elektronowej na Wydziale Chemii, UMK w trakcie wizyt członków zespołu. Omawianie wyników, przygotowywanie materiałów do publikacji podczas cyklicznych spotkań on-line i moich wizyt w PG. Doktorantka przebywająca pod moją opieką w pracowni mikroskopii WCh, UM: mgr inż. Marta Kowalikińska (2020, 2 dni).

Efekty współpracy:

(6 publikacji) Chemical Engineering Journal (2021, 2021), Catalysis Today (2023), Separation and Purification Technology (2023), ACS Materials Au (2024), Materials Chemistry and Physics (2023).

6. Politechnika Warszawska

Laboratorium Grafenowe (PW LG)/Instytut Chemii Fizycznej PAN (IChF), grupa naukowa skupiona wokół technologii wytwarzania i charakterystyki wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs) i tlenku grafenu (GO), kierowana przez dr hab. Leszka Stobińskiego oraz grupa z IChF charakterystyki materiałów metodami spektroskopii elektronowej reprezentowana przez dr hab. Beatę Lesiak-Orłowską.

Zakres współpracy obejmował: udział w syntezach i charakterystyce metodami mikroskopii elektronowej oraz spektroskopii IR, Ramana wytworzonych nanomateriałów węglowych. Wykonywanie pomiarów w pracowni mikroskopii elektronowej na Wydziale Chemii, UMK, przygotowywanie materiałów do publikacji podczas cyklicznych spotkań na WCh UMK oraz IChF i PW LG. Doktorantka przebywająca w pracowni mikroskopii WCh UMK: mgr Neha Rangam (2020, 5 dni).

Efekty współpracy:

(9 publikacji) Journal of Materials Science (2021), Materials (2021, 2021), Applied Surface Science (2018), Desalination and Water Treatment (2017), Physica Status Solidi A (2014), Acta Physica Polonica-Series A General Physics (2010), Journal of Alloys and Compounds (2010, 2010).

Podsumowanie aktywności naukowej w innych jednostkach

Moja aktywność naukowa realizowana w więcej niż jednej jednostce naukowej przejawiała się następującymi działaniami.

Współpracę z jednostkami zagranicznymi realizowałem za pośrednictwem środków komunikacji zdalnej oraz odbyłem jedną wizytę w Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart (7-11.09.2021, 5 dni). Natomiast aktywność naukowa z uczelniami krajowymi przebiegała podczas moich cyklicznych wizyt na Uniwersytecie Gdańskim, Politechnice Gdańskiej (wygłoszone dwa wykłady), Politechnice Warszawskiej, Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie oraz podczas przyjazdów przedstawicieli wymienionych grup na Wydział Chemii UMK. Ponadto gościłem ośmioro doktorantów w laboratoriach mikroskopii elektronowej WCh UMK, na kilkudniowych wizytach naukowych w celu demonstracji procesu pomiarowego, interpretacji i obróbki wyników oraz przygotowania materiałów do publikacji.

Osiągnąłem następujące efekty współpracy z dwiema jednostkami zagranicznymi:

- a. Zrealizowałem jako główny wykonawca po stronie UMK, grant na współpracę polsko-niemiecką Beethoven Classic 3 „*Więcej niż baterie Li-jonowe: nowatorskie i wydajne materiały elektrodowe do magazynowania jonów sodu*” w konsorcjum PG-UMK-TU Darmstadt, trwający w latach 2020-2023. Do moich zadań naukowych należały badania mechanizmów gromadzenia jonów sodu w strukturze anody i katody, projektowanej baterii sodowo jonowej oraz poznaniu wpływu mikrostruktury materiałów elektrodowych na właściwości elektrochemiczne wytworzonych baterii.
- b. Zrealizowałem grant pomiarowy z programu badawczo-innowacyjnego Unii Europejskiej Horyzont 2020 w ramach umowy ESTEEM3, w wyniku którego wykonałem jako beneficjent dwa tematy badawcze (i) „*Research on Bi₂S₃ and AgInS₂ quantum dots activated by electron beam in TEM*”, (ii) „*Search for Stone-Wales defects in graphene layers by the HR-TEM method*”. Część wyników z tematu (i) została zaprezentowana podczas dwóch zjazdów naukowych PTChem (Lublin 2022, Toruń 2023) oraz jest przedmiotem złożonej publikacji do Materials Today Nano. Wyniki z tematu (ii) zostały opublikowane w mojej monografii „*Badania nanomateriałów z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej*”.

Powyższe aktywności międzynarodowe zakończyły się opublikowaniem w latach 2017-2021 łącznie 5 artykułów o sumarycznym IF 38,741, średni IF na 1 pracę 7,75. Zestawienie artykułów poniżej w Tab. 7.

Efekty współpracy z trzema jednostkami krajowymi przedstawiają się następująco:

- a. Zrealizowałem jako główny wykonawca po stronie UMK, grant na współpracę polsko-niemiecką Beethoven Classic 3 „*Więcej niż baterie Li-jonowe: nowatorskie i wydajne materiały elektrodowe do magazynowania jonów sodu*” – szczegóły powyżej.
- b. Odbyte pod moją opieką wizyty naukowe ośmiorga doktorantów w pracowni mikroskopii elektronowej na Wydziale Chemii UMK.

Powyższe aktywności krajowe zakończyły się opublikowaniem w latach 2010-2024 łącznie 48 artykułów o sumarycznym IF 296,74, średni IF na 1 pracę 6,18. Zestawienie artykułów poniżej w Tab. 8.

Tabela 7. Zestawienie artykułów naukowych opublikowanych we współpracy międzynarodowej.

Lp	Opis bibliograficzny	IF
1	Cymann-Sachajdak A., Graczyk-Zajac M., Trykowski G., Wilamowska-Zawłocka M.: Understanding the capacitance of thin composite films based on conducting polymer and carbon nanostructures in aqueous electrolytes, <i>Electrochimica Acta</i> , Pergamon, vol. 383, 2021, s. 1-11, DOI:10.1016/j.electacta.2021.138356	7,336
2	Knozowski D., Graczyk-Zajac M., Vrankovic D., Trykowski G., Sawczak M., De Carolis D., Wilamowska-Zawłocka M.: New insights on lithium storage in silicon oxycarbide/carbon composites: Impact of microstructure on electrochemical properties, <i>Composites Part B-Engineering</i> , vol. 225, 2021, 109302, s. 1-11, DOI:10.1016/j.compositesb.2021.109302	11,322
3	Knozowski D., Graczyk-Zajac M., Trykowski G., Wilamowska-Zawłocka M.: Silicon oxycarbide-graphite electrodes for high-power energy storage devices, <i>Materials</i> , MDPIAG, vol. 13, nr 19, 2020, s. 1-17, DOI:10.3390/ma13194302	3,623
4	Vrankovic D., Graczyk-Zajac M., Kalcher C., Rohrer J., Becker M., Stabler C., Trykowski G., Albe K., Riedel R.: Highly porous silicon embedded in a ceramic matrix : a stable high-capacity electrode for lilon batteries, <i>ACS Nano</i> , vol. 11, nr 11, 2017, s. 11409-11416, DOI:10.1021/acsnano.7b06031	13,709
5	Wissel K., Vrankovic D., Trykowski G., Graczyk-Zajac M.: Synthesis of 3D silicon with tailored nanostructure : influence of morphology on the electrochemical properties, <i>Solid State Ionics</i> , Elsevier BV - North-Holland, vol. 302, 2017, s. 180-185, DOI:10.1016/j.ssi.2016.12.008	2,751
	Sumaryczny IF	38,741

Przedstawiciele TUD prof. R. Riedel, dr M. Graczyk-Zajac, dr K. Wissel, dr D. Vrankovic, dr C. Kalcher, dr J. Rohrer, dr M. Becker, dr C. Stabler.

Tabela 8. Zestawienie artykułów naukowych opublikowanych we współpracy krajowej.

Lp	Opis bibliograficzny	IF
1	Dudziak S., Karczewski J., Ostrowski A., Trykowski G., Nikiforow K., Zielińska-Jurek A.: Fine-tuning the photocatalytic activity of the anatase {1 0 1} facet through dopant-controlled reduction of the spontaneously present donor state density, ACS Materials Au, American Chemical Society, 2024, s. 1-14, DOI:10.1021/acsmaterialsau.4c00008 [w druku]	—
2	Głowienke H., Livraghi S., Lisowski W., Klimczuk T., Mikołajczyk A., Falkowski D., Trykowski G., Pawlyta M., Zaleska-Medyńska A., Gołąbiewska A.: From Janus nanoparticles to multi-headed structure - photocatalytic H ₂ evolution, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 59, 2024, s. 808-824, DOI:10.1016/j.ijhydene.2024.01.336	7,2
3	Pancielejko A., Miodyńska M., Głowienke H., Gołąbiewska A., Gontarek-Castro E., Klimczuk T., Krawczyk M., Trykowski G., Zaleska-Medyńska A.: Rational designing of TiO ₂ -X@Cs ₃ Bi ₂ X ₉ nanocomposite for boosted hydrogen evolution, Catalysis Today, vol. 432, 2024, 114626, s. 1-11, DOI:10.1016/j.cattod.2024.114626	5,3
4	Cako E., Dudziak S., Głuchowski P., Trykowski G., Pisarek M., Fiszka Borzyszkowska A., Sikora K., Zielińska-Jurek A.: Heterojunction of (P, S) co-doped g-C ₃ N ₄ and 2D TiO ₂ for improved carbamazepine and acetaminophen photocatalytic degradation, Separation and Purification Technology, Pergamon, vol. 311, 2023, 123320, s. 1-18, DOI:10.1016/j.seppur.2023.123320	8,6
5	Gołąbiewska A., Głowienke H., Lisowski W., Cavdar O., Trykowski G., Klimczuk T., Zaleska-Medyńska A.: The influence of the size of a one-faced metallic head in Janus nanoparticles as a co-catalyst on the photocatalytic efficiency of hydrogen evolution under vis light irradiation, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 48, nr 72, 2023, s. 28034-28047, DOI:10.1016/j.ijhydene.2023.03.372	7,2
6	Grzegórska A., Gajewicz-Skretna A., Trykowski G., Sikora K., Zielińska-Jurek A.: Design and synthesis of TiO ₂ /Ti ₃ C ₂ composites for highly efficient photocatalytic removal of acetaminophen : the relationships between synthesis parameters, physicochemical properties, and photocatalytic activity, Catalysis Today, vol. 413-415, 2023, 113980, s. 1-9, DOI:10.1016/j.cattod.2022.12.011	5,3
7	Kozak M., Mazierski P., Baluk M., Żebrowska J., Lisowski W., Trykowski G., Skowron P., Zaleska-Medyńska A.: Anodized multi-component titanium alloys carrying antibacterial features, Applied Surface Science, Elsevier BV - North-Holland, vol. 613, 2023, 156009, s. 1-11, DOI:10.1016/j.apsusc.2022.156009	6,7
8	Sulowska A., Fiszka Borzyszkowska A., Cysewska K., Siwińska-Ciesielczyk K., Nikiforow K., Trykowski G., Zielińska-Jurek A.: The effect of PEDOT morphology on hexavalent chromium reduction over 2D TiO ₂ /PEDOT photocatalyst under UV–vis light, Materials Chemistry and Physics, vol. 299, 2023, 127430, s. 1-14, DOI:10.1016/j.matchemphys.2023.127430	4,6
9	Zarach Z., Nowak A., Trzciński K., Gajowiec G., Trykowski G., Sawczak M., Łapiński M., Szkoda M.: Influence of hydrochloric acid concentration and type of nitrogen source on the electrochemical performance of TiO ₂ /N-MoS ₂ for energy storage applications, Applied Surface Science, Elsevier BV - North-Holland, vol. 608, 2023, 155187, s. 1-12, DOI:10.1016/j.apsusc.2022.155187	6,7
10	Knozowski D., Sasikumar P., Dubey R., Aebli M., Kravchyk K., Trykowski G., Kovalenko M., Graule T., Wilamowska-Zawłocka M., Blugan G.: Silicon oxycarbide-tin nanocomposite derived from a UV crosslinked single source preceramic precursor as high-performance anode materials for Li-ion batteries, Applied Materials Today, Elsevier BV, vol. 27, 2022, 101424, s. 1-10, DOI:10.1016/j.apmt.2022.101424	8,3

11	Miodyńska M., Mikołajczyk A., Mazierski P., Klimczuk T., Lisowski W., Trykowski G., Zaleska-Medyńska A.: Lead-free bismuth-based perovskites coupled with g-C ₃ N ₄ : a machine learning based novel approach for visible light induced degradation of pollutants, Applied Surface Science, Elsevier BV - North-Holland, vol. 588, 2022, 152921, s. 1-18, DOI:10.1016/j.apsusc.2022.152921	6,7
12	Pancielejko A., Łuczak J., Lisowski W., Trykowski G., Venieri D., Zaleska-Medyńska A., Mazierski P.: Ionic liquid as morphology-directing agent of two-dimensional Bi ₂ WO ₆ : new insight into photocatalytic and antibacterial activity, Applied Surface Science, Elsevier BV - North-Holland, vol. 599, 2022, 153971, s. 1-12, DOI:10.1016/j.apsusc.2022.153971	6,7
13	Sowik J., Grzyb T., Trykowski G., Klimczuk T., Nikiforow K., Cavdar O., Zaleska-Medyńska A., Malankowska A.: Lanthanide-organic-frameworks modified ZnIn ₂ S ₄ for boosting hydrogen generation under UV-Vis and visible light, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 47, nr 36, 2022, s. 16065-16079, DOI:10.1016/j.ijhydene.2022.03.111	7,2
14	Szkoda M., Zarach Z., Nadolska M., Trykowski G., Trzeciński K.: SnO ₂ nanoparticles embedded onto MoS ₂ nanoflakes : an efficient catalyst for photodegradation of methylene blue and photoreduction of hexavalent chromium, Electrochimica Acta, Pergamon, vol. 414, 2022, 140173, s. 1-29, DOI:10.1016/j.electacta.2022.140173	6,6
15	Wtulich M., Szkoda M., Gajowiec G., Jurak K., Trykowski G., Lisowska-Oleksiak A.: Hydrothermal modification of TiO ₂ nanotubes in water and alkali metal electrolytes (LiNO ₃ , NaNO ₃ , KNO ₃) : direct evidence for photocatalytic activity enhancement, Electrochimica Acta, Pergamon, vol. 426, 2022, 140802, s. 1-15, DOI:10.1016/j.electacta.2022.140802	6,6
16	Zarach Z., Szkoda M., Trzeciński K., Łapiński M., Trykowski G., Nowak A.: The phenomenon of increasing capacitance induced by 1T/2H-MoS ₂ surface modification with Pt particles – Influence on composition and energy storage mechanism, Electrochimica Acta, Pergamon, vol. 435, 2022, 141389, s. 1-16, DOI:10.1016/j.electacta.2022.141389	6,6
17	Cymann-Sachajdak A., Graczyk-Zajac M., Trykowski G., Wilamowska-Zawłocka M.: Understanding the capacitance of thin composite films based on conducting polymer and carbon nanostructures in aqueous electrolytes, Electrochimica Acta, Pergamon, vol. 383, 2021, s. 1-11, DOI:10.1016/j.electacta.2021.138356	7,3
18	Grzegórska A., Głuchowski P., Karczewski J., Ryl J., Wysocka I., Siuzdak K., Trykowski G., Grochowska K., Zielińska-Jurek A.: Enhanced photocatalytic activity of accordion-like layered Ti ₃ C ₂ (MXene) coupled with Fe-modified decahedral anatase particles exposing (101) and (001) facets, Chemical Engineering Journal, Elsevier, vol. 426, 2021, s. 1-19, DOI:10.1016/j.cej.2021.130801	16,7
19	Jamrozik A., Przewoźnik J., Krysiak S., Korecki J., Trykowski G., Małolepszy A., Stobiński L., Burda K.: Effect of grinding and the mill type on magnetic properties of carboxylated multiwall carbon nanotubes, Materials, MDPI AG, vol. 14, nr 14, 2021, 4057, s. 1-25, DOI:10.3390/ma14144057	3,7
20	Knozowski D., Graczyk-Zajac M., Vrankovic D., Trykowski G., Sawczak M., De Carolis D., Wilamowska-Zawłocka M.: New insights on lithium storage in silicon oxycarbide/carbon composites: Impact of microstructure on electrochemical properties, Composites Part B-Engineering, vol. 225, 2021, 109302, s. 1-11, DOI:10.1016/j.compositesb.2021.109302	11,3
21	Kowalkińska M., Dudziak S., Karczewski J., Ryl J., Trykowski G.: Facet effect of TiO ₂ ; nanostructures from TiOF ₂ ; and their photocatalytic activity, Chemical Engineering Journal, Elsevier, vol. 404, 2021, s. 1-13, DOI:10.1016/j.cej.2020.126493	16,7
22	Lesiak B., Trykowski G., Tóth J., Biniak S., Kövér L., Rangam N., Stobiński L., Małolepszy A.: Chemical and structural properties of reduced graphene oxide - dependence on the reducing agent, Journal of Materials Science, Springer New York LLC, vol. 56, nr 5, 2021, s. 3738-3754, DOI:10.1007/s10853-020-05461-1	4,7

23	Lesiak B., Trykowski G., Tóth J., Biniak S., Kövér L., Rangam N., Małolepszy A., Stobiński L.: Effect of microwave treatment in a high pressure microwave reactor on graphene oxide reduction process : TEM, XRD, Raman, IR and surface electron spectroscopic studies, <i>Materials</i> , MDPIAG, vol. 14, nr 19, 2021, 5728, s. 1-19, DOI:10.3390/ma14195728	3,7
24	Lewandowski Ł., Gajewicz-Skrętna A., Klimczuk T., Trykowski G., Nikiforow K., Lisowski W., Gołębiewska A., Zaleska-Medyńska A.: Towards computer-aided graphene covered TiO ₂ -Cu/(Cu _x O _y) composite design for the purpose of photoinduced hydrogen evolution, <i>Catalysts</i> , vol. 11, nr 6, 2021, 698, s. 1-19, DOI:10.3390/catal11060698	4,5
25	Nevárez-Martínez M., Mazierski P., Nowaczyk G., Lisowski W., Trykowski G., Zaleska-Medyńska A.: Insights into the intrinsic creation of heterojunction-based ordered TiO ₂ ; nanotubes obtained from the one-step anodic oxidation of titanium alloys, <i>The Journal of Physical Chemistry Part C: Nanomaterials, Interfaces and Hard Matter</i> , American Chemical Society, vol. 125, nr 13, 2021, s. 7097-7108, DOI:10.1021/acs.jpcc.0c08621	4,2
26	Szkoda M., Trzciński K., Trykowski G., Łapiński M., Lisowska-Oleksiak A.: Influence of alkali metal cations on the photoactivity of crystalline and exfoliated amorphous WO ₃ : photointercalation phenomenon, <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> , Elsevier BV, vol. 298, 2021, 120527, s. 1-13, DOI:10.1016/j.apcatb.2021.120527	24,3
27	Knozowski D., Graczyk-Zajac M., Trykowski G., Wilamowska-Zawłocka M.: Silicon oxycarbide-graphite electrodes for high-power energy storage devices, <i>Materials</i> , MDPIAG, vol. 13, nr 19, 2020, s. 1-17, DOI:10.3390/ma13194302	3,6
28	Malankowska A., Kulesza D., Sowik J., Cavdar O., Klimczuk T., Trykowski G., Zaleska-Medyńska A.: The effect of AgInS ₂ , SnS, CuS ₂ , Bi ₂ S ₃ ; quantum dots on the surface properties and photocatalytic activity of QDs-sensitized TiO ₂ ; composite, <i>Catalysts</i> , vol. 10, nr 4, 2020, s. 1-18, DOI:10.3390/catal10040403	4,1
29	Miodyńska M., Mikołajczyk A., Bajorowicz B., Zwara J., Klimczuk T., Lisowski W., Trykowski G., Pinto H., Zaleska-Medyńska A.: Urchin-like TiO ₂ ; structures decorated with lanthanide-doped Bi ₂ S ₃ ; quantum dots to boost hydrogen photogeneration performance, <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> , Elsevier BV, vol. 272, 2020, s. 1-17, DOI:10.1016/j.apcatb.2020.118962	19,5
30	Nowak A., Trzciński K., Szkoda M., Trykowski G., Gazda M., Karczewski J., Łapiński M., Maskowicz D., Sawczak M., Lisowska-Oleksiak A.: Nano tin/tin oxide attached onto graphene oxide skeleton as a fluorine free anode material for lithium-ion batteries, <i>Inorganic Chemistry</i> , American Chemical Society, vol. 59, nr 6, 2020, s. 4150-4159, DOI:10.1021/acs.inorgchem.0c00318	5,1
31	Parnicka P., Mikołajczyk A., Pinto H., Lisowski W., Klimczuk T., Trykowski G., Zaleska-Medyńska A.: Experimental and DFT insights into an eco-friendly photocatalytic system toward environmental remediation and hydrogen generation based on AgInS ₂ ; quantum dots embedded on Bi ₂ WO ₆ ;, <i>Applied Surface Science</i> , Elsevier BV - North-Holland, vol. 525, 2020, Art. no. 146596, DOI:10.1016/j.apsusc.2020.146596	6,7
32	Szkoda M., Zarach Z., Trzciński K., Trykowski G., Nowak A.: An easy and ecological method of obtaining hydrated and non-crystalline WO _{3-x} ; for application in supercapacitors, <i>Materials</i> , MDPIAG, vol. 13, nr 8, 2020, s. 1-17, DOI:10.3390/ma13081925	3,6
33	Baluk M., Kobylański M., Lisowski W., Trykowski G., Klimczuk T., Mazierski P., Zaleska-Medyńska A.: Fabrication of durable ordered Ta ₂ O ₅ ; nanotube arrays decorated with Bi ₂ S ₃ ; quantum dots, <i>Nanomaterials</i> , vol. 9, nr 10, 2019, s. 1-17, DOI:10.3390/nano9101347	4,3
34	Mazierski P., Sowik J., Miodyńska M., Trykowski G., Mikołajczyk A., Klimczuk T., Lisowski W., Nadolna J., Zaleska-Medyńska A.: Shape-controllable synthesis of GdVO ₄ ; photocatalysts and their tunable properties in photocatalytic hydrogen generation, <i>Dalton Transactions</i> , RSC Publications, vol. 48, nr 5, 2019, s. 1662-1671, DOI:10.1039/c8dt04225j	4,2

35	Zwara J., Paszkiewicz-Gawron M., Łuczak J., Pancielejko A., Lisowski W., Trykowski G., Zaleska-Medyńska A., Grabowska E.: The effect of imidazolium ionic liquid on the morphology of Pt nanoparticles deposited on the surface of SrTiO ₃ ; and photoactivity of Pt-SrTiO ₃ ; composite in the H ₂ ; generation reaction, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 44, nr 48, 2019, s. 26308-26321, DOI:10.1016/j.ijhydene.2019.08.094	4,9
36	Kozak M., Mazierski P., Żebrowska J., Kobylański M., Klimczuk T., Lisowski W., Trykowski G., Nowaczyk G., Zaleska-Medyńska A.: Electrochemically obtained TiO ₂ /Cu _x O _y ; nanotube arrays presenting a photocatalytic response in processes of pollutants degradation and bacteria inactivation in aqueous phase, Catalysts, vol. 8, nr 6, 2018, s. 1-20, DOI:10.3390/catal8060237	3,4
37	Krukowska A., Trykowski G., Winiarski M., Klimczuk T., Lisowski W., Mikołajczyk A., Pinto H., Zaleska-Medyńska A.: Mono- and bimetallic nanoparticles decorated KTaO ₃ ; photocatalysts with improved Vis and UV-Vis light activity, Applied Surface Science, Elsevier BV - North-Holland, vol. 441, 2018, s. 993-1011, DOI:10.1016/j.apsusc.2018.02.077	5,1
38	Krukowska A., Trykowski G., Lisowski W., Klimczuk T., Winiarski M., Zaleska-Medyńska A.: Monometallic nanoparticles decorated and rare earth ions doped KTaO ₃ /K ₂ Ta ₂ O ₆ ; photocatalysts with enhanced pollutant decomposition and improved H ₂ ; generation, Journal of Catalysis, Academic Press, vol. 364, 2018, s. 371-381, DOI:10.1016/j.jcat.2018.05.013	7,7
39	Lesiak B., Małolepszy A., Mazurkiewicz-Pawlicka M., Stobiński L., Kövér L., Tóth J., Mierzwa B., Trykowski G.: A high stability AuPd-ZrO ₂ -multiwall carbon nanotubes supported-catalyst in a formic acid electro-oxidation reaction, Applied Surface Science, Elsevier BV - North-Holland, vol. 451, 2018, s. 289-297, DOI:10.1016/j.apsusc.2018.04.233	5,2
40	Cytarska P., Koter S., Trykowski G., Stobiński L.: Filtration properties of membranes with active graphene oxide layer, Desalination and Water Treatment, Taylor & Francis, vol. 64, 2017, s. 350-358, DOI:10.5004/dwt.2017.11406	1,4
41	Nevárez-Martínez M., Mazierski P., Kobylański M., Szczepańska G., Trykowski G., Malankowska A., Kozak M., Espinoza-Montero P., Zaleska-Medyńska A.: Growth, structure, and photocatalytic properties of hierarchical V ₂ O ₅ -TiO ₂ ; nanotube arrays obtained from the one-step anodic oxidation of Ti-V alloys, Molecules, vol. 22, nr 4, 2017, s. 1-16, DOI:10.3390/molecules22040580	3,1
42	Nevárez-Martínez M., Kobylański M., Mazierski P., Wólkiewicz J., Trykowski G., Malankowska A., Kozak M., Espinoza-Montero P., Zaleska-Medyńska A.: Self-organized TiO ₂ -MnO ₂ ; nanotube arrays for efficient photocatalytic degradation of toluene, Molecules, vol. 22, nr 4, 2017, s. 1-14, DOI:10.3390/molecules22040564	3,1
43	Grabowska E., Marchelek M., Klimczuk T., Trykowski G., Zaleska-Medyńska A.: Noble metal modified TiO ₂ ; microspheres : surface properties and photocatalytic activity under UV-vis and visible light, Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, vol. 423, 2016, s. 191-206, DOI:10.1016/j.molcata.2016.06.021	4,2
44	Nowak A., Lisowska-Oleksiak A., Siuzdak K., Sawczak M., Gazda M., Karczewski J., Trykowski G.: Tin oxide nanoparticles from laser ablation encapsulated in a carbonaceous matrix : a negative electrode in lithium-ion battery applications, RSC Advances, Royal Society of Chemistry, vol. 5, nr 102, 2015, s. 84321-84327, DOI:10.1039/c5ra10854c	3,3
45	Jamrozik A., Przewoźnik J., Mazurkiewicz M., Małolepszy A., Stobiński L., Trykowski G., Habina I., Matlak K., Korecki J., Kapusta C.: Influence of iron contaminations on local and bulk magnetic properties of nonfunctionalized and functionalized multi-wall carbon nanotubes, Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science, Wiley-Blackwell, vol. 211, nr 3, 2014, s. 661-669, DOI:10.1002/pssa.201330150	1,6
46	Stobiński L., Lesiak B., Kövér L., Tóth J., Biniak S., Trykowski G., Judek J.: Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods, Journal of Alloys and Compounds, vol. 501, nr 1, 2010, s. 77-84	2,1

47	Stobiński L., Lesiak B., Zemek J., Jiricek P., Biniak S., Trykowski G.: Studies of oxidized carbon nanotubes in temperature range RT-630°C by the infrared and electron spectroscopies, Journal of Alloys and Compounds, vol. 505, nr 1, 2010, s. 379-384	2,1
48	Trykowski G., Biniak S., Stobiński L., Lesiak B.: Preliminary investigations into the purification and functionalization of multiwall carbon nanotubes, Acta Physica Polonica A, Polish Academy of Sciences Institute of Physics, vol. 118, nr 3, 2010, s. 515-518	0,5
	Sumaryczny IF	296,7

V. INFORMACJA O OSIĄGNIĘCIACH DYDAKTYCZNYCH, ORGANIZACYJNYCH ORAZ POPULARYZUJĄCYCH NAUKĘ LUB SZTUKĘ.

1. Osiągnięcia dydaktyczne.

- a. Prowadziłem następujące zajęcia dydaktyczne dla studentów i doktorantów z następujących wydziałów UMK: Chemii, Nauk Biologicznych i Weterynaryjnych oraz przedmiot do wyboru skierowany do studentów wszystkich wydziałów UMK.

Tabela 9. Zajęcia prowadzone dla studentów Wydziału Chemii, UMK.

Specjalność	Nazwa przedmiotu	Rodzaj zajęć	Rola	Rok akademicki
Chemia technologia i żywności	Podstawy technologii cukru i cukiernictwa, 0600-S1-CTZ-PTCC	lab.	prowadzący	2016/17 do 2021/22
	Analiza instrumentalna 0600-S1-CTZ-AI	lab.	prowadzący	2017/18 do 2019/20
	Seminarium magisterskie 0600-S2-SEM/sr	sem.	prowadzący	2018/19
Chemia medyczna	Analiza instrumentalna 0600-S1-CM-PAI	lab.	prowadzący	2017/18 do 2023/24
Chemia kosmetyczna	Analiza instrumentalna kosmetyków 0600-S1-ChK-AIK	lab.	prowadzący	2017/18 do 2023/24
	Laboratorium dyplomowe 0600-S1-O-LD	lab.	prowadzący	2018/19
Chemia ogólna	Analiza instrumentalna 0600-S1-O-AI	lab.	prowadzący	2017/18 do 2023/24
	Podstawy chemii 0600-S1-O-PC	lab.	prowadzący	2018/19
Chemia kryminalistyczna	Analiza mikroskopowa 0600-S2-CKR-AM Zajęcia autorskie	wykład lab.	koordynator, prowadzący	2017/18 do 2023/24
Chemistry	Solid and Surface Chemistry 0600-S2-EN-SSC Zajęcia autorskie	lab.	koordynator prowadzący	2021/22 do 2023/24

lab. – zajęcia laboratoryjne, sem. – seminarium magisterskie

Tabela 10. Zajęcia prowadzone dla doktorantów Wydziału Chemii, UMK.

Specjalność	Nazwa przedmiotu	Rodzaj zajęć	Rola	Rok akademicki
Doktorat wdrożeniowy	Praktyka zawodowa w laboratorium badawczym 0600-S3-PZ Zajęcia autorskie	praktyka	koordynator, prowadzący	2017/18 do 2020/21

Tabela 11. Zajęcia prowadzone dla studentów Wydziału Nauk Biologicznych i Weterynaryjnych UMK.

Specjalność	Nazwa przedmiotu	Rodzaj zajęć	Rola	Rok akademicki
Weterynaria	Chemia 7100-CHEM-1-SJ	lab.	koordynator, prowadzący	2017/18 do 2023/24

lab. – zajęcia laboratoryjne,

Tabela 12. Zajęcia ogólnouniwersyteckie w formie przedmiotu do wyboru, prowadzone dla studentów wszystkich wydziałów UMK.

Specjalność	Nazwa przedmiotu	Rodzaj zajęć	Rola	Rok akademicki
Przedmiot do wyboru	Wszystko, co chcielibyście wiedzieć o wodzie, ale baliście się zapytać 0600-OG-WoW Zajęcia autorskie	wykład	koordynator, prowadzący	2020/21 do 2023/24
Przedmiot do wyboru	Chemia – 50 idei, które powinieneś znać 0600-OG-ChIPZ Zajęcia autorskie	wykład	koordynator, prowadzący	2022/23

- b. Jestem promotorem pomocniczym mgr Piotra Madajskiego uczestnika Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych UMK (promotor pracy prof. dr hab. Stanisław Biniak), pełniłem rolę promotora 1 pracy magisterskiej, 5 prac inżynierskich i 1 pracy licencjackiej.

Tabela 13. Promotorstwo w Szkole Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych UMK.

Imię nazwisko doktoranta	Moja rola	Rok akademicki
Mgr Piotr Madajski	Promotor pomocniczy	2020/21 do 2023/24

Tabela 14. Promotor i recenzent prac dyplomowych studentów Wydziału Chemii, UMK.

Rodzaj dyplomu	Imię nazwisko studenta	Rola	Rok akademicki
magister	Karolina Kowalewska	promotor (1)	2018/19

inżynier	Karolina Łada Wiktoria Gajewska Karolina Kotecka Marzena Brzezińska Karolina Kowalewska	promotor (5)	2021/22 2021/22 2017/18 2017/18 2017/18
licencjat	Beata Adamska	promotor (1)	2018/19

2. Osiągnięcia organizacyjne

W latach 2015-2020 kierowałem Pracownią Analiz Instrumentalnych (PAI to centralne laboratorium WCh UMK) i współpracą Wydziału Chemii w zakresie badań usługowych. W tym zakresie wykazałem się następującymi aktywnościami organizacyjnymi z zakresu wykorzystania metod mikroskopii elektronowej i spektroskopii Rtg i oscylacyjnej:

a. Zintegrowane Laboratorium mikroskopowych i spektroskopowych metod badania powierzchni w skali mikro i nanometrycznej (LAMISPEC). Program SPUB MNiSzW na lata 2017-2019.

W latach 2017-2020 Wydział Chemii prowadził centrum naukowo-badawcze LAMISPEC badań struktury powierzchni ciał stałych oraz jakościowej i ilościowej charakterystyki składu chemicznego ciał stałych i cieczy. Kierowałem pracami na dużej infrastrukturze badawczej metodami spektroskopowymi (EDS, IR, Raman, EELS, XRD) w skali makro, mikro i nanometrycznej. Specjalizowałem się w rozwijaniu doświadczalnych aspektów analizy jakościowej i ilościowej powierzchni ciał stałych. LAMISPEC zapewniał osobom i instytucjom z nauki i przemysłu dostęp do zintegrowanych urządzeń dających komplementarne wyniki. LAMISPEC utworzono 31 lipca 2017 r. na podstawie decyzji MNiSzW nr 3704/E-337/SPUB/2617/1 o dotacji w wysokości 1,332 mln zł na lata 2017-2019.

b. Certyfikowane laboratoria Wydziału Chemii

Jako kierownik Pracowni Analiz Instrumentalnych, wdrożyłem w 2015 roku system zarządzania jakością, w 2017 roku laboratorium otrzymało certyfikat nr 17178/C/5 systemu zarządzania wg normy PN-EN ISO 9001:2015-10. Zakres certyfikacji obejmuje usługi badawcze i pomiarowe, prace naukowe, wykonywanie analiz w ramach prac badawczo-rozwojowych.

c. Współpraca z Europejską Agencją Kosmiczną (ESA)

W 2015 roku Wydział Chemii UMK rozpoczął współpracę z ESA realizując umowę badawczą na opracowanie walidacji metody analizy zanieczyszczeń organicznych satelitów metodą FTIR dla materiałów kosmicznych według standardów ECSS (ang.

European Cooperation For Space Standardization). Badania przeprowadzone zostały w Pracowni Analiz Instrumentalnych. We wszystkich projektach/zleceniach pełniłem rolę głównego wykonawcy, który w nomenklaturze ESA nazywa się oficerem kontraktu.

Poniżej opisałem realizowane projekty z ESA.

- i. W latach 2015-17 zrealizowałem pierwszy projekt pt. „*Support to round robin for ECSS Q 70 05 following IPN Detection of organic contamination of surface by infrared spectroscopy*”.

Celem projektu była organizacja badań międzylaboratoryjnych Round Robin dotyczących metody analizy molekularnych zanieczyszczeń organicznych (MOC) metodą spektroskopii IR, dla sprzętu wynoszonego w przestrzeń kosmiczną.

- ii. Od 2017 do 2018 zrealizowałem (wraz z dr Robertem Szczęsnym i prof. Edwardem Szłykiem) drugi projekt pt. “*Inter-laboratory ECSS-Q-ST-70-02C Thermal vacuum outgassing test for the screening of space materials*”.

Celem projektu była organizacja badań międzylaboratoryjnych Round Robin dotyczących efektów odgazowywania materiałów konstrukcyjnych stosowanych w przestrzeni kosmicznej.

- iii. W 2022 rozpocząłem realizację kolejnego projektu na zlecenie ESA „*Development of Methodology for Reproducible Calibration Standard Preparation for FT-IR MOC Measurements*”.

Celem projektu jest opracowanie metodologii przygotowania powtarzalnych wzorców kalibracyjnych do pomiarów metodą spektroskopii IR. Wzorce przygotowane według opracowanej metodologii będą testowane w kilkunastu europejskich laboratoriach producentów sprzętu kosmicznego. Prawidłowa realizacja całego zlecenia i dotychczasowe doświadczenia uczestników, będą podstawą do pozyskania kolejnego zlecenia na utworzenie "*Centrum Kalibracji ESA dla MOC*". Projekt jest realizowany w zrewitalizowanej Hali Technologicznej Wydziału Chemii - Laboratoria nauk technicznych i ścisłych (MIC-KET) dedykowanej rozwojowi potencjału badawczego w zakresie innowacyjnych rozwiązań i technologii o kluczowym znaczeniu dla gospodarki województwa kujawsko-pomorskiego.

- iv. W 2021 roku w następstwie realizowanych projektów dla ESA rozpocząłem współpracę z Centrum Badań Kosmicznych PAN (CBK).

W ramach współpracy realizowane jest zlecenie w ramach projektu GLOWS*, w którym (wraz z dr Robertem Szczęsnym) kieruję wykonaniem badań zanieczyszczeń molekularnych według *ECSS-Q-70-05 Detection of organic contamination of surface by infrared spectroscopy*. Monitorowane są zanieczyszczenia powstające w laboratoriach podwykonawcy CBK, w instytucie Physikalisch-Technische Bundesanstalt-National Metrology Institute (PTB) w Berlinie, których koordynatorem jest dr Alexander Gottwald.

*GLOWS (GLObal solar Wind Structure) to jeden z eksperymentów w ramach misji NASA IMAP (Interstellar Mapping and Acceleration Probe), zaplanowanej na orbitę Lissajous wokół punktu Lagrange'a L1 w 2025 roku. Celem GLOWS jest zbadanie globalnej struktury heliolatitudo wiatru słonecznego i jego ewolucji podczas cyklu słonecznego. Dodatkowo GLOWS bada rozkład międzygwiazdowego obojętnego wodoru (ISN H) oraz ciśnienie promieniowania słonecznego działające na ISN H.

d. *Współpraca z Narodowym Instytutem Zdrowia Publicznego - Państwowy Instytut Higieny (NIZP-PZH) i Światową Organizacją Zdrowia (WHO)*

W 2017 roku współpracowałem z przedstawicielami Światowej Organizacji Zdrowia w ramach grantu WHO dotyczącego wpływu zamrażania na jakość i właściwości szczepionek.

“Phase contrast microscopy and scanning electron microscopy of non-frozen and frozen samples of freeze-sensitive vaccines”. Agreement for Performance of Work between the World Health Organization and National Institute of Public Health - National Institute of Hygiene, Warsaw Poland. (WHO Registration 2016/674142-0).

W trójstronnej współpracy brali udział Dr Umit Kartoglu i dr Isaac Gobina z WHO Genewa, prof. Wiesław Kurzątkowski z Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego - Państwowy Instytut Higieny (NIZP-PZH) z Warszawy (kierownik grantu WHO) oraz pracownicy Wydziału Chemii (Grzegorz Trykowski i dr Grażyna Szczepańska).

Celem projektu były badania szczepionek w Pracowni Analiz Instrumentalnych metodami mikroskopii elektronowej oraz spektroskopii EDS, IR i Ramana.

Efekty współpracy zostały opublikowane w czasopiśmie Vaccine, autorstwa Kurzątkowski W. Kartoglu Ü, Górski P., Głowska M., Woźnica K., Zasada A.A., Szczepańska G., Trykowski G., Gniadek M., Donten M. „Physical and chemical changes in Alhydrogel damaged by freezing” Vol. 36 no. 46 2018, IF 3,269.

3. **Osiągnięcia popularyzujące naukę.**

Byłem współorganizatorem 18 imprez w ramach Toruńskiego Festiwalu Nauki i Sztuki w latach 2005-2011.

Tabela 15. Organizacja imprez Toruńskiego Festiwalu Nauki i Sztuki.

Tytuł imprezy	Prowadzący	Rok
„Pokaz unikalnej aparatury naukowej na Wydziale Chemii UMK”	Andrzej Wojtczak, Marta Rauchfleisz, Zofia Huppenthal, Grzegorz Trykowski, Bogumił Makowski, Marcin Lach, Grażyna Szczepańska	2005, 2006, 2007, 2008
„Potwory i spółka, czyli świat spod mikroskopu”	Grzegorz Trykowski, Mariusz Walczyk.	2005, 2006, 2007, 2008, 2009
„Mikroświat na żywo”	Anna Kozakiewicz, Grzegorz Trykowski, Mariusz Walczyk.	2006, 2007
„Puszczanie gazów”	Grzegorz Trykowski, Anna Kozakiewicz, Mariusz Walczyk, Marta Rauchfleisz	2008, 2009, 2010
„Odyseja chemiczna - możliwości unikalnej aparatury chemicznej”	Marta Rauchfleisz, Zofia Huppenthal, Grażyna Szczepańska, Grzegorz Trykowski, Jolanta Żbikowska	2009
„Od nanorurek do dzieł sztuki możliwości aparatury chemicznej”	Marta Rauchfleisz, Zofia Huppenthal, Grażyna Szczepańska, Grzegorz Trykowski, Jolanta Żbikowska	2010
„Małe cząsteczki tworzą wielki świat”	Marta Rauchfleisz, Grzegorz Trykowski, Anna Kozakiewicz, Mariusz Walczyk	2010, 2011

VI. OPRÓCZ KWESTII WYMIENIONYCH W PKT. 1-6, WNIOSKODAWCA MOŻE PODAĆ INNE INFORMACJE, WAŻNE Z JEGO PUNKTU WIDZENIA, DOTYCZĄCE JEGO KARIERY ZAWODOWEJ.

Tabela 16. Nagrody, wyróżnienia i stypendia.

Rodzaj nagrody	Liczba	Rok	
Nagrody i wyróżnienia JM Rektora	16	2004-2021	
Nagroda Indywidualna III stopnia	1	2014	
Nagroda Zespołowa w dziedzinie naukowo-badawczej IV stopnia	1	2008	
III stopnia	2	2010, 2018	
Nagroda Zespołowa w dziedzinie organizacyjnej III stopnia	1	2016	
Wyróżnienie Zespołowe w dziedzinie organizacyjnej	2	2020, 2021	
Wyróżnienie Indywidualne w pracy zawodowej	9	2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2010, 2011, 2012, 2013	
Nagrody Dziekana Wydziału Chemii			
Zespołowa w dziedzinie organizacyjnej	2	2017, 2018	
Stypendia JM Rektora za wysoko punktowane publikacje w prestiżowych czasopismach	26	2017-2023	
Czasopismo	IF		
ACS Nano	17,1	1	2017
J. Catal.	7,3	1	2018
Dalton Transactions	4,6	2	2019, 2020
Int. J. Hydrogen Energy	7,2	1	2019
Materials	3,4	4	2020, 2020, 2021, 2021
Inogr. Chem.	4,6	1	2020
Appl. Catal. B: Environ.	22,1	2	2020, 2021
J. Chem. Eng.	15,1	2	2020, 2021

App. Surf. Sci.	6,7	5	2020, 2022, 2022, 2022, 2023
J. Phys. Chem. C	3,7	1	2021
Compos. B Eng.	13,1	1	2021
Appl. Mater. Today	8,3	1	2022
Electrochimica Acta	6,6	2	2022, 2022
Int. J. Hydrogen Energy	7,2	1	2022
Sep. Purif. Technol.	8,6	1	2023

Zakres tematyki przedstawionej do oceny w postępowaniu habilitacyjnym na tle dotychczasowej kariery zawodowej

Moją aktywność naukową należy podzielić na dwa zakresy zainteresowań:

- (i) Tematyka węgla aktywnych, obejmująca prace badawcze przed uzyskaniem stopnia doktora, z lat 2003-2012. Uzyskane efekty składały się na rozprawę doktorską.
- (ii) Nanomateriały, tematyka obejmuje badania naukowe wykonane przed uzyskaniem stopnia doktora z lat 2009-2012 oraz po uzyskaniu stopnia doktora z lat 2012-2024, które nie były tematem rozprawy doktorskiej. Część tych badań dotycząca modyfikacji i charakterystyki wielościennych nanorurek węglowych i grafitu jest przedmiotem niniejszego postępowania habilitacyjnego.

Charakterystyka powyższych aktywności naukowych.

- (i) Prace badawcze w tematyce węgla aktywnych.

Studia na kierunku chemia na Wydziale Chemii, UMK ukończyłem w roku 2000 uzyskując tytuł magistra za pracę dyplomową wykonaną pod bezpośrednią opieką dr Grzegorza Szymańskiego, promotorem pracy pt. *„Określenie wpływu modyfikacji chemicznej węgla aktywnego na jego właściwości fizyko-chemiczne”* był prof. dr hab. Gerard Rychlicki.

Po ukończeniu studiów pracowałem (w latach 2000-2004) w firmach branży internetowej.

Pracę naukową rozpocząłem w trybie wolontariatu na Wydziale Chemii UMK w 2003 roku pod opieką prof. dr hab. Stanisława Biniaka, specjalisty z zakresu badań materiałów węglowych metodami elektrochemicznymi i spektroskopii IR. O randze i doniosłości badań prowadzonych przez moich pierwszych opiekunów naukowych tj. dr Szymańskiego i prof. Biniaka, niech świadczą dwie prace eksperymentalne ich autorstwa z zakresu badań węgla aktywnych metodami spektroskopii IR [44,73], które były do tej pory cytowane 1807 razy (1427+380 wg bazy Scopus).

W 2004 zostałem zatrudniony na etacie inżynierjno-technicznym w Pracowni Analiz Instrumentalnych Wydziału Chemii UMK, z możliwością przygotowania rozprawy doktorskiej. Do 2012 roku realizowałem pod opieką prof. Biniaka prace naukowe związane z następującymi zagadnieniami, dotyczącymi właściwości węgla aktywnych: (a) badania wpływu

modyfikacji powierzchni węgla aktywnych na adsorpcję zanieczyszczeń chlorowcopochodnych z roztworów wodnych, (b) analiza stopnia zużycia węgla aktywnych stosowanych w uzdatnianiu i oczyszczaniu wody oraz oczyszczaniu spalin w spalarniach odpadów, (c) ocena skutków regeneracji węgla aktywnych stosowanych w uzdatnianiu wody. W tym czasie poznawałem metody modyfikacji (termiczne w strumieniu gazów lub ciekłe w kwasach) oraz charakteryzowania węgla aktywnych technikami instrumentalnymi IR, Raman, XPS, ICP-MS, TG, XRD oraz miareczkowymi np. metoda Boehma oznaczania kwasowo-zasadowych grup funkcyjnych. Efekt tych prac stanowi 8 publikacji naukowych w czasopismach: Przemysł Chemiczny (3 publikacje), Ochrona Środowiska (4 publikacje) i Adsorption Sci.&Tech. (1 publikacja) [74–81]. W latach 2005-2012 wygłosiłem 2 prezentacje konferencyjne oraz brałem udział w przygotowaniu kolejnych 6 wystąpień współautorów na tematy przedstawione powyżej. Efektami naukowymi prowadzonych prac było: (i) określenie wpływ chemii powierzchni modyfikowanych węgla aktywnych na adsorpcję błękitu metylenowego oraz zanieczyszczeń trihalometanami w roztworach wodnych, (ii) ustalenie krytycznego stopnia zużycia oraz skuteczności utleniającej regeneracji węgla aktywnych stosowanych w uzdatnianiu wody i oczyszczania spalin w spalarniach odpadów, (iii) ocena wpływu utleniania powierzchni węgla aktywnego ozonem na jej oddziaływanie z trihalometanami (iv) badania wpływu modyfikacji powierzchni węgla aktywnego na procesy nanoszenia mikro- i nanokrystalitów metalicznego srebra. Moje osiągnięcia w zakresie badań węgla aktywnych zostały docenione poprzez przyznanie dwóch rocznych stypendiów (2011 i 2012 rok) dla doktorantów „Krok w przyszłość” Marszałka Województwa Kujawsko-Pomorskiego, które przeznaczyłem na zbudowanie stacji uzdatniania wody w skali laboratoryjnej. Wykonaną stację wykorzystałem do badania skuteczności procesów uzdatniania wody konsumpcyjnej przy zastosowaniu złóż z węglem aktywnym. W 2011 w ramach projektu Unii Europejskiej, Kapitał Ludzki pt. „Przedsiębiorczość akademicka – kierunek gospodarki jutra” odbyłem 120 godzinny staż naukowy w Toruńskich Wodociągach Sp. z o.o., gdzie poznałem praktyczną stronę pozyskiwania i uzdatniania wody konsumpcyjnej z zastosowaniem węgla aktywnych. Wyniki prac doświadczalnych dotyczących węgla aktywnych były podstawą rozprawy doktorskiej pt. „Badania nad poprawą skuteczności procesów uzdatniania wody konsumpcyjnej przy zastosowaniu złóż z węglem aktywnym” obronionej na Wydziale Chemii w 2012 r.

(ii) Działalność naukowa w zakresie nanomateriałów.

Podczas prowadzenia badań węgla aktywnych do zastosowań prośrodowiskowych rozpocząłem równoległe poszukiwania innowacyjnych materiałów węglowych o większym potencjale naukowy. W roku 2009 roku, jeszcze przed uzyskaniem stopnia doktora, poszerzyłem swoje

zainteresowania badawcze o najnowszy wówczas nanomateriał węglowy, którym były wielościennie nanorurki węglowe (MWCNTs). W tym celu nawiązałem współpracę z dr. hab. Leszkiem Stobińskim z Instytutu Chemii Fizycznej, Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Praca obejmowała oczyszczanie i funkcjonalizację komercyjnych MWCNTs oraz ich charakterystykę metodami spektroskopowymi i mikroskopii elektronowej. Efektem tych prac było moje współautorstwo 3 publikacji w czasopismach Journal of Alloys and Compounds (2 artykuły) i Acta Physica Polonica A [18,19,32] i mój komunikat ustny na VIII Międzynarodowym Toruńskim Sympozjum Węglowym pt. „*Preliminary investigations into the purification and functionalization of multiwall carbon nanotubes*”. Publikacje dotyczyły opracowania procesu oczyszczania, funkcjonalizacji i charakterystyki chemicznych grup funkcyjnych wielościennych nanorurek węglowych, które wówczas były nowym i słabo poznanym nanomateriałem. Mój wkład naukowy obejmował opracowanie metodyki badań chemicznych grup funkcyjnych komplementarnymi metodami mikro- i makrospektroskopowymi. Potwierdzeniem istotności tych prac z 2010 roku jest ich łączna liczba cytowań 528 (według następującego podziału 486 [18], 22 [32] i 20 [19] na podstawie bazy Scopus z maja 2024).

W roku 2015 rozpocząłem badania drugiego nanomateriału węglowego, którym był kilkuwarstwowy tlenek grafenu, syntetyzowany w Laboratorium Grafenowym Politechniki Warszawskiej, kierowanym przez dr. hab. Leszka Stobińskiego. Mój wkład badawczy w ramach współpracy obejmował charakterystykę chemicznych i strukturalnych właściwości metodami mikroskopowo-spektroskopowymi dla utlenianego grafitu oraz badania efektów redukcji tego materiału za pomocą szeregu odczynników chemicznych wspomaganych mikrofalami [35,42].

W tym samym roku, nawiązałem współpracę z grupą prof. dr hab. Anny Lisowskiej-Oleksiak w składzie dr inż. Andrzej Nowak, dr inż. Monika Wilamowska-Zawłocką z Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, w celu zastosowania materiałów węglowych w bateriach litowo-jonowych. Pierwszym efektem współpracy była publikacja w RSC Advanced [82] oraz kolejne dwie prace nad zastosowaniami nanorurek węglowych i tlenku grafenu w elektrochemicznych źródłach energii, które opublikowano w Electrochimical Acta oraz Inorganic Chemistry [38,64]. Moje zadania naukowe obejmowały charakterystykę metodami mikroskopii elektronowej i spektroskopii oscylacyjnej wytwarzanych nanomateriałów. Dwie najlepsze prace tego zespołu ukazały się w 2020 i 2021 roku w czołowych czasopismach z zakresu syntezy materiałów: Applied Catalysis B: Environmental IF 22,1 i Composites Part B: Engineering IF 13,1.

W 2017 roku, na bazie doświadczeń z nanorurkami, złożyłem wniosek do Narodowego Centrum Nauki i otrzymałem finansowanie badań w konkursie „Miniatura 1” dla zadania naukowego pt. *„Synteza nanowymiarowych warstw węglowych z fazy stałej, ciekłej i gazowej oraz ich charakteryzowanie łączonymi technikami spektralno-mikroskopowymi”*. W wyniku realizacji tego działania naukowego powstały 2 publikacje w czasopismach Dalton Transactions [34] i Applied Surface Science [33] obejmujące modyfikację i zastosowania nanorurek węglowych jako nośnika leku oraz katalizatora w ogniwie paliwowym. Mój wkład badawczy w powstanie powyższych publikacji, obejmował opracowanie syntezy nanowymiarowych warstw węglowych z fazy stałej, ciekłej i gazowej oraz ich scharakteryzowanie łączonymi technikami spektralno-mikroskopowymi.

Zdobyte doświadczenia naukowe zaowocowały nawiązaniem współpracy międzynarodowej z dr inż. Magdaleną Graczyk-Zajac z Politechniki w Darmstadt (TU Darmstadt), Niemcy. Tematyka badań dotyczyła materiałów ceramicznych i węglowych do zastosowań w bateriach litowo-jonowych. Mój udział obejmował badania metodami mikroskopii elektronowej materiałów, w wyniku których otrzymano charakterystykę w nanoskali tych nowych materiałów hybrydowych. Badania te zaowocowały trzema publikacjami [83,84] i [85]. Jedną spośród tych publikacji [83], ukazała się w ACS Nano IF 17,1 – czołowym czasopiśmie z obszaru nanotechnologii.

W efekcie współpracy z dr. hab. inż. Moniką Wilamowską-Zawłocką, dr. hab. inż. Andrzejem Nowakiem oraz dr inż. Magdaleną Graczyk-Zajac, złożyliśmy jako konsorcjum (Politechnika Gdańska - UMK - TU Darmstadt), wniosek na współpracę polsko-niemiecką w konkursie Beethoven Classic 3, Narodowego Centrum Nauki i Deutsche Forschungsgemeinschaft, otrzymując finansowanie badań na lata 2020-2023 pt. *„Więcej niż baterie Li-jonowe: nowatorskie i wydajne materiały elektrodowe do magazynowania jonów sodu”*. Zadania naukowe strony UMK, której jestem głównym wykonawcą, polegały na badaniach mechanizmów gromadzenia jonów sodu w strukturze anody i katody, projektowanej baterii sodowo jonowej oraz poznaniu wpływu mikrostruktury materiałów elektrodowych na właściwości elektrochemiczne wytworzonych baterii. W trakcie realizacji grantu zaproponowałem i scharakteryzowałem odmianę węgla o nazwie gagat jako potencjalny materiał anodowy do baterii sodowo- i litowo-jonowych. Trwają obecnie prace nad opublikowaniem pierwszego artykułu z doktorantem Piotrem Madajskim na temat gagatu. Tematykę tego materiału zasygnalizowałem w mojej monografii [53]. Nadmienię, że od 2020 roku jestem promotorem pomocniczym rozprawy doktorskiej mgra Piotra Madajskiego w

dyscyplinie nauki chemiczne w Szkole Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych UMK „Academia Scientiarum Thoruniensis”, promotor prof. dr hab. Biniak.

Nieco inny charakter współpracy nawiązałem z dwiema kolejnymi grupami naukowymi z Gdańska. Pierwsza aktywność naukowa z grupą prof. dr hab. Adriany Zaleskiej-Medynskiej z Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, polega na charakteryzowaniu metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, nanomateriałów stosowanych w fotokatalizie. Wynikiem tych działań było opublikowanie 23 artykułów [86–107] w latach 2015-2024 z których jeden ukazał się w Applied Catalysis B: Environmental IF 22,1, pozostałe 22 artykuły ukazał się też w renomowanych czasopismach międzynarodowych z zakresu materiałów i fotokatalizy. Z drugą grupą kierowaną przez dr hab. Annę Zielińską-Jurek, prof. PG z Wydziału Chemii Politechniki Gdańskiej współpracuję w zakresie charakterystyki nanomateriałów inżynierskich metodami mikroskopowymi i spektroskopowymi. Efektem pracy jest 6 publikacji [108–113] z lat 2021-2024 z dwiema najlepszymi pozycjami w czasopiśmie Chemical Engineering Journal IF 15,1.

Najnowszą współpracę naukową nawiązałem w 2020 roku z grupą profesora Petera van Akena z Instytutu Maxa Plancka w Stuttgarcie, Niemcy. Tematem badań są pomiary w TEM techniką ESD (ang. electron stimulated desorption) wykonane dla wielościennych nanorurek węglowych i kropek kwantowych Bi_2S_3 . W tym zakresie nie posiadam jeszcze opublikowanego dorobku naukowego w czasopismach międzynarodowych, lecz zasygnalizowałem temat w mojej monografii [53]. Obecnie trwa proces publikacyjny artykułu na temat badań in-situ w TEM czterech związków bizmutu.

Nadmienię, że efekty współpracy z grupą prof. Zaleskiej-Medynskiej, dr hab. Zielińskiej-Jurek oraz prof. van Akena nie zaliczają się do osiągnięcia postępowania habilitacyjnego przedstawionego do oceny w poniższym autoreferacie.

.....

(podpis wnioskodawcy)