

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

WYDZIAŁ MECHATRONIKI

# Rozprawa doktorska

Mgr Sandra Lepak-Kuc

Technologia wytwarzania przewodów elektrycznych z domieszkowanych  
włókien z nanorurek węglowych

Promotor:  
prof. dr hab. inż. Małgorzata Jakubowska

Promotor pomocniczy:  
dr inż. Agnieszka Łękawa-Raus

WARSZAWA 2019



Chciałabym serdecznie podziękować Pani Profesor Małgorzacie Jakubowskiej za przyjęcie do zespołu, za okazane wsparcie, cenne wskazówki i ogromną życzliwość.

Dziękuję dr Agnieszce Łękawie-Raus za ogrom przekazanej wiedzy, za wdrożenie mnie w świat nauki w międzynarodowym gronie, za owocną współpracę i przyjęcie do projektu LIDER Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (220/L-6/14/NCBR/2015), w ramach którego powstała większa część niniejszej pracy.

Dziękuję całemu Zespołowi za życzliwość i wspaniałą atmosferę pracy. Dziękuję wszystkim współpracownikom projektu, w szczególności dr. Tomaszowi Giżewskiemu oraz inż. Patrycji Taborowskiej za wszelką pomoc i owocną współpracę. Dziękuję również Profesorowi Krzysztofowi Koziolowi za możliwość odbycia stażu na Uniwersytecie w Cranfield oraz udostępnienie potrzebnych materiałów.

Dziękuję też Przemkowi i Mamie za wsparcie w trudnych chwilach, za wiarę we mnie, za pomoc w przezwyciężaniu trudów życia.

Bez Was nie byłabym w tym miejscu



## Streszczenie

Niniejsza rozprawa podejmuje problematykę produkcji innowacyjnych przewodów elektrycznych z włókien z nanorurek węglowych. Zawarta w rozprawie analiza literaturowa wskazuje, że włókna nanorurkowe mają ogromny potencjał do wytworzenia przewodów elektrycznych konkurencyjnych do przewodów miedzianych, jednakże, przy obecnym stanie technologii wytwarzania włókien, niezbędna jest poprawa ich przewodności elektrycznej. Wykazano, iż jedną z najskuteczniejszych metod jest domieszkowanie chemiczne i określono **cel pracy** jako opracowanie technologii wytwarzania przewodów elektrycznych z domieszkowanych włókien z nanorurek węglowych.

Rozprawa zawiera kompleksowe badania nad możliwością domieszkowania włókien z nanorurek węglowych. Przebadano różne związki domieszkujące, ze szczególną uwagą dla silnych kwasów i halogenów. Przedstawiono wyniki szeregu eksperymentów oraz rozbudowaną analizę charakterystyki materiałowej pozwalającą na określenie najlepszej technologii domieszkowania, a także na zdefiniowanie okna operacyjnego dla przedstawionych procedur domieszkowania. Ponadto, przedstawiono badania nad możliwością hybrydyzacji włókien z nanorurkowymi grafenem. Przetestowano kilka metod hybrydyzacji, a także płatki grafenowe o różnych wymiarach. Przeprowadzono analizę możliwości domieszkowania chemicznego wytworzonych włókien hybrydowych. Wykazano, że proces hybrydyzacji pozwala na zwiększenie efektywności domieszkowania, co poskutkowało jeszcze większą poprawą przewodności elektrycznej, względem włókien surowych, niż domieszkowanie włókien niepoddanych hybrydyzacji.

W niniejszej pracy przedstawiono również możliwości aplikacyjne włókien z nanorurek węglowych jako przewodów elektrycznych. Przeprowadzono badania i wykonano funkcjonalną izolację elektryczną dostosowaną do zastosowania w maszynach elektrycznych, jak również izolację dedykowaną zastosowaniom w tekstronice.

Dodatkowo, znając ograniczenia dostępności włókien czysto-nanorurkowych, przeprowadzono badania nad możliwością wytwarzania kompozytowych włókien z nanorurek węglowych w osnowie poliuretanu termoplastycznego.

Finalnie, opracowano technologię wytwarzania domieszkowanych włókien z nanorurek węglowych, która obejmuje trzystopniowe oczyszczanie włókien, hybrydyzację z grafenem oraz domieszkowanie kwasem nadchlorowym bądź bromem. Opracowana technologia pozwoliła na uzyskanie poprawy przewodności elektrycznej o rząd wielkości względem włókien surowych. Wykazano możliwości izolacji i różnych zastosowań przewodów elektrycznych o rdzeniu nanorurkowym. Dodatkowo wytworzono włókno kompozytowe o przewodności elektrycznej podwyższonej o pięć rzędów wielkości względem dotychczasowych rozwiązań.

Słowa kluczowe: włókna CNT, domieszkowanie chemiczne, przewody elektryczne

## Abstract

The presented dissertation focuses on the problem of the production of innovative electrical wires based on fibres made of carbon nanotubes. The literature analysis contained in the dissertation indicates that carbon nanotube fibres exhibit a great potential to produce electrical wires competitive to copper ones, but with the current state of fibre production's technology, it is necessary to improve their electrical conductivity. It has been shown that one of the most effective methods is the chemical doping and thus **the aim of the work** was defined as development of technology for the production of electric wires from doped carbon nanotube fibres.

Dissertation contains the comprehensive research on the possibility of doping carbon nanotubes fibres. Various doping compounds were tested, with particular attention to strong acids and halogens. The results of a number of experiments and an extensive analysis of material characteristics were presented, allowing to determine the best doping technology, as well as to define the operating window for the presented doping procedures. In addition, studies on the possibility of hybridization of carbon nanotubes fibres with graphene have been presented. Various hybridization methods as well as graphene flakes of various dimensions were tested. An analysis of the chemical doping capabilities of the hybrid fibres was also carried out. It demonstrated that the hybridization process allows to increase doping efficiency, resulting in an even greater improvement in electrical conductivity, related to the as-made fibres, than a doping of non-hybridized fibres.

The work also presents the application possibilities of carbon nanotube fibres as electric wires. To this end, tests were carried out and functional electrical insulation adapted to the use in electrical machines, as well as insulation dedicated to applications in smart textiles was made.

Additionally, knowing the limitations of the availability of pure-nanotube fibres, studies have been conducted on the possibility of producing composite fibres from carbon nanotubes in a thermoplastic polyurethane matrix.

In conclusion, a technology was developed for the production of doped carbon nanotube fibres, which includes three-step purification process, hybridization with graphene and doping with perchloric acid or bromine. The developed technology allowed to obtain an improvement in electrical conductivity by an order of magnitude relative to as-made fibres. The possibilities of isolation and various applications of electric cables based on carbon nanotube core have been demonstrated. In addition, a composite fibre with an electrical conductivity increased by five orders of magnitude relative to the previous solutions was produced.

Keywords: CNT fibres, chemical doping, electrical wires

## SPIS TREŚCI

<b>I. WPROWADZENIE</b> .....	13
<b>II. ANALIZA LITERATUROWA</b> .....	17
<b>1. Nanorurki węglowe (CNT)</b> .....	17
<b>1.1. Budowa nanorurek węglowych</b> .....	17
<b>1.2. Otrzymywanie nanorurek węglowych</b> .....	19
<b>1.3. Właściwości nanorurek węglowych</b> .....	20
<b>1.4. Zastosowanie nanorurek węglowych</b> .....	22
<b>2. Makrostruktury z nanorurek węglowych</b> .....	23
<b>2.1. Rodzaje makrostruktur z nanorurek węglowych</b> .....	23
<b>2.2. Wytwarzanie włókien z nanorurek węglowych (włókien CNT)</b> .....	28
<b>2.3. Właściwości włókien CNT</b> .....	34
<b>3. Wytwarzanie przewodów elektrycznych opartych na włóknach z nanorurek węglowych</b> .....	36
<b>3.1. Sposoby poprawy przewodności elektrycznej włókien nanorurkowych poprzez poprawę ich morfologii</b> .....	36
<b>3.2. Poprawa przewodności elektrycznej włókien CNT poprzez chemiczne modyfikacje struktury</b> .....	40
<b>3.3. Izolacja włókien z nanorurek węglowych</b> .....	44
<b>III. CEL PRACY</b> .....	48
<b>IV. METODYKA BADAŃ ORAZ WYKORZYSTANE MATERIAŁY</b> .....	50
<b>1. Materiał z nanorurek węglowych</b> .....	50
<b>2. Materiały oczyszczające, domieszkujące, hybrydujące oraz izolujące</b> .....	51
<b>3. Metody pomiarowe</b> .....	53
<b>3.1. Pomiar rezystancji elektrycznej, długości, masy i średnicy włókien.</b> ....	53
<b>3.2. Badanie wytrzymałości prądowej</b> .....	55
<b>3.3. Termograwimetria (TGA)</b> .....	56
<b>3.4. Spektroskopia Ramana</b> .....	56
<b>3.5. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)</b> .....	57
<b>V. PRZEPROWADZONE BADANIA</b> .....	59
<b>V.I TECHNOLOGIA WYTWARZANIA WŁÓKIEN Z NANORUREK WĘGLOWYCH O ZMODYFIKOWANYM SKŁADZIE</b> .....	59
<b>1. Technologia wytwarzania domieszkowanych włókien z nanorurek węglowych o podwyższonej przewodności elektrycznej</b> .....	59
<b>1.1. Oczyszczanie włókien CNT</b> .....	59
<b>1.2. Domieszkowanie włókien CNT związkiem F4TCNQ</b> .....	64
<b>1.3. Domieszkowanie włókien CNT z wykorzystaniem układu Fentona</b> .....	66
<b>1.4. Domieszkowanie włókien CNT kwasami i halogenami</b> .....	69

1.5. Analiza charakterystyki materiałowej: SEM, TGA, spektroskopia Ramana, pomiar wytrzymałości prądowej .....	78
1.6. Określenie zakresu stosowalności procedur wykorzystujących zaproponowane odczynniki domieszkujące.....	88
1.7. Opracowana technologia wytwarzania domieszkowanych włókien nanorurkowych .....	90
2. Technologia wytwarzania hybrydowych włókien nanorurkowo-grafenowych.....	91
2.1. Opracowanie procedury hybrydyzacji włókien CNT z grafenem.....	91
2.1.1. Hybrydyzacja metodą manualnego wcierania .....	91
2.1.2. Hybrydyzacja za pomocą metody natryskowej .....	92
2.1.3. Hybrydyzacja metodą namaczania włókien nanorurkowych w zawiesinach grafenowych. ....	94
2.2. Domieszkowanie włókien hybrydowych .....	97
2.3. Przebadanie różnych, komercyjnie dostępnych materiałów grafenowych ....	98
2.4. Analiza charakterystyki materiałowej domieszkowanych włókien hybrydowych .....	102
2.5. Opracowana technologia wytwarzania domieszkowanych włókien hybrydowych nanorurkowo-grafenowych.....	107
2.6. Wyjaśnienie mechanizmu poprawy przewodności elektrycznej w hybrydowych włóknach domieszkowanych na podstawie modelu teoretycznego ..	109
V.II APLIKACJE WŁÓKIEN Z NANORUREK WĘGLOWYCH.....	112
1. Wytwarzanie izolowanych przewodów do zastosowania w maszynach elektrycznych.....	113
2. Elastyczne przewody do zastosowań tekstronicznych.....	119
2.1. Fakturowanie zaizolowanych włókien nanorurkowych.....	126
V.III TECHNOLOGIA FORMOWANIA KOMPOZYTOWEGO WŁÓKNA Z NANORUREK WĘGLOWYCH WYKORZYSTUJĄCA ZAWIESINĘ POLIMEROWO-NANORURKOWĄ.....	130
VI. PODSUMOWANIE I WNIOSKI .....	141
VII. LITERATURA.....	147



## SKRÓTY

CNT	- nanorurki węglowe ( <i>ang.</i> carbon nanotubes)
SWCNT	- jednościenne nanorurki węglowe ( <i>ang.</i> single-wall carbon nanotubes)
DWCNT	- dwuścienne nanorurki węglowe ( <i>ang.</i> double-wall carbon nanotubes)
MWCNT	- wielościenne nanorurki węglowe ( <i>ang.</i> mutli-wall carbon nanotubes)
CVD	- chemiczne osadzanie z fazy gazowej ( <i>ang.</i> chemical vapor deposition)
PE-CVD	- chemiczne osadzanie z fazy gazowej wzmocnione plazmą ( <i>ang.</i> plasma-enhanced chemical vapor deposition)
FCCVD	- chemiczne osadzanie z fazy gazowej ze swobodnym katalizatorem: ( <i>ang.</i> floating catalyst chemical vapor deposition)
FED	- panele emisji polowej ( <i>ang.</i> Field Emission Display)
D, 1D, 2D, 3D-	wymiarowość przestrzeni, jedno-, dwu-, trój-wymiarowa
PVA	- polialkohol winylowy
PVB	- poliwinylbutyral
SDS	- siarczan dodecyłu sodu
LDS	- dodecylosulfan litu
$Y$	- moduł Younga
$G$	- wytrzymałość na ścinanie
$\sigma$	- konduktywność
$\sigma'$	- konduktywność właściwa
$\Delta\sigma$	- zmiana konduktywności
$\Delta\sigma'$	- zmiana konduktywności właściwej
$L$	- długość,
$R$	- rezystancja,
$S$	- przekrój poprzeczny

$m$	- masa
$d$	- gęstość
$E_f$	- energia Fermiego
TGA	- analiza termogravimetryczna ( <i>ang.</i> thermogravimetric analysis)
TG	- krzywa termogravimetryczna
SEM	- skaningowa mikroskopia elektronowa ( <i>ang.</i> scanning electron microscopy)
DMSO	- dimetylosulfotlenek
F4TCNQ	- 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyjanokwinodimetan
TPU	- termoplastyczny elastomer poliuretanowy
THF	- tetrahydrofuran
DMF	- dimetyloformamid
p, n	- dominujący charakter przewodnictwa dziurowy (p) lub elektronowy (n)
G3	- nanopłatki grafenowe z firmy <i>Cambridge Nanosystems Ltd.</i>
M25	- nanopłatki grafenowe z firmy <i>XG sciences</i>
GNP	- nanopłatki grafenowe z firmy <i>CheapTube</i>
CNT-G3	- struktura hybrydowa nanorurkowo-grafenowa z płatkami G3
CNT-M25	- struktura hybrydowa nanorurkowo-grafenowa z płatkami M25
CNT-GNP	- struktura hybrydowa nanorurkowo-grafenowa z płatkami GNP
PET	- politereftalan etylenu
PA 6/ nylon 6	- poliamid 6
PAN	- poliakrylonitryl
Ka	- moc kwasu
SE	- elektrony wtórne ( <i>ang.</i> secondary electrons)
BSE	- elektrony wstecznie rozproszone ( <i>ang.</i> backscattered electrons)

RBM	- pasmo ruchu oddychającego w kierunku promienia ( <i>ang.</i> radial breathing mode)
$I_G/I_D$	- stosunek intensywności pasm G i D widm ramanowskich
$T$	- temperatura
$I$	- natężenie prądu elektrycznego
$I_{max}$	- maksymalne natężenie prądu elektrycznego
$t$	- czas



## I. WPROWADZENIE

Szybko rosnące zapotrzebowanie na energię elektryczną obserwowane obecnie na całym świecie pociąga za sobą konieczność nieustannej rozbudowy i modernizacji instalacji elektrycznych. Obecnie stosowane przewody elektryczne wytwarzane są przede wszystkim z wykorzystaniem dwóch materiałów przewodzących, jakimi są miedź i aluminium, z przewagą przewodów miedzianych. Szerokie zastosowanie miedzi wynika przede wszystkim z jej bardzo dobrej przewodności elektrycznej. Jednakże, materiał ten nie jest wolny od wad. Bariery z nimi powiązane dotyczą głównie niedostatecznych właściwości mechanicznych tych przewodów, ich stosunkowo dużej masy, tendencji do odkształcania, znacznych strat rezystancyjnych i ograniczeń w obciążalności prądowej. Znaczna masa przewodów miedzianych jest szczególnie kłopotliwa w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym i kosmicznym. W tych przypadkach zmniejszenie masy dużych maszyn jest sprawą kluczową. Każdy kilogram mniej, zmniejszyłby ilość paliwa potrzebnego do napędzania maszyn, czyniąc je bardziej ekonomicznymi i bezpieczniejszymi dla środowiska. Dużym problemem konwencjonalnych przewodów miedzianych, jest także generujący się w nich efekt naskórkowy. Efekt ten skutkuje stratami mocy, ograniczając tym samym efektywne działanie takich przewodów w wysokich częstotliwościach, co stanowi problem w zastosowaniach telekomunikacyjnych<sup>1,2</sup>. Ponadto możliwe są przyszłe ograniczenia pod względem dostępności tych materiałów, co wiązać będzie się z coraz większymi kosztami przewodów. Nie bez znaczenia jest również negatywny wpływ na środowisko procesów wytwarzania konwencjonalnych przewodów elektrycznych.

Powody te inicjują poszukiwania nowych materiałów przewodzących. Głównie poszukuje się takich materiałów, które bazują na pierwiastkach szeroko dostępnych w naturze. Najlepiej też byłoby, gdyby dodatkowo mogły one przewyższać konwencjonalne przewodniki zarówno pod względem elektrycznym jak i mechanicznym, a ponadto gdyby oferowały dodatkowe korzyści, jak na przykład zmniejszenie masy przewodów elektrycznych z nich wytworzonych. Materiałami, które posiadają wszystkie wymienione cechy są nanorurki węglowe (*ang.* carbon nanotubes, CNTs), oraz makrostruktury z nich wytworzone. Lekkie, bardzo wytrzymałe mechanicznie i o dobrej przewodności elektrycznej materiały CNT są bardzo obiecujące w zastosowaniu w inżynierii elektrycznej.

Węgiel jest jednym z podstawowych pierwiastków na ziemi<sup>3</sup>. Jeszcze kilkadziesiąt lat temu uważano, że pierwiastek ten został już w całości przebadany i poznany. Do tej pory, najbardziej znanymi jego odmianami alotropowymi były grafit i diament. Powszechnie znane były grafitowe ołówki, a także diamentowe ostrza, czy biżuteria. Jednakże, od roku 1985, kiedy to

po raz pierwszy opisano fulereny<sup>4</sup>, pojawiła się nowa era - materiałów **nanowęglowych**, której kulminacja, wydaje się przypadać na lata obecne. Najważniejsze materiały nanowęglowe to grafen, o którym doniesienia teoretyczne pojawiały się już w roku 1947<sup>5</sup>, a którego istnienie udowodniono po raz pierwszy dopiero w 2004 roku, wspomniane już fulereny<sup>6</sup> oraz nanorurki węglowe. O tych ostatnich pierwsze doniesienia pojawiały się już w połowie dwudziestego wieku<sup>7-9</sup>, lecz zauważalny wzrost zainteresowania nimi naukowców, który można wręcz określić mianem „ery nanorurek węglowych” rozpoczął się dopiero po roku 1991, kiedy to japoński fizyk, Sumio Iijima, scharakteryzował budowę tych materiałów oraz opisał metodę ich otrzymywania<sup>10</sup>. Materiały nanowęglowe wywołały ogromne zainteresowanie zarówno w środowiskach naukowych, jak i technologicznych<sup>11-14</sup>. Znane są zarówno zastosowania nanowęgla w postaci materiałów kompozytowych, które obejmują zazwyczaj niską zawartość nanomateriału wynoszącą poniżej 5% wagowych<sup>15-17</sup>, jak i rozwiązana bazujące wyłącznie lub w ogromnej większości na nanomateriale węglowym<sup>18-21</sup>. Obszerne badania nad tymi materiałami pokazały ich ogromny potencjał w szerokim zakresie zastosowań, począwszy od wysokowydajnych kompozytów, poprzez urządzenia elektroniczne, aż po materiały biologiczne<sup>22-27</sup>.

W świetle wymienionych powyżej problemów związanych z miedzianymi przewodami elektrycznymi, materiały nanowęglowe wykazują wysoki potencjał aplikacyjny jako innowacyjne przewody elektryczne. Wysoka przewodność elektryczna tych materiałów, w połączeniu z ich lekkością sprawiają, że przewody elektryczne z nich wytworzone mogą być bardzo pożądane oraz mieć globalny wpływ, głównie w przemyśle lotniczym, kosmicznym i motoryzacyjnym. Zmniejszony efekt naskórkowości w przewodach wytworzonych z nanorurek węglowych pozwoliłyby na zmniejszenie strat mocy w porównaniu do przewodów konwencjonalnych, a także na uproszczenie budowy kabli. Aktualnie bowiem stosowane są specjalne konstrukcje, które niwelują w pewnym stopniu to zjawisko w przewodach konwencjonalnych<sup>28</sup>. Ponieważ jednak nie jest to rozwiązanie optymalne, a straty nie są eliminowane zupełnie, aplikacja nanorurek węglowych zdaje się być i w tym przypadku bardzo perspektywicznym rozwiązaniem. Makrostrukturalne materiały nanorurkowe mogą być stosowane do anten różnego rodzaju<sup>29-32</sup>, w związku z czym przy wytworzeniu przewodów nanorurkowych można by uzyskać jednorodne i spójne systemy elektryczne.

Ponadto, kolejnym argumentem wskazującym na przewagę przewodów nanorurkowych nad standardowymi przewodami miedzianymi, jest możliwość utylizacji gazów cieplarnianych przy produkcji przewodów CNT.

Postępująca w świecie globalizacja i coraz większe uprzemysłowienie prowadzi do rosnącego tempa zużycia zasobów opartych na paliwach kopalnych. Powoduje to coraz większą emisję gazów cieplarnianych (w szczególności dwutlenku węgla i metanu), co ma wpływ na globalne ocieplenie. Jest to problem niezwykle istotny, dotyczący całego świata i coraz częściej pojawiają się na forum światowym dyskusje nad możliwościami zmniejszenia tych emisji<sup>33</sup>. W świetle tych doniesień wytwarzanie przewodów elektrycznych na bazie nanorurek węglowych otwiera również drogę do neutralizacji gazów cieplarnianych. Zarówno bowiem metan jak i dwutlenek węgla mogą stanowić surowiec do wytwarzania tych materiałów<sup>34,35</sup>.

Niniejsza rozprawa obejmuje zagadnienie wykorzystania makrostrukturalnych materiałów z nanorurek węglowych, głównie w postaci włókien, w zakresie możliwości wytworzenia z nich przewodów elektrycznych do zastosowań z maszynami elektrycznymi oraz tekstronicie. Główna część pracy obejmuje opracowanie technologii zwiększenia przewodności elektrycznej surowych włókien z nanorurek węglowych otrzymywanych metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD. z *ang.* chemical vapor deposition). Zwiększenie przewodności elektrycznej jest kluczowym aspektem, w kwestii aplikacji włókien nanorurkowych jako przewodów elektrycznych. W pracy zaprezentowano możliwości poprawy parametrów elektrycznych badanych materiałów poprzez ich oczyszczanie i domieszkowanie chemiczne, wyznaczając zarówno maksymalne korzyści jak i limity stosowania badanych odczynników. Przedstawiono także możliwość hybrydyzacji włókien nanorurkowych z grafenem, wraz z badaniami nad możliwością domieszkowania takich włókien hybrydowych. Opracowane materiały poddano analizie materiałowej. Podjęto się również opracowania autorskiej metody produkcji kompozytowych włókien z nanorurek węglowych, a także opracowano metodę izolacji włókien nanorurkowych. Wykorzystano zarówno standardowe izolacje stosowane w elektrotechnice, otrzymując tym samym przewód elektryczny gotowy do nawinięcia uzwojeń maszyn elektrycznych, jak i polimery włókiennicze, otrzymując elastyczne włókno tekstylne o przewodzącym rdzeniu do zastosowań w tekstronicie.

Rozprawa składa się z sześciu głównych rozdziałów.

Pierwszy rozdział zawiera wprowadzenie do tematyki przeprowadzonych badań wraz z krótkim opisem treści ujętych w poszczególnych częściach rozprawy.

Rozdział drugi poświęcono zaprezentowaniu obecnego stanu wiedzy na temat nanorurek węglowych i makrostruktur z nich wytworzonych, z naciskiem na włókna nanorurkowe.

Przedstawiono także problemy do rozwiązania oraz potencjalne korzyści płynące z opracowania wysoko-przewodzących przewodów nanorurkowych.

Na podstawie analizy literaturowej określono cel pracy, który przedstawiono w rozdziale trzecim.

Rozdział czwarty zawiera opis wykorzystywanej metodologii oraz stosowanych odczynników i technik pomiarowych wykorzystanych do charakteryzacji opracowywanych materiałów.

Piąty rozdział zawiera opis przeprowadzonych badań. Podzielony został na trzy części poświęcone poszczególnym częściom pracy badawczej. Pierwsza część przedstawia procedurę modyfikacji składu włókien. Zawiera dwa główne podrozdziały. W pierwszym przedstawiono procedurę oczyszczania i domieszkowania włókien nanorurkowych różnymi odczynnikami. Przedstawiono metodykę i procedury wytwarzania włókien domieszkowanych. W podrozdziale tym zawarto także wyniki pomiarów prądu maksymalnego oraz analizę badań materiałowych, za pomocą których charakteryzowano otrzymane włókna domieszkowane. Przedstawiono wyniki badań termogravimetrycznych, widma spektroskopii Ramanowskiej oraz wyniki badań struktury przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego. Określono okno technologiczne stosowalności przedstawionych metod domieszkowania. W drugim podrozdziale części poświęconej modyfikacji składu włókien CNT opisano technologię wytwarzania hybrydowych włókien z nanorurek węglowych i grafenu. Przedstawiono dobór zarówno metody hybrydyzacji, jak i różnych rodzajów komercyjnie dostępnych płatków grafenowych. Opisano ponadto przeprowadzone badania nad możliwością domieszkowania tak wytworzonych włókien hybrydowych, a także charakteryzację tych materiałów. Druga część rozdziału piątego poświęcona jest przeprowadzonym badaniom nad izolowaniem włókien CNT. Zawarte są w niej przykładowe aplikacje tak otrzymanych przewodów. Trzecia, ostatnia część rozdziału piątego poświęcona jest badaniom nad polimerowo-nanorurkowym materiałem kompozytowym, z wykorzystaniem którego zaproponowano nową metodę formowania włókien z nanorurek węglowych

Rozdział szósty zawiera podsumowanie przeprowadzonych prac oraz wnioski wysunięte na podstawie otrzymanych wyników.



## II. ANALIZA LITERATUROWA

### 1. Nanorurki węglowe (CNT)

Jak wspomniano we wprowadzeniu, nanorurki węglowe są przedmiotem szeroko zakrojonych badań naukowych<sup>36-41</sup> i stanowią obiecujący materiał do wytwarzania przewodów elektrycznych. Zainteresowanie świata nauki, zawdzięczającą swojej interesującej budowie oraz wynikającymi z niej właściwościami.

#### 1.1. Budowa nanorurek węglowych

Nanorurki węglowe można pod względem budowy opisać jako zwinięte w rurkę płaszczyzny grafenowe. Zbudowane są zatem z atomów węgla o hybrydyzacji  $sp^2$ . Średnice tych struktur są rzędu pojedynczych nanometrów, natomiast ich długość mieści się w zakresie od zaledwie kilku nanometrów aż do dziesiątek centymetrów<sup>42</sup>.

Nanorurki węglowe można podzielić, ze względu na ich strukturę. Jeżeli bowiem chcielibyśmy zwinąć nanorurkę z płaszczyzny grafenowej, to w zależności od tego w jaki sposób byśmy tę warstwę przecięli otrzymamy nanorurki różnego typu. Sposób takiego teoretycznego przecięcia płaszczyzny grafenowej można zdefiniować za pomocą wektora chiralnego  $C_h = n \cdot a_1 + m \cdot a_2$ , gdzie  $n$  i  $m$  to wartości całkowite, natomiast  $a_1$  i  $a_2$  są to jednostkowe wektory definiujące krystalograficznie komórkę elementarną grafenu (tak jak przedstawiono na **Rysunku II.1 a**). Dla różnych wartości  $n$  i  $m$  uzyskuje się różne nanorurki<sup>43</sup>. Wyróżnia się następujące struktury:

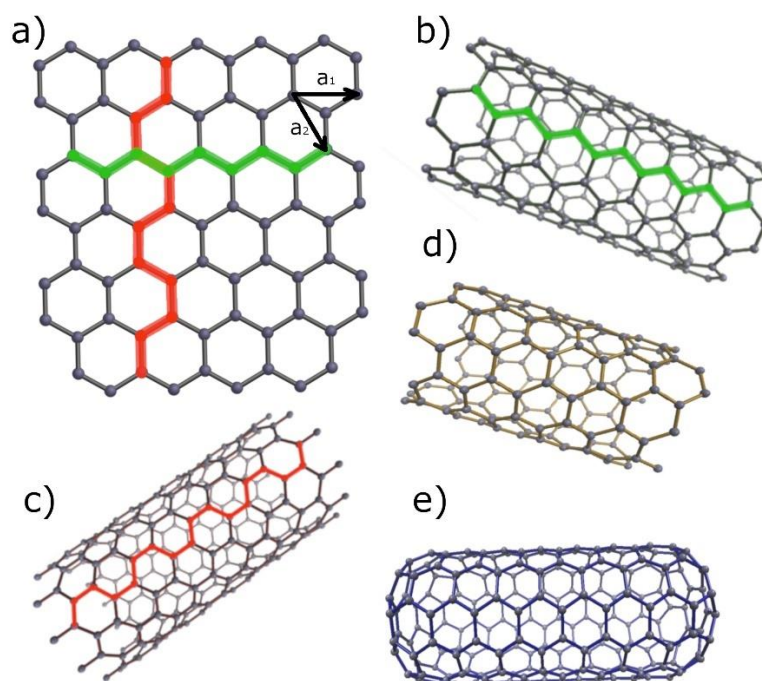
- zygzakowatą (**Rysunek II.1 b**), którą otrzymuje się przy  $m = 0$ . Nanorurki o strukturze zygzakowatej mają w ogromnej większości charakter **półprzewodnikowy**.

- fotelową (**Rysunek II.1 c**), dla  $n = m$ . Takie nanorurki są półmetalami, lecz potocznie mówi się, że mają charakter **metaliczny**.

-chiralną (**Rysunek II.1 d**), dla  $n \neq m$ . Mówimy wtedy o półprzewodniku (w większości przypadków) z wąską przerwą energetyczną.

- wyróżnia się ponadto struktury nanorurkowe, których wektor chiralny spełnia następujący warunek:  $n - m =$  wielokrotność liczby 3. W tych przypadkach, mimo iż zgodnie z powyższym podziałem nanorurki takie są strukturą zygzakowatą bądź chiralną to wykazują charakter **metaliczny**.

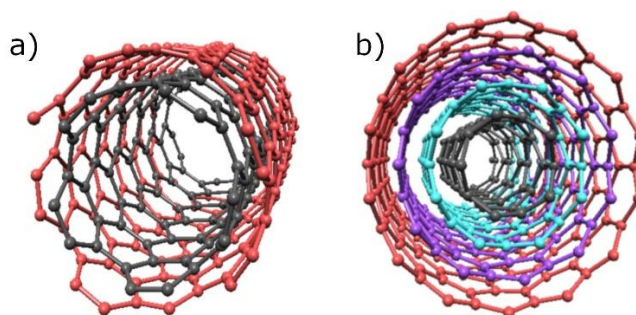
Nanorurki węglowe mogą mieć strukturę otwartą, bądź zamkniętą. Struktura może być zamknięta tylko z jednej strony, lub z obu stron (**Rysunek II.1 e**).



**Rysunek II.1.** Poglądowy rysunek przedstawiający płaszczyznę grafenową - **a)** oraz jednościanną nanorurkę węglową otwartą o strukturze: **zygzakowatej** - **b)**, **fotelowej**- **c)**, **chiralnej** - **d)**; oraz zamkniętą nanorurkę -**e)**.

Ponadto nanorurki węglowe dzieli się ze względu na ilość warstw grafenowych, z których są zbudowane:

- nanorurki jednościenne (SWCNT z *ang.* single wall carbon nanotubes). Wszystkie nanorurki przedstawione na **Rysunku II.1.** są jednowarstwowe;
- dwuścienne (DWCNT z *ang.* double wall carbon nanotubes) (**Rysunek II.2 a)**)
- wielościenne (MWCNT z *ang.* multi wall carbon nanotubes) (**Rysunek II.2 b)**)



**Rysunek II.2.** Nanorurka węglowa **a)** dwuścienne, **b)** wielościenne.

## 1.2. Otrzymywanie nanorurek węglowych

Nanorurki opisane w roku 1991 miały wielościenną strukturę. Zaobserwowane zostały w sadzy powstającej w procesie produkcji fulerenów metodą elektrołukową<sup>10</sup>. Dopiero dwa lata później dwa niezależne zespoły zsyntezowały nanorurki jednościenne, poprzez zastosowanie katalizatora metalicznego<sup>36,44</sup>.

Obecnie, do produkcji nanorurek węglowych wykorzystywane są głównie trzy metody: elektrołukowa, ablacji lasowej oraz chemicznego osadzania z fazy gazowej. W literaturze można też znaleźć doniesienia o możliwości syntezy nanorurek węglowych w prostych procesach spalania węglowodorów<sup>45-47</sup>. Są to jednak metody bardzo mało wydajne i wymagające restrykcyjnych warunków, dla otrzymywania struktur nanorurkowych<sup>48-50</sup>.

Metoda elektrołukowa polega na umieszczeniu dwóch prętów grafitowych o wysokiej czystości, pełniących funkcje anody i katody w próżni lub w atmosferze gazu obojętnego. Pod wpływem przepływu prądu o wysokim natężeniu następuje znaczny wzrost temperatury, nawet powyżej 3000°C, co skutkuje odparowywaniem grafitu z powierzchni anody i osadzaniem tzw. depozytu katodowego na drugiej z elektrod. W depozycie tym znajdują się zarówno nanorurki węglowe, jak i fulereny wraz z innymi strukturami nanowęglowym, a także amorficzna postać węgla – sadza. Dlatego też dla uzyskania nanorurek węglowych konieczna jest filtracja i oczyszczanie depozytu katodowego<sup>51</sup>. Otrzymanie jednościennych nanorurek węglowych w tej metodzie wymaga zastosowania katalizatora metalowego<sup>52-55</sup>.

Znaczący postęp osiągnięto dzięki syntezie nanorurek węglowych metodą ablacji laserowej. Po raz pierwszy do produkcji nanorurek węglowych metodę tę zastosował Smalley i in.<sup>41</sup>. Z biegiem lat, technika ta została ulepszona, aby finalnie umożliwić produkcję jednościennych nanorurek węglowych. W tej technice stosuje się laser do odparowania tarczy grafitowej. Proces odbywa się w piecu pod kontrolowaną atmosferą, w temperaturach bliskich 1200 ° C. Odparowywane z powierzchni grafitu atomy węgla tworzą struktury nanowęglowe, które osadzają się na chłodzonym odbiorniku. Aby wytworzyć jednościenne nanorurki, cel grafitowy jest najczęściej domieszkowany katalizatorem kobaltowym i niklowym<sup>56-59</sup>.

Zarówno technika elektrołukowa jak i laserowa ablacja są ograniczone ze względu na ilość otrzymywanego materiału do wielkości stosowanego źródła węgla (anoda w metodzie elektrołukowej i tarcza grafitowa w ablacji laserowej). Ponadto obie te techniki wymuszają etapy oczyszczania i filtracji materiału, ze względu na mnogość niepożądanych produktów

ubocznych w nich powstających. Ograniczenia te uzasadniają rozwój technik gazowych, takich jak najpopularniejsza aktualnie metoda produkcji nanorurek węglowych czyli chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD). Yacaman i in. jako pierwsi uzyskali nanorurki węglowe poprzez metodę CVD<sup>60</sup>. Metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej polega na wprowadzeniu do pieca reakcyjnego substratu, w postaci gazowej oraz katalizatora. Najczęściej substratem węglowodory takie jak metan, toluen, cykloheksan czy acetylen<sup>61-64</sup>, ale można również wykorzystać tlenek węgla lub dwutlenek węgla<sup>34,65</sup>. Substrat ulega termicznemu rozkładowi pod wpływem wysokiej temperatury utrzymywanej w piecu (stosuje się temperatury z zakresie 500 - 1400°C). Wzrost nanorurek węglowych jest inicjowany dzięki obecności katalizatora. Katalizator może być osadzany na podłożu lub swobodny, wprowadzany do pieca wraz substratem węglowym. Do najczęściej wykorzystywanych katalizatorów zalicza się żelazo, kobalt, nikiel czy miedź<sup>66-69</sup>.

### 1.3. Właściwości nanorurek węglowych

Nanorurki węglowe charakteryzują się nanometryczną średnicą oraz bardzo wysokim współczynnikiem kształtu, obliczanym jako stosunek ich długości do średnicy, co stanowi jedną z ważniejszych przyczyn niezwykłych właściwości jakie oferują te materiały. Spośród nanorurek jednościennych, zgodnie z pracami teoretycznymi powstałymi na podstawie obliczeń w modelu ciasnego wiązania, uważa się, że jedna trzecia nanorurek ma charakter metaliczny, a dwie trzecie są półprzewodnikowe<sup>70-72</sup>. W wielościennych nanorurkach, ale także w wiązkach połączonych nanorurek jednościennych, z wyjątkiem wiązek złożonych ze struktur fotelowych o identycznej chiralności, występuje niższa symetria niż przy pojedynczych SWCNT. Prowadzi to do zmian w szerokości pasma wzbronionego<sup>73,74</sup>. A zatem mówiąc o nanorurkach metalicznych, mówimy o pojedynczych nanorurkach jednościennych. Struktury te, ze względu na fakt, że w ich strukturze pasmowej istnieje punkt z zerową przerwą energetyczną, charakteryzują się wysoką przewodnością elektryczną. W pozostałych strukturach, w których występuje przerwa energetyczna, przewodnictwo elektryczne jest niższe ze względu na fakt, że koniecznym warunkiem przewodzenia jest dostarczenie odpowiedniej energii tak by przenieść elektrony do pasma przewodnictwa<sup>75</sup>. Istnieją jednak teoretyczne symulacje mówiące, że w MWCNT można zaobserwować przewodnictwo metaliczne, jednakże tylko dla kilku zewnętrznych warstw<sup>76</sup>. Zatem przewodnictwo elektryczne w wielościennych nanorurkach węglowych charakteryzuje się niższymi wartościami niż parametr ten obliczony dla idealnej jednościennej nanorurki węglowej. Dla pojedynczej SWCNT obliczyć można przybliżoną wartość konduktywności, będącej miarą przewodności

elektrycznej. Co prawda, standardowe równanie konduktywności obliczonej jako iloczyn przewodnictwa i długości przewodnika podzielony przez jego przekrój poprzeczny, nie mieści się w reżimie przewodnictwa balistycznego, jednakże można dokonać przybliżonych obliczeń. Przy przyjęciu maksymalnej wartości przewodnictwa wynoszącej  $G = 0,15$  mS, obliczonej jako  $G = 4 \cdot e^2/h$ , gdzie  $e$  to ładunek elektronu a  $h$  to stała Plancka<sup>77,78</sup>, dla fotelowej nanorurki o średnicy 1,4 nm w limicie transportu balistycznego 1  $\mu\text{m}$ , konduktywność wynosi  $10^8 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ <sup>79</sup>, a to oznacza, że konduktywność takich nanorurek przewyższa konduktywność miedzi, która wynosi  $5,8 \cdot 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ <sup>80</sup>. Warto też podkreślić, że bez względu na konkretną wartość konduktywności, wszystkie nanorurki węglowe charakteryzują się, dzięki swojej budowie, przewodnictwem balistycznym. O przewodnictwie takim mówi się, gdy długość przewodnika jest mniejsza niż średnia droga swobodna elektronów, a jego szerokość ma wartość zbliżoną do wartości długości fali Fermiego. Znaczy to, że w teoretycznych przypadkach idealnych struktur, przewodzą one prąd elektryczny wyłącznie wzdłuż swojej dłuższej osi<sup>81-84</sup>. W układach rzeczywistych występuje jednak rozpraszanie w kierunku poprzecznym ze względu na tak zwane „otwarte kanały”.

Oprócz wyjątkowych właściwości elektrycznych, opisanych powyżej, nanorurki węglowe cechują również niezwykle właściwości mechaniczne. Hybrydyzacja  $sp^2$  węgla w nanorurkach indukuje ich wysoką sztywność i wytrzymałość osiową<sup>85</sup>. Mechaniczne właściwości nanorurek węglowych poddano zarówno obliczeniom teoretycznym<sup>86-90</sup>, jak i badaniom eksperymentalnym<sup>91-94</sup>. Stwierdzono, że zarówno moduł Younga ( $Y$ ) jak i wartość wytrzymałości na ścinanie ( $G$ ) nie zależą ani od chiralności, ani od długości czy średnicy. Średnie wartości otrzymane przez Jian Ping Lu wyniosły  $Y = 0,97$  TPa i  $G = 0,45$  TPa<sup>88</sup>. Inne prace pozwoliły uzyskać wartości modułu Younga  $Y = 5,5$  TPa<sup>90</sup> i  $0,8$  TPa<sup>95</sup>. W modelu wiązania ciasnego uzyskano z kolei średnią wartość modułu Younga dla jednościennych nanorurek wynoszącą  $1,24$  TPa<sup>89</sup>. Wartości te przewyższają znacznie wartość modułu Younga typowych włókien węglowych, która wynosi około  $680$  GPa<sup>96</sup>. Mimo iż, uzyskane wartości modułu Younga różnią się znacznie, co wynika głównie z zamodelowanej objętości nanorurki, to niepodważalnym jest fakt, że wszystkie przedstawione wartości wskazują na bardzo dużą wytrzymałość mechaniczną nanorurek węglowych.

Nanorurki węglowe charakteryzują również inne właściwości, jak wysokie przewodnictwo cieplne, sięgające powyżej  $2000 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ <sup>97-100</sup> oraz interesujące parametry optyczne<sup>97,101,102</sup>. Nie są one jednak bezpośrednio związane z tematyką doktoratu.

#### 1.4. Zastosowanie nanorurek węglowych

Właściwości nanorurek węglowych otwierają im drogę do szeregu zastosowań. Pierwszą i najbardziej rozpowszechnioną, na dzień dzisiejszy, aplikacją są różnego rodzaju materiały kompozytowe. Zawierają one dodatki nanorurek, zmieniające lub poprawiające właściwości materiałów. CNTs stosowane są zarówno jako komponenty przewodzące elektrycznie w materiałach polimerowych<sup>103</sup>, jak również w celu poprawy właściwości mechanicznych takich kompozytów. Zaproponowano szereg rozwiązań z zastosowaniem różnych polimerów<sup>104-112</sup>. Zaproponowanych została ogromna liczba potencjalnych rozwiązań, od przedmiotów codziennego użytku, takich jak ubrania i sprzęt sportowy, po sprzęty specjalistyczne takie jak kamizelki kuloodporne<sup>100,113</sup>. Obserwuje się na przykład, że dodatek 1% wagowego MWCNT do polietylenu, zwiększa jego wytrzymałość na odkształcenia o średnio 150%, a plastyczność o około 140%<sup>114</sup>. Podobny efekt stwierdzono w kompozycie poliakrylonitryl-CNT. Włókna zawierające 1,8 % objętościowy nanorurek charakteryzują się wzrostem wytrzymałości na zerwanie o około 80%<sup>113</sup>. Kompozytowe włókna z dodatkiem nanorurek węglowych są opisywane jako bardziej wytrzymałe niż jakiegokolwiek inne materiały<sup>115,116</sup>. Firma Eikos Inc., opatentowała też kompozyty zawierające nanorurki węglowe, które mogą posłużyć do ekranowania promieniowania elektromagnetycznego z telefonów komórkowych i innych urządzeń elektronicznych<sup>117</sup>.

Oprócz zastosowania w materiałach kompozytowych, obserwuje się także inne aplikacje nanorurek węglowych. Sfunkcjonalizowane nanorurki poddawane są obecnie ogromnej ilości badań nad możliwością ich zastosowania w medycynie, przede wszystkim jako różnego rodzaju czujniki, w tym biosensory<sup>118-120</sup>. Przeważają aplikacje do czujników ciśnienia<sup>121-123</sup>, ale zaproponowano także sensory do wykrywania DNA<sup>124,125</sup>, czy przepływu płynów biologicznych<sup>126-128</sup>. Największym zainteresowaniem naukowców cieszą się jednak badania nad możliwością wykorzystania nanorurek do transportu różnego rodzaju leków<sup>129-132</sup>.

Kolejną bardzo ważną grupą zastosowań nanorurek węglowych są różnego rodzaju sondy, wykorzystywane między innymi w mikroskopach sił atomowych oraz mikroskopach elektronowych<sup>133-136</sup>, siłowniki<sup>137,138</sup> i czujniki: gazów, związków chemicznych, przepływów, ciśnienia, naprężeń i wiele innych<sup>139-143</sup>. Nanorurki węglowe są również wykorzystywane w wyświetlaczach FED<sup>144,145</sup>, w urządzeniach do magazynowania i konwersji energii<sup>146-149</sup>, a także jako magazyny wodoru<sup>150,150,151</sup>.

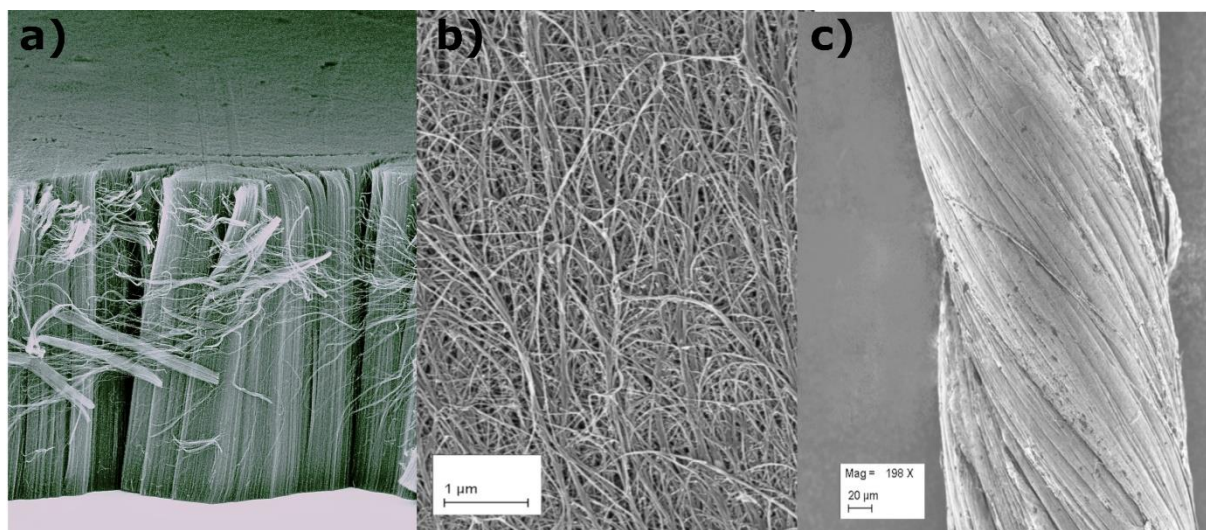
Przedstawione możliwości aplikacyjne dotyczą w większości rozwiązań w mikroskali, albo bazują na materiałach, w których nanorurki węglowe stanowią jedynie niewielki procent zawartości. Ogromnym krokiem naprzód, w zastosowaniach nanorurek w makroskali, a także źródłem ogromnej ilości nowych możliwości była synteza makrostruktur nanorurkowych.

## 2. Makrostruktury z nanorurek węglowych

Aby w pełni wykorzystać doskonale mechaniczne i fizyczne właściwości nanorurek węglowych na poziomie makroskopowym, pożądane jest wytwarzanie różnych makroskopowych materiałów na bazie CNT. Pomimo wielu istotnych osiągnięć w tym obszarze, wciąż pozostaje wiele aspektów, koniecznych do rozwiązania, aby w pełni wykorzystać korzyści jakie oferują nanorurki węglowe. Do najważniejszych problemów zaliczyć trzeba syntezę CNT o kontrolowanej morfologii, czyli o pożądanej chiralności, ilości warstw, średnicy i długości. Ponadto potrzebne jest opracowanie niezawodnych metod, które zapewniają dobrą powtarzalność właściwości materiałów kompozytowych. Alternatywnym rozwiązaniem dla takich materiałów są makroskopowe struktury zawierające nanorurki węglowe jako jedyny element konstrukcyjny. Ponadto, makroskopowe struktury nanorurkowe pozwoliły na opracowanie ciekawych i niespodziewanych rozwiązań, takich jak wysoce elastyczne sztuczne mięśnie<sup>152</sup>, struktury o adhezyjności dwustukrotnie przewyższającej wartości adhezyjności mierzone na łapach gekona<sup>153</sup> i inne<sup>154,155</sup>, co wzbudziło jeszcze większe zainteresowanie materiałami tego typu.

### 2.1. Rodzaje makrostruktur z nanorurek węglowych

Makroskopowe struktury z nanorurek węglowych można podzielić ze względu na ich geometrię. Wyróżnia się trzy podstawowe grupy makrostruktur CNT. Pierwszą z nich są struktury nanorurek ustawionych równolegle względem siebie, ale prostopadle do podłoża, które nazywa się macierzami (*ang.* arrays), dywanami (*ang.* carpets) lub lasami (*ang.* forests), często o takich strukturach mówi się też, że są materiałami przestrzennymi, czyli 3D (**Rysunek II.3 a**). Kolejną formą makrostruktur CNT są tak zwane struktury 2D, czyli materiały płaskie, w których nanorurki są ułożone równolegle do podłoża. Rozróżnia się tu struktury, w których nanorurki ułożone są domyślnie wzdłuż kierunku wyznaczonego poprzez ich oś długą nazywane filmami (*ang.* films) albo arkuszami (*ang.* sheets) (**Rysunek II.3 b**), oraz struktury, w których nie wyróżnia się jednego kierunku ułożenia nanorurek wewnątrz płaszczyzny. Ostatnią grupą są włókna (*ang.* fibers) nanorurkowe, czyli struktura 1D, w których można wyróżnić jedną makroskopową oś długą (**Rysunek II.3 c**).

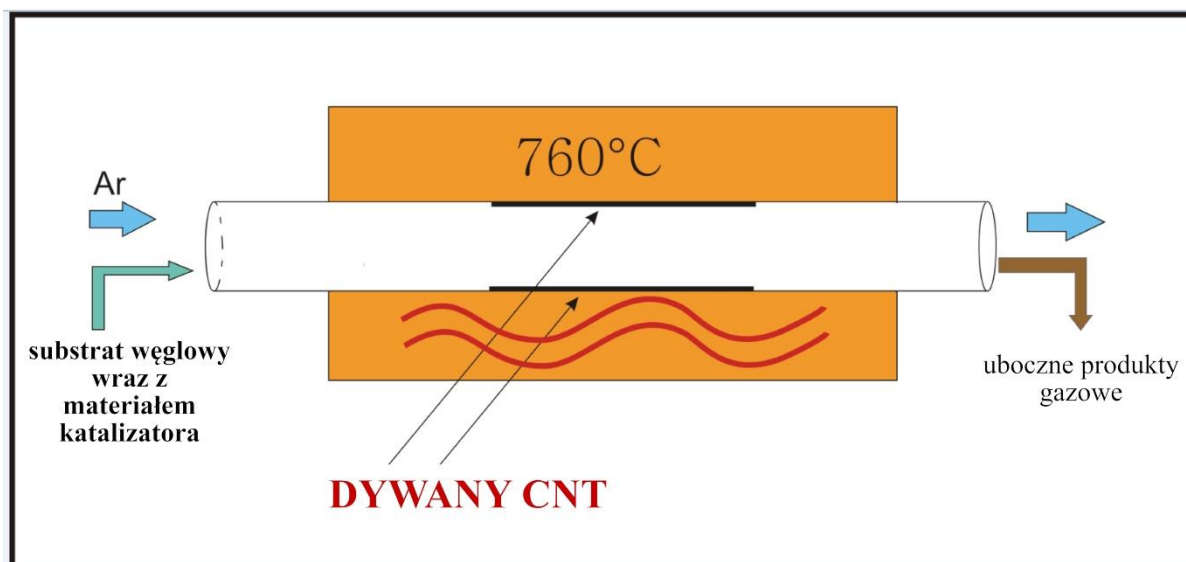


**Rysunek II.3** Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiające trzy najważniejsze makroskopowe struktury nanorurkowe: **a)** dywan CNT<sup>156</sup>, **b)** film CNT, **c)** włókno CNT

Pierwszymi wyprodukowanymi, a co za tym idzie najlepiej przebadanymi makrostrukturami CNT były dywany. O ile techniki elektrołukowa i ablacji laserowej pozwalają na syntezę jedynie losowo zorientowanych nanorurek węglowych, to technika osadzania z fazy gazowej umożliwia produkcję geometrycznie zorientowanych struktur typu dywanowego. Morfologia zarówno pojedynczych CNT, jak i układu CNT jest podyktowana różnymi parametrami wzrostu CVD. Modyfikując różne parametry uzyskuje się wzrost pionowo ułożonych macierzy nanorurek węglowych o różnych strukturach na różnych podłożach<sup>157–161</sup>. Jak dotąd, mimo dużego postępu w kwestii syntezy lasów CNT, ogromna większość zsyntezowanych struktur zbudowana jest z wielościennych nanorurek węglowych. Wzrost pionowych macierzy z jednościennych nanorurek przysparza wiele problemów. Dominującymi kwestiami utrudniającymi wytwarzanie macierzy z SWCNT są zachowanie katalitycznej aktywności gęsto upakowanych nanocząstek katalizatora oraz brak dostatecznie skutecznej metody usuwania amorficznego węgla z powierzchni katalizatora, co ułatwiłoby wzrost jednościennych nanorurek. Przełom nastąpił w roku 2004, kiedy to opracowano metodę syntezy CVD wspomaganą parą wodną, która pozwala na otrzymanie lasów jednościennych nanorurek węglowej o wysokości nawet kilku milimetrów<sup>162</sup>. Jak się jednak okazuje, kwestia wielkoskalowego wytwarzania tych struktur z wysoką powtarzalnością i dobrą wydajnością na dowolnym podłożu i w łagodnych warunkach, wciąż jest nierozwiązana. W związku z tym pojawiają się nowe badania, na przykład nad osadzaniem z fazy gazowej wzmocnionym plazmą (PE-CVD *ang.* plasma-enhanced chemical vapor deposition)<sup>163</sup>, czy metodą CVD ze



swobodnym katalizatorem: FC-CVD (*ang.* floating catalyst CVD). Metoda FC-CVD (**Rysunek II.4**) jest jedną z najbardziej skalowalnych i najtańszych metod wytwarzania wysokiej jakości nanorurek węglowych. Wysepki metaliczne katalizujące wzrost nanorurek tworzą się w procesie pirolizy materiału katalizatora dodawanego w sposób ciągły podczas procesu syntezy materiału nanorurkowego<sup>164</sup>.



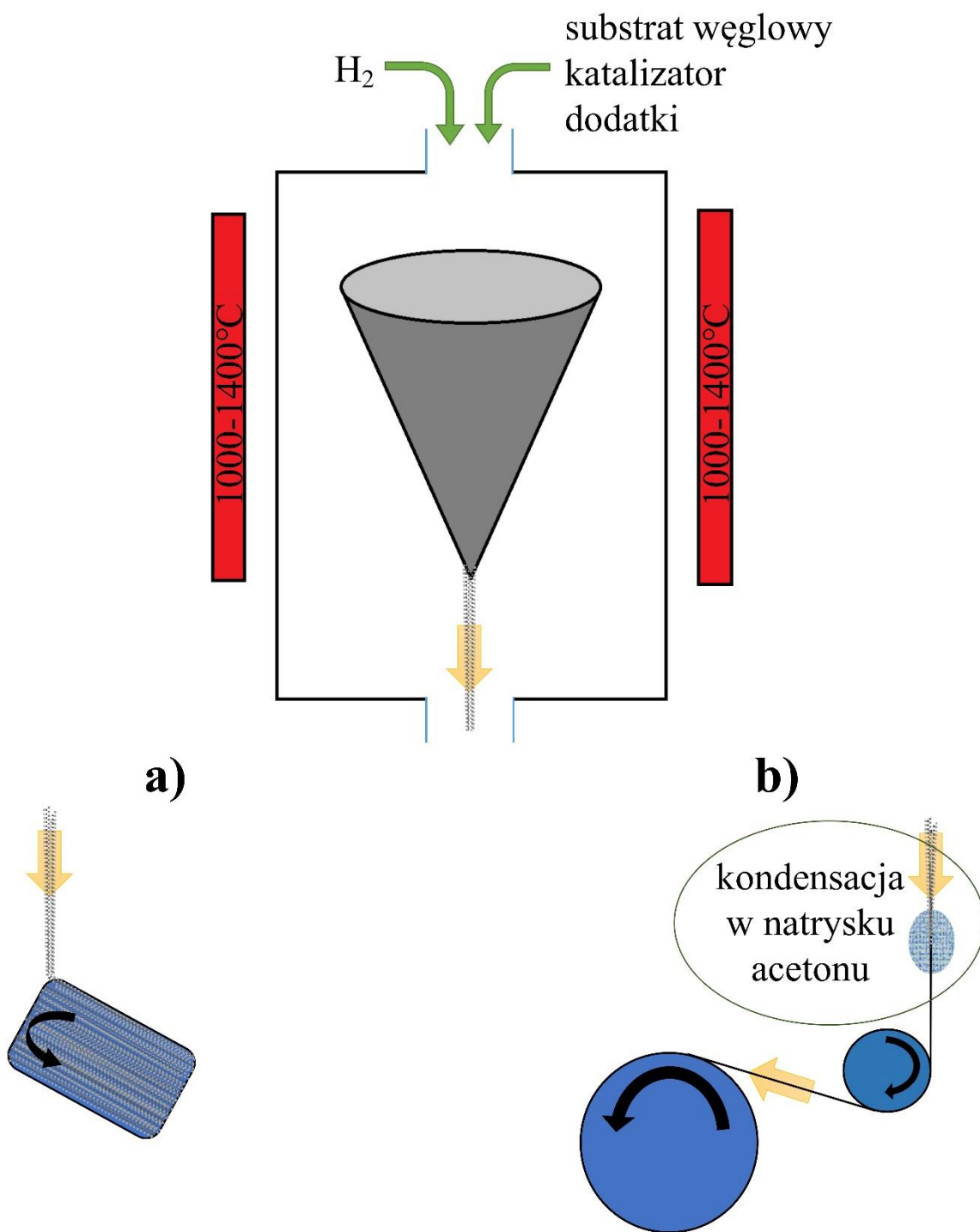
**Rysunek II.4** Schematyczny rysunek pieca do syntezy dywanów z nanorurek węglowych w procesie FC-CVD

Właściwości substratów, na których syntezowane są matryce CNT, odgrywają kluczową rolę w niektórych zastosowaniach. Na przykład, dywany CNT na podłożach przewodzących wykazują lepsze właściwości emisji pola<sup>165</sup>, podczas gdy matryce CNT na elastycznych podłożach polimerowych pozwalają na łatwiejszą aplikację w nowoczesnych urządzeniach elektronicznych<sup>166</sup>. W związku z tym pożądanym było opracowanie techniki otrzymywania wolnostojących matryc CNT<sup>167</sup>. W metodzie FC-CVD materiał nanorurkowy syntezowany jest na powierzchni tuby kwarcowej, z której może następnie zostać usunięty poprzez zwykłe odcięcie. Dywany nanorurkowe otrzymane w taki sposób stanowią doskonałe źródło proszków nanorurkowych. Nanorurki tak wytwarzane są bowiem proste, długie, dobrze skryształizowane oraz niesplątane.

Kolejną grupą makrostruktur nanorurkowych są dwuwymiarowe płaskie materiały CNT. Chociaż opracowano różne techniki wytwarzania nanorurkowych struktur 2D, takie jak powlekanie wirowe (*ang.* spin coating)<sup>168</sup>, suszenie kroplowe z rozpuszczalników (*ang.* drop drying from solvents)<sup>169</sup>, czy osadzanie Langmuir'a-Blodgett'a (*ang.* Langmuir-Blodgett deposition)<sup>170</sup> to niestety, większość tych metod pozwala na otrzymywanie materiałów, które

muszą być wspierane przez substrat. Tak więc, wymagane są do nich specjalne techniki przenoszenia otrzymanych struktur na inne podłoże, co jednakże może powodować uszkodzenie produktu. Dotyczy to tylko ultracienkich struktur, o grubościach kilkuset nanometrów CNT, materiały o grubości mikrometrów można bezpośrednio zdjąć z podłoża, otrzymując strukturę wolnostojącą. Pierwsza taka wolnostojąca makroskopowa struktura 2D tak zwany "papier Bucky'ego" (*ang.* Bucky paper) , została wykonana za pomocą metody filtracji próżniowej opartej na zawiesinie jednościennych nanorurek<sup>171</sup>. Chociaż proces wytwarzania "papieru Bucky'ego" jest bardzo prosty, należy pamiętać, że metoda filtracji próżniowej ma poważne ograniczenia pod względem wydajności produkcji i jakości otrzymanego produktu. Ponadto pożądanym pod względem parametrów elektrycznych są struktury filmu, w których nanorurki są domyślnie ustawione równolegle względem swojej osi długiej, co sprawia, że w tym kierunku przewodność elektryczna takiego materiału jest o nawet kilka rzędów wielkości wyższa niż w przypadku losowego ułożenia nanorurek w strukturze. Niezbędne było zatem opracowanie metody pozwalającej uzyskać filmy CNT o zorientowanym ułożeniu nanorurek. Zaproponowano prostą i skuteczną metodę zwaną „ściskaniem domino” (*ang.* "domino pushing"), polegającą na wytworzeniu filmu CNT z trójwymiarowej macierzy MWCNT poprzez jej sprasowanie mechaniczne<sup>172</sup>.

Najbardziej wydajną metodą otrzymywania filmów z nanorurek węglowych jest, podobnie jak w przypadku struktur dywanowych, metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej ze swobodnym katalizatorem (FC-CVD)<sup>173</sup>. Jest to rozwiązanie, które pozwala na bezpośrednią produkcję makrostruktur nanorurkowych w postaci filmów, a przy modyfikacji procesu nawijania materiału za pomocą natrysku acetonu, również w postaci włókien CNT (**Rysunek II.5**).



**Rysunek II.5** Schematyczny rysunek pieca FC-CVD do syntezy materiału nanorurkowego w postaci **a)** filmów, **b)** włókien.

Jak przedstawiono na **Rysunku II.5** materiał prekursora, na który składa się gazowe lub ciekłe źródło węgla np. metan etanol czy toluen, źródło katalizatora, którym najczęściej jest ferrocen i ewentualne dodatki, najczęściej w postaci źródła siarki np. tiofenu, są mieszane z wodorem i wtryskiwane do gorącej strefy pieca CVD. Surowiec węglowy, pod wpływem wysokiej

temperatury ulega w piecu pirolizie, podobnie jak ferrocen, który ulega termicznemu rozkładowi do nanocząstek żelaza, stanowiących miejsca zarodkowania dla wzrostu nanorurek. Ważnym elementem procesu jest też rozkład siarki, która ogranicza rozmiar katalizatora, oraz pozwala na szybszy wzrost nanorurek<sup>174</sup>. Pojedyncze nanorurki przy zachowaniu odpowiednich parametrów procesu, takich jak temperatura, ciśnienie, czy przepływ gazu, łączą się ze sobą poprzez występowanie oddziaływań van der Waalsa oraz sił tarcia. Wytwarzają się w ten sposób tzw. wiązki nanorurek (*ang.* CNT bundles), które oddziałując między sobą łączą się dalej w struktury makroskopowe. W przypadku syntezy filmu CNT struktura ta jest bezpośrednio pobierana z gorącej strefy przez nawinięcie jej na obracające się płaskie podłoże. Dokładne kontrolowanie szybkości sublimacji katalizatorów, jak również przepływu gazu, pozwala na otrzymanie filmów CNT o różnych grubościach<sup>18,175</sup>. Metoda ta pozwala na wydajną produkcję wolnostojących filmów nanorurkowych o domyślnie równoległym ułożeniu nanorurek<sup>176,177</sup>.

Główną zaletą filmów CNT jest ich wysoki potencjał aplikacyjny. Pojawiły się już doniesienia o możliwych zastosowaniach tych materiałów jako urządzeń do przechowywania energii<sup>178–182</sup>, czujników<sup>183</sup>, ogniw słonecznych<sup>184–186</sup>, spolaryzowanych źródeł światła<sup>187,188</sup> i głośników<sup>154</sup>. Mimo, że wymienione powyżej metody syntezy są obiecujące i stosunkowo tanie, to główne problemy dotyczące wytwarzania wielkoformatowych, wolno stojących filmów CNT, o kontrolowanej grubości, wysokiej jednorodności oraz z możliwością dowolnego ich cięcia i kształtowania, nie zostały jeszcze dostatecznie dobrze rozwiązane. Oprócz produkcji seryjnej wolnostojących arkuszy CNT, kolejną ważną kwestią jest synteza filmów z nanorurek o ściśle określonych parametrach (np. średnica, liczba ścian, długość), co pozwoliłoby spełnić różne wymagania przemysłowe. Otwiera to drogę dalszym badaniom nad tymi strukturami.

Ostatnią grupą podstawowych makrostruktur nanorurkowych są włókna CNT. Strukturze tej poświęcono osobny rozdział, ze względu na ich bezpośrednie powiązanie z tematyką niniejszej rozprawy.

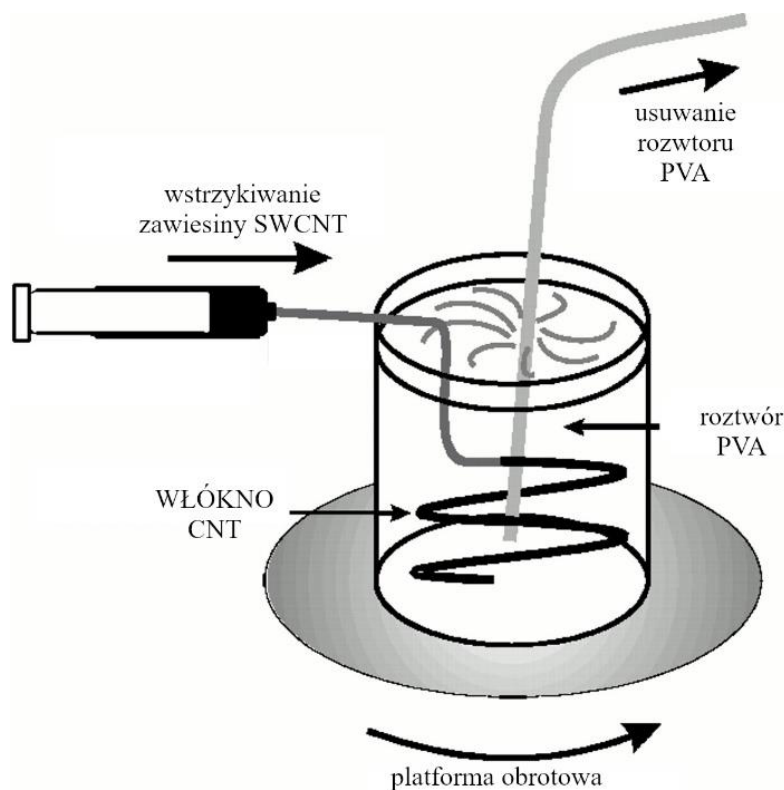
## **2.2. Wytwarzanie włókien z nanorurek węglowych (włókien CNT)**

Wyróżnia się kilka głównych metod wytwarzania włókien CNT<sup>189</sup>: przędzenie z zawiesziny nanorurkowej<sup>115,190,191</sup>, przędzenie / wyciąganie ze struktury dywanowej nanorurek<sup>187,192,193</sup>, bezpośrednie przędzenie / wyciąganie w chemicznym osadzaniu z fazy gazowej (CVD)<sup>194–196</sup> oraz skręcanie / zwijanie z filmu CNT<sup>197,198</sup>. Pierwsza z wymienionych metod znana jest również jako przędzenie na mokro (*ang.* wet spinning) albo przędzenie koagulacyjne, natomiast

pozostałe określane są jako przędzenie na sucho (*ang.* dry spinning). Są również inne metody syntezy włókien nanorurkowych, ale nie są tak popularne jak wymienione powyżej<sup>199–201</sup>.

Spośród mniej popularnych metod wytwarzania włókien CNT, wymienić należy wytwarzanie kompozytowych włókien nanorurkowych z polimerem termoplastycznym. Włókno takie uzyskuje się zazwyczaj poprzez wymieszanie proszku nanorurkowego z upłynnionym termicznie polimerem poliuretanowym, po czym następuje ostudzenie kompozytu i przetłoczenie go na przykład przez dyszę do druku 3D<sup>202–205</sup>. Metoda ta charakteryzuje się prostotą i stosunkowo niskimi kosztami produkcji, włókna tak wytwarzane zazwyczaj mają średnice w granicach kilku mm, procentową zawartość nanorurek węglowych do kilku procent wagowych, a ich konduktywność wynosi około  $10^{-3}$  S/m<sup>202–204</sup>.

Spośród metod przędzenia koagulacyjnego opracowano różne techniki przędzenia obejmujące zarówno produkcję włókien kompozytowych nanorurkowo-polimerowych<sup>191,206</sup> jak i czystych włókien CNT<sup>190,207–211</sup>. Metoda koagulacyjna polega na zawieszeniu nanorurek węglowych w jednym ośrodku, a następnie wstrzyknięcie zawiesiny do ośrodka koagulującego, który powoduje łączenie się zawieszonych nanorurek w formę włókna dzięki różnej rozpuszczalności ośrodka zawieszającego i nanorurek w roztworze koagulującym. Na przykład wytwarza się zawiesinę jednościennych nanorurek węglowych w siarczanie dodecyłu sodu (SDS), który adsorbowany na ich powierzchni, stabilizuje je przed aglomeracją związaną z oddziaływaniami van der Waalsa, po czym zawiesina taka wstrzykiwana jest do 5%-roztworu polimeru polialkoholu winylowego (PVA). PVA adsorbuje się na nanorurkach i wypiera cząsteczki SDS, dzięki czemu tworzy się struktura włókna (**Rysunek II.6**)<sup>191</sup>.



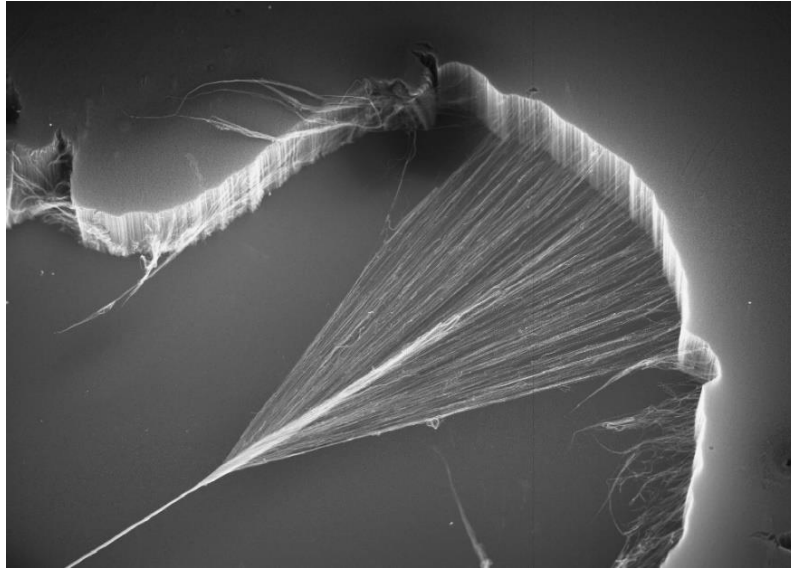
**Rysunek II.6** Schematyczny rysunek ilustrujący proces wytwarzania włókna nanorurkowego metodą przedzenia na mokro<sup>191</sup>

Średnica tak otrzymanych włókien CNT zmienia się od kilku do 100 mikrometrów, w zależności od warunków przetwarzania, takich jak średnica igły czy szybkość wstrzykiwania roztworu. Pomimo wielu zalet włókien CNT wytworzonych tą metodą, technika ta ma pewne wady. Najważniejsze z nich to długi czas przedzenia ( $\sim 1$  cm / min), możliwość otrzymywania jedynie krótkich włókien ( $\sim 10$  centymetrów) oraz stosunkowo niska wytrzymałość mechaniczna takich struktur. Dalton i in. zmodyfikowali tę metodę poprzez zastosowanie dodecylosulfanu litu (LDS) jako środka powierzchniowo czynnego oraz wstrzykiwanie zawiesiny SWCNT do środka cylindrycznej rury z koagulacyjnym roztworem PVA. Otrzymali dzięki temu 100-metrowe włókno kompozytowe, z szybkością ponad 70 cm / min<sup>212,213</sup>.

Oprócz otrzymywania włókien kompozytowych na bazie PVA, metodą mokrą można także wytwarzać czyste włókna nanorurkowe. Stosuje się do tego zawiesiny nanorurek w kwasach. Ericson i in. zaproponowali metodę, w której najpierw wytwarza się zawiesinę jednościennych nanorurek węglowych w kwasie siarkowym o bardzo wysokim stężeniu, który poprzez oddziaływanie anionów kwasowych ładuje nanorurki elektrycznie i sprzyja ich uporządkowaniu liniowemu, a następnie tak powstały roztwór ciekłokrystaliczny wstrzykuje się poprzez cienką dyszę do roztworu koagulacyjnego, takiego jak eter dietylowy, 5% kwas

siarkowy lub woda, wytwarzając ten sposób makroskopowe włókna SWCNT. Materiały takie charakteryzują się średnicą 50  $\mu\text{m}$  i długością 30 metrów lub więcej<sup>190</sup>. Behabtu i in. przedstawili procedurę wytwarzania takich włókien z wykorzystaniem roztworu wysokiej jakości nanorurek w kwasie chlorosulfonowym (2 - 6% wagowych)<sup>214</sup>. Taki roztwór był następnie filtrowany w celu wytworzenia przędzalnego produktu w postaci ciekłego kryształu. Produkt ten był wytłaczany przez dyszę przędzalniczą do ośrodka koagulującego takiego jak aceton lub woda. Formujące się włókno CNT nawijano na bęben. Prędkość liniowa bębna była wyższa niż szybkość wylotowa ciekłego kryształu z dyszy przędzalniczej. Powodowało to rozciąganie i naprężanie wyciąganego włókna, co przy zastosowaniu dysz o małych średnicach, skutkowało lepszym ułożeniem nanorurek. Finalnie włókna przemywano wodą i suszono w piecu w temperaturze 115 °C<sup>214</sup>. Metoda ta spotkała się z zarzutem, że podczas procesu przędzenia kwasem siarkowym następuje protonowanie materiału nanorurkowego, spowodowane przedłużonym kontaktem z tym kwasem, podobnie jak ma to miejsce w procesach stosowanych w przemyśle, wykorzystujących superkwasy. Opracowano dlatego inne metody przędzenia na mokro, które nie wykorzystują kwasu siarkowego<sup>208,210,211</sup>. Kozlov i in. przedstawili metodę, w której wstrzykiwali rozcieńczony roztwór jednościennych nanorurek z surfaktantem do obrotowej kąpieli zawierającej kwas chlorowodorowy<sup>211</sup>. Ze względu na zmianę pH roztworu przędzalniczego obserwowali powstawanie nanorurkowego włókna żelowego, które przemywali w celu usunięcia kwasu, a następnie suszyli pod naprężeniem<sup>211</sup>.

Włókna z nanorurek węglowych można również wytwarzać przez przędzenie wcześniej wytworzonej innej makroskopowej struktury CNT jaką są dywany nanorurkowe (**Rysunek II.7**). W roku 2002 Jiangi in., wykorzystując macierz nanorurkową o wysokości 100  $\mu\text{m}$ , wytworzyli włókno o długości 30 cm<sup>187</sup>. W późniejszych latach wiele badań naukowych zostało poświęconych kwestii optymalizacji procesu przędzenia włókna CNT tą metodą. Badania te wykazały, że nie wszystkie dywany nanorurkowe pozwalają na wyciągnięcie z nich włókna, konieczna jest odpowiednia morfologia macierzy CNT<sup>215,216</sup>.



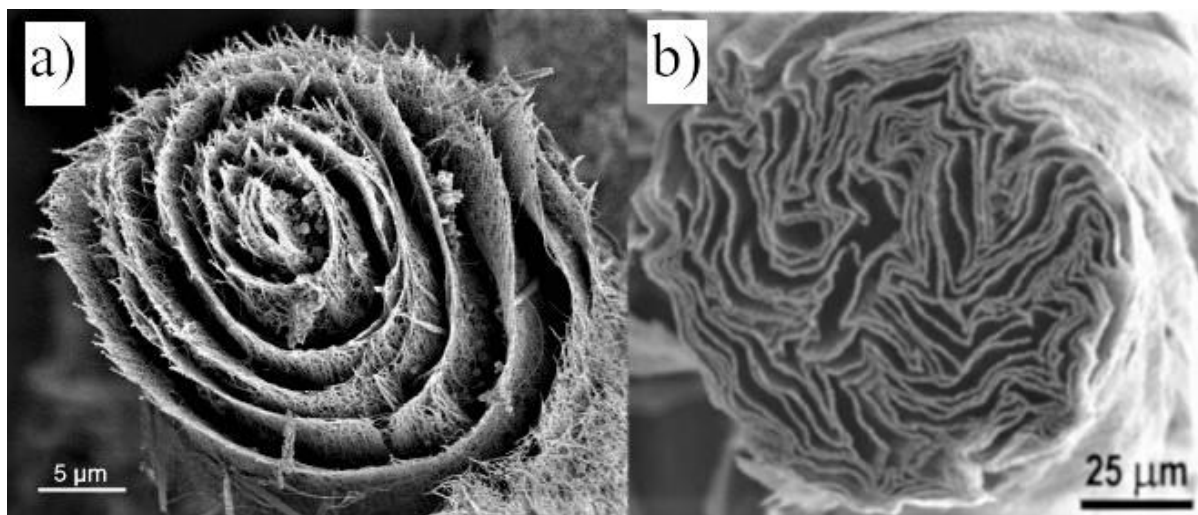
**Rysunek II.7** Proces przedzenia włókna nanorurkowego z makrostruktury dywanowej<sup>193</sup>

Opracowano szereg metod formowania takiego włókna, jak na przykład synchroniczne układy wyciągania i skręcania włókna w ciągłym procesie produkcji<sup>217,218</sup>, czy przedzenie z wykorzystaniem specjalistycznego systemu prętów, które podczas przechodzenia przez nie włókna wywierają zwiększone napięcie rozciągające i wyrównujące CNT<sup>219,220</sup>. Ponadto, potwierdzono, że przedzenie z wyższych macierzy CNT może skutecznie poprawić właściwości włókien<sup>217</sup>.

Wymienione powyżej sposoby wytwarzania włókien z nanorurek węglowych bazują na obróbce wcześniej zsyntezowanych nanorurek w postaci zawiesiny lub makrostruktury dywanowej. Włókna CNT można również wyciągać bezpośrednio z komory pieca CVD. Zhu i in. po raz pierwszy opisali możliwość bezpośredniej syntezy krótkich wiązek CNT przy pomocy metody swobodnego katalizatora w chemicznym osadzeniu z fazy gazowej, wykorzystując piec o pionowym układzie<sup>196</sup>. Li i in. rozwinęli tę metodę do przedzenia długich włókien CNT. Metoda ta bazuje na wytwarzaniu się we wnętrzu pieca CVD aerożelu nanorurek węglowych<sup>194</sup>. Jest to proces analogiczny do opisanego powyżej procesu wytwarzania struktury filmu. Różnica polega na procesie nawijania makrostruktury. Nawijanie struktury filmu następuje bezpośrednio z gorącej strefy pieca CVD, aby jednak otrzymać włókno nanorurkowe niezbędny jest dodatkowy proces kondensacji struktury przy wyjściu z pieca. Taką kondensację uzyskuje się poprzez działanie natrysku acetonu. Tak wytworzona struktura włókna CNT podlega następnie suszeniu i nawinięciu na obracającą się szpulę (**Rysunek II.5 b**).



Włókna CNT można również wytwarzać przez skręcanie lub zwijanie filmów nanorurkowych. Ma i in. byli pierwszymi, którzy zaprezentowali tę metodę<sup>198</sup>. Wykorzystali cienkie warstwy SWCNT, wytworzone metodą CVD ze swobodnym katalizatorem<sup>221</sup>. Z gotowego filmu odcinano pasek o zadanej długości i szerokości, a następnie mechanicznie go skręcano w formę włókna (**Rysunek II.8**). Długość i średnica wytworzonych w ten sposób włókien zależy głównie od szerokości i długości paska filmu CNT. Średnica tak wyprodukowanego włókna CNT przeważnie wynosi kilkadziesiąt do kilkuset  $\mu\text{m}$ .



**Rysunek II.8** Zdjęcie SEM a) włókna CNT wytworzonego poprzez zwinięcie filmu z nanorurek węglowych<sup>197</sup>, b) przędza podwójnie zwijana (tzw. bicroiled yarn)<sup>222</sup>.

Metoda wytwarzania włókna z filmu nanorurkowego przysparza pewnych trudności, między innymi w kwestii produkcji wielkoskalowej. Jednakże, wykorzystanie tej techniki pozwala, na przykład, na wytworzenie tzw. bicroiled yarns (*ang.* przędzy podwójnie zwijanych)<sup>222</sup>. Taka forma umożliwia wytwarzanie włókien, w których faza nanorurkowa stanowi otoczkę dla umieszczonego w niej, przed zwinięciem struktury, innego materiału. Otwiera to szereg nowych możliwości, zależnych od charakterystyki materiału umieszczonego wewnątrz takiego włókna.

Niezależnie od sposobu wytwarzania, włókna nanorurkowe są niezwykle obiecującymi materiałami. Charakteryzują się właściwościami fizycznymi, które otwierają im drogę do ogromnej liczby potencjalnych aplikacji.

### 2.3. Właściwości włókien CNT

Właściwości włókien z nanorurek węglowych zależą od szeregu czynników. Znaczenie ma typ nanorurek, z jakich zbudowana jest makrostruktura, ale także morfologia włókna, czyli sposób ułożenia pojedynczych nanorurek, średnica włókna, ilość zanieczyszczeń itp., na co może mieć wpływ technika wytwarzania. Ogromne znaczenie ma również czy włókno jest kompozytem polimerowo-nanorurkowym czy też materiałem wyłącznie nanowęglowym. Z punktu widzenia zagadnień poruszanych w niniejszej rozprawie najistotniejsze są parametry elektryczne i mechaniczne włókien nanorurkowych. O ile bardzo dobre parametry mechaniczne włókien CNT, były jednymi z pierwszych zauważonych cech tych materiałów i poświęcono im szereg badań naukowych, to badania nad parametrami elektrycznymi włókien CNT wciąż są w fazie rozwoju. Przy dyskusji na temat parametrów elektrycznych tych makrostruktur, rozważyć należy dwa parametry będące miarą przewodności elektrycznej. Obok standardowej konduktywności, czyli przewodności elektrycznej właściwej ( $\sigma$ ), która może być wyznaczona z następującej zależności:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S} \quad (1)$$

gdzie L - długość włókna, R - rezystancja, S - przekrój poprzeczny.

warto rozważyć również parametr przewodności właściwej podzielonej przez gęstość liniową, który w niniejszej rozprawie określany będzie mianem konduktywności właściwej. Parametr ten pozwala uniknąć pomiarów przekroju poprzecznego włókna, które często są utrudnione, a także uwzględnia parametr masy co jest ważne, jako iż lekkość włókien CNT przy ich parametrach elektrycznych otwiera im drogę do szeregu aplikacji. Konduktywność właściwą ( $\sigma'$ ) wyznacza się z równania:

$$\sigma' = \frac{L^2}{R \cdot m} \quad (2)$$

Gdzie L - długość włókna, R - rezystancja, m - masa włókna<sup>223</sup>. Równanie to stosowane jest ze względu na trudność w precyzyjnym określeniu przekroju poprzecznego materiału.

W niniejszej pracy określenia parametry elektryczne oraz przewodność elektryczna odwoływać się będą do obydwu parametrów: konduktywności oraz konduktywności właściwej.

Włókna kompozytowe polimerowo-nanorurkowe wytworzone metodą koagulacyjną, w przeciwieństwie do tradycyjnych włókien węglowych mogą być silnie zgięte bez spowodowania pęknięcia struktury. Konduktywność w temperaturze pokojowej dla takich

kompozytowych włókien mieści się w granicach kilkuset S/m<sup>191,224</sup>. Włókno z polialkoholem winylowym (PVA) charakteryzuje się na przykład konduktywnością nie uwzględniającą masy wynoszącą  $10^3$  S /m, natomiast konduktywność właściwa osiąga wartość  $\sigma' = 0,7 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>191</sup>. Łańcuchy polimerowe we włóknie CNT zwiększają parametry mechaniczne poprzez poprawę zdolności przenoszenia obciążenia między nanorurkami co w konsekwencji polepsza wydajność mechaniczną tych materiałów. Jednakże znaczny dodatek wagowy nieprzewodzącego polimeru powoduje, że takie włókna charakteryzują się niższymi wartościami przewodności elektrycznej niż czyste struktury CNT<sup>211</sup>.

Konduktywność czystych włókien nanorurkowych wykonanych metodą mokrego przędzenia przez Kozlov'a i in. wynosi  $14 \cdot 10^3$  S /m, co oznacza, że jest o rząd wielkości wyższa niż dla włókna kompozytowego, natomiast włókno zaproponowane przez Behabtu i in. charakteryzuje się konduktywnością aż  $2900 \cdot 10^3$  S / m. Konduktywność właściwa tych włókien wynosi  $2,2 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>214</sup>. Włókna takie charakteryzują również dobre właściwości mechaniczne. Moduł Younga wynosi dla takich materiałów  $120 \pm 10$  GPa, a wytrzymałość na rozciąganie  $116 \pm 10$  MPa<sup>190</sup>. Trzeba jednakże pamiętać, że włókna takie wytwarzane są z wykorzystaniem silnych kwasów, które, jak przedstawiono poniżej w niniejszej rozprawie, mają silne działanie domieszkujące na włókna nanorurkowe oraz znacznie poprawiają ich przewodność elektryczną.

Włókna wytworzone ze struktur dywanowych charakteryzują się konduktywnością w zakresie od  $30 \cdot 10^3$  S / m<sup>193</sup> do  $60 \cdot 10^3$  S / m<sup>225</sup>. Osiągane wartości konduktywności właściwej sięgają wartości  $37 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>226,227</sup>. Z kolei ich wytrzymałość na rozciąganie wynosi od 150 do 300 MPa.

Włókna CNT, przędzone bezpośrednio z pieca CVD, mają wyjątkowo wysoką wytrzymałość mechaniczną oraz wysoką sztywność (osiowy moduł sprężystości), osiągające wartości odpowiednio 300 GPa i 9 GPa<sup>228</sup>. Wartości te są porównywalne z wartościami otrzymywanymi dla wysokowytrzymałych włókien komercyjnych<sup>229</sup>. Pod względem własności elektrycznych włókna CVD odznaczają się konduktywnością dochodzącą do  $5 \cdot 10^5$  S / m<sup>230</sup>. Z kolei wartości konduktywności właściwej włókien wytwarzanych metodą bezpośredniej syntezy z pieca CVD sięgają wartości  $0,7 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>231</sup>. Ciekawym aspektem jest zachowanie materiałów nanorurkowych gdy są tkane, przecinane lub zginane. Jak wykazali Vilatela i Windle, w przeciwieństwie do konwencjonalnych włókien węglowych, włókna CNT mogą być gięte bez widocznych trwałych uszkodzeń<sup>232</sup>. Ponadto, testy wykazały brak degradacji wytrzymałości w wyniku wiązania węzłów, przy czym większość komercyjnych

włókien ulega zniszczeniu przy takich testach. Szczególne połączenie wysokiej wytrzymałości, sztywności i wytrzymałości na wiązanie wydaje się nie mieć sobie równych w żadnym innym dostępnym obecnie włóknie.

Ze względu na swoją dobrą przewodność elektryczną, zwłaszcza przy uwzględnieniu lekkości tych struktur, włókna CNT są niezwykle atrakcyjnym materiałem do produkcji przewodów elektrycznych. Podkreślić tu należy przede wszystkim zastosowania, gdzie ważnym parametrem jest masa instalacji elektrycznej, czyli w lotnictwie czy w przemyśle kosmicznym.

### **3. Wytwarzanie przewodów elektrycznych opartych na włóknach z nanorurek węglowych**

Pomimo ogromnego potencjału jaki posiadają włókna CNT do zastosowania ich jako przewodów elektrycznych, trzeba pamiętać, że obecnie istnieją bariery uniemożliwiające taką aplikację tych materiałów. Pomimo, że przewodność elektryczna pojedynczych nanorurek węglowych przewyższa przewodność elektryczną miedzi<sup>233,234</sup>, to jednak w przypadku makrostrukturalnych włókien nanorurkowych podstawowym problemem jest ich niska przewodność elektryczna w porównaniu do przewodów miedzianych. Jest to zdecydowanie najważniejszy aspekt, który musi zostać rozwiązany, aby umożliwić produkcję przewodów elektrycznych konkurencyjnych do stosowanych obecnie. Wykazano teoretycznie, że możliwe jest wytworzenie włókna nanorurkowego, które charakteryzowałoby się lepszymi niż przewód miedziany parametrami elektrycznymi<sup>235</sup>. Świadomość takich możliwości z niemającym potencjałem ewentualnych przewodów elektrycznych wytworzonych z włókien CNT otworzyły drogę do szeroko zakrojonych badań nad możliwościami poprawy przewodności elektrycznej włókien z nanorurek węglowych.

#### **3.1. Sposoby poprawy przewodności elektrycznej włókien nanorurkowych poprzez poprawę ich morfologii**

Zachowanie unikalnych właściwości elektrycznych poszczególnych nanorurek w makroskopowych strukturach CNT okazuje się trudnym zadaniem. Wynika to z niejednorodności wytworzonych nanorurek pod względem ich chiralności, średnicy, długości i liczby ścian. Ponadto na przewodność makroskopowych struktur nanorurkowych wpływ ma obecność defektów, zarówno dotyczących poszczególnych nanorurek, z których struktura jest wytworzona, jak również wszelakich wad strukturalnych występujących pomiędzy pojedynczymi CNT. Mowa tutaj o defektach takich jak niewspółosiowość ułożenia nanorurek wewnątrz włókna, lokalne splątanie wiązek nanorurkowych czy niskie skondensowanie

materiału. Opór zwiększają także zanieczyszczenia występujące w obecnie syntezowanych włóknach nanorurkowych, takie jak amorficzny węgiel, węglowodory aromatyczne i pozostałości katalizatorów. Zanieczyszczenia te stanowią dodatkowe punkty rozproszenia elektronów, co hamuje transport ładunku elektrycznego, czyli przepływ prądu wewnątrz tych materiałów. W związku z występowaniem wymienionych przeszkód, wartości przewodnictwa uzyskane w większości włókien z nanorurek węglowych są znacznie niższe niż przewodność elektryczna miedzi.

Istnieje kilka przebadanych i potwierdzonych sposobów poprawy przewodności elektrycznej makrostruktur z nanorurek węglowych, w szczególności włókien CNT. Należy je podzielić na dwie kategorie. Pierwsza obejmuje modyfikacje procesu wytwarzania, druga z kolei wiąże się z modyfikacją włókien uprzednio wytworzonych. Ulepszenie procesu wytwarzania może następować zarówno poprzez poprawę parametrów pojedynczych nanorurek budujących włókno, jak i poprzez poprawę struktury samego włókna. Mowa tu głównie o lepszym ułożeniu poszczególnych nanorurek wewnątrz włókna, kontroli typu nanorurek budującego makrostrukturę zarówno w zakresie ich chiralności jak i ilości ścian, oraz zmniejszeniu ilości zanieczyszczeń i defektów strukturalnych występujących w materiale.

Spośród wymienionych powyżej, jednym z ważniejszych czynników wpływających na parametry elektryczne włókien CNT jest rodzaj nanorurek obecnych w strukturze. Aby uzyskać podwyższoną przewodność elektryczną, najlepszym rozwiązaniem jest wytworzenie włókna, które składałoby się wyłącznie z nanorurek długich, jednościennych, o strukturze fotelowej, o małej średnicy i o jednej chiralności. Tak jak wspomniano w pierwszych rozdziałach rozprawy, nanorurki o fotelowej chiralności są materiałami metalicznymi<sup>236,237</sup>, a zatem włókno wytworzone wyłącznie z nich charakteryzowałoby się wyższą przewodnością elektryczną niż materiały zawierające struktury półprzewodnikowe. Ponadto, zgodnie z teoretycznymi obliczeniami, użycie nanorurek, które byłyby swoimi odbiciami lustrzanymi powinno zapewnić najlepsze elektroniczne sprzężenie między nanorurkami w wiązkach<sup>238,239</sup>. Wytworzenie włókna, które zawierałoby jedynie jednościenne nanorurki metaliczne, jest niebywale trudnym zadaniem. W przypadku technik przedzenia na mokro pojawiają się, co prawda, doniesienia o możliwości wytworzenia włókien SWCNT<sup>190,240</sup>, jednakże nie ma jeszcze publikacji potwierdzających możliwość wytworzenia włókien SWCNT wyłącznie ze struktur fotelowych. Kontrola chiralności nanorurek jest nadal bardzo trudnym zadaniem i komercyjnie dostępny materiał jest zawsze mieszaniną nanorurek o różnej chiralności. Są metody pozwalające na separację poszczególnego typu nanorurek z mieszaniny, takie jak bezpośrednie

odwirowanie z gradientem gęstości lub chromatografia kolumnowa<sup>241-243</sup>. Nie są to jednak metody, które umożliwiłyby produkcję włókien na skalę przemysłową. W związku z tym dalszy rozwój technik mokrego przędzenia zależy w dużej mierze od postępów badań nad kontrolą chiralności nanorurek. Rozwiązanie tego bardzo trudnego problemu udało się w przypadku bezpośredniego przędzenia z reaktora CVD<sup>231</sup>. Wykazano, że właściwa kontrola wzrostu katalizatora prowadzi do syntezy nanorurek o wymaganej chiralności. Jest to bardzo obiecujący wynik, gdyż po raz pierwszy udowodniono, że istnieje realna możliwość produkcji włókien wykonanych wyłącznie z jednościennych, metalicznych nanorurek węglowych, a ponadto metoda ta wykazuje potencjał do zastosowania przemysłowego.

Innym parametrem, którego kontrola może pomóc poprawić przewodność elektryczną włókien nanorurkowych jest długość poszczególnych nanorurek. Ma to zastosowanie zarówno dla obecnie syntezowanych włókien CNT będących mieszaniną różnego typu nanorurek<sup>225</sup>, jak i włókna wykonanego wyłącznie z metalicznych nanorurek jednościennych. Najświeższe prace teoretyczne potwierdzają, że im dłuższe nanorurki znalazłyby się w takim włóknie, tym mniejsze generowane byłyby straty energetyczne na kontaktach<sup>244</sup>, co oznaczałoby lepszą przewodność elektryczną włókien. Jednakże, kontrola długości nanorurek węglowych budujących włókno, również jest trudnym zagadnieniem. Dotychczas dokładną kontrolę tego parametru umożliwia jedynie dwustopniowa synteza włókien z wykorzystaniem struktur dywanowych. Wykazano, że wysokość struktur dywanowych, a więc długość nanorurek składowych, zależy od czasu trwania syntezy tych makrostruktur w reaktorze CVD<sup>225</sup>. Wykorzystując tę dwustopniową metodę, wykonano włókno z nanorurek o długości aż 6 mm<sup>245</sup>. Tak wysokie i regularne struktury otrzymano poprzez dodatek wody do procesu CVD<sup>218</sup>. Dokładna kontrola długości nanorurek budujących włókno syntezowane innymi metodami nie została jeszcze dokładnie poznana. Pojawiają się prace naukowe prezentujące włókna wytwarzane bezpośrednio z pieca do chemicznego osadzania z fazy gazowej, zawierające względnie jednorodne pod względem długości nanorurki węglowe. Długość nanorurek w takich włóknach wynosi ok 1 mm<sup>229</sup>. Metody przędzenia na mokro wykorzystują zazwyczaj komercyjne zawiesiny. Większość dostępnych materiałów tego typu zawiera krótkie, kilkumikrometrowe struktury CNT<sup>246</sup>. Ponadto, problem wytworzenia tymi metodami włókna o długich nanorurkach składowych, nie ogranicza się jedynie do produkcji zawiesin nanorurek o zwiększonej długości. Dłuższe nanorurki znacznie trudniej zdyspergować do jednorodnej zawiesiny oraz stosując takie zawiesiny zwiększa się prawdopodobieństwo zapychania dyszy, którą jest on wstrzykiwany do roztworu koagulacyjnego<sup>247</sup>.

Nie mniej istotnym parametrem, którego kontrolę podczas syntezy makrostruktury włókna, należałoby rozpatrzyć jest zawartość defektów strukturalnych. Zdecydowanie niepożądanymi defektami są między innymi wakanse w strukturze grafenowej. Wykazano, że defekty te można niwelować poprzez podwyższanie temperatury syntezy<sup>246</sup>. Kolejnym defektem struktury mającym negatywny wpływ na parametry elektryczne jest zapadanie się struktury CNT. O ile małe zniekształcenia nie powodują istotnych zmian<sup>248</sup>, o tyle struktury całkowicie zapadnięte są już znacznym problemem, gdyż skutkuje to pogorszeniem ich właściwości fizycznych. Najkorzystniejszym rozwiązaniem, jak wspomniano, byłoby wykorzystanie fotelowych SWCNT o małych średnicach, a problemu tego nie obserwuje się dla średnic poniżej 3nm<sup>249</sup>.

Powyżej przedstawione parametry dotyczyły poszczególnych nanorurek budujących włókno. Jak jednak wspomniano istotne jest również ułożenie pojedynczych nanorurek w makrostrukturze. Tu jednym z ważniejszych parametrów mających wpływ na przewodnictwo elektryczne włókien CNT jest upakowanie struktury. Pod względem upakowania zdecydowanie dominują włókna syntezowane na mokro<sup>190,214,217</sup>. Włókna syntezowane metodami przędzenia na sucho zazwyczaj nie pozwalają na poprawę parametru upakowania na etapie syntezy, w tych przypadkach wykorzystuje się drugą kategorię poprawy przewodności elektrycznej czyli przetwarzanie gotowych włókien. Zazwyczaj prosta kondensacja mechaniczna pozwala zwiększyć przewodność elektryczną<sup>193,250–252</sup>.

Obok upakowania struktury niezwykle istotne jest ułożenie nanorurek względem siebie. Jak przedstawiono w rozdziale poświęconym właściwościom nanorurek węglowych, struktury te charakteryzuje transport balistyczny. Znaczący to, że ich wysokie przewodnictwo elektryczne ograniczone jest do transportu ładunku wzdłuż głównej osi struktury. Bezpośrednio wynika z tego fakt, że w celu uzyskania maksymalnych do osiągnięcia dla tych struktur parametrów elektrycznych, konieczne jest, aby nanorurki ułożone były w nich równolegle, zgodnie z kierunkiem ich osi długiej. Ułożenie nanorurek węglowych wewnątrz włókna wytworzonego metodą przędzenia na mokro może być w pewnym zakresie kontrolowane poprzez wymiar dyszy, przez którą zawieszona nanorurkowa jest wstrzykiwana do roztworu koagulującego. Zwiększenie średnicy dyszy wiąże się ze zmniejszeniem równoległego ułożenia pojedynczych nanorurek we włóknie<sup>210</sup>. Metoda wykorzystująca chemiczne osadzanie z fazy gazowej bazuje z kolei przede wszystkim na oddziaływaniach Van der Waalsa oraz siłach tarcia występujących pomiędzy pojedynczymi nanorurkami. Kierunkowość wyciągania włókna z pieca CVD powoduje, że pojedyncze nanorurki ustawiają się domyślnie współosiowo. Wyciąganie włókien z matrycy nanorurek o ułożeniu prostopadłym charakteryzuje się najmniejszą kontrolą ułożenia

włókien podczas procesu przędzenia. Poza parametrami procesu pozwalającymi na kontrolę ułożenia nanorurek podczas wytwarzania włókna możliwa jest również poprawa współosiowości struktur poprzez modyfikację gotowych włókien. Stosuje się wyciąganie i mechaniczną kondensację gotowych włókien<sup>253</sup> oraz koagulację (w przypadku włókien przędzonych metodą moką). W 2017 roku pojawiły się doniesienia naukowe wskazujące na możliwość poprawy równoległości ułożenia nanorurek węglowych we włóknie poprzez dodatki chemiczne<sup>254</sup>.

### **3.2. Poprawa przewodności elektrycznej włókien CNT poprzez chemiczne modyfikacje struktury**

Zanim technologia wytwarzania włókien CNT pozwoli na otrzymanie włókna wytworzonego z jednego, opisanego powyżej typu nanorurek o dobrym ich ułożeniu i upakowaniu wewnątrz struktury, liczne prace naukowe skupiają się na innych metodach poprawy przewodności włókien nanorurkowych obecnie produkowanych. Jedną z najbardziej skutecznych metod, wymienianą w tym kontekście są chemiczne modyfikacje struktury. Wykorzystuje się szeroką gamę odczynników, pozwalających na zwiększenie przewodnictwa elektrycznego za pomocą różnych mechanizmów. Dobierając odpowiednie odczynniki, bazuje się między innymi na zwiększeniu, za ich pomocą, parametru upakowania włókien, co jak wspomniano powyżej, ma znaczenie w kwestii poprawy przewodności elektrycznej. Działania takie mają między innymi rozpuszczalniki organiczne<sup>229,230,255</sup>. Prócz tego wiele odczynników chemicznych ma działanie oczyszczające zarówno z zanieczyszczeń organicznych jak i z pozostałości katalizatora<sup>256-259</sup>.

Przede wszystkim jednak domieszkowanie chemiczne włókien z nanorurek węglowych ma na celu ułatwienie transportu elektronów wzdłuż włókna czyli bezpośrednią poprawę przewodnictwa elektrycznego materiału<sup>260-262</sup>. Ułatwienie transportu elektronów odbywać się może w dwojaki sposób albo poprzez zwiększenie nośników<sup>263-265</sup> albo poprzez wytworzenie połączeń elektrycznych między poszczególnymi nanorurkami czy wiązkami nanorurkowymi tak, aby łatwiej przenoszone były elektrony między poszczególnymi nanostrukturami<sup>266</sup>.

Jak wykazali Xu i in. modyfikacja struktury za pomocą wprowadzenia do wnętrza włókna miedzi pozwala na uzyskanie konduktywności wynoszącej  $4,08 \cdot 10^6 \text{ S / m}$  przy zachowaniu właściwości mechanicznych bazowego materiału nanorurkowego<sup>267</sup>. Randeniya i in. badali zachowanie elektryczne czystych włókien CNT, jak i włókien CNT zmodyfikowanych poprzez osadzenie na ich powierzchni nanocząstek metali, takich jak miedź, złoto, platyna czy pallad<sup>268</sup>. Ich wyniki pokazują, że konduktywność CNT pokrytych Cu lub Au w temperaturze pokojowej



wynosi  $2 - 3 \cdot 10^7$  S / m, czyli około 600 razy więcej niż czystych włókien CNT. Konduktywności włókien CNT powlekanych Pd i Pt wynoszą z kolei odpowiednio  $2 \cdot 10^6$  i  $5 \cdot 10^5$  S / m. Ponadto wytworzone tak włókna nanorurkowe pokryte Cu lub Au wykazują typową dla metali zależność oporności elektrycznej od temperatury<sup>268</sup>. Należy jednak pamiętać, że wykorzystywanie metali jako odczynników domieszkujących wiąże się zazwyczaj ze wzrostem masy finalnych włókien, a co za tym idzie wzrost konduktywności właściwej takich materiałów nie jest zazwyczaj tak spektakularny.

W przypadku dążenia do zwiększenia liczby nośników ważny jest odpowiedni wybór domieszek. Istotna w tej kwestii jest też świadomość, że domieszkowanie nanorurek półprzewodnikowych pozwoli na większy wzrost przewodności elektrycznej, niż w przypadku domieszkowania nanorurek o charakterze metalicznym. Dzieje się tak, gdyż w domieszkowanych strukturach półprzewodnikowych obserwuje się większy wzrost gęstości nośników zdelokalizowanych<sup>176,269,270</sup>. Ponadto, jak wykazały badania naukowe właściwym podejściem jest domieszkowanie dziurowe<sup>214,271-273</sup>. Dzieje się tak dlatego, że nanorurki węglowe w atmosferze powietrza ulegają naturalnemu domieszkowaniu tlenem, który jest dla nich domieszką typu p<sup>143,274</sup>.

Szereg różnych związków chemicznych został przebadany przez naukowców jako odczynniki do chemicznego domieszkowania struktur CNT<sup>262,272,275-286</sup>. Puchades i in. przedstawili długą listę odczynników przebadanych pod względem ich wpływu na przewodność elektryczną materiałów CNT<sup>263</sup>, różniąc przy tym filmy składające się z półprzewodnikowych oraz metalicznych nanorurek. Spośród zbadanych przez nich, największe przyrosty przewodności elektrycznej uzyskali dla  $\text{KAuBr}_4$ , uzyskując prawie sześciokrotną poprawę konduktywności przy domieszkowaniu półprzewodnikowych nanorurek oraz 2,6-krotną poprawę dla domieszkowania struktur metalicznych. Drugim w kolejności, pod względem polepszenia właściwości elektrycznych okazał się związek międzyhalogenowy IBr, dla którego uzyskali wzrost konduktywności 3,1- oraz 1,7- krotny dla odpowiednio filmów z nanorurek półprzewodnikowych i metalicznych<sup>263</sup>.

Jak wykazały badania naukowe, za odczynniki domieszkujące najbardziej efektywnie poprawiające przewodność elektryczną materiałów z nanorurek węglowych można uznać związki należące do grupy silnych kwasów oraz halogenów.

Graupner i in. przedstawili, że po potraktowaniu włókien nanorurkowych kwasami obserwuje się zmianę energii orbitalu 1s atomów węgla nanorurek, co prowadzi do zmiany poziomu Fermiego tych struktur<sup>272</sup>. Zmiana następuje w kierunku pasma walencyjnego, co promuje

domieszkowanie „dziurowe”. Ponadto, wykorzystując model ciasnego wiązania wykonali obliczenia potwierdzające, że większą zmianę  $E_f$  obserwować można dla CNT półprzewodnikowych, gdyż metaliczne charakteryzują się ciągłą gęstością stanów. Pokazali, że dla HCl następuje przesunięcie poziomu Fermiego o 0,1 eV, dla HNO<sub>3</sub> o 0,2 eV, a dla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o 0,5 eV (przy czym efekt dla HNO<sub>3</sub> oraz HCl był niestabilny)<sup>272</sup>. Geng i in. przedstawili pracę, w której traktowali przewodzący film nanorurkowy 12-sto molowym kwasem azotowym (HNO<sub>3</sub>) przez 60min. Zaobserwowali 2,5-krotny spadek rezystancji materiału oraz około 4-ro krotny wzrost konduktywności<sup>287</sup>.

Oprócz silnych kwasów, kolejną grupą związków, które odnotowano jako odczynniki domieszkujące, poprawiające przewodność elektryczną włókien CNT są halogeny. Związki te są dobrze znane z oddziaływania ze zdelokalizowanymi  $\pi$ -elektronami w strukturach węglowych. Dzięki swojej wysokiej elektroujemności zmniejszają bowiem gęstość elektronową CNTs zwiększając tym samym ilość quasi-cząstek dziurowych (p-doping)<sup>288</sup>. Badania nad domieszkowaniem nanowłókien halogenami: Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> oraz I<sub>2</sub> pozwoliły uzyskać spadek oporności o odpowiednio 22%, 62% i 68%. Jako, że była to adsorpcja fizyczna, halogeny ulegały po czasie częściowej desorpcji skutkującej ponownym zwiększeniem oporności. Finalnie po stabilizacji spadek rezystancji wyniósł maksymalnie 40%<sup>289</sup>. Inne badania nad domieszkowaniem objętościowej próbki z SWNTs bromem w temperaturze pokojowej pozwoliły na zmniejszenie jej rezystywności z 0,015 do 0,001  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ <sup>290</sup>. Fanchini et al. badali również bromowanie jednościennych CNTs uprzednio wytrawionych z wykorzystaniem odczynnika Brodiego (mieszaniny kwasu azotowego i chloranu potasu-KClO<sub>3</sub>)<sup>291</sup>. Tak przygotowane nanorurki traktowano tribromkiem fosforu (PBr<sub>3</sub>) co skutkowało zwiększeniem ich przewodności elektrycznej<sup>292</sup>. Z kolei Janas i in. traktowali filmy CNT związkami międzyhalogenowymi w postaci chlorku jodu i bromku jodu. Uzyskali spadek rezystancji o 35% i o 10% dla odpowiednio ICl i IBr<sup>283</sup>.

Dotychczas najlepsze wyniki przewodności elektrycznej przedstawiono dla próbek traktowanych kwasem siarkowym (VI) i poddanych następnie domieszkowaniu jodem. Autorzy publikacji twierdzą, że tak zdomieszkowane włókna mają wyższą konduktywność właściwą niż miedź i aluminium. Jednakże wyniki te zostały zakwestionowane przez Behabtu i in. (w elektronicznych materiałach uzupełniających)<sup>214</sup>.

W literaturze naukowej można również znaleźć doniesienia o hybrydyzacji włókien nanorurkowych z innym materiałem nanowęglowym jakim jest grafen. Grafen jest to

jednoatomowa, płaska monowartwa atomów węgla o hybrydyzacji  $sp^2$ , ułożona w sześciokątne struktury przypominające plaster miodu (struktura przedstawiona na **Rysunek II.1 a**). Jest to zatem struktura niezwykle zbliżona do struktury nanorurek węglowych. Ta charakterystyczna budowa grafenu indukuje jego interesujące właściwości, w tym właściwości elektryczne<sup>293</sup>. Struktura pasmowa wykazuje brak przerwy elektronowej (w punkcie, zwanym granicą strefy Brillouina), dzięki czemu mobilność elektronów, a co za tym idzie również przewodność elektryczna, są bardzo wysokie (w określonych kierunkach na płaszczyźnie grafenowej)<sup>294</sup>. Uzyskanie i wykorzystywanie pojedynczej warstwy grafenowej wiąże się jednak z wieloma problemami. Dlatego w praktyce jako struktury grafenowe uznawane są struktury obejmujące nawet kilka warstw. Należy jednak podkreślać, że przy więcej niż jednej warstwie, występuje już oddziaływanie między atomami węgla z poszczególnych warstw. Takie oddziaływanie skutkuje pojawianiem się przerwy energetycznej, a zatem przy kilku warstwach mamy do czynienia z o wiele niższym, nawet 10 000 razy, przewodnictwem elektrycznym<sup>295</sup>. Jednak pomimo tego faktu, przewodność elektryczna kilkuwarstwowego grafenu jest i tak znaczna, co przy innych właściwościach, takich jak wysoka transparentność czy mała masa, sprawia, że materiał ten wykazuje ogromny potencjał aplikacyjny, również jako domieszka różnych materiałów<sup>296-298</sup>.

Hybrydyzacja grafenu z nanorurkami węglowymi wydaje się mieć niemały potencjał, ze względu na ich analogiczną budowę i dobre właściwości mechaniczne i elektryczne obu materiałów. Doniesień naukowych dotyczących wytwarzania włókien hybrydowych nanorurkowo-grafenowych nie jest jednak wiele<sup>299-305</sup>. Zhong i in. wykonali ko-syntezę grafenu na włóknie CNT wytworzonym metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej<sup>306</sup>. Uzyskali włókna hybrydowe o konduktywności  $10^5$  S / m, co mieści się w zakresie konduktywności mierzonych dla czystych włókien CNT wytwarzanych metodą CVD, lecz wpływ dodatku grafenu na przewodnictwo nie został dokładnie oszacowany. Foroughi i in. przedstawili pracę, w której opracowali procedurę wytwarzania hybrydowych włókien nanorurkowo – grafenowych, wykorzystując struktury dywanowe MWCNT i płatki grafenowe nanoszone metodą elektroprzędzenia. Odnotowali, że konduktywność takiego włókna przekracza  $9 \cdot 10^4$  S / m, co oznacza, że wartość ta jest wyższa o odpowiednio 400% i 1250% niż konduktywność włókien czysto nanorurkowych wytworzonych ze struktur dywanowych oraz papieru grafenowego<sup>304</sup>. Przeważnie jednak doniesienia o możliwości hybrydyzacji nanorurek węglowych z grafenem dotyczą zastosowań jako superkondensatory<sup>299,300</sup> czy ogniwa słoneczne<sup>305,307</sup>, niejednokrotnie nie odnosząc się do właściwości elektrycznych.

Jak przedstawiono powyżej jest szereg metod pozwalających na poprawę przewodności elektrycznej włókien z nanorurek węglowych. Mimo szeregu przeprowadzonych dotychczas badań, metody te nie zostały jeszcze opracowane w pełni satysfakcjonującym stopniu. Wiele badań budzi zastrzeżenia i dalsze pytania. Wśród nich warto wymienić traktowanie włókien kwasami, które opisywane jest bardzo często jako metoda oczyszczania włókien CNT, a nie ich domieszkowanie<sup>259,280,308,309</sup>. Ponadto istnieje długa lista odczynników, które nie zostały jeszcze przetestowane, a które wykazują wysoki potencjał badawczy. Również w kwestii hybrydyzacji włókien nanorurkowych z grafenem, pozostaje wiele nierozwiązanych zagadnień. Nie ma bowiem doniesień porównujących różne techniki hybrydyzacji, czy wpływu wykorzystania do hybrydyzacji płatków grafenowych o różnych wymiarach. Ponadto, nie ma również doniesień o możliwości domieszkowania takich włókien hybrydowych, a grafen, w przeciwieństwie do metali może być poddany działaniu kwasów i halogenów<sup>310-313</sup>. Wskazany są zatem dalsze badania w zakresie poprawy przewodności elektrycznej włókien nanorurkowych.

### **3.3. Izolacja włókien z nanorurek węglowych**

Oprócz poprawy przewodności elektrycznej włókien nanorurkowych, ważnym aspektem rozwoju technologii wytwarzania przewodów elektrycznych na bazie włókien CNT jest wytworzenie funkcjonalnej izolacji elektrycznej i przygotowanie do konkretnych zastosowań. W literaturze naukowej pojawiają się pojedyncze doniesienia o izolacjach elektrycznych włókien z nanorurek węglowych CNT<sup>314-316</sup>. Alvarez i in. opisali wykonanie jednolitej powłoki na cienkich włóknach CNT za pomocą prostego powlekania zanurzeniowego w uwodornionym kauczuku butadienowo - nitylowym. Wykorzystali włókna wytworzone ze struktury dywanowej. Proces izolacji polegał na zanurzeniu włókna CNT w roztworze polimeru i wyciągnięciu przędzy powleczonej polimerem ze stałą prędkością. Wykonana tak powłoka, nie tylko stanowiła izolację elektryczną, ale także wzmocniła mechanicznie cienkie włókno CNT<sup>316</sup>. Pyrhönen i in. opisali możliwość wykonania uzwojenia silnika z przewodów na bazie włókien CNT<sup>315</sup>. Wykonali oni jednostronną izolację poprzez rozproszanie włókna CNT na pasie papieru aramidowego o szerokości 9 mm. Oprócz tego, dla wykluczenia możliwych zwarcí, wzmocnili izolację z wykorzystaniem lakieru poliestrowego do impregnacji maszynowej. Lekawa-Raus i in. wykonali testy izolacji włókien CNT za pomocą uniwersalnego uszczelnacza Dow Corning® 7323<sup>314</sup>. Wykorzystując uszczelniacz, włókno zostało zaizolowane przez zanurzenie go w kropli uszczelnacza, naniesionej przy użyciu strzykawki lub zawieszanej między zębami pęsety, i następnie przesuniętej wzdłuż długości włókna. Tak

wytworzona warstwa uszczelniająca pozostawiona została na kilka dni w temperaturze pokojowej w celu utwardzenia i charakteryzowała się finalną grubością około 25  $\mu\text{m}$ . Lekawa-Raus i in. zaizolowali również włókno CNT z wykorzystaniem proszku polietylenowego Alfa Aesar 3P<sup>314</sup>. Proszek stopiono poprzez podgrzanie i przez tak przygotowany polimer przeciągnięto włókno CNT, uzyskując szczelne pokrycie izolujące. Zaproponowane rozwiązania polimerowych pokryć włókien CNT potwierdzają możliwość izolowania włókien nanorurkowych bez wpływania na ich właściwości elektryczne. Pokrycie polimerowe w większości przypadków wiąże się jednak ze znacznym zwiększeniem masy oraz wymiarów i nierzadko ze zmniejszeniem elastyczności włókien CNT. Mając na celu wytworzenie funkcjonalnych przewodów elektrycznych niezbędnym jest wytworzenie odpowiedniej izolacji elektrycznej, która nie umniejszałaby zalet wykorzystywanych włókien nanorurkowych. W świetle małej ilości publikacji naukowych w tym temacie wskazane są dalsze badania.

Ważnym aspektem, w kwestii produkcji nanorurkowych przewodów elektrycznych jest fakt, że przy obecnym stanie wiedzy i możliwych do uzyskania wartościach przewodności elektrycznej włókien nanorurkowych wytworzenie nanorurkowego przewodu elektrycznego konkurencyjnego do miedzianego do zastosowań w lotnictwie czy przemyśle kosmicznym nie jest możliwe. Aktualnie możliwe są natomiast aplikacje włókien CNT jako elementów przewodzących, w dziedzinach, w których wymagania dotyczące parametrów elektrycznych są mniej restrykcyjne. Do zastosowań takich należy tekstronika, którą często nazywa się także inteligentnymi ubraniami (*ang.* smart clothing). Produkty, które można określić mianem inteligentnych ubrań integrują systemy elektroniczne i włókna tekstylne w funkcjonalną całość. Produkty takie przypominają tradycyjne ubrania w ogólnym wyglądzie, jednak mają dodatkowe funkcje, takie jak pomiar tętna czy liczby wykonywanych kroków<sup>317-321</sup>. Co ważne, wraz z rozwojem branży wzrasta zapotrzebowanie na zintegrowane z elektroniką inteligentne tkaniny. Jednym z podstawowych wyzwań jest wytworzenie elastycznego włókna przewodzącego, kompatybilnego z wyrobami włókienniczymi. Włókna takie mogłyby stanowić zarówno elementy funkcjonalne, takie jak tranzystory, kondensatory czy czujniki<sup>322-324</sup>, ale także przewody zasilające i sygnałowe. Pożądane jest, aby takie włókna funkcjonalne były lekkie, elastyczne, dobrze przewodzące elektrycznie i wytrzymałe mechanicznie. Stosowanie standardowych przewodników metalowych, które niezaprzeczalnie zapewniają bardzo dobre parametry elektryczne wiąże się z niską elastycznością oraz stosunkowo wysoką masą i sztywnością na zginanie<sup>325</sup>. Z kolei wykorzystanie kompozytów polimerowych pozwala na otrzymanie pożądanej elastyczności, ale trudno jest przy tym zapewnić niezbędne

przewodnictwo elektryczne<sup>326,327</sup>. Znając te ograniczenia zastosowanie włókien z nanorurek węglowych wydaje się być dobrym rozwiązaniem. Rozwiązanie to zapewniłoby bowiem zarówno niezbędną przewodność elektryczną jak i parametry elastyczne<sup>328–331</sup>. Zagadnienie takie zgłębiali między innymi Shim i in., Jost i in., Hu i in., czy Liu i in.<sup>182,332–335</sup>. Wykorzystywali oni materiały tekstylne i pokrywali je różnymi zawieszinami nanorurek węglowych. Raportów naukowych, z wykorzystaniem makrostrukturalnych materiałów nanorurkowych, w dziedzinie tekstroniki nie jest wiele. Ponadto, wykorzystanie takich materiałów ogranicza się zazwyczaj do badań nad możliwościami wykorzystywania izolowanego polimerem włókna nanorurkowego jako różnego rodzaju czujników odkształceń<sup>336,337</sup>, czy nacisku<sup>338</sup>. Przy ogromnym potencjale zastosowań tych struktur i rosnącym zainteresowaniem dziedziną tekstroniki, wskazanym są dalsze badania nad tą konkretną aplikacją przewodów elektrycznych wytworzonych z włókien z nanorurek węglowych.

Ponadto, interesującym zagadnieniem, jest wytwarzanie kompozytowych włókien nanorurkowo-polimerowych nowymi metodami, które pozwalałyby na uzyskanie konkretnych właściwości mechanicznych bądź elektrycznych oraz produkcję wielkoskalową, niezbędną dla aplikacji jako przewody elektryczne. Pomimo, że opisanych zostało wiele metod produkcji kompozytowych włókien polimerowo-nanorurkowych, to bardzo często nie spełniają one wymogów pod konkretne aplikacje, uniemożliwiają produkcję wielkoskalową albo wymagają zastosowania specjalistycznego i drogiego sprzętu. Poszukuje się zatem prostych i względnie nisko-kosztowych metod wytwarzania włókien kompozytowych<sup>339</sup>. Ogromnym potencjałem charakteryzują się techniki wykorzystujące proszek nanorurkowy zawieszony w termoplastycznym elastomerze poliuretanowym (TPU). Materiał ten cechuje wyjątkowa elastyczność połączona z względnie wysoką twardością (w porównaniu z podobnymi materiałami). Cechy te sprawiają, że jest on doskonałym materiałem do wielu zastosowań<sup>340</sup>. Wykorzystuje się go między innymi do wykonywania elastycznych i odpornych na zarysowania etui na telefony komórkowe, ale stosuje się go również do wytwarzania różnorodnego rodzaju produktów sportowych, a także do budowy maszyn czy w przemyśle motoryzacyjnym. Opisano pojedyncze doniesienia o możliwościach aplikacji kompozytowych włókien CNT na bazie TPU w tekstronice. Jednakże zaproponowane dotychczas włókna cechują się niską konduktywnością ( $10^{-3}$  S/m)<sup>202,204</sup> i stosowane są przede wszystkim jako czujniki odkształceń<sup>341–343</sup>. Brak jest jednak doniesień o możliwościach wytwarzania tą metodą włókien kompozytowych do zastosowań jako przewody elektryczne w tekstronice. Mając na

uwadze powyższe zastrzeżenia, wskazanym są dalsze badania nad możliwością wytwarzania takich materiałów.

Przytoczone powyżej korzyści z różnorodnego zastosowania włókien z nanorurek węglowych jako przewodów elektrycznych są motywacją do badań naukowych prowadzonych obecnie na całym świecie. Możliwości jakie zapewniają te materiały wydają się być bardzo przyszłościowe, niekiedy wręcz niezbędne dla rozwoju technologii i nauki. Włókna CNT mogą pracować w środowisku utleniającym, nie ulegają korozji, charakteryzują się mniejszą masą, a także obciążone są mniejszym efektem naskórkowym niż przewody miedziane, co daje im ogromny potencjał do wytworzenia na ich bazie przewodów elektrycznych konkurencyjnych do stosowanych obecnie. Obecny stan technik wytwarzania włókien nanorurkowych nie zapewnia jednak odpowiednio wysokiej dla tego celu przewodności elektrycznej. Aktualnie wytwarzane, niedomieszkowane włókna CNT charakteryzują się konduktywnością rzędu  $10^5 \text{ S / m}$  oraz konduktywnością właściwą rzędu  $10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ . Wartości te są poniżej zarówno wartości konduktywności miedzi, wynoszącej  $\sigma = 5,96 \cdot 10^7 \text{ S / m}$ , jak również konduktywności właściwej miedzi, obliczonej z uwzględnieniem gęstości jako  $\sigma' = 6,52 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ . Poprawa parametrów elektrycznych włókien CNT pozwoliłaby nie tylko na ogromny krok w przód w dziedzinie elektroniki, lotnictwa czy telekomunikacji, ale również, jak wskazują obecne osiągnięcia, wyznaczyłoby to ścieżkę utylizacji gazów cieplarnianych a także otworzyłoby drogę coraz nowszym zastosowaniom. Uzasadnionym jest światowy trend badań naukowych nad możliwościami poprawy przewodności elektrycznej włókien z nanorurek węglowych i wskazane są badania w tym obszarze, gdyż każda dalsza poprawa przewodności elektrycznej tych materiałów przybliży ich aplikację jako przewodów elektrycznych.

### III. CEL PRACY

Analiza światowej literatury z zakresu badań nad nanorurkami węglowymi oraz makrostrukturami z nich wytworzonymi pozwala stwierdzić, że materiały te mają duży potencjał do wytworzenia przewodów elektrycznych konkurencyjnych do przewodów miedzianych, zwłaszcza przeznaczonych do zastosowania w obszarach takich jak lotnictwo, telekomunikacja czy przemysł kosmiczny. Główną przeszkodą w tej kwestii jest niewystarczająca przewodność elektryczna obecnie wytwarzanych włókien CNT. Intensywne badania, przeprowadzone na świecie, wskazały chemiczną modyfikację struktury jako jedną z najważniejszych metod poprawy parametrów elektrycznych włókien nanorurkowych, mogących wspomóc rozwój przewodów elektrycznych na bazie tych materiałów. Jednak, jak wykazano w analizie literaturowej wiele aspektów tego procesu nie zostało jeszcze dobrze przebadanych, a wiele publikowanych wyników jest spornych. Niezbędne jest więc przebadanie wpływu sekwencyjnego domieszkowania wieloma odczynnikami jeden po drugim, sprawdzenie wpływu hybrydyzacji z grafenem na proces domieszkowania, określenie limitów stosowalności procedur domieszkowania oraz maksymalnych przyrostów przewodności elektrycznej możliwych do otrzymania.

Na podstawie analizy literaturowej sformułowano **tezę rozprawy**:

**Poprzez modyfikację struktury włókien CNT, wytworzonych metodą FC-CVD, uwzględniającą domieszkowanie silnymi kwasami lub halogenami oraz hybrydyzację z grafenem możliwe jest uzyskanie poprawy konduktywności o co najmniej 800% oraz konduktywności właściwej o co najmniej 200%.**

Bazując na postawionej tezie **cel rozprawy** określono jako:

**Opracowanie oryginalnej technologii wytwarzania przewodów elektrycznych z domieszkowanych włókien z nanorurek węglowych.**

Osiągnięcie przedstawionego celu wymaga opracowania skutecznych metod modyfikacji chemicznej włókien z nanorurek węglowych, pozwalających na poprawę ich parametrów elektrycznych. Niezbędnym są:

1. Kompleksowe przebadanie wpływu materiałów oczyszczających i domieszkujących, wraz ze zrozumieniem mechanizmu i rozgraniczeniem tych dwóch efektów, często niejasno formułowanych w obecnych źródłach literaturowych.



2. Badania nad modyfikacją składu włókien nanorurkowych poprzez ich hybrydyzację z grafenem. Wymagane jest przebadanie płatków grafenowych o różnych wymiarach, a także dobranie odpowiedniej metody hybrydyzacji. Konieczne jest też przebadanie wpływu domieszkowania chemicznego na takie włókna hybrydowe.

3. Przebadanie otrzymanych materiałów zarówno pod względem parametrów elektrycznych, jak również w zakresie charakterystyki materiałowej. Analiza materiałowa pozwoli bowiem na określenie i zrozumienie mechanizmów zachodzących w procesie domieszkowania.

4. Wyznaczenie zakresu ich stosowalności, zarówno w kontekście maksymalnej do osiągnięcia poprawy przewodności elektrycznej, jak i limitów wytrzymałości materiału nanorurkowego na działanie odczynników domieszkujących.

Przedstawiony cel rozprawy implikuje również wymóg badań nad aplikacją włókien z nanorurek węglowych jako przewodów elektrycznych. Niezbędne jest zatem wytworzenie zaizolowanego włókna nanorurkowego. Przeprowadzona analiza światowej literatury naukowej wskazuje, że właściwe jest dwojakić podejście. Z jednej strony wymagane jest wykonanie izolacji włókna CNT standardowym, stosowanym w elektronice polimerem izolującym, co pozwoli na uzyskanie przewodu elektrycznego pozwalającego na uzwojenie maszyn elektrycznych. Z drugiej strony wysoki potencjał aplikacyjny w tekstronice stwarza wymóg zaizolowania włókien nanorurkowych z wykorzystaniem polimerów wykorzystywanych w przemyśle włókienniczym. Takie podejście pozwoli na wytworzenie elastycznego włókna tekstylnego o przewodzącym rdzeniu nanorurkowym, będącego kompatybilnym z odzieżą produktem, gotowym do zastosowań w dziedzinie inteligentnej odzieży.

Wskazany są również badania nad możliwością wytwarzania włókien z nanorurek węglowych do zastosowań w tekstronice prostą, skalowalną i relatywnie taną metodą w formie kompozytu polimerowo – nanorurkowego, gdyż aktualnie produkowane włókna są materiałami stosunkowo drogimi, a do ich produkcji niezbędny jest specjalistyczny sprzęt.

#### IV. METODYKA BADAŃ ORAZ WYKORZYSTANE MATERIAŁY

Przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej jest opracowanie technologii wytwarzania przewodów elektrycznych na bazie domieszkowanych włókien z nanorurek węglowych. Zadanie to wiąże się z doбором zarówno materiałów domieszkujących jak i metod ich wprowadzania. Włókna zdomieszkowane poddawano szeregowi testów pozwalających określić parametry elektryczne, ale także jakość uzyskanych materiałów. Poniższy rozdział przedstawia opis wykorzystywanych materiałów, stosowanych metod pomiarowych oraz urządzeń wykorzystywanych w niniejszej rozprawie.

##### 1. Materiał z nanorurek węglowych

Możliwości domieszkowania i hybrydyzacji włókien nanorurkowych przeprowadzone były na włóknach wytworzonych metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej ze swobodnym katalizatorem. Metoda ta pozwala na produkcję wielkoskalową oraz uzyskanie materiału czysto nanorurkowego, charakteryzującego się parametrami mechanicznymi i elektrycznymi przewyższającymi włókna wytwarzane ze struktur dywanowych<sup>229</sup>. Znane są, co prawda gotowe włókna nanorurkowe o lepszych wyjściowych parametrach elektrycznych, jednakże są to materiały już zdomieszkowane, najczęściej superkwasami<sup>344</sup>, a dla obiektywnej oceny wpływu domieszkowania niezbędny był niezdomieszkowany materiał nanorurkowy. W badaniach prowadzonych w ramach niniejszej rozprawy testowano domieszkowanie zarówno pojedynczych włókien CNT o średnicach rzędu kilkunastu-kilkudziesięciu mikrometrów jak i włókien powstałych poprzez zwinięcie filmów nanorurkowych, o wynikowych średnicach kilkuset mikrometrów. Materiał nanorurkowy do badań domieszkowania i hybrydyzacji został pozyskany z Uniwersytetu w Cambridge, dzięki uprzejmości profesora Krzysztofa Koziola z Uniwersytetu w Cranfield<sup>173</sup>. Włókna wytwarzane ze struktury filmu zostały wytworzone poprzez odcięcie paska filmu o szerokości około 1cm i jego mechanicznej kondensacji do postaci włókna. Długość badanych próbek mieściła się w zakresie od 3 do 7 cm.

W części dotyczącej wytwarzania włókien polimerowo - nanorurkowych bezpośrednio z zawiesiny wykorzystano nanorurki węglowe wyprodukowane w postaci struktury dywanowej. Materiał nanorurkowy wyprodukowano na Uniwersytecie w Cranfield podczas czteromiesięcznego stażu, stosując procedurę wykorzystującą toluen jako materiał węglowy i ferrocen jako katalizator<sup>345</sup>. Tak otrzymany materiał poddano następnie dwugodzinnej sonikacji w rozpuszczalniku w obecności surfaktantu (1% wagowy w stosunku to materiału nanowęglowego), uzyskując zawiesinę pojedynczych nanorurek węglowych.

Do części badań obejmującej izolację włókien nanorurkowych, wykorzystano komercyjnie dostępne włókno nanorurkowe wytworzone metodą przędzenia na mokro<sup>344</sup>. Włókno takie wybrano ze względu na wysoką przewodność elektryczną, dobre właściwości mechaniczne i przede wszystkim wysoką jednorodność materiału dla różnych partii produkcyjnych. Fakt, że jest ono zdomieszkowane, już na etapie produkcji, nie jest przeszkodą w tej części badań. Wykorzystano włókno o średnicy 125  $\mu\text{m}$  zakupione od firmy DexMat.

## 2. Materiały oczyszczające, domieszkujące, hybrydujące oraz izolujące

W pierwszym etapie badań obejmującym oczyszczanie i domieszkowanie chemiczne włókien CNT wykorzystano przedstawione poniżej odczynniki. Wybrano między innymi szereg rozpuszczalników organicznych dla przebadania ich wpływu oczyszczającego oraz odczynniki domieszkujące dobrane ze względu na ich charakter domieszkowania dziurowego w stosunku do materiałów CNT. Wykorzystano: aceton ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), toluen ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), n-heksan ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ), nadtlenuk wodoru ( $\text{H}_2\text{O}_2$  (o stężeniach: 3%, 10%, 30% oraz 60%)), dimetylosulfotlenek (DMSO,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ ), 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyjanokwinodimetan (F4TCNQ,  $\text{C}_{12}\text{F}_4\text{N}_4$ ), siarczan żelaza siedmiowodny (II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), kwas octowy ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), kwas mrówkowy ( $\text{HCOOH}$ ), kwas trichlorooctowy ( $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ), kwas chlorowodorowy ( $\text{HCl}$  (35-38%)), kwas siarkowy (VI) ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%)), kwas azotowy (V) ( $\text{HNO}_3$  (65%)), kwas nadchlorowy ( $\text{HClO}_4$  (70%)), 20% oleum ( $\text{SO}_3$ ), kwas chlorosulfonowy ( $\text{HSO}_3\text{Cl}$  (97%)), jod ( $\text{I}_2$ ), chlor ( $\text{Cl}_2$ ) (otrzymany w reakcji  $\text{KMnO}_4$  z  $\text{HCl}$ aq), jodek chloru ( $\text{ICl}$ ) i brom ( $\text{Br}_2$ ).

W kolejnym etapie badań dotyczącym opracowania technologii hybrydyzacji włókien nanorurkowych z grafenem wykorzystano trzy różne komercyjnie dostępne płatki grafenowe. Materiał o nazwie handlowej GamGraph GR3 z firmy *Cambridge Nanosystems Ltd*<sup>346</sup> (oznaczenie w pracy: G3), nanopłatki grafenowe z firmy *CheapTubes*<sup>347</sup> (oznaczenie w pracy: GNP), oraz płatki o nazwie handlowej XGnP-M-25 z firmy *XG sciences*<sup>348</sup> (oznaczenie w pracy: M25). Powyższe materiały zostały wybrane z pośród wszystkich materiałów dostępnych na rynku ze względu na ich zróżnicowanie pod względem grubości płatków i wymiarów w płaszczyźnie (**Tabela IV.1**). Selekcja taka umożliwiła określenie czy parametry te wpływają na efektywność hybrydyzacji lub parametry elektryczne włókien hybrydowych.

**Tabela IV.1** Rozróżnienie wymiarów przebadanych płatków grafenowych

Płatki grafenowe wg oznaczenia w pracy	Grubość płatków	Wymiar w płaszczyźnie
G3	1 - 5 nm	250 - 550 nm
GNP	8 - 15 nm	1 - 2 $\mu\text{m}$
M25	6 - 8 nm	25 $\mu\text{m}$

Surfaktantem wykorzystywanym w trakcie tych badań, wybranym na podstawie wstępnych badań, do zapewnienia dobrej dyspersji zawiesin grafenowych, był AKM-0531 zakupiony z NOF Corporation, Japan.

W celu wytworzenia elastycznych włókien nanorurkowych bezpośrednio z zawiesiny polimerowo-nanorurkowej wykorzystano zawiesinę termoplastycznego elastomeru poliuretanowego (TPU) w tetrahydrofuranie (THF,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ). Surfaktantem wykorzystywanym w tych badaniach, zapewniającym właściwą dyspersję nanorurek węglowych w zawiesinie, był również AKM-0531.

Ostatnim etapem pracy badawczej prowadzonym w ramach niniejszej pracy było przygotowanie przewodów elektrycznych do zastosowań jako uzwojeń maszyn elektrycznych oraz w tekstronice. W tym celu wykorzystano ciekłe polimery izolujące elektrycznie oraz polimery tekstylne. W przypadku izolacji włókien do zastosowań jako uzwojenia maszyn elektrycznych wykorzystano polimery stosowane w przemyśle do izolacji elektrycznej przewodów. Wybrano trzy polimery firmy Enamel: Sinvar 308/22, Terebec MT 533/23 oraz Allotherm 602L/25. Są to modyfikowane polimery poliestrowo-imidowe nadające się do aplikacji w pionowych piecach laboratoryjnych. Polimery te zostały wybrane ze względu na ich przeznaczenie zgodnie z kartą charakterystyki do pokrywania cienkich przewodów oraz względnie niską lepkość, w porównaniu do innych polimerów przeznaczonych do tych zastosowań, odpowiednią dla otrzymania cienkich pokryć<sup>349</sup>. W przypadku aplikacji tekstronicznych wybrano cztery różne polimery. Pod względem parametrów fizycznych głównym czynnikiem przy selekcji materiałów była temperatura ich mięknięcia. Przede wszystkim znaczenie miała ich stosowalność w przemyśle włókienniczym, tak aby finalne przewody były kompatybilne z tekstyliami. Kierując się powyższymi wytycznymi wybrano trzy polimery, stosowane do wytwarzania włókien syntetycznych: politereftalan etylenu (PET), poliamid 6 (nylon 6, PA 6) i poliakrylonitryl (PAN). *Politereftalan etylenu* jest określany mianem najpopularniejszego poliestru z włókien syntetycznych stosowanego we włókiennictwie. Jest powszechnie wykorzystywany do produkcji odzieży (w szczególności

polaru), mebli, lin. Ponadto jest termoplastyczny, wykazuje odporność na ścieranie, elastyczność, ponadto nie wchłania wody i szybko wysycha. Temperatura mięknięcia tego materiału wynosi ok 240°C. *Poliamid 6 (Nylon 6)* również jest materiałem stosowanym szeroko we włókiennictwie. Stosowany jest głównie przy produkcji dywanów, odzieży sportowej i wyrobów pończosznicznych. Materiał jest wytrzymały mechanicznie, wykazuje odporność na ścieranie i zabrudzenia. Temperatura mięknięcia to około 170°C. *Poliakrylonitryl (PAN)*, z kolei, jest to włókno akrylowe, które w przemyśle włókienniczym stosowane jest jako imitacja wełny, wykorzystuje się je do produkcji swetrów i koców. Nie topi się w standardowych warunkach, gdyż temperatura topnienia jest wyższa niż temperatura termicznego rozkładu. Zatem w celu wykonania izolacji tym polimerem przygotowano dwudziestoprocentowy roztwór tego polimeru w dimetyloformamidzie (DMF, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) poprzez czterogodzinne mieszanie w temperaturze 40°C. Pokrywanie włókien tym roztworem odbywało się również w temperaturze 40°C. Ponadto, badając aplikacje tekstroniczne izolowanych włókien nanorurkowych, wykonano pokrycia z wykorzystaniem termoplastycznego elastomeru poliuretanowego. Materiał ten wykorzystano ze względu na jego zalety przedstawione w części literaturowej pracy i szerokie zastosowanie w kontakcie z odzieżą jako elastycznych etui na telefony komórkowe czy różnych produktów sportowych. Polimer ten nakładano w formie 20%-owego roztworu w tetrahydrofuranie, który przygotowano poprzez dwunastogodzinne mieszanie w temperaturze 50°C.

### **3. Metody pomiarowe**

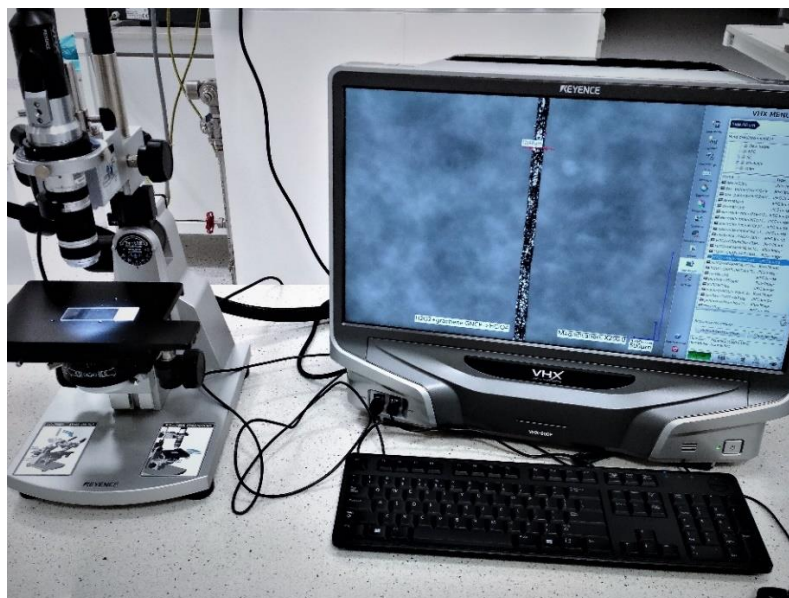
Opracowanie technologii wytwarzania przewodów elektrycznych z domieszkowanych włókien z nanorurek węglowych wymagało przeprowadzenia określonych procedur laboratoryjnych oraz wykonania szeregu pomiarów i badań pozwalających określić parametry elektryczne i jakość wytwarzanych materiałów. Do wygrzewania próbek wykorzystywano laboratoryjny piec mufłowy Czylok FCF 7 SHM. Sonikację włókien w rozpuszczalnikach, jak również przygotowanie zawiesin grafenowych wykonywano za pomocą ultradźwiękowej łaźni Proclean 2.0 M, przygotowanie zawiesin nanorurek węglowych do wytworzenia włókna kompozytowego wykonywano za pomocą sonikatora ultradźwiękowego VCX 750 firmy Sonics oraz mieszadła magnetycznego MR-HEI Standard firmy Heidolph.

#### **3.1. Pomiary rezystancji elektrycznej, długości, masy i średnicy włókien.**

Pomiary rezystancji elektrycznej przeprowadzono stosując metodę dwupunktową za pomocą multimetru True RMS UNI-T UT804. Dla zapewnienia dobrego połączenia elektrycznego

po między elektrodami i włóknami nanorurkowym zastosowano połączenia z wykorzystaniem srebrowego kleju przewodzącego SCP firmy Electrolub.

Długość próbek mierzono za pomocą suwmiarki. Pomiary średnicy włókien CNT wykonano na cyfrowym mikroskopie optycznym Keyence VHX-900 F (**Rysunek IV.3.1**).



**Rysunek IV.3.1** Zdjęcie mikroskopu optycznego wykorzystywanego do pomiarów średnicy włókien CNT

Ważenie próbek przeprowadzono na urządzeniu Radwag Ultra-Microbalance UYA 2.4Y (**Rysunek IV.3.2**).

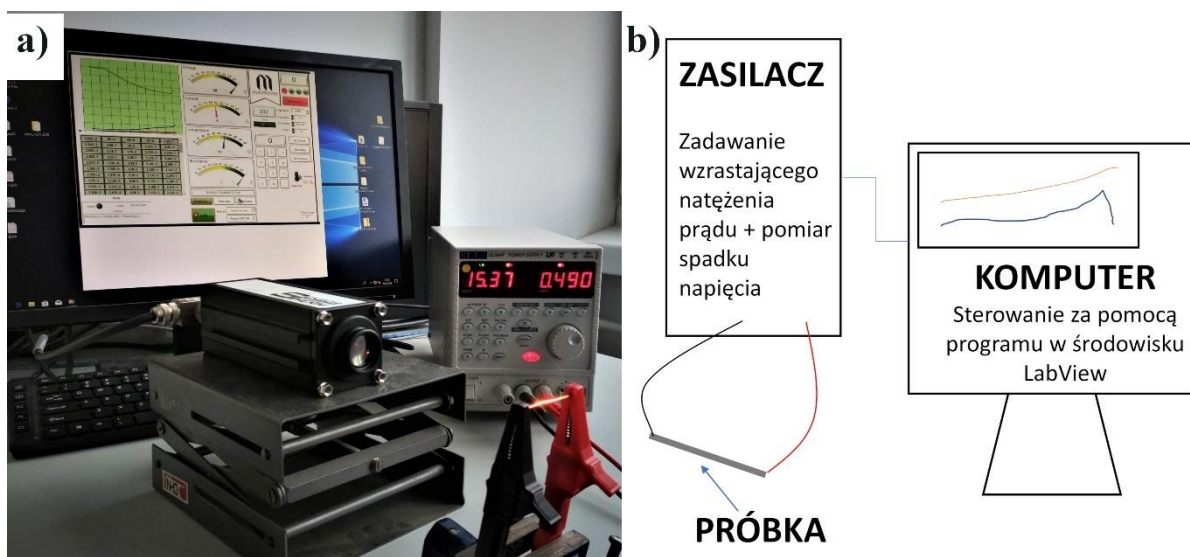


**Rysunek IV.3.2** Zdjęcie ultramikrowagi wykorzystywanej podczas badań.

### 3.2. Badanie wytrzymałości prądowej

Wytrzymałość prądowa jest bardzo ważnym parametrem w kontekście przewodów elektrycznych. Ten parametr wskazuje, jaki prąd można przepuścić przez przewód przed jego zerwaniem. Poszczególne nanorurki węglowe mogą przenosić prąd o gęstości do  $10^9$  A/m<sup>2</sup> nie ulegając przy tym zniszczeniu<sup>350,351</sup>. Wartość ta przekracza granice wytrzymałości prądowej miedzi<sup>352</sup>. Rozważając makroskopowe struktury CNT należy jednak pamiętać, że ich opór elektryczny jest znacznie wyższy niż w pojedynczych nanorurkach. Powoduje to wzrost nagrzewania się włókna przy przenoszeniu prądu o dużej gęstości, co z kolei skutkuje przerwaniem struktury<sup>353</sup>. Określenie wartości wytrzymałości prądowej włókien CNT jest zatem istotnym parametrem przy rozważaniu aplikacji jako przewodów elektrycznych.

Pomiary wytrzymałości prądowej przeprowadzono za pomocą specjalnie zaprojektowanego do tego stanowiska (**Rysunek IV.3.3**) zawierającego zasilacz prądu stałego TTi QL564P, służący zarówno do zadawania natężenia przepływającego przez włókno jak i do pomiaru napięcia oraz komputer dla umożliwienia sterowania pomiarem za pomocą oprogramowania napisanego w LabVIEW. Stanowisko to zostało wykonane w ramach projektu LIDER/220/L-6/14/NCBR/2015 przy współpracy z dr. Tomaszem Giżewskim z Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Lubelskiej.



**Rysunek IV.3.3** a) zdjęcie, b) schemat blokowy stanowiska do pomiaru wytrzymałości prądowej włókien nanorurkowych

### 3.3. Termograwimetria (TGA)

W celu określenia zawartości domieszek wprowadzanych do włókna, jak i odróżnienia procedur oczyszczających i domieszkujących przeprowadzono analizę krzywych termograwimetrycznych wytwarzanych włókien.

Analiza termograwimetryczna (TGA, *ang.* thermogravimetric analysis) jest techniką analityczną stosowaną do określania stabilności termicznej materiału poprzez monitorowanie zmian masy, które występują podczas ogrzewania próbki. Jest to narzędzie badawcze pozwalające na określenie składu próbki<sup>354</sup>. W przypadku materiałów nanowęglowych pozwala oszacować zarówno skład próbki w przypadku materiału domieszkowanego, zawartość węgla amorficznego jak i stopień grafityzacji próbki (pojęcie to odnosi się do struktury próbek nanowęglowych i pozwala ocenić czy próbka jest obciążona defektami strukturalnymi), a także pokazuje ilość pozostałego po procesie wytwarzania katalizatora<sup>355,356</sup>.

Badanie termograwimetryczne zostało przeprowadzone na aparacie STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH). Standardowy tygiel platynowy załadowano próbkami włókna z nanorurek węglowych o masie w zakresie 1,4-2 mg, próbki zostały spłaszczone, aby poprawić przenikanie ciepła między materiałem nanowęglowym a tygłem. Pomiar prowadzono przy szybkości ogrzewania 5 K / min, pod przepływem "powietrza syntetycznego" (Ar - 72 ml / min, O<sub>2</sub> - 18 ml / min), od temperatury pokojowej do 800°C. Testy termograwimetryczne przeprowadzono we współpracy z mgr. inż. Krzysztofem Orlińskim z Instytutu Technologii Materiałów Technologicznych w Warszawie.

### 3.4. Spektroskopia Ramana

W celu określenia stopnia zdomieszkowania, jak również dla analizy defektów strukturalnych, wynikających ze stosowanych procedur modyfikacji składu włókien CNT, przeprowadzono analizę widm ramanowskich.

Spektroskopia Ramana jest techniką spektroskopową stosowaną do obserwacji drgań, rotacji i innych modów o niskiej częstotliwości występujących w badanej próbce. Analiza położenia widm ramanowskich pozwala na analizę zarówno jakościową jak i ilościową badanych materiałów. Spektroskopia Ramana jest jednym z podstawowych narzędzi stosowanych przy analizie materiałów nanowęglowych. W przypadku pojedynczych nanorurek węglowych dostarcza informacji o średnicy, chiralności czy ilości ścian<sup>357</sup>. W przypadku grafenu służy do określania liczby i orientacji warstw, jakości i rodzajów krawędzi oraz skutków zakłóceń,



takich jak pola elektryczne i magnetyczne<sup>358</sup>. Dla wszystkich nanostruktur węglowych analiza widm ramanowskich dostarcza także informacji o obecności defektów strukturalnych czy stopniu sfunkcjonalizowania domieszkami chemicznymi<sup>359</sup>.

Widma rozpraszania ramowskiego badano w zakresie widmowym od 100 cm<sup>-1</sup> do 3600 cm<sup>-1</sup>. Niepolarne widma Ramana rejestrowano za pomocą geometrii elektronów wstecznie rozproszonych z zastosowaniem systemu inVia Renishaw micro-Raman. Do wzbudzenia użyto "jasnoniebieskiej" wiązki laserowej argonu o długości fali 488 nm. Promień lasera był skupiony na powierzchni próbki poprzez obiektyw mikroskopu Leica 50xLWD (LWD – długa odległość robocza, z *ang.* long working distance) z aperturą numeryczną (NA) równą 0.5, co pozwala na uzyskanie wiązki laserowej o średnicy około 2 μm.

Wykonano także mapowanie powierzchni Ramana o powierzchni 40 x 40 μm. Do dekonwolucji otrzymanych widm wykorzystano oprogramowanie Renishaw WiRE 3.4 i zastosowano metodę dopasowywania krzywych z wykorzystaniem kombinacji funkcji Lorentza i Gaussa. Widma spektroskopii ramanowskiej wyznaczono we współpracy z dr. hab. Mirosławem Szybowiczem z Wydziału Fizyki Technicznej, Politechniki Poznańskiej.

### **3.5. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)**

W celu zbadania struktury włókien CNT na różnych etapach procedur oczyszczania, domieszkowania i hybrydyzacji przeprowadzono analizę obrazów wykonanych skaningowym mikroskopem elektronowym.

Skaningowa mikroskopia elektronowa jest powszechnie stosowaną techniką laboratoryjną pozwalającą na obrazowanie powierzchni na poziomie atomowym. Polega na oddziaływaniu skupionej wiązki elektronów z materiałem próbki. Wykrywa się przede wszystkim dwa typy elektronów: elektrony wstecznie rozproszone (BSE) oraz elektrony wtórne (SE). Elektrony wstecznie rozproszone są wynikiem elastycznych zderzeń elektronów wiązki z atomami próbki, co powoduje zmianę trajektorii elektronów wiązki. Wtórne elektrony pochodzą natomiast z atomów próbki i są wynikiem nieelastycznych oddziaływań między wiązką skanującą a próbką. Detekcja elektronów wstecznie rozproszonych może dostarczyć informacji na temat składu próbki oraz jej krystalografii, topografii i pola magnetycznego. Obrazowanie SE dostarcza bardziej szczegółowych informacji o powierzchni<sup>360</sup>.

Próbki włókien CNT poddano badaniu skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM- *ang.* scanning electron microscopy) o niskiej energii elektronów (mniej niż 5 keV). Wykorzystano

wysokorozdzielczy mikroskop Auriga CrossBeam Workstation firmy Carl Zeiss wyposażony w pierścieniowy detektor elektronów wtórnych In-lens SE (true SE1) oraz detektor elektronów wstecznie rozproszonych ( EsB, low-loss BSE), umieszczone na osi optycznej kolumny Gemini (TM). Detektor BSE został wyposażony w siatkę filtrującą energię zintegrowaną z systemem detekcji, która może być regulowana w zakresie potencjału od 0 do 1500 V. Ta siatka umożliwia wykrywanie wstecznie rozproszonych elektronów, o energii powyżej określonego na siatce progu. Wyregulowanie energii pierwotnych elektronów pozwala skutecznie ujawnić wszystkie cechy badanych próbek pod względem domieszek obecnych w włóknach CNT. Zdjęcia SEM wykonano we współpracy z dr Iwoną Józwik z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie.

## **V. PRZEPROWADZONE BADANIA**

Część badawczą niniejszej rozprawy podzielono na trzy główne części. Pierwsza część poświęcona jest modyfikacji składu włókien z nanorurek węglowych wytworzonych metodą FC-CVD i obejmuje dwa rozdziały. Pierwszy dotyczy technologii domieszkowania włókien CNT, drugi poświęcony jest zagadnieniu hybrydyzacji włókien nanorurkowych z grafenem. Druga część rozdziału poświęconego przeprowadzonym badaniom obejmuje aplikacje włókien CNT jako przewodów elektrycznych. Rozważono tu izolacje polimerowe włókien CNT. Ostatnia część przeprowadzonych badań dotyczy technologii wytwarzania włókien kompozytowych z zawiesiny polimerowo-nanorurkowej. Motywacją ostatniej części badań była chęć produkowania włókien na bazie nanorurek węglowych bez konieczności wykorzystywania drogiej i skomplikowanej aparatury.

### **V.I TECHNOLOGIA WYTWARZANIA WŁÓKIEN Z NANORUREK WĘGLOWYCH O ZMODYFIKOWANYM SKŁADZIE**

#### **1. Technologia wytwarzania domieszkowanych włókien z nanorurek węglowych o podwyższonej przewodności elektrycznej**

Badania nad opracowaniem technologii wytwarzania przewodów elektrycznych z włókien z nanorurek węglowych rozpoczęto od przebadania wpływu oczyszczania i domieszkowania tych materiałów na ich przewodność elektryczną. Jak wspomniano w części literaturowej niniejszej pracy, aby skutecznie poprawić przewodność struktur CNT poprzez domieszkowanie, najważniejsze jest domieszkowanie na typ p, ze względu na preferencję przewodnictwa dziurowego w materiałach nanorurkowych.

##### **1.1. Oczyszczanie włókien CNT**

Włókna i filmy nanorurkowe wytwarzane obecnie w procesie FC-CVD mogą zawierać produkty uboczne, takie jak amorficzny węgiel, węglowodory lub ich pochodne oraz cząstki katalizatora. Wszystkie te czynniki mogą negatywnie wpływać na przewodność elektryczną włókien CNT oraz utrudniać ich domieszkowanie<sup>23,361</sup>. W literaturze można znaleźć wiele proponowanych metod oczyszczenia materiałów produkowanych metodami CVD. Najczęściej występujące zanieczyszczenia w nanorurkach węglowych można podzielić na trzy grupy. Pierwszą z nich stanowi amorficzny węgiel, który można usunąć przez wygrzewanie w

powietrzu. Następuje wtedy fizyczne utlenianie amorficznego węgla<sup>362</sup>. Kolejnym typem zanieczyszczeń występujących we włóknach CNT są zanieczyszczenia organiczne, które z kolei można usunąć przy użyciu rozpuszczalników organicznych<sup>263</sup>. Ostatnim rodzajem zanieczyszczeń są pozostałości nanocząstek katalizatora, wykorzystywanego do wzrostu struktur nanorurkowych w procesie produkcyjnym. Oczyszczenie z tych zanieczyszczeń można uzyskać poprzez traktowanie włókien nanorurkowych kwasami mineralnymi. W przypadku nanocząsteczek na bazie żelaza, które stanowiły katalizator w procesie wytwarzania badanych w niniejszej pracy włókien, najczęściej podawanym odczynnikiem oczyszczającym jest kwas chlorowodorowy<sup>214</sup>. Istnieją również doniesienia dotyczące moczenia w skoncentrowanym nadtlenu wodoru jako sposób umożliwiający pękanie bezpostaciowego węgla i oksydacyjne rozpuszczanie cząstek katalizatora z materiału<sup>280</sup>.

Materiały nanorurkowe wytwarzane przy pomocy różnych metod różnią się pod względem obecnych w nich zanieczyszczeń. Znaczenie mają wykorzystywane w procesie syntezy materiały, a nawet sposób ich późniejszego przechowywania czy transportu. Przytoczone powyżej publikacje nie pozwalają na określenie najlepszej procedury oczyszczania badanych włókien CNT. Niezbędne jest kompleksowe podejście do tematu oczyszczania tych włókien. Wymaga ono przetestowania różnych temperatur wygrzewania, przebadania szeregu rozpuszczalników organicznych, a także określenia wpływu nadtlenu wodoru oraz kwasu solnego. Ponadto, w kontekście zastosowania jako przewodów elektrycznych niezbędne jest dobranie odczynników oczyszczających również pod względem poprawy parametrów elektrycznych.

Należy pamiętać, że poszczególne próbki filmów CNT otrzymanych metodą CVD, a co za tym idzie włókien z nich uzyskanych, mogą różnić się między sobą wartościami przewodności elektrycznej (obydwu rozpatrywanych parametrów: konduktywności oraz konduktywności właściwej). Najlepszą metodą porównania przewodności elektrycznej takich próbek jest zatem wykorzystanie procentowej zmiany przewodności względem wartości wyjściowej (otrzymanej dla surowego włókna).

W przypadku wygrzewania największy wzrost zarówno konduktywności, jak i konduktywności właściwej odnotowano dla wyżarzania w temperaturze 400°C. Uzyskano procentowy wzrost konduktywności ( $\Delta\sigma$ ) o 18% oraz procentowy wzrost konduktywności właściwej ( $\Delta\sigma'$ ) o 20%. Przy obniżeniu temperatury wygrzewania do 250°C zaobserwowano spadek przewodności elektrycznej ( $\Delta\sigma = -1\%$ ,  $\Delta\sigma' = -1\%$ ). Z kolei wygrzewanie w temperaturze 500°C doprowadziło do rozpadu struktury włókien.

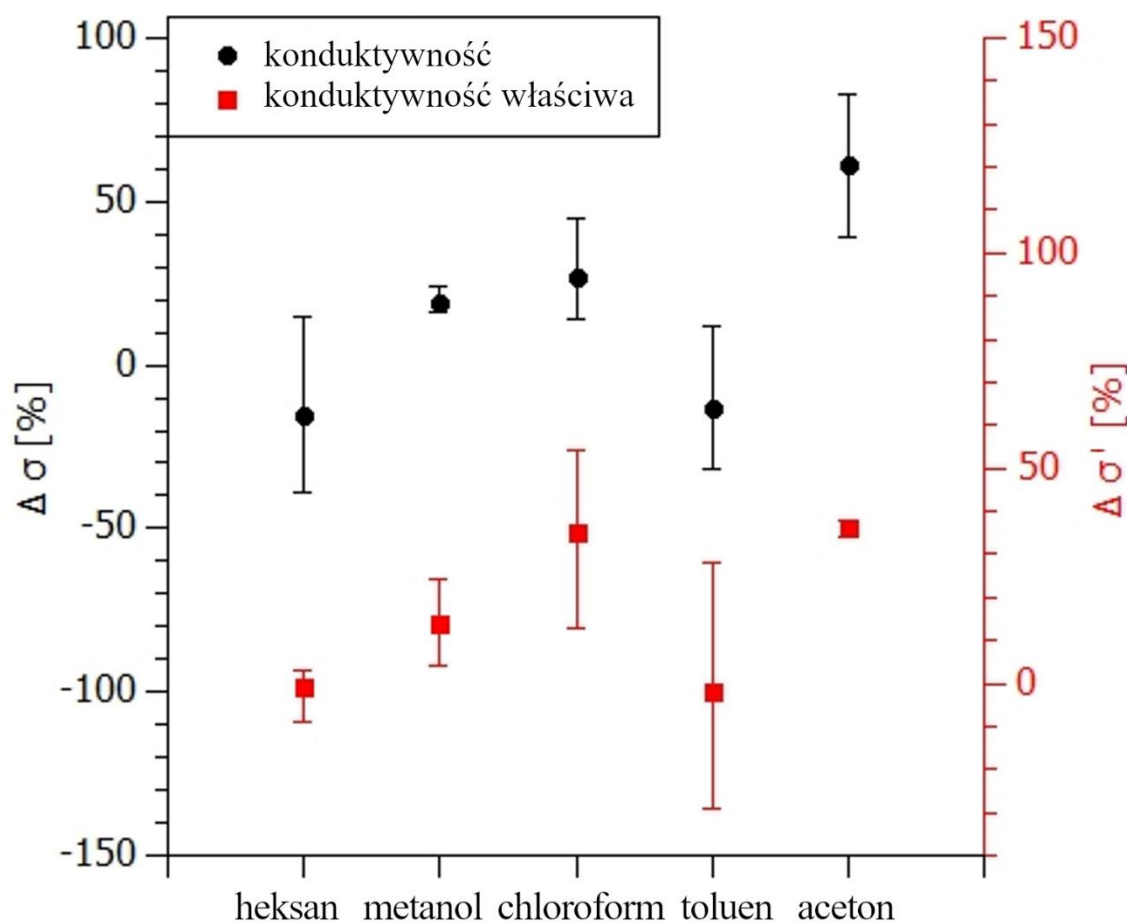
Wyniki sugerują, że wygrzewanie w temperaturze 400°C może rzeczywiście ilościowo usunąć amorficzny węgiel, torując drogę dla lepszego transportu nośników we włóknie, podczas gdy obróbka w niższej temperaturze usuwa jedynie niektóre domieszki, dlatego przyrost przewodności elektrycznej jest mniejszy.

Po wyżarzaniu kolejne testy obejmowały traktowanie włókien CNT rozpuszczalnikami organicznymi. Wybrano do tych eksperymentów rozpuszczalniki organiczne różniące się zarówno polarnością, jak i lepkością<sup>363</sup> (**Tabela V.1.1**).

**Tabela V.1.1** Porównanie właściwości rozpuszczalników organicznych wybranych do badań ich wpływu na oczyszczanie włókien CNT.

Rozpuszczalnik	Moment dipolowy (D)	Lepkość (cP, 20°C)
Aceton	2.69 (20°C)	0.32
Heksan	0.08 (25°C)	0.31
Metanol	2.87 (20°C)	0.55
Toluen	0.31 (20°C)	0.59
Chloroform	1.15 (25°C)	0.58

Aby usunąć zanieczyszczenia organiczne, włókna poddawano sonikacji w rozpuszczalniku, po czym przedłużano jego działanie poprzez namaczanie włókna przez 12 godzin. Zauważono, że dłuższe czasy sonikacji prowadziły do uszkodzenia włókien, brak sonikacji z kolei zmniejszał skuteczność procesu oczyszczania. Dlatego ostateczna procedura opierała się na sonikacji przez 10 minut i 12 godzinach moczenia w rozpuszczalnikach. Wyniki pomiarów zmian konduktywności oraz konduktywności właściwej uzyskanych poprzez traktowanie włókien rozpuszczalnikami organicznymi przedstawia **Rysunek V.1.1**.

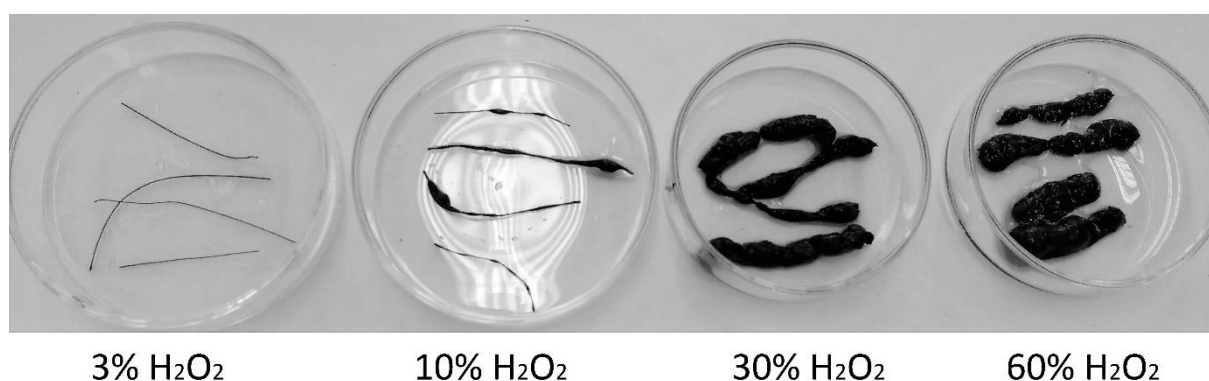


**Rysunek V.1.1** Procentowa zmiana konduktywności (lewa oś) oraz konduktywności właściwej (prawa oś) pod wpływem traktowania różnymi rozpuszczalnikami organicznymi włókien CNT poddanych wcześniej wygrzewaniu w temperaturze 400°C.

Jak pokazano na **Rysunku V.1.1** wszystkie rozpuszczalniki miały wpływ na właściwości elektryczne włókien nanorurkowych. Wszystkie rozpuszczalniki skutkują kondensacją włókien pod wpływem działania rozpuszczalników. Największy wzrost konduktywności i konduktywności właściwej zaobserwowano dla acetonu. Jest to związane z faktem, że aceton jest uniwersalnym rozpuszczalnikiem o wysokim powinowactwie do związków aromatycznych i hydroksy-aromatycznych, które mogą stanowić zanieczyszczenia włókien CNT odporne na proces wygrzewania. Ponadto, jak opisano we wstępie literaturowym, aceton znajduje zastosowanie w procesie kondensacji struktur CNT, co również ma wpływ na parametry elektryczne<sup>229</sup>. Bazując na powyższych wynikach aceton został wybrany jako rozpuszczalnik organiczny stosowany do oczyszczania włókien CNT.

Kolejny etap oczyszczania ukierunkowany był na usunięcie nanocząstek katalizatora i obejmował traktowanie włókien stężonym HCl (moczenie przez 24 godziny w temperaturze pokojowej). Zhao i in. zaproponowali wykorzystanie nadtlenu wodoru w procesie

oczyszczania włókien CNT<sup>280</sup>. W niniejszej rozprawie podjęto się zbadania możliwości wykorzystania również tego odczynnika. Procedura oczyszczania objęła zatem etap moczenia włókien w 30% roztworze wodnym nadtlenu wodoru (przez 48 godzin w temperaturze pokojowej). Procedura obejmująca najpierw działanie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a następnie HCl spowodowała odpowiednio wzrost konduktywności i konduktywności właściwej o około 87% i 95%. Co ciekawe, zamiana kolejności tych dwóch obróbek (najpierw HCl, a następnie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) spowodowała odpowiednio wzrost konduktywności i konduktywności właściwej o odpowiednio 117% i 133%. Większy wzrost konduktywności uzyskany przy zmienionej kolejności wynika z pewnej istotnej właściwości, zauważonej podczas eksperymentów. Zaobserwowano bowiem, że próbki włókien, wytworzonych z filmów CNT, poddane moczeniu w stężonym nadtlenu wodoru wyraźnie zwiększają swoją objętość. Zauważywszy tę zależność przeprowadzono dodatkowe badania, które wykazały, że wielkość napęcznienia włókien jest wprost proporcjonalna do stężenia stosowanego H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**Rysunek V.1.2**). Stężenie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miało niewielki wpływ na przewodność elektryczną włókien, natomiast miało zauważalny wpływ na skuteczność domieszkowania kwasowego, co jest omówione w dalszej części niniejszej rozprawy, poświęconej domieszkowaniu kwasami.

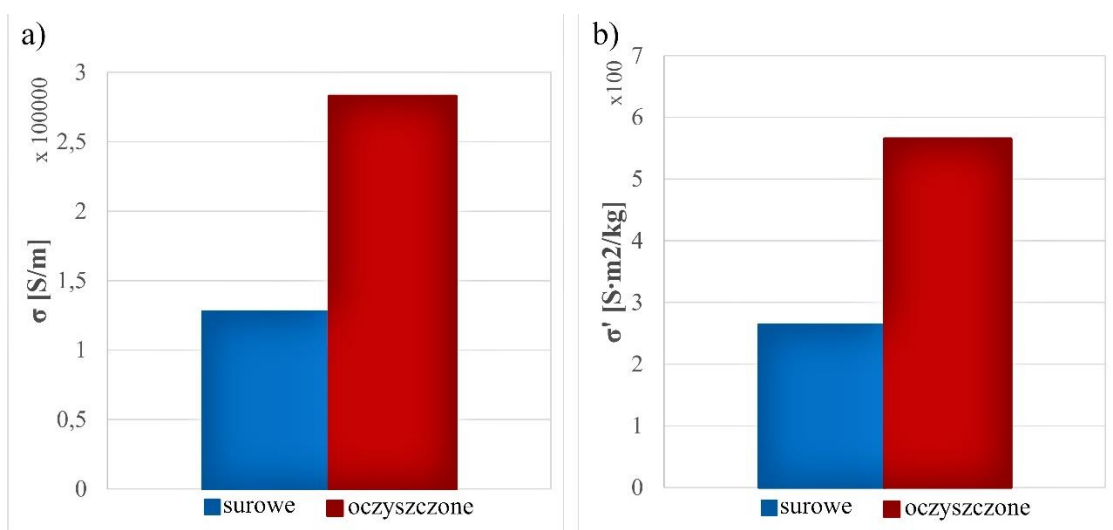


**Rysunek V.1.2** Zdjęcie przedstawiające napęcznienie włókien CNT spowodowane ich traktowaniem przez nadtlenek wodoru o różnych stężeniach.

Ostatecznie, uwzględniając uzyskany wzrost przewodności elektrycznej, określono następującą, trzystopniową procedurę oczyszczania włókien CNT:

- 1) wygrzewanie w temperaturze 400°C przez jedną godzinę,
- 2) 10 minutowa sonikacja w acetonie z następnym namaczaniem przez co najmniej 12 godzin
- 3) moczenie w stężonym HCl przez 24 godziny. Próbki domieszkowane kwasami poddawano również wstępnej obróbce polegającej na namoczeniu ich w 60% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> przez 48 godzin.

Zastosowana procedura oczyszczania pozwoliła na poprawę konduktywności i konduktywności właściwej o odpowiednio: 130% oraz 120% (**Rysunek V.1.3**) opublikowano w 364.



**Rysunek V.1.3** Wykresy przedstawiające porównanie a) konduktywności oraz b) konduktywności właściwej włókien surowych i poddanych oczyszczaniu

Przedstawione badania nad procesem oczyszczania włókien CNT stanowią kompleksowe przeanalizowanie tego tematu. Rozważono zarówno różne temperatury wygrzewania jak i szereg rozpuszczalników organicznych, a także zbadano wpływ kwasu chlorowodorowego oraz nadtlenu wodoru. Otrzymano wyniki przewodności elektrycznej wyższe niż raportowane dla innych metod<sup>256</sup>. Przede wszystkim jednak otrzymano włókno oczyszczone z zanieczyszczeń i przygotowane w ten sposób do badań wpływu domieszkowania chemicznego.

Ponadto zauważono interesujące działanie nadtlenu wodoru na włókna CNT, które określić można jako puchnięcie tych struktur. Taka obserwacja nie była wcześniej raportowana w publikacjach naukowych. Jak przedstawiono poniżej zjawisko to ma znaczenie przy późniejszym domieszkowaniu kwasami czy hybrydyzacji z grafenem.

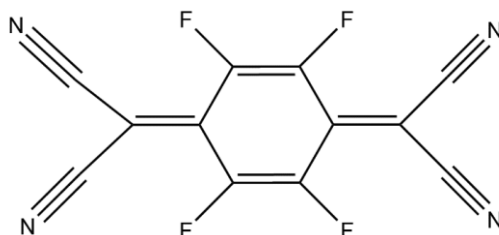
## 1.2. Domieszkowanie włókien CNT związkami F4TCNQ

Jak wspomniano we wstępie literaturowym, domieszkowanie może mieć wpływ na właściwości transportu elektrycznego w strukturach CNT, a zatem na ich parametry przewodnictwa elektrycznego. Właściwości te zależą od typu domieszki, ich ilości i usytuowania w materiale. Wpływ domieszkowania na zachowania transportowe można przypisać zmianom poziomu Fermiego atomów węgla w nanostrukturach wywołanym przez obecność domieszki oraz ich oddziaływanie z nanorurkami<sup>365</sup>. Chęć poprawy przewodności elektrycznej w materiałach CNT sugeruje domieszkowanie na typ p, jako że jak wspomniano



wcześniej w tej rozprawie, nanorurki węglowe ulegają naturalnemu domieszkowaniu na typ p w atmosferze powietrza, przez co domieszkowanie dziurowe jest bardziej efektywne<sup>366</sup>.

Mimo szerokiego spektrum przebadanych dotychczas materiałów domieszkujących włókna CNT, wciąż pozostaje wiele nietestowanych odczynników. Do takich związków można zaliczyć F4TCNQ (2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetrachanochinodimetan), którego strukturę chemiczną pokazano na **Rysunku V.1.4**.



**Rysunek V.1.4** Struktura chemiczna F4TCNQ

Związek ten, dzięki szerokiemu układowi elektronów  $\pi$  oraz silnej zdolności do akceptowania elektronów, jest doskonałym i powszechnie stosowanym związkiem domieszkującym dziurowo<sup>367,368</sup>. Mimo jego szerokiego zastosowania, istnieją jedynie pojedyncze doniesienia opisujące możliwość zastosowania tego związku jako domieszki do materiałów nanowęglowych<sup>369,370</sup>.

Eksperymenty przeprowadzono na oczyszczonych włóknach nanorurkowych. Związek F4TCNQ nanoszono na włókno w postaci roztworu (0,4 mmol/l). Wykorzystano trzy różne rozpuszczalniki: chloroform, kwas octowy i dimetylosulfotlenek (DMSO). Wybór rozpuszczalników był zdeterminowany rozpuszczalnością F4TCNQ. Uzyskane wyniki przedstawia **Tabela V.1.2** opublikowano w 371.

**Tabela V.1.2** Porównanie procentowych zmian wartości przewodnictwa elektrycznego uzyskanych przez domieszkowanie oczyszczonych włókien CNT związkiem F4TCNQ

Zastosowany rozpuszczalnik	Procentowe zmiany konduktywności względem surowego włókna	
	$\Delta\sigma$ [%]	$\Delta\sigma'$ [%]
chloroform	164	98
Kwas octowy	208	93
DMSO	269	126

Największy wzrost zarówno konduktywności jak i konduktywności właściwej względem włókien surowych otrzymano przy użyciu dimetylosulfotlenku jako rozpuszczalnika. Najlepszą rozpuszczalność F4TCNQ zaobserwowano również dla tego rozpuszczalnika. Gorsza rozpuszczalność F4TCNQ w pozostałych badanych rozpuszczalnikach jest przyczyną mniejszej poprawy przewodności uzyskanej przy ich zastosowaniu. Pomimo jednak zauważalnego wzrostu konduktywności włókien nanorurkowych zdomieszkowanych 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetrachanochinodimetanem, obserwuje się spadek, bądź jedynie minimalny wzrost (przy DMSO) konduktywności właściwej. Jest to spowodowane dużą masą molową F4TCNQ, która wynosi 276.15 g/mol.

Wykazano zatem, że związek F4TCNQ może służyć do poprawy konduktywności włókien z nanorurek węglowych. Jednakże, jak wspomniano we wstępie teoretycznym, parametr masy, a w związku z tym konduktywności właściwej jest niezwykle istotny w kontekście wytwarzania przewodów elektrycznych konkurencyjnych do miedzianych. Nie jest zatem pożądanym, aby domieszka powodowała spadek wartości konduktywności właściwej. Ze względu na powyższy fakt, domieszkowanie związkiem F4TCNQ nie pozwala na uzyskanie pożądaných efektów poprawy parametrów elektrycznych.

### **1.3. Domieszkowanie włókien CNT z wykorzystaniem układu Fentona**

Zdomieszkowanie dziurowe struktur nanorurkowych można również osiągnąć poprzez wykorzystanie odczynników utleniających, gdyż redukcja w ten sposób materiału nanowęglowego oznacza zwiększenie w nim ilości quasi cząstek dziurowych. Utlenianie jest również podstawową techniką modyfikacji chemicznej nanorurek węglowych. Grupy kwasu karboksylowego utworzone poprzez utlenianie na powierzchni CNT, dają możliwość syntezy wielu różnych grup funkcyjnych, a ponadto zmodyfikowane poprzez utlenianie nanorurki węglowe są lepiej rozpuszczalne niż materiał nie utleniony<sup>372</sup>.

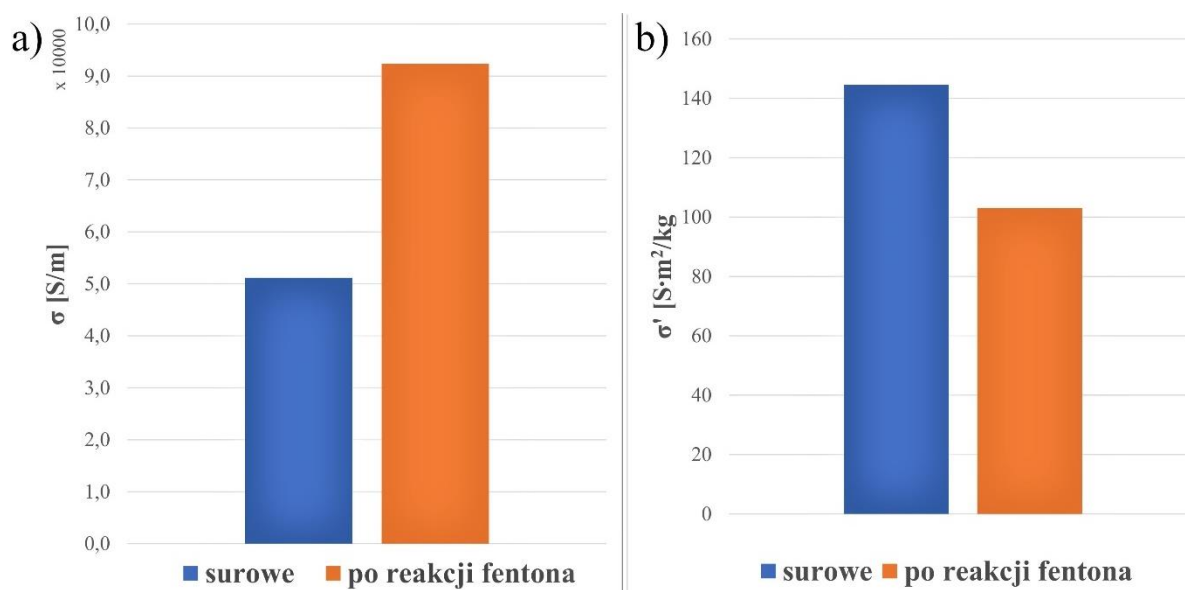
Co ważniejsze, uzyskanie wzrostu przewodności elektrycznej nie jest jedynym argumentem przemawiającym za stosowaniem reagentów utleniających, w kontekście pożądaných zastosowań w elektronice. Wiadomym jest bowiem, że zarówno przewody miedziane jak i aluminiowe są bardzo wrażliwe na utlenianie. Nawet stosunkowo delikatne środowisko utleniające powoduje powstawanie tlenków miedzi / aluminium, które nie przewodzą prądu elektrycznego, co oznacza zmniejszenie dostępnego dla transportu prądu pola przekroju przewodów. O ile pasywacja przewodów utrudnia dalsze ich utlenianie w łagodnym środowisku utleniającym, to obecność silnych odczynników utleniających wiąże się z innymi

problemami. Na przykład, zanurzenie drutów miedzianych i aluminiowych w silnych kwasach powoduje ich rozpuszczanie z szybkością zależną od rodzaju, stężenia, mocy i potencjału redoks kwasu. W celu złagodzenia tych skutków stosuje się niekiedy bardziej odporne na utlenianie metale, takie jak złoto. Jednakże są takie środowiska utleniające, jak na przykład woda królewska, które działają niszcząco nawet na te odporne metale. Włókna nanorurkowe, z kolei, nie tylko wykazują większą odporność na działanie silnych odczynników utleniających takich jak kwasy czy halogeny<sup>373</sup>, ale wykazują pod ich wpływem wzrost przewodności elektrycznej<sup>272,280–282,374</sup>.

Przed przebadaniem silnych odczynników utleniających takich jak kwasy i halogeny, zbadano możliwość utlenienia włókien nanorurkowych z wykorzystaniem odczynnika Fentona.

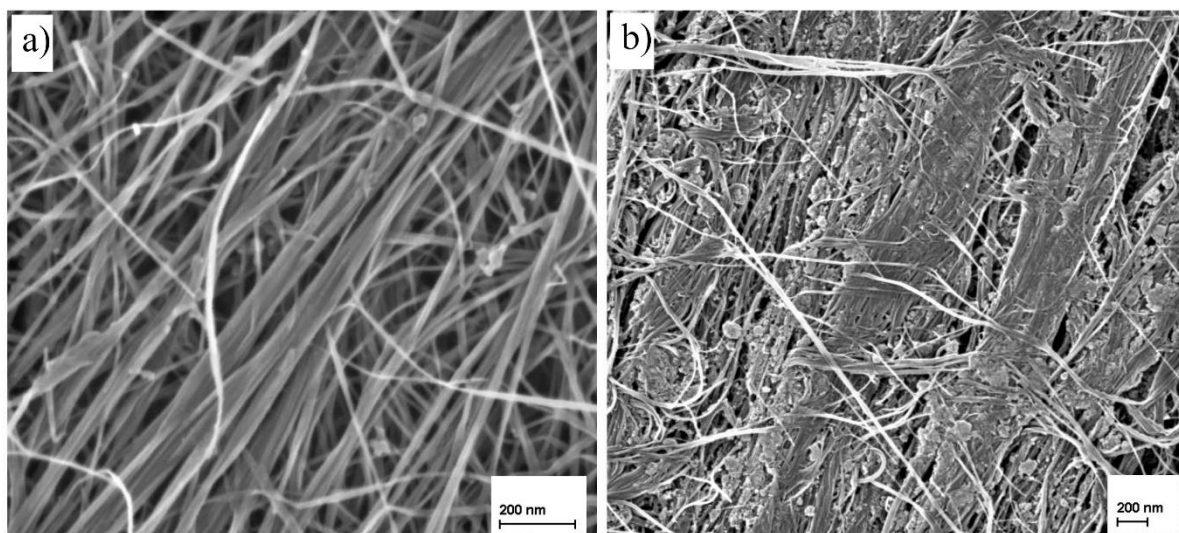
Henry John Horstman Fenton odkrył, że niektóre metale ulegają reakcji z nadtleniem wodoru, pod wpływem której uzyskują one silną katalityczną zdolność do tworzenia rodników hydroksylowych ( $\bullet$  OH), które z kolei charakteryzują się bardzo wysoką reaktywnością<sup>375</sup>. Takie rodniki hydroksylowe mają zdolność rozrywania podwójnych wiązań węglowych z utworzeniem grupy C-OH<sup>376</sup>, co oznacza że reakcja ta powinna skutkować przyłączeniem grupy OH do struktury nanorurki węglowej, czyli jej utlenieniem.

Reakcję Fentona przeprowadzono w następujący sposób: przygotowano roztwór heptahydratu siarczanu żelaza (II) (4,000 g, 14,4 mmol) w dejonizowanej wodzie (1 l). Kolejnym etapem było dodanie włókien CNT (około 2 g) do roztworu. Mieszaninę poddawano działaniu ultradźwięków przez 15 minut. Następnie dodano wodny roztwór nadtlenu wodoru (30% w/w, 480 ml). Uzyskaną mieszaninę poddano działaniu ultradźwięków przez 12 godzin. Uzyskane wyniki przewodności elektrycznej (konduktywności i konduktywności właściwej) w porównaniu z przewodnością włókien surowych przedstawiono na **Rysunku V.1.5**.



**Rysunek V.1.5** Wyniki **a)** konduktywności i **b)** konduktywności właściwej uzyskane po traktowaniu włókien CNT odczynnikiem Fentona.

Wykorzystując reakcję Fentona, pomimo otrzymania wzrostu konduktywności o 76%, konduktywność właściwa spadła o 28%. Jest to związane ze znacznym (prawie dwukrotnym) wzrostem masy włókien. Taki wzrost nie powinien nastąpić wskutek pożądanego wyniku reakcji jakim byłoby przyłączenie grup wodorotlenowych do struktury CNT. Aby zbadać strukturę włókien zastosowano skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Przed obróbką materiału z wykorzystaniem odczynnika Fentona na obrazie SEM widoczna jest struktura CNT z niewielką ilością zanieczyszczeń (**Rysunek V.1.6 a**). Z kolei na obrazie SEM włókna CNT po reakcji Fentona widoczne jest ogromne stężenie żelaza w strukturze CNT (**Rysunek V.1.6 b**).



**Rysunek V.1.6** Obraz SEM włókna CNT: **a)** oczyszczonego **b)** po reakcji Fentona

Jak pokazano, w wyniku przeprowadzonego eksperymentu wystąpiło silne zdomieszkowanie włókna żelazem. Ten wynik, choć nie jest pożądanym, pozwolił uzyskać nowy materiał kompozytowy opublikowano w <sup>377</sup>. Tak wysokie stężenie żelaza może wskazywać na nowe możliwości aplikacji otrzymanych w ten sposób włókien. Ponieważ jedną z najbardziej charakterystycznych cech żelaza są jego właściwości magnetyczne (ferromagnetyzm), włókno tak zdomieszkowane jest interesującym materiałem do badań w zakresie właściwości magnetycznych. Badania takie nie są jednak tematem niniejszej pracy.

#### **1.4. Domieszkowanie włókien CNT kwasami i halogenami**

Kwasy i halogeny również można wykorzystać w celu domieszkowania struktur CNT na typ p. Ich efektywność jest mocno zależna od rodzaju związku, jego stężenia, czy sposobu jego wprowadzenia (np. czy dostarczany jest w trakcie procesu wytwarzania włókna czy do gotowego materiału), jak również od rodzaju domieszkowanego materiału CNT. W literaturze nietrudno znaleźć doniesienia o wykorzystaniu kwasów do oczyszczania i domieszkowania pojedynczych nanorurek węglowych<sup>51,259,272,378–380</sup>. Pojedyncze publikacje dotyczą jednak poprawy przewodności elektrycznej włókien z nanorurek węglowych oraz, co bardziej istotne, zawierają one badania z wykorzystaniem tylko kilku najbardziej popularnych kwasów<sup>214,223,287</sup>. Drugą grupą silnych utleniaczy mających ogromny potencjał do poprawy właściwości elektrycznych włókien CNT są halogeny<sup>277,280–282,381</sup>.

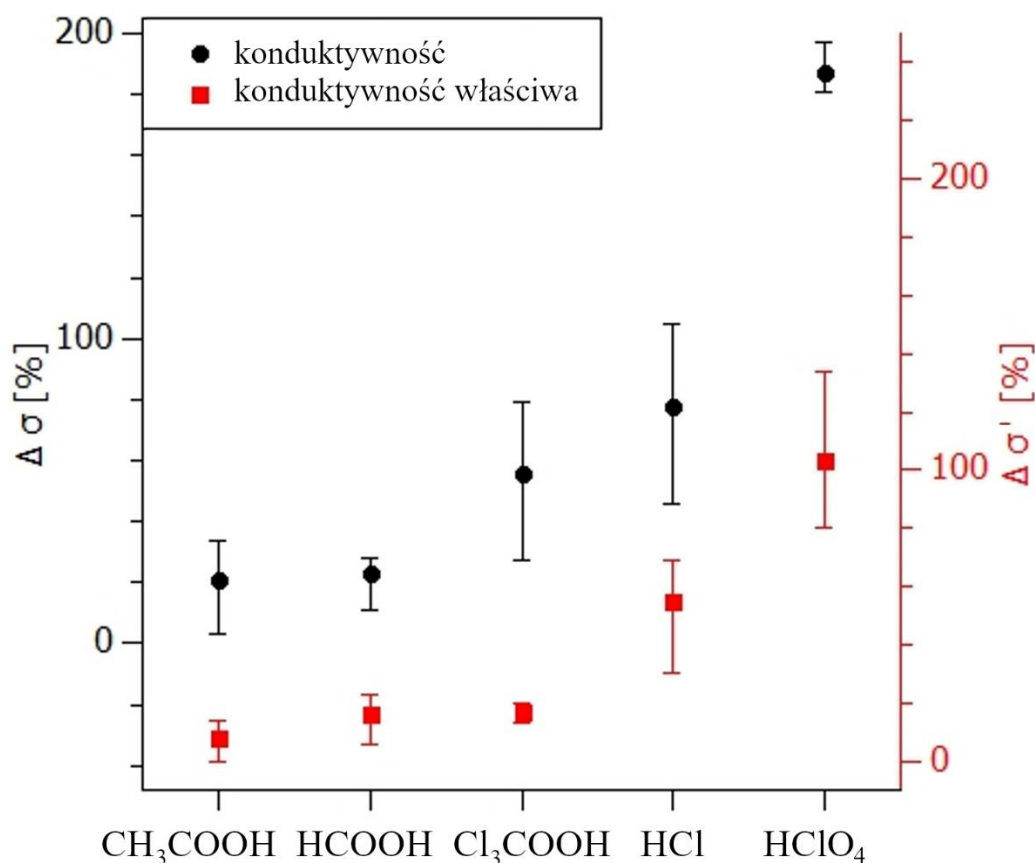
Istotnym aspektem w kwestii wykorzystania domieszkowanych włókien jako przewodów elektrycznych jest fakt, iż metale, będące standardowym materiałem na przewody elektryczne, łatwo ulegają zniszczeniu pod działaniem silnych odczynników utleniających, a włókna nanorurkowe nie ulegają uszkodzeniu w analogicznym środowisku. Janas i in. przedstawili badania, w których bezpośrednio porównali wytrzymałość miedzi i włókien CNT na działanie silnych kwasów<sup>373</sup>. Pokazali, że druty z nieosłoniętej miedzi ulegały znacznej korozji i następnie rozpuszczeniu pod wpływem silnych kwasów, podczas gdy włókna CNT nie tylko nie ulegały zniszczeniu, ale również nie zostało zaburzone ich działanie. Jednakże, powyżej pewnych granic środowisko utleniające może już uszkadzać struktury CNT, powodując defekty strukturalne, skrócenie nanorurek, gromadzenie zanieczyszczeń węglowych o niskim stopniu grafityzacji, zanikanie nanorurek o małej średnicy czy nawet całkowite niszczenie materiału. Aby skutecznie utlenić nanorurki w celu dalszej funkcjonalizacji chemicznej i nie tracić cennego materiału, należy ostrożnie wybrać warunki utleniania.

Przeprowadzona analiza literaturowa wykazała brak kompleksowych badań w tym temacie, niezbędne są zatem następujące badania:

- rozróżnienie działania oczyszczającego od domieszkującego kwasów
- sprawdzenie wpływu mocy kwasu na uzyskiwany przyrost przewodności elektrycznej,
- sprawdzenie wpływu różnych kwasów, również tych mniej popularnych, takich jak kwas chlorosulfonowy, oleum czy kwas nadchlorowy,
- sprawdzenie wpływu działania dwóch kwasów jeden po drugim,
- rozróżnienie wpływu działania kwasów i halogenów,
- sprawdzenie wpływu domieszkowania halogenami po uprzednim zdomieszkowaniu kwasem,
- sprawdzenie niszczącego wpływu działania silnych odczynników utleniających
- zbadanie zarówno maksymalnych do osiągnięcia korzyści w postaci poprawy przewodności elektrycznej, jak i limitów wynikających ze stosowania tych odczynników.

Biorąc pod uwagę powyższe, w niniejszej rozprawie podjęto szeroko zakrojone badania nad możliwością zastosowania silnych odczynników utleniających, takich jak kwasy i halogeny, w technologii wytwarzania przewodów elektrycznych z włókien CNT wyprodukowanych metodą FC-CVD.

Badania w tym obszarze rozpoczęto od sprawdzenia jaki wpływ ma moc kwasu na przewodność elektryczną włókien nanorurkowych nim zdomieszkowanych. Do tego celu wybrano pięć kwasów o różnej mocy: kwas octowy ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ), kwas mrówkowy ( $\text{HCOOH}$ ,  $K_a = 1,77 \cdot 10^{-4}$ ), kwas trichlorooctowy ( $\text{Cl}_3\text{COOH}$ ,  $K_a = 0,16$ ), kwas chlorowodorowy ( $\text{HCl}$ ,  $K_a = 1,3 \cdot 10^6$ ) i kwas nadchlorowy ( $\text{HClO}_4$ ,  $K_a > 10^{10}$ ) (**Rysunek V.1.7**).



**Rysunek V.1.7** Średnia procentowa zmiana konduktywności (lewa oś) oraz konduktywności właściwej (prawa oś) pod wpływem traktowania włókien CNT kwasami o różnej mocy, względem wartości dla surowych włókien.

Po zanurzeniu w tych kwasach, włókna nie wykazały widocznych zmian strukturalnych (w skali makroskopowej). Jednak, jak pokazano na **Rysunku V.1.7**, widoczny jest przyrost ich przewodności elektrycznej (zarówno konduktywności jak i konduktywności właściwej). Najwyższy przyrost przewodności uzyskano dla kwasu o najwyższej mocy, czyli kwasu nadchlorowego. Dlatego, poszukując najlepszych czynników zwiększających przewodnictwo włókien CNT, do dalszych testów wybrano tylko mocne kwasy.

Zanim jednak przetestowano różne mocne kwasy, przebadano jeszcze kwestię stosowania nadtlenu wodoru do wstępnej obróbki włókien po ich oczyszczeniu, ale przed domieszkowaniem kwasami. Jak wspomniano w rozdziale dotyczącym oczyszczania, przy wykorzystaniu stężonego nadtlenu wodoru odnotowano zauważalną zmianę objętości włókna (**Rysunek V.1.2**). Przebadano zatem wpływ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o różnym stężeniu na późniejsze domieszkowanie kwasem, wykorzystując do testów kwas nadchlorowy, gdyż w badaniach przedstawionych powyżej skutkowało on największym przyrostem przewodności elektrycznej. Mimo iż działanie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nie wpływało bezpośrednio na poprawę właściwości elektrycznych

włókna nanorurkowego, to zastosowanie tego odczynnika do obróbki wstępnej okazało się zwiększać skuteczność następczego domieszkowania kwasem, która to skuteczność rozumiana jest jako poprawa parametrów przewodności i przewodności właściwej (**Tabela V.1.3**).

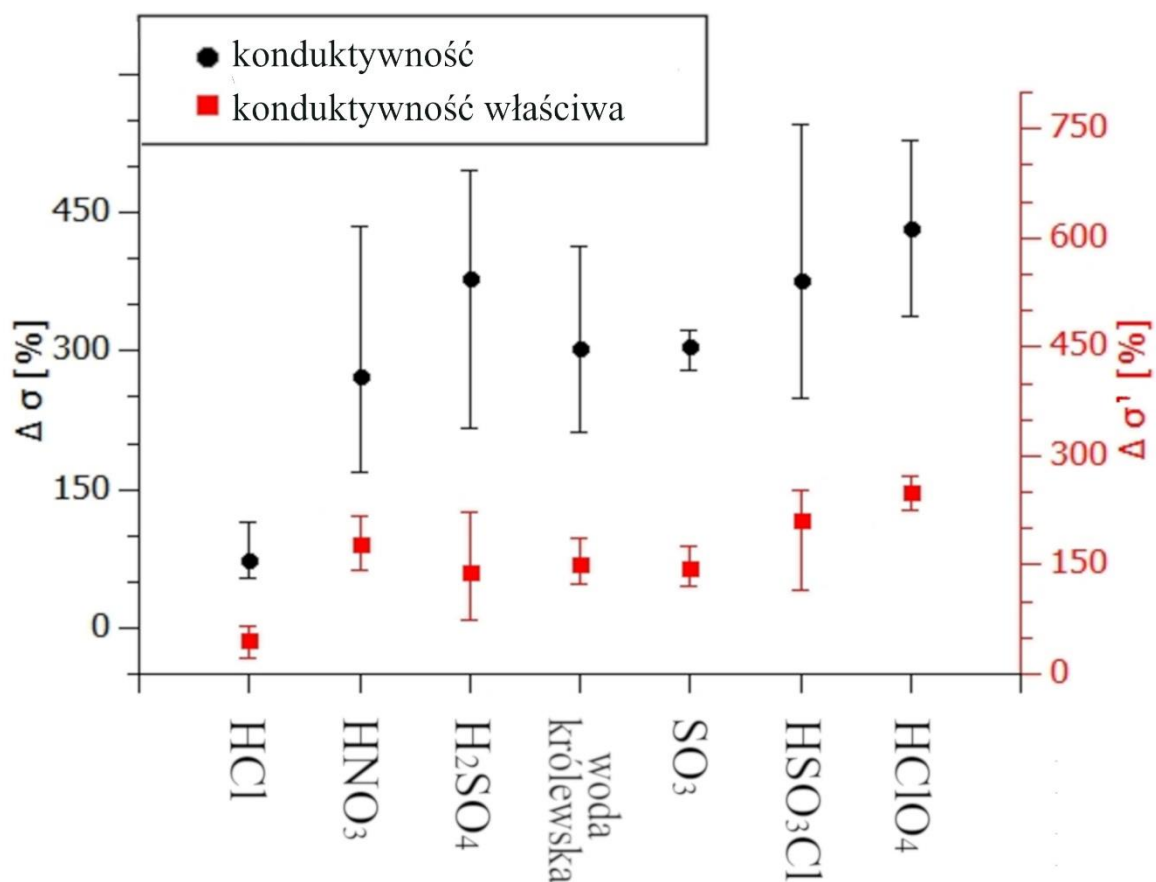
**Tabela V.1.3** Procentowa zmiana przewodności elektrycznej włókien CNT: po oczyszczaniu (wygrzewanie, obróbka acetonem i HCl); po oczyszczaniu i traktowaniu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o różnym stężeniu; po oczyszczeniu traktowaniu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i HClO<sub>4</sub>. Zmiany względem wartości przewodności włókien surowych.

		$\Delta\sigma$ [%]	$\Delta\sigma'$ [%]	$\Delta\sigma$ [%]	$\Delta\sigma'$ [%]	$\Delta\sigma$ [%]	$\Delta\sigma'$ [%]
		oczyszczone		oczyszczone $\rightarrow$ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		oczyszczone $\rightarrow$ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> $\rightarrow$ HClO <sub>4</sub>	
Stężenie H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3%	167	131	162	135	399	206
	10%	158	130	162	124	402	203
	30%	112	98	117	133	498	205
	60%	126	107	113	136	585	233

Jak pokazano w **Tabeli V.1.3**, wraz ze wzrostem stężenia stosowanego nadtlenu wodoru zwiększała się poprawa przewodności elektrycznej uzyskana poprzez działanie kwasu. Konduktywność włókien potraktowanych HClO<sub>4</sub> po wstępnej obróbce 60%-owym H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> była o prawie 200% wyższa niż przy obróbce włókien tym samym kwasem poprzedzonej działaniem 3%-owego H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Podczas gdy konduktywność właściwa została zwiększona o około 30%. Oba te wyniki prowadzą do wniosku, że mechanizm odpowiedzialny za wzrost przewodności jest związany ze wzrostem ilości zaadsorbowanego kwasu we wnętrzu włókna CNT wywołanym spuchnięciem struktury pod wpływem nadtlenu wodoru.

Powyższą procedurę wstępnej obróbki zastosowano do wszystkich próbek użytych do dalszych testów domieszkowania kwasowego. Jak wspomniano powyżej, do tych eksperymentów użyto tylko silnych kwasów. Wybrano następujące kwasy: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HSO<sub>3</sub>Cl, SO<sub>3</sub>, tzw. woda królewska (HNO<sub>3</sub> + 3HCl). Uwzględniono również, dla porównania, wpływ HCl, który jest silnym kwasem mineralnym lecz nieutleniającym. Po oczyszczeniu i obróbce wstępnej z wykorzystaniem nadtlenu wodoru, włókna moczo w kwasach przez 24 godziny, po czym neutralizowano wodą dejonizowaną, suszono i badano ich właściwości elektryczne (**Rysunek V.1.8**).

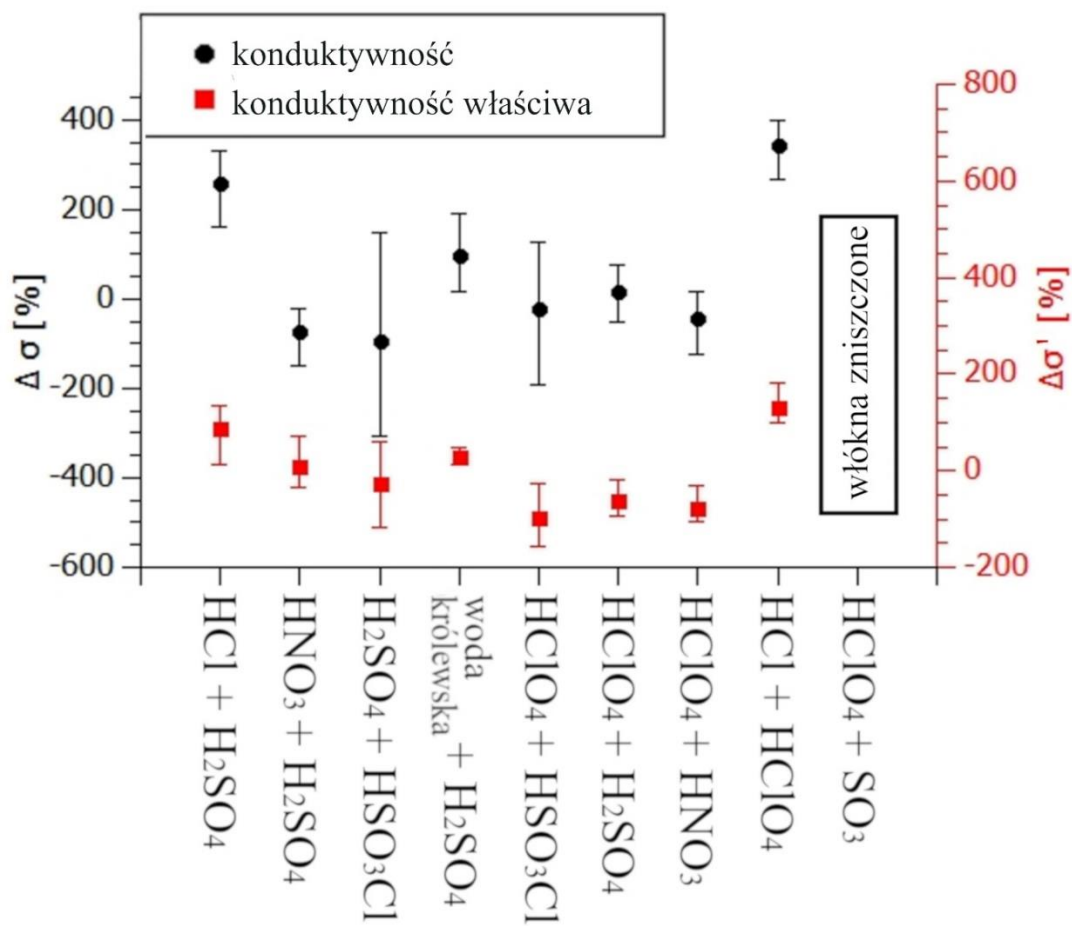




**Rysunek V.1.8** Średnia procentowa zmiana przewodności (lewa oś) oraz przewodności właściwej (prawa oś) włókien CNT potraktowanych mocnymi kwasami względem wartości dla włókien surowych; przed obróbką kwasem włókna oczyszczono i moczo w 60% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

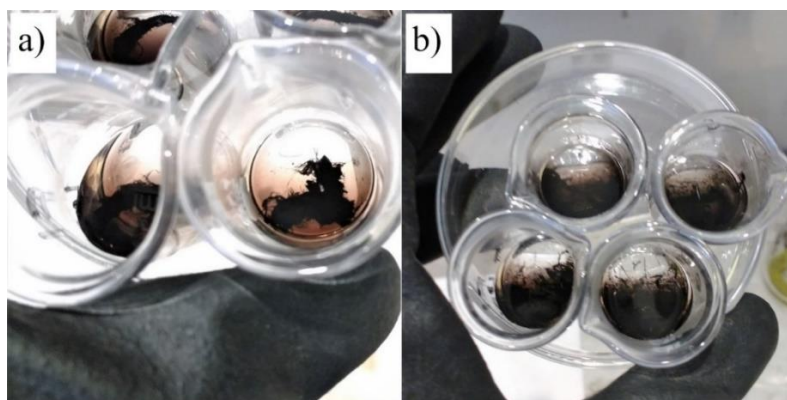
Jak pokazano na **Rysunku V.1.8** działanie wszystkich kwasów skutkuje wzrostem wartości przewodności i przewodności właściwej włókien CNT nimi traktowanych. Można jednak zauważyć, że kwasy utleniające mają znacznie większy wpływ na przewodność elektryczną włókien niż HCl, co jest związane z różnym działaniem kwasów na włókno: oczyszczającym działaniem HCl oraz domieszkującym działaniu pozostałych kwasów.

W celu sprawdzenia możliwości dalszego zwiększenia przewodności włókien CNT, materiały te potraktowano także różnymi kombinacjami dwóch kwasów jeden po drugim. **Rysunek V.1.9** pokazuje procentową zmianę (wzrost lub spadek) przewodności włókien, uzyskaną po zastosowaniu obydwu kwasów, w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla pierwszego z nich.



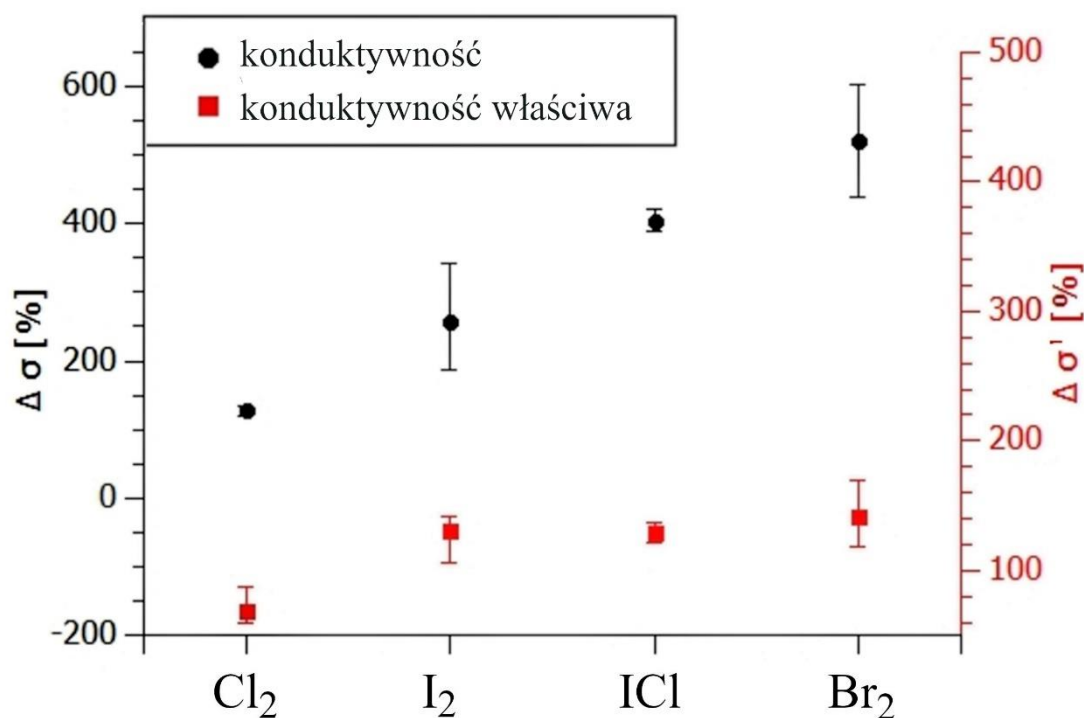
**Rysunek V.1.9** Średnia procentowa zmiana przewodności (lewa oś) oraz przewodności właściwej (prawa oś) włókien CNT poddanych obróbce dwoma mocnymi kwasami - jeden po drugim (różnica w przewodności w porównaniu z przewodnością po obróbce pierwszym kwasem); przed obróbką kwasem włókna oczyszczono i moczo w 60% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Wyniki pokazują, że najskuteczniejsze domieszkowanie (zdefiniowane jako wzrost przewodności elektrycznej) ma miejsce w przypadku HCl + HClO<sub>4</sub>. Co ciekawe, zauważono, iż część włókien ulegała niszczeniu w trakcie badań. Częściowe niszczenie włókien obserwowane było dla wszystkich kwasów siarkowych (**Rysunek V.1.10 a**), natomiast przy zastosowaniu SO<sub>3</sub> jako drugiego kwasu, włókna uległy całkowitemu zniszczeniu (**Rysunek V.1.10 b**). Takie zachowanie może być wyjaśnione faktem, iż kwas siarkowy i jego kompozycje (oleum) lub pochodne (kwas chlorosulfonowy) są higroskopijne (dodatkowo kwas chlorosulfonowy hydrolizuje w wilgotnym powietrzu do gazowego HCl), przez co włókna potraktowane tymi odczynnikami rozpadają się, gdyż pojedyncze nanorurki są odpychane z powodu silnego protonowania. Jest to niezwykle interesujący wynik, zwłaszcza zważywszy na fakt częstego stosowania kwasów siarkowych do oczyszczania i domieszkowania struktur nanorurkowych.



**Rysunek V.1.10** Zdjęcie przedstawiające włókna nanorurkowe, które uległy **a)** częściowemu, **b)** całkowitemu zniszczeniu poprzez poddanie ich działaniu kwasów siarkowych.

Drugą grupą silnych utleniaczy, które mogą być stosowane do domieszkowania typu p struktur CNT są halogeny. Aby zbadać działanie tych utleniaczy, oczyszczone włókna z nanorurek węglowych potraktowano następującymi związkami:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  i  $\text{ICl}$ , przez ich naparowanie (w przypadku  $\text{Cl}_2$  i  $\text{I}_2$ ) lub nakroplenie ( $\text{Br}_2$  i  $\text{ICl}$ ), po czym zbadano ich przewodność elektryczną (**Rysunek V.1.11**).

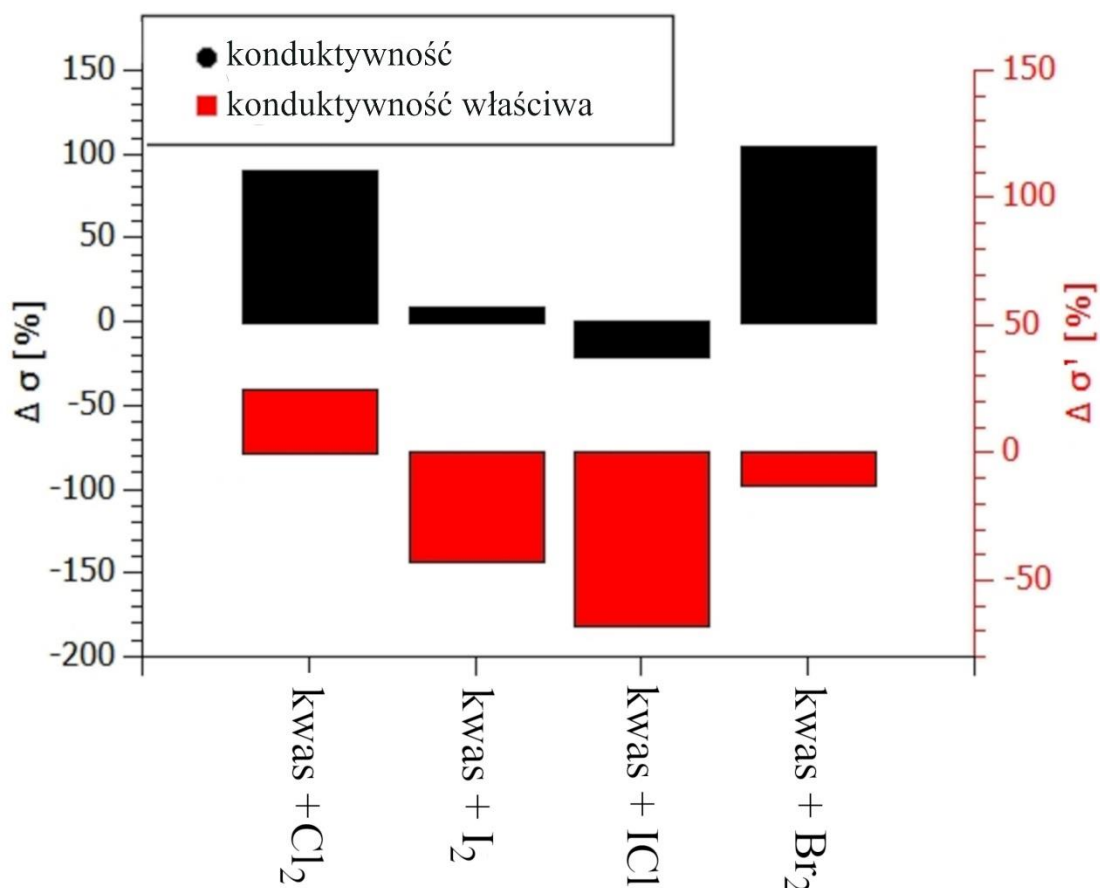


**Rysunek V.1.11** Średnia procentowa zmiana przewodności (lewa oś) oraz przewodności właściwej (prawa oś) włókien CNT poddanych działaniu związków halogenowych względem wartości dla włókien surowych; przed obróbką kwasem włókna poddano procesowi oczyszczania.

Wstępne testy wykazały, że namaczanie włókien w nadtlenku wodoru nie miało wpływu na efektywność późniejszego halogenowania. Przyrosty przewodności uzyskane przy wykorzystaniu procedury obejmującej etap obróbki wstępnej nadtlenkiem wodoru różniły się jedynie w granicach kilku procent od wyników uzyskanych w procedurze halogenowania z pominięciem etapu obróbki wstępnej. Dlatego też procedura domieszkowania halogenami nie obejmowała etapu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Jak pokazano na **Rysunku V.1.11**, największy przyrost zarówno konduktywności jak i konduktywności właściwej uzyskano poprzez bromowanie włókien CNT. Efekt ten można przypisać najbardziej stabilnej czasowo adsorpcji bromu na zewnętrznych ściankach CNT i jego niższej lepkości niż dla ICI, umożliwiającej bardziej wydajną penetrację włókien CNT. Wydaje się również, że zachodzi dodatkowy mechanizm domieszkowania w tym przypadku, powiązany z reakcją bromu z wodą z powietrza ( $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HBr} + [\text{O}]$ ), który skutkuje protonowaniem włókna CNT przez silny kwas HBr i utlenianiem go przez utworzony *in-situ* reaktywny tlen. Co ważne, żaden z zastosowanych związków halogenowych nie spowodował widocznych uszkodzeń włókien nanorurkowych.

W ostatnim kroku badań nad możliwością wykorzystania związków silnie utleniających do poprawy przewodności elektrycznej włókien nanorurkowych przebadano wpływ traktowania halogenami włókien CNT poddanych wcześniej działaniu kwasu. Wykorzystano obróbkę kwasem HClO<sub>4</sub>, jako, że określono powyżej jego najskuteczniejsze działanie poprawiające przewodność elektryczną włókien (**Rysunek V.1.12**).



**Rysunku V.1.12** Średnia procentowa zmiana konduktywności (lewa oś) oraz konduktywności właściwej (prawa oś) włókien CNT poddanych najpierw domieszkowaniu kwasem (HClO<sub>4</sub>) a następnie zdomieszkowanych halogenami względem wartości dla włókien surowych.

Testy halogenowania poprzedzonego obróbką kwasem wykazały, że chociaż kombinacja ta nie jest szkodliwa dla strukturalnej integralności włókien (przy wizualnej ocenie), to, jak pokazano na **Rysunku V.1.12** nie ma ona korzystnego wpływu na właściwości przewodzące włókien nanorurkowych, powodując zmniejszenie konduktywności właściwej dla Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> i ICl i tylko minimalny wzrost dla Cl<sub>2</sub>. Przyczyną mogą być wysycenie włókien domieszkami kwasowymi, bądź niekorzystne interakcje domieszek kwasowych i halogenowych.

**Podsumowując** wyniki omówione w powyższym rozdziale, zdefiniowano dwie najbardziej skuteczne procedury poprawy przewodności elektrycznej włókien wytworzonych z nanorurek węglowych. Pierwsza z nich obejmuje trzystopniowe oczyszczanie, namaczanie w 60%-owym wodnym roztworze nadtlenku wodoru, a następnie traktowanie stężonym, 70%-owym kwasem nadchlorowym. Druga procedura składa się z analogicznego etapu oczyszczania, a następnie nakroplenia bromu (Schemat w rozdziale 1.7).

Uzyskane wartości przewodności elektrycznej przy zastosowaniu tych dwóch procedur wyniosły:

- dla obróbki kwasowej z wykorzystaniem HClO<sub>4</sub>:

$\sigma = 8,55 \cdot 10^5 \text{ S / m}$  (co oznacza poprawę konduktywności względem włókien surowych o 704%),

$\sigma' = 8,76 \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$  (co stanowi względną procentową poprawę konduktywności właściwej o 295%)

- dla obróbki halogenem, wykorzystującej Br<sub>2</sub>:

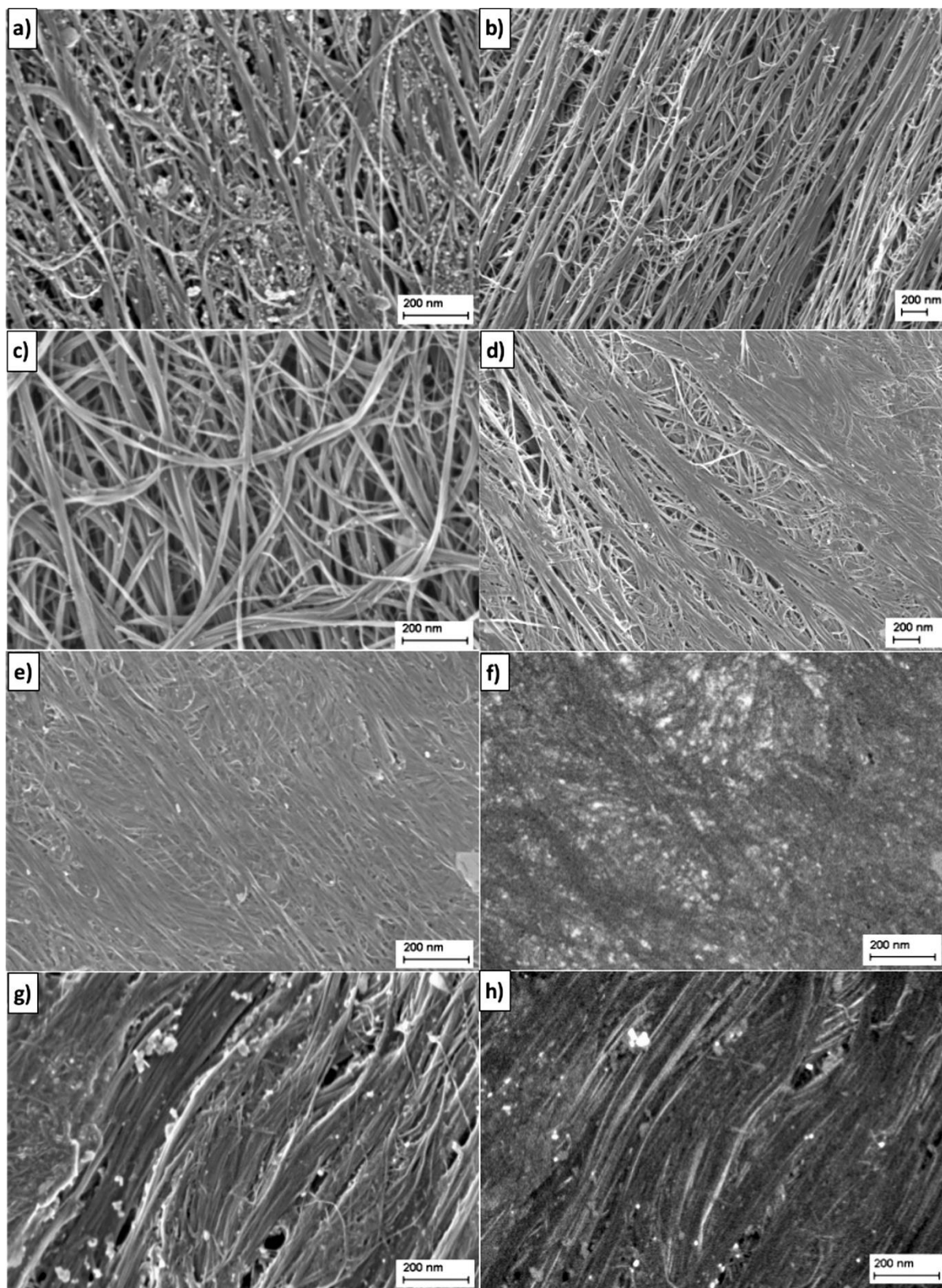
$\sigma = 7,02 \cdot 10^5 \text{ S / m}$  (co daje względną poprawę konduktywności:  $\Delta\sigma = 631\%$ ),

$\sigma' = 6,51 \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$  (względna poprawa konduktywności właściwej:  $\Delta\sigma' = 158\%$ ).

Wartości te są wyższe niż dla większości domieszkowanych włókien CVD dotychczas opisanych<sup>257,263,383,384</sup>. Jedyną publikacją naukową, która obecnie zgłasza wyższe wartości przewodności elektrycznej uzyskane poprzez domieszkowanie chemiczne, jest wspomniana wcześniej publikacja Zhao i in.<sup>280</sup>. Jednak wyniki te zostały zakwestionowane przez Behabtu i in. (w materiałach uzupełniających ich późniejszej publikacji)<sup>214</sup>. Również testy przeprowadzone w ramach niniejszej pracy nie generują wyników przewidzianych w ich pracy. Jest z pewnością miejsce na dalsze dyskusje i badania w tym obszarze.

### **1.5. Analiza charakterystyki materiałowej: SEM, TGA, spektroskopia Ramana, pomiar wytrzymałości prądowej**

Najważniejsze wyniki, w postaci określonych etapów oczyszczania i domieszkowania włókien nanorurkowych zostały poparte jakościowo analizą SEM. Na **Rysunku V.1.13** przedstawiono próbkę surowego włókna (**Rysunek V.1.13 a**) dla porównania z włóknami poddanymi kolejnym etapom obróbki: włókno oczyszczone (**Rysunek V.1.13 b**), włókno poddane wstępnej obróbce w wykorzystaniu 60%-owego nadtlenu wodoru (**Rysunek V.1.13 c**), próbki z najlepszych opracowanych procedur, czyli włókno zdomieszkowane kwasem nadchlorowym (**Rysunek V.1.13 d**) oraz włókno zdomieszkowane bromem (**Rysunek V.1.13 e,f**), a także, dla porównania, włókno zdomieszkowane jodem (**Rysunek V.1.13 g,h**).



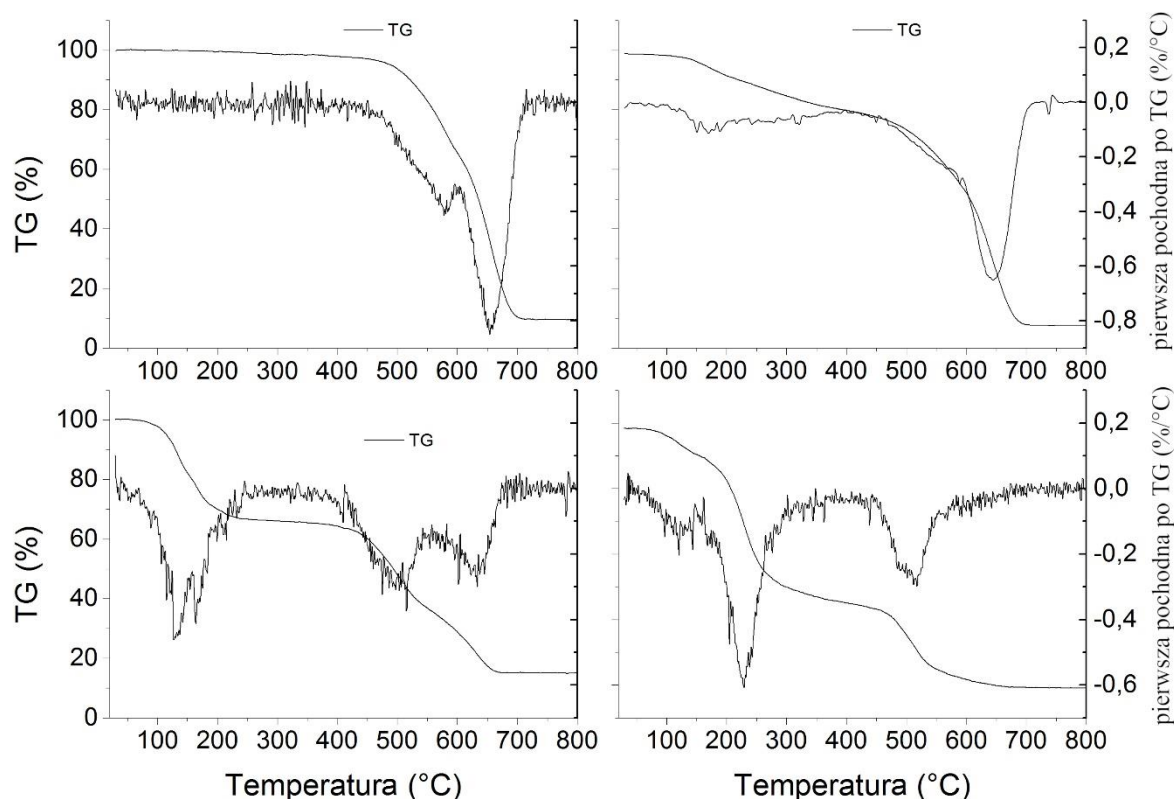
**Rysunek V.1.13** Obrazy SEM: **a)** surowego włókna CNT; **b)** włókna czyszczonego; **c)** włókna oczyszczonego i poddanego działaniu 60%  $H_2O_2$ ; **d)** włókna oczyszczonego, namoczonego w  $H_2O_2$  oraz zdomieszkowanego  $HClO_4$ ; włókna oczyszczonego i zdomieszkowanego  $Br_2$ : obraz elektronów wtórnych (SE) **e)** i wstecznie rozproszonych (BSE) **f)**; włókna oczyszczonego i zdomieszkowanego  $I_2$ : obraz SE **g)** i obraz BSE **h)**.

Analiza obrazów ze skaningowego mikroskopu elektronowego pozwoliła na następujące wnioski. Włókno surowe jest widocznie zanieczyszczone, głównym zanieczyszczeniem są cząsteczki żelaza, które stanowiło katalizator dla syntezy struktur nanorurkowych w procesie CVD. Po procesie oczyszczania włókna CNT są wyraźnie mniej zanieczyszczone, co potwierdza skuteczność opracowanej procedury oczyszczania. Obraz włókna CNT traktowanego stężonym nadtlenkiem wodoru wskazuje na widocznie większe przestrzenie między wiązkami CNT, co generuje zaobserwowany w makroskali efekt puchnięcia oraz potwierdza, że procedura ta ma wpływ na domieszkowanie kwasem w kolejnym kroku. Większe przestrzenie między wiązkami nanorurek ułatwiają bowiem penetrację włókna przez cząsteczki kwasu. Obie procedury, które zdefiniowano jako najlepsze, czyli domieszkowanie z wykorzystaniem  $\text{HClO}_4$  oraz  $\text{Br}_2$ , spowodowały zagęszczenie wiązek CNT w materiale (efekt bardziej intensywny po obróbce z wykorzystaniem bromu). Porównując domieszkowanie bromem, uznane po przeprowadzonych eksperymentach za jedną z dwóch najlepszych procedur domieszkowania włókien CNT, z domieszkowaniem jodem, która to obróbka, wg doniesień literaturowych skutkuje znaczną poprawą konduktywności właściwej<sup>280</sup>, widać znaczne różnice w mikroskali. Oddzielne skupiska bromu są ledwo widoczne na wiązkach CNT w obrazie SE (**Rysunek V.1.13 e**), ale wyraźnie pokazują jasne plamy w obrazie BSE (**Rysunek V.1.13 f**). Z kolei dla włókien zdomieszkowanych jodem większe (do około 50 nm) skupiska domieszki są wyraźnie widoczne w obrazach uzyskanych z obu detektorów (**Rysunek V.1.13 g, h**). Te względnie duże i niejednolicie rozproszone aglomeraty jodu tłumaczą znaczny wzrost masy, co spowodowało zmniejszenie konduktywności właściwej.

Materiały zostały również poddane analizie termogravimetrycznej (TGA), która pozwoliła na określenie wpływu oczyszczającego i domieszkującego stosowanych procedur. Badanie to zostało przeprowadzone na próbkach po poszczególnych etapach oczyszczania i domieszkowania, czyli na: włóknie wygrzanym w  $400^\circ\text{C}$ ; włóknie wygrzanym w  $400^\circ\text{C}$  i poddanym działaniu acetonu; włóknie oczyszczonym, czyli wygrzanym, potraktowanym acetonem i namoczonym w  $\text{HCl}$ ; włóknie poddanym oczyszczaniu i obróbce 60%-owym nadtlenkiem wodoru; oraz na dwóch włóknach oczyszczonych, potraktowanych  $\text{H}_2\text{O}_2$  i zdomieszkowanych kwasem. Dwie próbki włókna zdomieszkowanego kwasami poddano analizie termogravimetrycznej dla porównania najlepszej procedury zdefiniowanej powyżej czyli z użyciem kwasu  $\text{HClO}_4$  z procedurą domieszkowania kwasem siarkowym (VI), który nie wykazał wyraźnie widocznego makroskalowo działania niszczącego włókna, a z związku ze



swoim wysokim potencjałem redoks wykazuje wysokie prawdopodobieństwo takiego działania. Najważniejsze krzywe TGA przedstawiono na **Rysunku V.1.14**.



**Rysunek V.1.14** Krzywe TGA otrzymane dla włókien CNT: **a)** wygrzanych w temperaturze 400°C; **b)** oczyszczonych i poddanych działaniu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; oraz oczyszczonych, namoczonych w H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i zdomieszkowanych kwasem: **c)** HClO<sub>4</sub>; **d)** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Analizując krzywe TGA struktur nanorurkowych można stwierdzić stopniową utratę masy. Wyróżnia się kilka zakresów temperaturowych takich krzywych. Rozkład termiczny w zakresie od 250°C do 400°C odpowiada zgazowaniu węgla amorficznego<sup>309</sup>. Węgiel amorficzny jest materiałem o mniejszej grafityzacji niż nanorurki węglowe, co powoduje zwiększoną aktywność w stosunku do tlenu. Dlatego amorficzny węgiel zaczyna się palić w niższej temperaturze niż struktury wysoce zgrafityzowane. Spadek masy w temperaturach od 350°C do 500°C może być spowodowany usuwaniem grup hydroksylowych<sup>385</sup>. Utlenianie dobrze zgrafitowanych struktur zachodzi w temperaturach powyżej 500°C<sup>386</sup>.

Analizując kolejne wykresy TGA, można wyciągnąć następujące wnioski. Próbkę po wygrzewaniu od początku wykazuje niewielki stały spadek masy, który może być związany z uwalnianiem ze struktury powietrza zaadsorbowanego na powierzchni włókna. Nie jest widoczny pik w zakresie temperatur związanym z uwalnianiem amorficznego węgla, co świadczy o skuteczności wygrzewania w 400 °C jako metody go usuwania. Największy pik

obserwuje się dla temperatury powyżej 500°C, co świadczy o obecności struktur dobrze zgrafitowanych, jakimi są nanorurki węglowe.

Temperatura usuwania cząstek katalizatora nie jest łatwa do jednoznacznego określenia. Zarówno ilości, jak i mikrostruktury cząstek metalu wpływają na położenie pików. Jednakże w przypadku niedomieszkowanych struktur, pozostałość suchej masy można powiązać z pozostałym katalizatorem, w postaci tlenku żelaza. Analizując kolejne wykresy TGA można zauważyć, że po obróbce włókien CNT za pomocą HCl pozostałość suchej masy jest zmniejszona, co sugeruje, że nastąpiło usunięcie nanocząsteczek katalizatora. Porównując próbkę po wygrzewaniu i po obróbce HCl, można zauważyć, że dla próbki wygrzewanej nastąpiła zmiana masy o 1,4% w temperaturze ~ 200 ° C, następnie o 33,5% około 600°C oraz 55,6% powyżej 600°C. Daje to całkowitą zmianę masy o 90,5%. Tak więc pozostałość suchej masy, którą utożsamia się z pozostałością katalizatora utlenionego w procesie TGA do tlenku żelaza (III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wynosi około 9,5%. Stąd można wyznaczyć pozostałość żelaza, która wynosi 6,64%. Podobne obliczenia dla próbki poddanej pełnemu, trzystopniowemu oczyszczaniu dają 6,2% pozostałości Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co prowadzi do wyniku 4,34% pozostałości żelaza w próbce CNT. Potwierdza to zatem, iż kwas solny wymywa resztki katalizatora.

Można również zauważyć, że domieszkowanie kwasami niemineralnymi powoduje obniżenie stabilności materiału, co można określić przez spadek temperatury utleniania<sup>372</sup>. Warto również zauważyć, że spadek masy zarejestrowany poniżej ~ 500°C był wyższy dla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> niż przy zastosowaniu kwasu HClO<sub>4</sub> (**Rysunek V.1.14 c, d**). Porównanie to wskazuje, że próbki potraktowane HClO<sub>4</sub> zawierały wyższe stężenie dobrze zgrafitowanego materiału (co oznacza niższą zawartość węgla amorficznego lub mniej uszkodzonych struktur). Zauważyć można również, że oba kwasy dobrze zdomieszkowały włókno, co można stwierdzić po obecności niskotemperaturowych pików. W przypadku próbki domieszkowanej kwasem nadchlorowym piki pojawiały się w niższych temperaturach niż w przypadku kwasu siarkowego, co związane jest z temperaturami wrzenia tych kwasów (HClO<sub>4</sub> = 203 °C i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 338 °C).

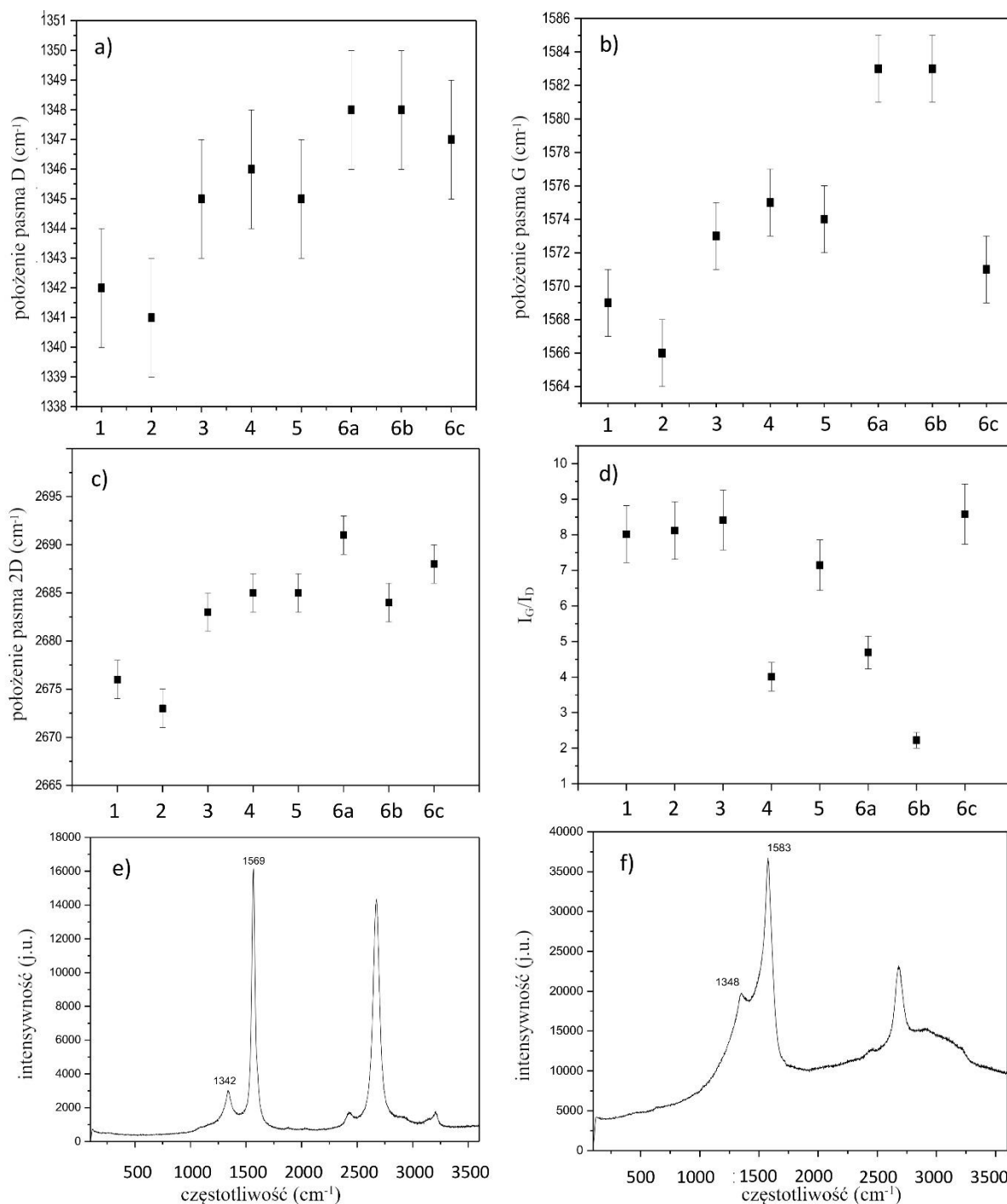
Wszystkie powyższe wyniki wskazują, że włókna silnie utlenione kwasami są bardziej wrażliwe na temperaturę niż ich włókna nie poddane utlenianiu.

Aby uzyskać więcej informacji na temat domieszkowanego włókna CNT, wykonano zestaw pomiarów spektroskopii Ramana, która jest uznaną techniką badania struktury i stanu domieszkowania struktur nanowęglowych.

W strukturach z nanorurek węglowych wyróżnia się kilka charakterystycznych pasm. Pierwszym z nich jest tzw. RBM, czyli pasmo ruchu oddychającego w kierunku promienia (*ang.* radial breathing mode), które jest jednak widoczne jedynie dla jednościennych nanorurek w wystarczająco wysokim ich stężeniu. Przetestowane włókna CNT składały się z mieszaniny nanorurek jedno-, dwu- i wielościennych, w związku z czym pasmo RBM nie było obserwowalne. Kolejnym charakterystycznym pasmem jest pasmo D ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ), które jest wynikiem efektu podwójnego rezonansu w strukturach węglowych o hybrydyzacji  $sp^2$  odpowiada obecności amorficznego lub niezgrafityzowanego węgla w strukturze CNT<sup>387</sup>. Bazując na doniesieniach literaturowych można stwierdzić, że domieszkowanie struktur CNT na typ p skutkuje przesunięciem pasma D w stronę wyższych częstotliwości<sup>388</sup>. Jako, że obróbka kwasem może również prowadzić do zwiększenia ilości defektów strukturalnych w materiałach nanorurkowych, traktowanie kwasem może być również obserwowane na widmach ramanowskich poprzez wzrost intensywności pasma D<sup>389</sup>. W widmie ramanowskim struktur nanorurkowych wyróżnia się również pasmo G ( $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ). Związane jest ono z rozciąganiem wiązań węgiel-węgiel w płaszczyźnie grafenu<sup>372</sup>. Analiza pasma G może być wykorzystana do rozróżnienia nanorurek metalicznych od półprzewodnikowych lub do badania przepływu elektronów związanego z domieszkowaniem<sup>389</sup>. Pasma G można podzielić na dwie główne składowe: G+ ( $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ ) i G- ( $\sim 1570\text{ cm}^{-1}$ ), które związane są z wibracjami atomów węgla odpowiednio wzdłuż i w poprzek osi nanorurki. Transfer ładunku wywołany obecnością domieszek w materiale CNT powoduje przesunięcie pasma G+. Przesunięcie w stronę wyższych częstotliwość wskazuje na obecność domieszki akceptorowej w materiale (domieszkowanie typu p)<sup>390</sup>. Ostatnim wymienianym pasmem, jest pasmo 2D ( $\sim 2690\text{ cm}^{-1}$ ), będące nadtonem pasma D, niezwiązanym z zaburzeniami struktury<sup>271</sup>. Ponadto przy analizie struktur nanowęglowych, wykorzystuje się również zmiany bezwzględnej intensywności poszczególnych pasm<sup>391</sup>. W przypadku włókien CNT zastosowanych w tych badaniach, takie zmiany są trudne do zaobserwowania. Często jako wiarygodny parametr porównawczy wymienia się stosunek intensywności pasm G i D. Jednak w przypadku włókien CNT złożonych ze zmiennej zawartości nanorurek jedno-, dwu- i wielościennych oraz zarówno metalicznych i półprzewodnikowych, a także z uwagi na wieloetapowy proces domieszkowania, zmiany również tego parametru są niejednoznaczne.

Zmierzono następujące serie próbek włókien CNT: (1) włókna surowe; (2) włókna wygrzane w temperaturze  $400^\circ\text{C}$ ; (3) włókna wygrzane i traktowane acetonem; (4) włókna oczyszczone (wygrzane, potraktowane acetonem i namoczone w HCl); (5) włókna oczyszczone

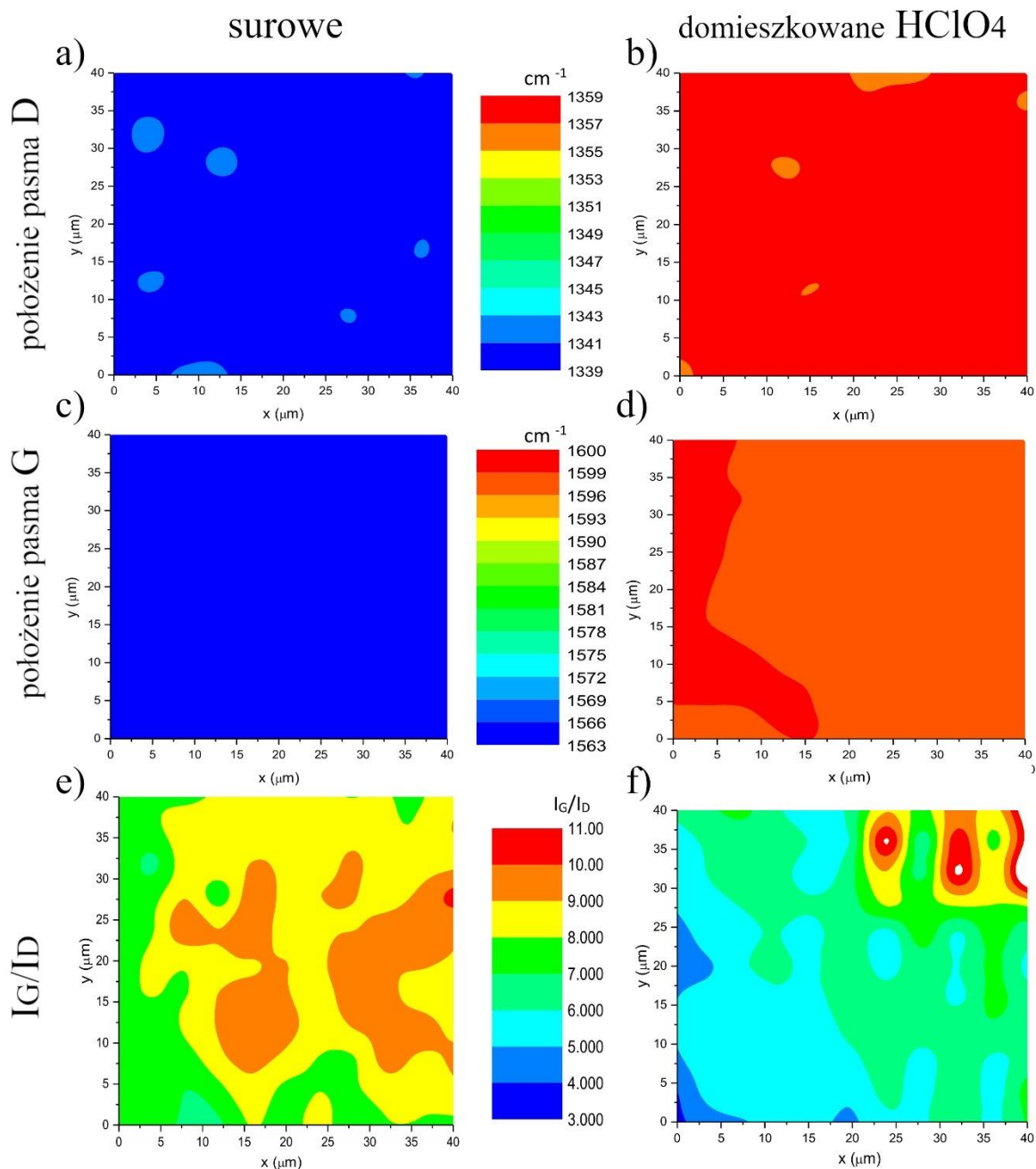
i namoczone  $H_2O_2$ ; włókna oczyszczone, namoczone  $H_2O_2$  i zdomieszkowane: (6a)  $HClO_4$  lub (6b)  $H_2SO_4$ ; oraz włókna oczyszczone i zdomieszkowane  $Br_2$  (6c). Dla wszystkich próbek wykonano pomiary poszczególnych widm, oznaczono położenia pasm oraz wartość stosunku  $I_G/I_D$ . Zestawienie najważniejszych wyników przedstawia **Rysunek V.1.15**.



**Rysunek V.1.15** Porównanie położenia pasm D (a)), G (b)) i 2D (c)) oraz stosunku  $I_G/I_D$  (d)) dla wszystkich zmierzonych serii; widmo Ramana dla włókna surowego (e)) oraz zdomieszkowanego  $H_2SO_4$  (f)).

Biorąc pod uwagę wyniki przedstawione na **Rysunku V.1.15**, można wyciągnąć następujące wnioski. Wygrzewanie (próbka 2) skutkuje przesunięciem w stronę niższych częstotliwości położenia wszystkich trzech pasm. Takie zachowanie sugeruje usunięcie domieszek z powietrza, które mogą być przyłączone zarówno do nanorurek jak i do amorficznego węgla, który częściowo usunięto (razem z tymi domieszkami) w procesie wygrzewania. Kolejne etapy obróbki włókien skutkują przesunięciem wszystkich pasm w stronę wyższych częstotliwości, co dostarcza informacji o występowaniu łagodnego domieszkowania włókien CNT związkami chemicznymi użytymi do oczyszczania. Widma dla próbek domieszkowanych obydwoma kwasami wykazują dodatkowe przesunięcia w górę zarówno położenia pasma D jak i G. Natomiast analizując położenia trzeciego pasma widoczne są rozbieżności. Traktowanie włókien  $H_2SO_4$  (6b) nie powoduje żadnego przesunięcia pozycji pasma 2D (takie samo położenie jak w poprzednim etapie domieszkowania), natomiast w przypadku  $HClO_4$  występuje wyraźne przesunięcie w górę w pozycji pasma 2D. Ponadto obróbka  $H_2SO_4$  wywołuje widoczne zaburzenie typowego widma Ramana dla CNT (**Rysunek V.1.15 f**; typowe widmo przedstawia obraz e). Wszystko to ponownie sugeruje, że kwas siarkowy powoduje zarówno słabsze domieszkowanie p, jak i większe zniszczenie struktury CNT niż kwas nadchlorowy, co jest zgodne z poprzednio omówionymi wynikami przewodności elektrycznej i TGA. Pełna analiza widm ramanowskich była szczególnie użyteczna w przypadku domieszkowania bromem. Widmo tych próbek nie wykazuje przesunięcia położenia pasma G, podczas gdy pasma D i 2D były wyraźnie przesunięte w stronę wyższych częstotliwości. Wreszcie, jak można było oczekiwać na podstawie poprzednich wyników, próbki domieszkowane  $Br_2$  nie wykazały żadnego spadku stosunku  $I_G/I_D$ , co wskazuje, że obróbka ta nie spowodowała uszkodzenia struktury CNT.

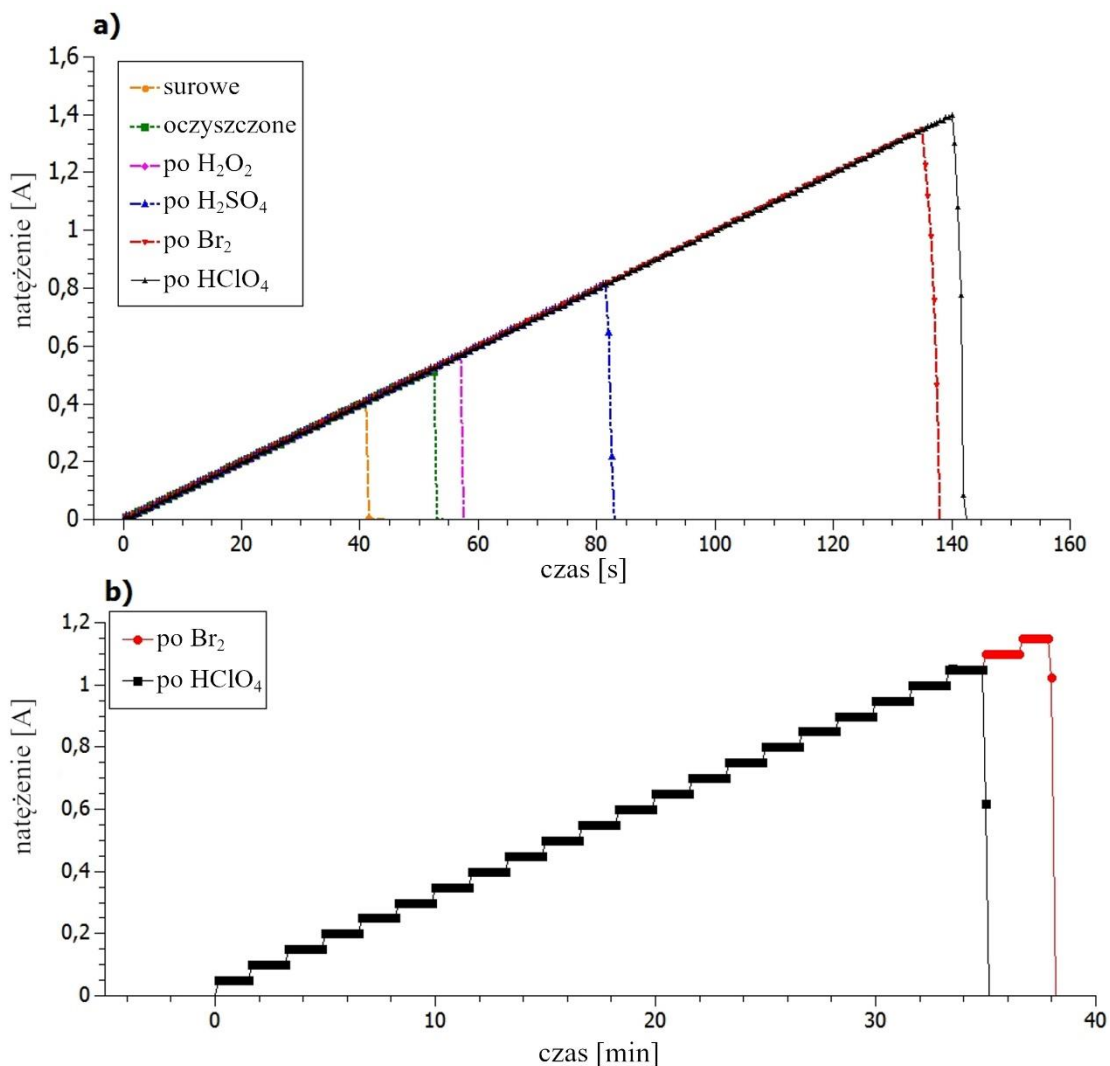
Podczas analizy próbek wykonano także mapowanie Ramana (**Rysunek V.1.16**). Wyniki te wskazują na wysoką jednorodność próbek pod względem położenia pasm (**Rysunek V.1.16 a-d**). Różnice w położeniach pasm dla poszczególnych próbek mieszczą się w granicach błędów pomiaru. Mapy stosunku intensywności  $I_G/I_D$  wykazują szeroki zakres zmienności w zakresie poszczególnych próbek oraz brak wyraźnej zmiany wartości tego stosunku między próbką surową i domieszkowaną (**Rysunek V.1.16 e, f**).



**Rysunek V.1.16** Mapy ramanowskie: położenia pasma D w włóknie surowym (a) i włóknie zdomieszkowanym HClO<sub>4</sub> (b); położenia pasma G w włóknie surowym (c) i zdomieszkowanym HClO<sub>4</sub> (d); stosunku intensywności (I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub>) w włóknie surowym (e) i zdomieszkowanym HClO<sub>4</sub> (f).

Finalne testy obejmowały pomiar wytrzymałości prądowej włókien, który jak już wspomniano w niniejszej rozprawie, jest bardzo ważnym parametrem jeśli włókna te chce się rozpatrywać jako przewody elektryczne. W tym badaniu przeprowadzono szereg testów, aby zweryfikować wpływ domieszkowania na wartość prądu, który można przepuszczać przez włókno bez jego uszkodzenia. Próbki obciążono prądem stałym o natężeniu, stopniowo zwiększonym o z góry

ustaloną wartość i czas trwania kroku. Uzyskane wyniki, dla ułatwienia ich porównania, przedstawiono na wspólnych wykresach zależności prądu od czasu (**Rysunek V.1.17**).



**Rysunek V.1.17** Wykresy wytrzymałości prądowej przedstawiające: (a)) pomiary porównujące próbki na różnych etapach oczyszczania i traktowane różnymi domieszkami, badane z przyrostem natężenia prądu równym 0,01 A i czasem trwania kroku 1 s; (b)) Pomiary porównujące dwie najlepsze procedury domieszkowania przy większych przyrostach prądu wynoszących 0,5 A oraz dłuższym czasie trwania kroku równym 100 s.

Jak pokazano na **Rysunku V.1.17**, po każdym kroku proponowanej procedury domieszkowania wzrósł prąd, który można było przepuścić przez włókno. W przypadku trzech badanych w tym pomiarze domieszek, włókno traktowane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> okazało się wyraźnie najmniej wytrzymałe. Najlepsze wyniki uzyskano dla procedur obejmujących domieszkowanie bromem i kwasem nadchlorowym (**Rysunku V.1.17 a**). Wyniki te są zgodne z opisanymi powyżej zależnościami przewodności elektrycznej i potwierdzają zdefiniowanie tych dwóch procedur domieszkowania

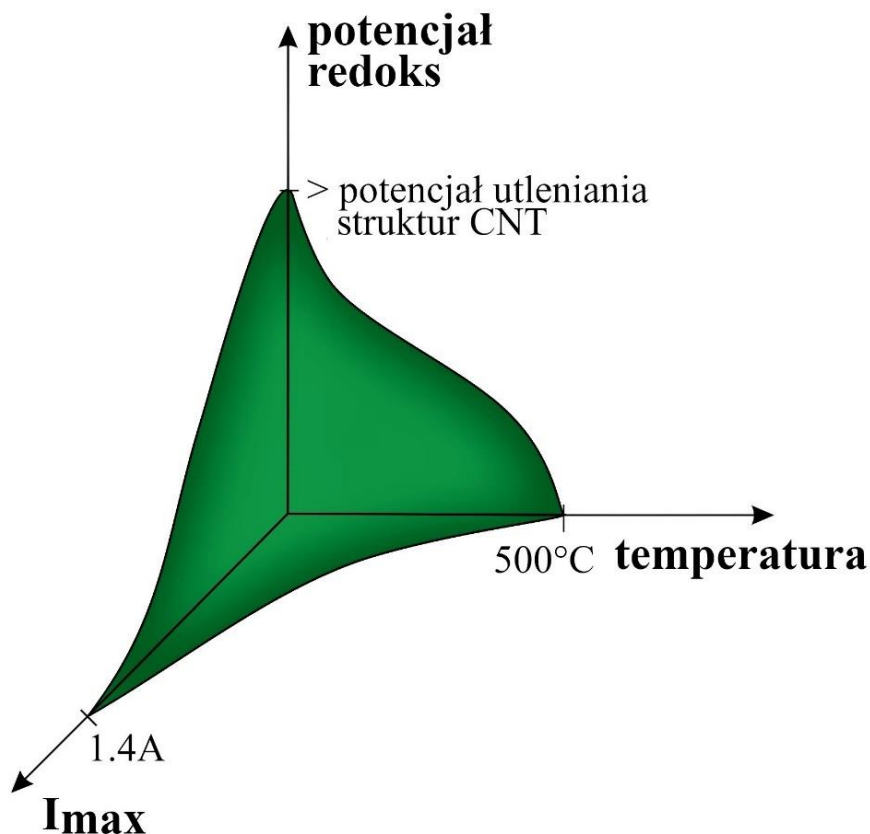
jako najlepszych metod wytwarzania dobrze przewodzących włókien nanorurkowych. Aby zweryfikować, czy wyniki wytrzymałości prądowej, uzyskane przy przebiegach o jednosekundowym czasie trwania kroku, nie były związane z obciążeniem prądem o niewystarczającym czasie dla całkowitego odparowania domieszek, wykonano drugi zestaw pomiarów dla włókien otrzymanych w najlepszych procedurach. Tym razem pomiar odbywał się dłużej (czas trwania pojedynczego kroku wzrósł z jednej sekundy do stu sekund), tak aby zapewnić możliwość ewentualnego odparowania domieszek ze struktury CNT. Czas trwania kroku zwiększono stukrotnie, a krok, o który wzrastało obciążenie prądem wynosił 0,5 A. Wyniki wykazały, że w przypadku domieszkowania  $\text{HClO}_4$  następuje jego częściowe odparowanie przy dłuższym (z czasem trwania kroku równym 100s) przebiegu pomiarów prądowych, ponieważ wytrzymałość prądowa okazała się niższa o 25% w porównaniu do przebiegiem krótszym (z jednosekundowym czasem trwania kroku). W przypadku domieszkowania bromem nie było wyraźnej różnicy w wynikach długiego przebiegu w porównaniu z krótkim, co sugeruje lepszą skuteczność tej procedury w kontekście późniejszych zastosowań jako przewodów elektrycznych.

#### **1.6. Określenie zakresu stosowalności procedur wykorzystujących zaproponowane odczynniki domieszkujące**

Badania, które opisano w powyższym rozdziale pokazują, że procedura opierająca się na oczyszczaniu i domieszkowaniu włókien z nanorurek węglowych pozwala na zdecydowaną poprawę ich parametrów elektrycznych. Spośród przebadanych procedur, za najlepsze uznano te, które pozwoliły na uzyskanie włókien nanorurkowych o najwyższej konduktywności i konduktywności właściwej oraz wykazały najmniejsze działanie niszczące na integralność struktury nanorurkowej. Jednak, jak wcześniej wspomniano działania utleniające mają swoje limity również w przypadku struktur nanorurkowych. Wykazano, że działanie niektórych mocnych kwasów, a przede wszystkim tych silnie higroskopijnych i reaktywnych w wodzie, prowadzi do zniszczenia włókien CNT. Ponadto obróbka dwoma kwasami jeden po drugim spowodowała wzrost udziału uszkodzeń. Porównanie widm Ramana, pomiarów termograwimetrycznych oraz wyników wytrzymałości prądowej, zmierzonych dla procedury poprawy przewodności elektrycznej włókien CNT wykorzystującej kwas siarkowy (VI) oraz dla procedury bazującej na kwasie nadchlorowym, wykazało większy stopień uszkodzenia włókien i większą wrażliwość na uszkodzenia spowodowane temperaturą dla obróbki  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Również włókna poddane procedurze domieszkowania kwasem nadchlorowym, które nie wykazują uszkodzeń w temperaturze pokojowej, ulegają uszkodzeniu w wyższych



temperaturach. Wszystkie powyższe badania i przeprowadzone testy doprowadziły zatem nie tylko do określenia najlepszej procedury poprawy przewodności elektrycznej włókien z nanorurek węglowych, ale także do sformułowania "okna operacyjnego", które określa czynniki ograniczające możliwość modyfikacji utleniających włókien CNT, jakimi są: temperatura, wartość natężenia prądu przepływającego przez włókno oraz potencjał redoks środka domieszkującego (**Rysunek V.1.18**). Potencjał redoks odnosi się tutaj do względnej wartości, w odniesieniu do potencjału utleniania włókien nanorurkowych.

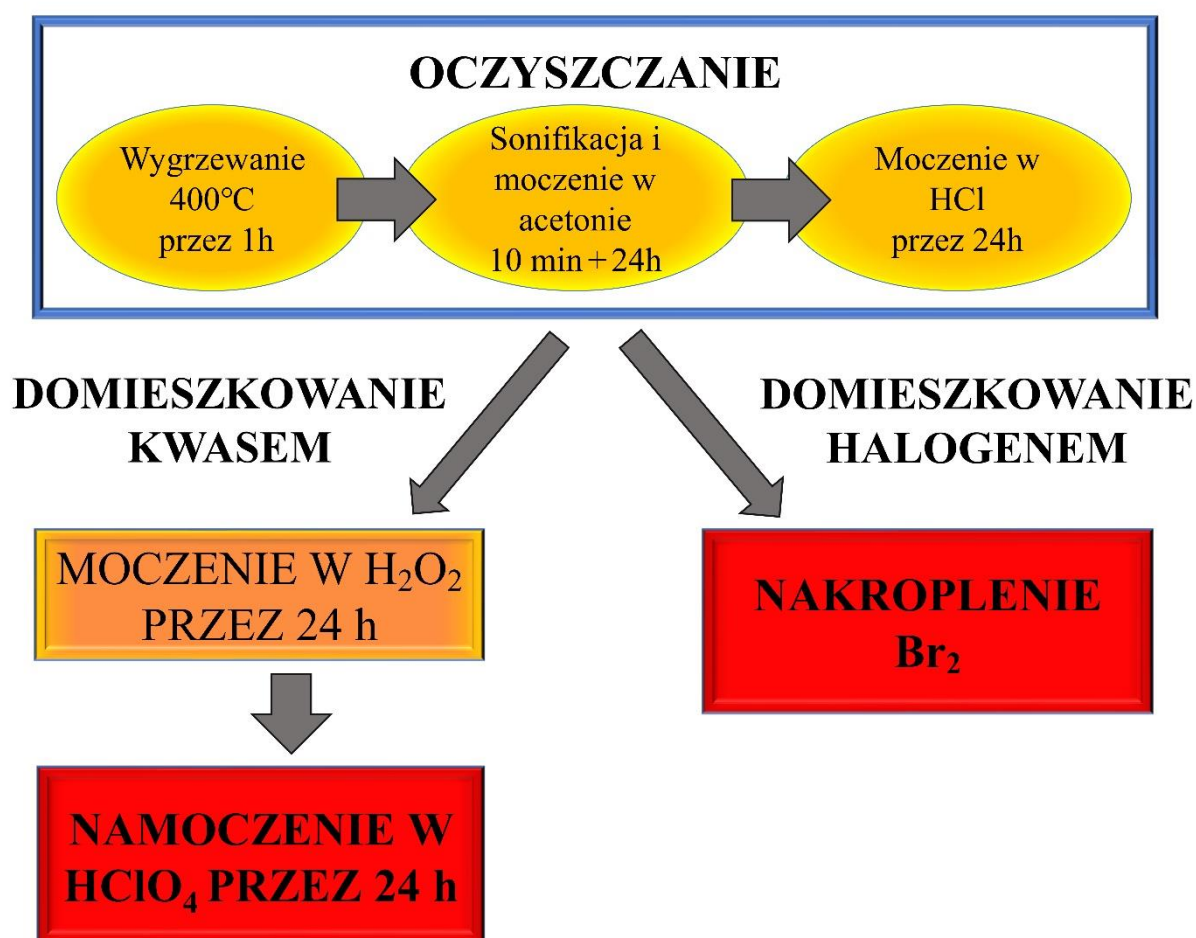


**Rysunek V.1.18** Okno operacyjne dla włókien CNT w środowiskach silnie utleniających.

Pomimo tego, że istnieją granice odporności włókien z nanorurek węglowych na trudne środowiska utleniające, materiały te wykazują nie tylko znacznie wyższą wytrzymałość na takie warunki w porównaniu z konwencjonalnymi metalami stosowanymi w okablowaniu elektrycznym, ale, jak pokazały powyższe badania, zyskują znaczną poprawę parametrów elektrycznych pod wpływem działania w takich środowiskach. Jest to istotna zależność, zwłaszcza dla takich zastosowań włókien CNT jako przewodów elektrycznych, w których wymagana jest efektywna praca w trudnych warunkach utleniających.

## 1.7. Opracowana technologia wytwarzania domieszkowanych włókien nanorurkowych

Na **Rysunku V.1.19** przedstawiono w postaci graficznej procedurę opracowanej technologii wytwarzania domieszkowanych włókien z nanorurek węglowych. Przedstawiono dwie ścieżki pozwalające na zdecydowaną poprawę przewodności elektrycznej włókien CNT, zgodnie z wcześniejszym ich zdefiniowaniem jako najefektywniejszych z przebadanych procedur domieszkowania.



**Rysunek V.1.19** Schemat opracowanej procedury wytwarzania domieszkowanych włókien nanorurkowych o zwiększonej przewodności elektrycznej.

Procedura wykorzystująca kwas nadchlorowy pozwala zwiększyć konduktywność włókien nanorurkowych aż o **704%**, z kolei konduktywność właściwa wzrasta o **295%**. Procedura halogenowania z użyciem bromu skutkuje poprawą konduktywności włókien o **631%**, a konduktywności właściwej o **158%** opublikowano w 364.

## **2. Technologia wytwarzania hybrydowych włókien nanorurkowo-grafenowych**

Poznawszy zarówno możliwości jak i ograniczenia, które stwarzają procedury oczyszczania i domieszkowania chemicznego włókien CNT, podjęto dalsze badania nad możliwościami modyfikacji składu tych struktur. Jak wspomniano we wstępie literaturowym, rozwiązaniem, które może być wykorzystane w celu poprawy parametrów elektrycznych włókien nanorurkowych jest ich hybrydyzacja z grafenem. Istnieją jedynie pojedyncze doniesienia dotyczące możliwości wytwarzania włókien nanorurkowo-grafenowych<sup>301-304,392</sup>. Ponadto, w istniejących publikacjach nie przedstawiono kompleksowych badań. Nie brano pod uwagę możliwości zastosowania różnych płatków grafenowych, które mogą mieć różny wpływ na parametry elektryczne włókien hybrydowych. Dodatkowo nie porównywano w nich różnych technik aplikacji grafenu do włókna nanorurkowego. Nie badano również domieszkowania takich materiałów hybrydowych.

W niniejszej pracy, przeprowadzono kompleksowe badania nad hybrydyzacją materiałów nanorurkowych, wytworzonych metodą chemicznego osadzania gazowego, z komercyjnie dostępnymi materiałami grafenowymi. W pracach uwzględniono testy płatków grafenowych o różnych rozmiarach i grubościach. Przetestowano różne techniki nakładania, takie jak powlekanie natryskowe czy infiltracja przy użyciu różnych zawiesin. Przeprowadzono także domieszkowanie materiałów hybrydowych silnymi kwasami, halogenami i związkami F4TCNQ. Badania nad technologią wytwarzania włókien hybrydowych obejmują również badania strukturalne tych włókien przy użyciu spektroskopii Ramana, analizę obrazów SEM, jak również testy wytrzymałości prądowej.

### **2.1. Opracowanie procedury hybrydyzacji włókien CNT z grafenem**

Pierwszym krokiem badań nad opracowaniem nanorurkowo-grafenowych włókien hybrydowych było przebadanie różnych sposobów wprowadzenia nanopłatków grafenowych do włókna CNT.

#### **2.1.1. Hybrydyzacja metodą manualnego wcierania**

Badania w tym obszarze rozpoczęto od przetestowania najprostszej, jak by się wydawało, techniki, która polegała na manualnym wtarcu suchego materiału grafenowego w strukturę surowego filmu CNT. Maksymalne odnotowane zmiany konduktywności i konduktywności właściwej wynosiły odpowiednio:  $\Delta\sigma = 60\%$ ,  $\Delta\sigma' = -3\%$ . Jak widać, procedura ta pozwoliła na zaobserwowanie wzrostu jedynie konduktywności, nie uwzględniającej parametru masy, z

kolei wartość konduktywności właściwej, która zależy od masy próbki uległa zmniejszeniu. Wzrost pierwszego z wymienionych parametrów był wynikiem dodania przewodzących płatków grafenowych do porowatej struktury włókna jak również mechanicznej kondensacji podczas procesu tworzenia włókna, czyli zwijania i skręcania filmu. Zaobserwowano, że metoda polegająca na wtarcu materiału grafenowego nie pozwala na dobre rozproszenie płatków grafenowych w strukturze CNT, co skutkuje otrzymaniem materiału hybrydowego o wysokiej niejednorodności. Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione kwestie, rozważono inną metodę tworzenia włókna hybrydowego.

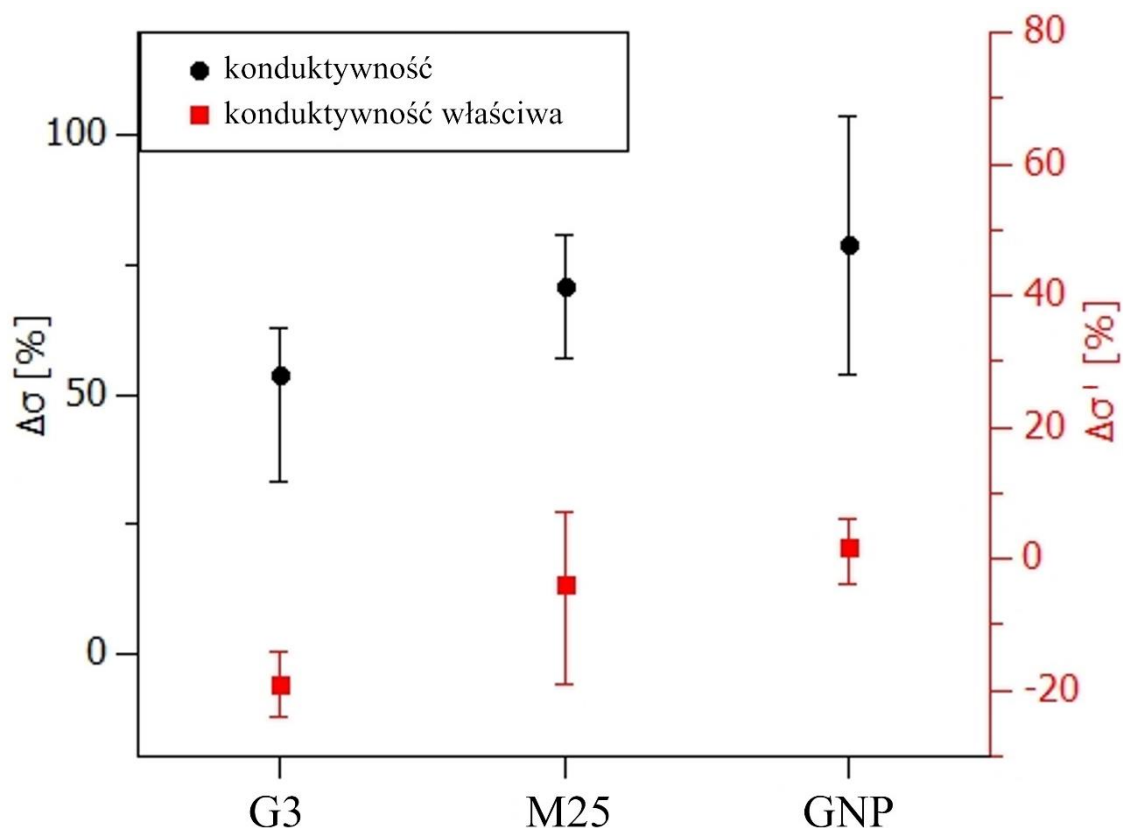
### 2.1.2. Hybrydyzacja za pomocą metody natryskowej

Drugie podejście bazowało na podobnych założeniach wyjściowych co pierwsza metoda, czyli obejmowało pracę z surowym filmem nanorurkowym, przed etapem jego zwinięcia do postaci włókna i polegało na stworzeniu dwóch oddzielnych warstw: jednej wykonanej z CNT, a drugiej z płatkami grafenowymi. W przypadku tej techniki hybrydyzacji, dwuwarstwową strukturę wytworzono poprzez zastosowanie metody powlekania natryskowego zawiesiny płatków grafenowych na film CNT (**Rysunek V.2.1**). Zawiesinę płatków grafenowych sporządzono poprzez godzinną sonikację w acetonie z niewielkim dodatkiem środka powierzchniowo czynnego (2% w/w). Aceton został wybrany jako rozpuszczalnik do tych testów ze względu na jego powszechne zastosowanie w procesie powlekania natryskowego<sup>393–395</sup>.



**Rysunek V.2.1** Zdjęcie przedstawiające filmy nanorurkowe poddane hybrydyzacji z płatkami grafenowymi za pomocą metody natryskowej (dwie górne próbki) w porównaniu z filmami przed hybrydyzacją (próbki dolne)

Po naniesieniu warstwy grafenowej filmy zostały zwinięte w postać włókna, a następnie przebadano przewodność elektryczną tych włókien (**Rysunek V.2.2**).



**Rysunek V.2.2** Średnia procentowa zmiana przewodności (lewa oś) oraz przewodności właściwej (prawa oś) włókien hybrydowych wytworzonych metodą powlekania natryskowego z wykorzystaniem trzech różnych materiałów grafenowych względem wartości dla włókien nanorurkowych bez dodatku grafenu.

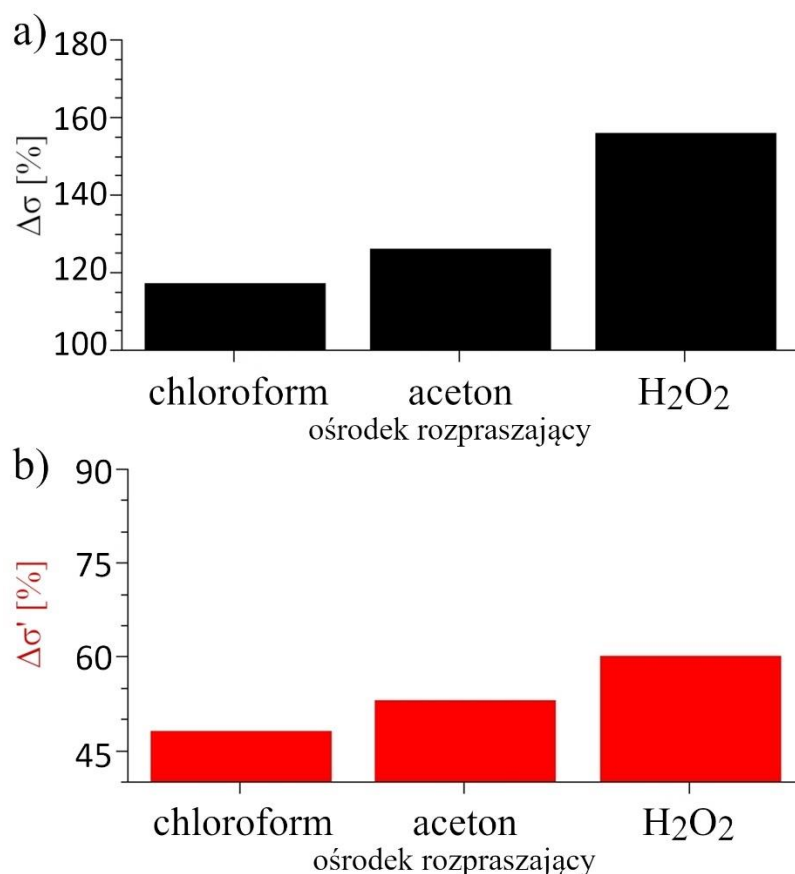
Badania wykorzystujące metodę natryskową zostały przeprowadzone przy użyciu trzech komercyjnie dostępnych płatków grafenowych wymienionych w rozdziale 1.2 części badawczej niniejszej pracy. Testy z wszystkimi trzema materiałami grafenowymi były niezbędne ze względu na fakt, że metoda powlekania natryskowego obciążona jest pewnymi ograniczeniami, związanymi z wielkością stosowanego w niej materiału. Zbyt duże cząsteczki nanoszonego tą metodą materiału skutkują zatykaniem dyszy aerografu i przez to wymagają prowadzenia procesu z wykorzystaniem wysokiego ciśnienia, które może wykazywać destrukcyjny wpływ na strukturę filmu CNT. Jak pokazano na **Rysunku V.2.2** najlepsze wyniki zarówno pod względem przewodności, jak i przewodności właściwej, przy wykorzystaniu technologii powlekania natryskowego, uzyskano dla hybrydyzacji filmów CNT płatkami grafenowymi GNP. Aby oszacować wpływ samego dodatku płatków grafenowych należy ponadto odjąć wpływ acetonu, wykorzystywanego w trakcie nanoszenia grafenu metodą

natryskową. Traktując filmy nanorurkowe acetonem otrzymuje się wzrost konduktywności oraz konduktywności właściwej, pod wpływem kondensacji włókna, wynoszące odpowiednio  $\Delta\sigma=61\%$  oraz  $\Delta\sigma'=36\%$ . Finalnie przyrosty przewodności spowodowane wpływem samego grafenu nie przekraczają zatem 30%. Wyniki wskazują, że wytwarzanie włókien hybrydowych przez powlekanie natryskowe generuje w tym zastosowaniu niepożądany efekt. Płatki grafenowe osadzone są tylko na powierzchni struktury filmu, a zatem nie mogą łączyć nanorurek czy wiązek nanorurkowych umieszczonych głębiej w strukturze włókna.

### **2.1.3. Hybrydyzacja metodą namaczania włókien nanorurkowych w zawiesinach grafenowych.**

W opisanym powyżej sposobie hybrydyzacji, wykorzystującym powlekanie natryskowe, nanorurki węglowe i płatki grafenowe tworzą dwie oddzielne warstwy. Hybrydyzacja zakładająca wytworzenie dwóch warstw przewodzących grafenowej i nanorurkowej, umożliwiła, jak pokazano powyżej, jedynie niewielką poprawę parametrów elektrycznych. Poszukując lepszej metody hybrydyzacji przeprowadzono badania bazujące na innym podejściu, w którym nanopłatki grafenowe zostały wprowadzone do całej objętości włókna CNT. Filmy nanorurkowe najpierw zostały zwinięte w postać włókna, a następnie poddano je hybrydyzacji poprzez namaczanie w zawiesinie grafenowej.

Zawiesinę materiału grafenowego, w różnych ośrodkach rozpraszających, przygotowano poprzez jej sonikację przez jedną godzinę w myjce ultradźwiękowej z niewielkim dodatkiem środka powierzchniowo czynnego (1% wagowy w stosunku do materiału nanowęglowego). Wybrano grafen GNP ze względu na największe przyrosty przewodności elektrycznej uzyskane z jego wykorzystaniem przy metodzie natryskowej. Jako ośrodek rozpraszający wybrano następujące związki: aceton, jako rozpuszczalnik wykorzystywany w procesie oczyszczania włókien; chloroform, jako rozpuszczalnik o jedynie nieznacznie gorszym efekcie oczyszczającym włókno (**Rysunek V.1.1**) wykorzystany w celu porównania czy wybór rozpuszczalnika ma wpływ na parametry hybrydowych włókien oraz 60% nadtlenek wodoru, gdyż, jak przedstawiono w poprzednim rozdziale, jego działanie skutkuje rozszerzeniem struktury nanorurkowej włókna, co ma szansę ułatwić wprowadzenie do jego wnętrza nanopłatek grafenowych, analogicznie jak miało to miejsce przy wprowadzaniu kwasu. W tak przygotowanych zawiesinach grafenowych włókna CNT moczoło przez 24 godziny. Otrzymane w ten sposób włókna hybrydowe poddano następnie pomiarom przewodności elektrycznej (**Rysunek V.2.3**).



**Rysunek V.2.3** Średnia procentowa zmiana konduktywności (a) oraz konduktywności właściwej (b) włókien hybrydowych wytworzonych metodą namaczania względem wartości konduktywności dla włókien nanorurkowych bez dodatku grafenu.

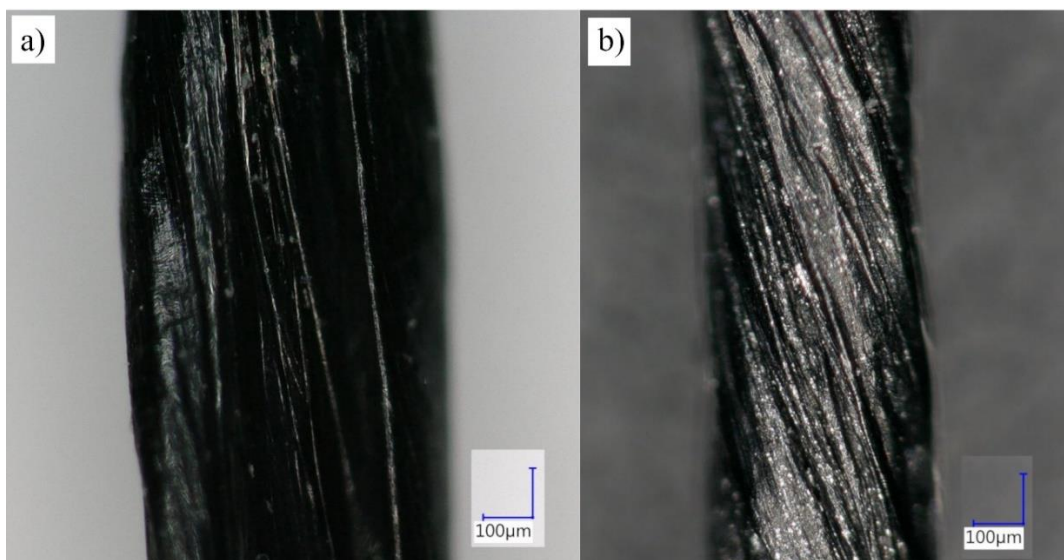
Hybrydyzacja włókien CNT za pomocą płatków grafenowych przez namaczanie spowodowała znacznie lepszą poprawę wartości przewodności elektrycznej niż hybrydyzacja poprzez powlekanie natryskowe. Rozważając różne ośrodki rozpraszające, w których zawieszono były płatki grafenowe, widać wyraźnie, że mają one wpływ na uzyskaną przewodność elektryczną włókien hybrydowych. Aby określić wpływ samego dodatku grafenu na przewodność elektryczną włókien nanorurkowych, należy odjąć wpływ ośrodka rozpraszającego. **Tabela V.2.1** przedstawia procentowe przyrosty przewodności elektrycznej (zarówno konduktywności jak i konduktywności właściwej) związane wyłącznie z wprowadzeniem płatków grafenowych. Przyrosty te obliczono jako różnica przyrostów uzyskanych dla włókien zhybrydowanych z grafenem oraz przyrostów wywołanych działaniem samego ośrodka rozpraszającego na surowe włókno CNT (również przedstawionych w tabeli).

**Tabela V.2.1** Przyrosty przewodności elektrycznej czysto nanorurkowych włókien pod wpływem stosowanych przy hybrydyzacji odczynników oraz obliczony wpływ samego dodatku płatków grafenowych.

Ośrodek	Włókna czysto nanorurkowe		Wpływ wprowadzenia płatków grafenowych	
	% $\Delta\sigma$	% $\Delta\sigma'$	% $\Delta\sigma$	% $\Delta\sigma'$
Przyrost przewodności				
aceton	61	36	65	17
chloroform	37	35	68	13
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>87</b>	<b>43</b>	<b>71</b>	<b>24</b>

Przy odjęciu wpływu ośrodka rozpraszającego, największe przyrosty przewodności elektrycznej związane z wprowadzeniem płatków grafenowych uzyskano przy zastosowaniu jako ośrodka rozpraszającego H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o wysokim stężeniu (60%). Jak wykazano wcześniej w niniejszej rozprawie, ośrodek ten powoduje charakterystyczne puchnięcie włókien CNT. W związku z tym słusznym wydaje się być założenie, że wprowadzanie nanopłatków grafenowych w postaci zawiesiny w tym ośrodku jest bardziej efektywne w porównaniu z innymi zawiesinami. Jak przedstawiono w **Tabeli V.2.1** poprzez dodatek grafenu do struktury nanorurkowej zaobserwowano wzrost konduktywności o 71%. Konduktywność właściwa wzrosła mniej, bowiem o 24%, co jest zrozumiałe zważywszy na wpływ masy płatków grafenowych. Potwierdza to wprowadzenie materiału grafenowego do wnętrza włókna CNT. Ponadto, wykorzystując mikroskop optyczny, podczas pomiarów średnicy uzyskanych włókien hybrydowych, można było wyraźnie zauważyć obecność grafenu we włóknie (**Rysunek V.2.4**).





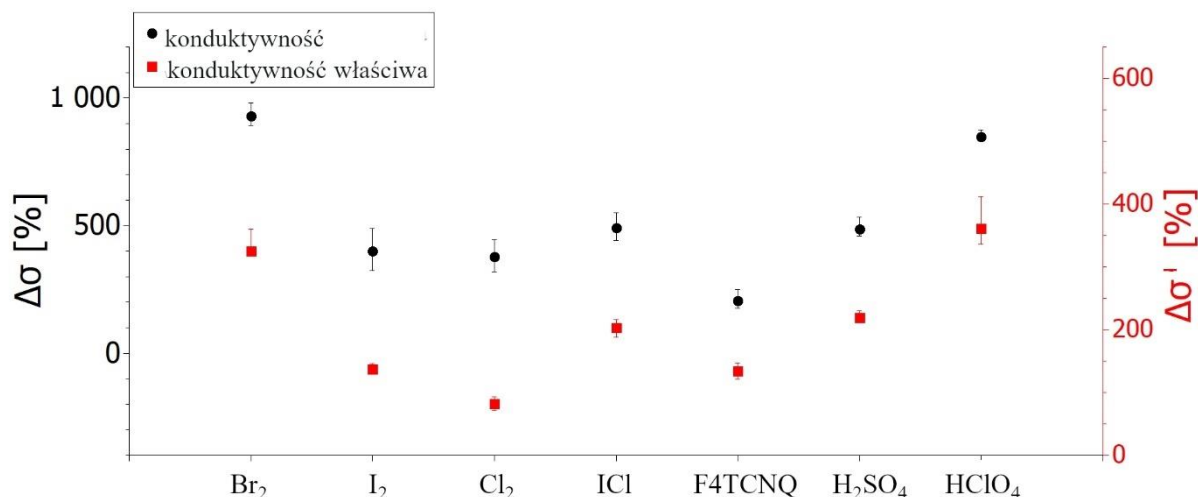
**Rysunek V.2.4** Obrazy z mikroskopu optycznego przedstawiające: **(a)**) surowe włókno CNT oraz **(b)**) włókno CNT zhybrydyzowane z grafenem w procesie namaczania z wykorzystaniem stężonego  $H_2O_2$  jako ośrodka rozpraszającego

Do dalszych badań nad opracowaniem technologii wytwarzania hybrydowych włókien nanorurkowo-grafenowych wybrano materiał grafenowy GNP, gdyż przy porównaniu wpływu trzech różnych materiałów grafenowych pozwolił on uzyskać największy przyrost przewodności elektrycznej. Jako metodę hybrydyzacji włókien CNT wybrano namaczanie w zawiesinie płatków grafenowych z ośrodkiem rozpraszającym w postaci 60-owego nadtlenku wodoru.

## 2.2. Domieszkowanie włókien hybrydowych

Po opracowaniu procedury hybrydyzacji włókien nanorurkowych z płatkami grafenowymi, przeprowadzono serię eksperymentów nad możliwością domieszkowania tych struktur hybrydowych. Jak wykazano w poprzednich rozdziałach niniejszej pracy, dla zwiększenia efektywności domieszkowania niezbędne jest wcześniejsze oczyszczenie włókien nanorurkowych. Oczyszczanie przeprowadzono według wcześniej opisanej procedury, która obejmowała wygrzewanie w  $400^\circ C$ , sonikację i namaczanie w acetonie przez 24 godziny oraz namaczanie w HCl przez 24 godziny. Oczyszczone w ten sposób włókna nanorurkowe poddano procesowi hybrydyzacji poprzez namoczenie ich w zawiesinie płatków grafenowych w 60% - owym roztworze wodnym nadtlenku wodoru. Na tak przygotowanych włóknach hybrydowych przeprowadzono proces domieszkowania z wykorzystaniem odczynników, dla których odnotowano najmniejsze uszkodzenie struktury CNT przy domieszkowaniu włókien czysto nanorurkowych. Przeprowadzono również testy z kwasem siarkowym (VI) ze względu

na fakt, że można znaleźć prace naukowe potwierdzające jego pozytywny wpływ na przewodność grafenu<sup>396</sup>. Zdomieszkowane włókna hybrydowe przebadano następnie pod względem konduktywności i konduktywności właściwej (**Rysunek V.2.5**).



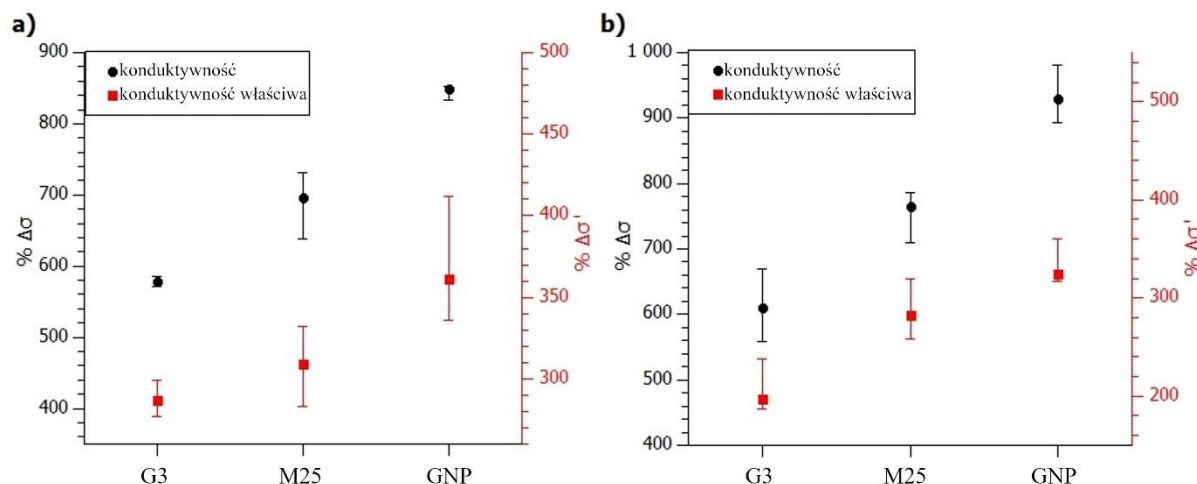
**Rysunek V.2.5** Średnia procentowa zmiana konduktywności (lewa oś) oraz konduktywności właściwej (prawa oś) oczyszczonych, zhybrydowanych z grafenem i zdomieszkowanych włókien CNT względem wartości konduktywności surowych włókien CNT.

Jak przedstawiono na **Rysunku V.2.5** największy wzrost zarówno konduktywności jak i konduktywności właściwej odnotowano dla dwóch odczynników domieszkujących: HClO<sub>4</sub> oraz Br<sub>2</sub>. Są to wyniki potwierdzające wcześniejszą definicję najskuteczniejszych procedur poprawiania przewodności elektrycznej poprzez domieszkowanie włókien czysto nanorurkowych, jednakże jak przedstawiono dokładnie poniżej, uzyskano znacznie większe poprawy przewodności elektrycznej. Procedury domieszkowania wykorzystujące oba te odczynniki zostały wykorzystane do kolejnych testów.

### 2.3. Przebadanie różnych, komercyjnie dostępnych materiałów grafenowych

W powyższych testach wykorzystywano materiał grafenowy GNP, jako, że materiał ten pozwolił na uzyskanie największych przyrostów przewodności elektrycznej w metodzie natryskowej. Aby sprawdzić, czy płatki grafenowe o różnych wymiarach mają różny wpływ na proces domieszkowania, przeprowadzono również testy z wykorzystaniem wszystkich badanych materiałów grafenowych. Na oczyszczonych włóknach nanorurkowych przeprowadzono hybrydyzację metodą namaczania w nadtlenku wodoru, z wykorzystaniem trzech materiałów grafenowych. Tak otrzymane włókna hybrydowe poddano domieszkowaniu

z wykorzystaniem kwasu nadchlorowego oraz bromu, a następnie zmierzono ich przewodność elektryczną (**Rysunek V.2.6**).

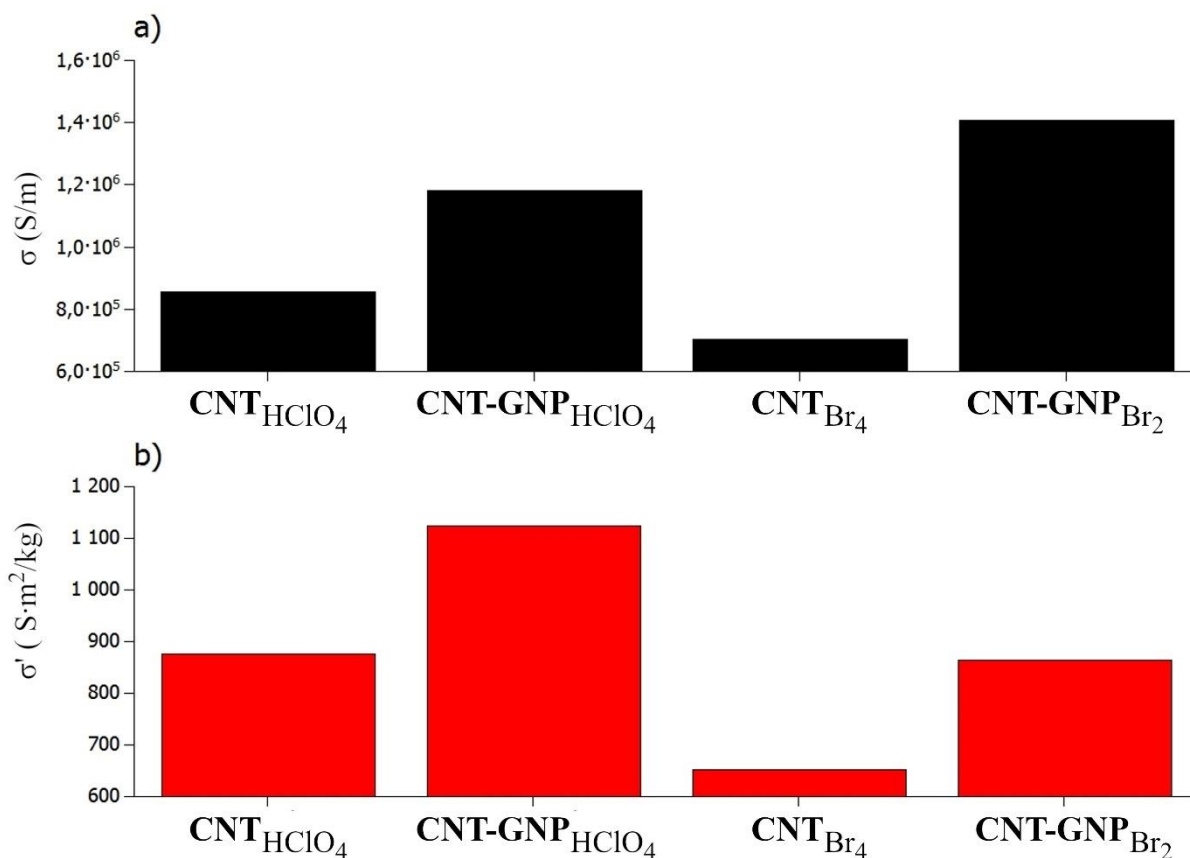


**Rysunek V.2.6** Średnia procentowa zmiana przewodności (lewa oś) oraz przewodności właściwej (prawa oś) uzyskana dla oczyszczonych włókien CNT zhybrydowanych z trzema różnymi materiałami grafenowymi oraz zdomieszkowanych HClO<sub>4</sub> (**a**) oraz Br<sub>2</sub> (**b**) obliczona względem wartości dla surowych włókien nanorurkowych.

Wyniki przedstawione na **Rysunku V.2.6** potwierdzają wyniki uzyskane w metodzie natryskowej. Zdecydowanie największy wzrost przewodności elektrycznej zanotowano dla włókien hybrydowych wytworzonych z wykorzystaniem materiału grafenowego GNP.

Interesującym jest wynik, że dodanie płatków grafenowych do struktury włókna z nanorurek węglowych powoduje znaczny wzrost skuteczności domieszkowania, definiowanej jako wzrost przewodności elektrycznej. A zatem wprowadzone do włókna CNT płatki grafenowe ułatwiają transport nośników między domieszkami a strukturą nanorurkową.

Na **Rysunku V.2.7** przedstawiono zestawienie wartości przewodności i przewodności właściwej osiągniętych poprzez domieszkowanie HClO<sub>4</sub> oraz Br<sub>2</sub> włókien czysto nanorurkowych z wartościami tych parametrów osiągniętymi w procesie domieszkowania włókien hybrydowych. Włókna hybrydowe wytworzono za pomocą wybranej metody hybrydyzacji, jaką jest namaczanie w zawieszynie grafenu w 60%-owym nadtlenku wodoru oraz z wybranym materiałem węglowym - GNP.



**Rysunek V.2.7** Porównanie wartości konduktywności (a) oraz konduktywności właściwej (b) włókien czysto nanorurkowych (CNT) oraz włókien hybrydowych nanorurkowo-grafenowych z grafenem GNP (CNT-GNP) osiągniętych w procedurach domieszkowania z wykorzystaniem  $\text{HClO}_4$  oraz  $\text{Br}_2$

Jak zaprezentowano na **Rysunku V.2.7** włókna CNT bez dodatku płatków grafenowych, poddane procedurom domieszkowania z wykorzystaniem kwasu nadchlorowego lub bromu, wykazywały wyraźnie niższe wartości przewodności elektrycznej niż włókna hybrydowe. Ponadto domieszkowanie bromem włókna czysto nanorurkowego prowadziło do niższych wartości przewodnictwa niż domieszkowanie  $\text{HClO}_4$ , podczas gdy przewodność osiągnięta dla zdomieszkowanego bromem włókna hybrydowego jest wyższa niż dla hybrydy domieszkowanej kwasem  $\text{HClO}_4$ .

Na koniec, dla wybranej metody i wybranego materiału grafenowego, porównano procentowy wzrost wartości konduktywności i konduktywności właściwej otrzymanych przy domieszkowaniu włókien czysto nanorurkowych i przy domieszkowaniu hybrydowych włókien grafenowo - nanorurkowych. Obliczono również wzrosty przewodności uzyskane poprzez samo dodanie grafenu do oczyszczonych włókien (**Tabela V.2.2**).

**Tabela V.2.2** Zestawienie wartości procentowych wzrostów konduktywności i konduktywności właściwej uzyskanych poprzez domieszkowanie włókna czysto nanorurkowego (CNT) oraz poprzez hybrydyzację i domieszkowanie włókna hybrydowego (CNT-GNP)

<b>Włókno CNT</b>					
Oczyszczanie + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HClO <sub>4</sub>		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Br <sub>2</sub>	
% $\Delta\sigma$	% $\Delta\sigma'$	% $\Delta\sigma$	% $\Delta\sigma'$	% $\Delta\sigma$	% $\Delta\sigma'$
113	136	704	295	601	156
<b>włókno hybrydowe CNT-GNP</b>					
Oczyszczanie + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> z <b>GNP</b>		HClO <sub>4</sub>		Br <sub>2</sub>	
% $\Delta\sigma$	% $\Delta\sigma'$	% $\Delta\sigma$	% $\Delta\sigma'$	% $\Delta\sigma$	% $\Delta\sigma'$
179	138	927	380	945	260

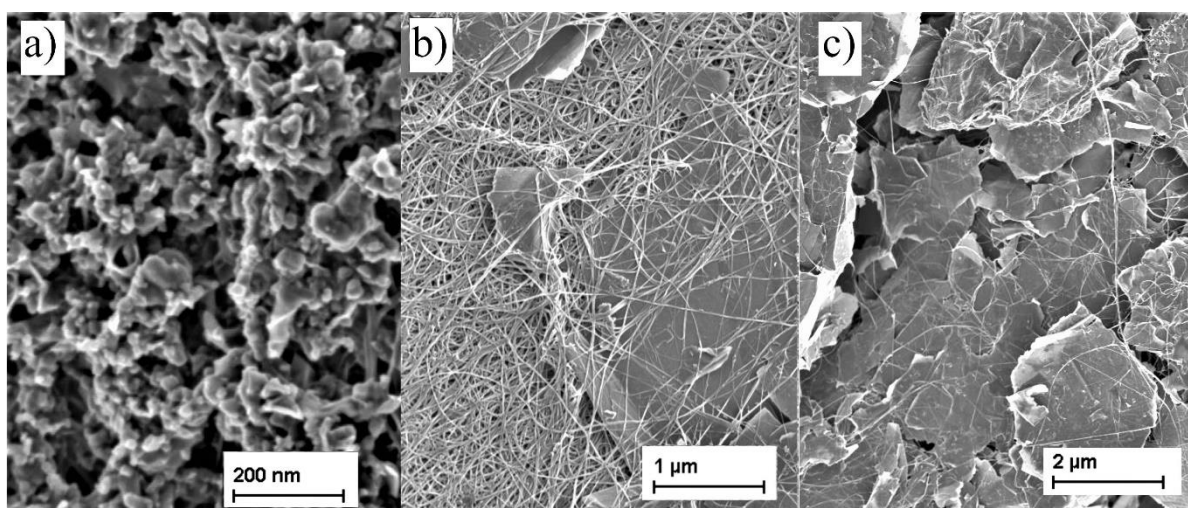
Odejmując przyrosty przewodności uzyskane przy hybrydyzacji i przy domieszkowaniu włókien czysto nanorurkowych można zauważyć następujące zależności. Procentowe wzrosty przewodności uzyskane dzięki hybrydyzacji z grafenem wynoszą 66% dla konduktywności nie uwzględniającej masy i 2% dla konduktywności właściwej. Z kolei procentowe przyrosty przewodności związane z domieszkowaniem włókien hybrydowych, względem domieszkowania włókien czysto nanorurkowych są zdecydowanie wyższe niż te uzyskane poprzez dodatek grafenu. W przypadku domieszkowania kwasem nadchlorowym są to:  $\Delta\sigma = 223\%$  i  $\Delta\sigma' = 85\%$ , a dla domieszkowania bromem:  $\Delta\sigma = 344\%$  i  $\Delta\sigma' = 104\%$ .

**Przedstawione powyżej wyniki pokazują, że dobrze osadzone płatki grafenowe odgrywają ważną rolę w transporcie ładunku w strukturach CNT. W stanie niezdomykowanym obserwowany wzrost konduktywności nie jest skorelowany z porównywalną zmianą konduktywności właściwej. Wskazuje to, że grafen odgrywa jedynie rolę przewodzącego wypełniacza w porowatej strukturze włókna. Jednakże wzrost przewodnictwa elektrycznego uzyskany poprzez wprowadzenie grafenu oraz poprzez zdomieszkowanie włókien hybrydowych nie jest superpozycją. Oznacza to więc, że nie jest to proste sumowanie korzyści uzyskanych oddzielnie z hybrydyzacji i z domieszkowania lecz, że dodatek płatek grafenowych powoduje zwiększenie skuteczności samego domieszkowania. Co prowadzi do wniosku, że płatki grafenowe uczestniczą w procesie przenoszenia ładunku między nanorurkami węglowymi i domieszkami we włóknie.**

## 2.4. Analiza charakterystyki materiałowej domieszkowanych włókien hybrydowych

Wytworzone włókna hybrydowe zostały poddane charakteryzacji materiałowej, obejmującej obrazowanie skaningowym mikroskopem elektronowym, spektroskopię ramanowską oraz pomiary wytrzymałości prądowej.

Analiza obrazów SEM włókien CNT na różnych etapach domieszkowania, przedstawiona w rozdziale 2.5 części badawczej tej rozprawy, została rozszerzona o analizę obrazów trzech różnych materiałów grafenowych, wykorzystanych w badaniach nad możliwością wytwarzania włókien hybrydowych (**Rysunek V.2.8**). Obrazowaniu poddano włókna hybrydowe CNT-grafenowe, aby umożliwić bezpośrednie porównanie rozmiarów wykorzystanych płatków, wiązek nanorurkowych we włóknie oraz szczelin między tymi wiązkami. Zważywszy na fakt, że celem tej analizy było porównanie płatków grafenowych, wybrano do jej przeprowadzenia materiały zhybrydowane metodą natryskową, jako, że płatki w tak wytworzonych włóknach stanowią warstwę wierzchnią, co ułatwia ich ocenę.

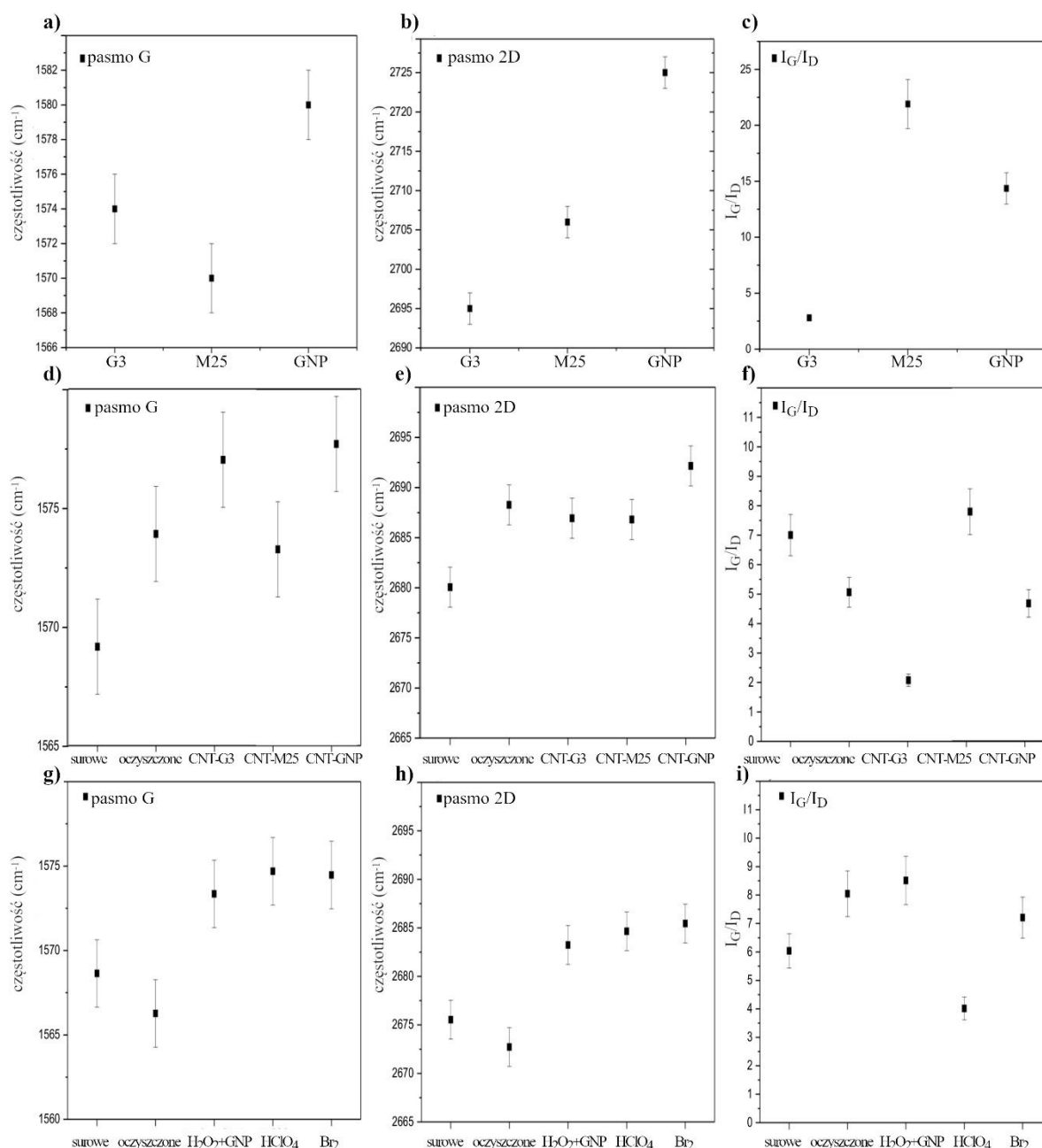


**Rysunek V.2.8** Obrazy SEM płatków grafenowych (a) G3; (b) M25 oraz (c) GNP zhybrydowanych z włóknem CNT przy użyciu metody powlekania natryskowego.

Analizując obrazy SEM łatwo zauważyć, że wykorzystane płatki grafenowe zdecydowanie różnią się między sobą. Przedstawione na **Rysunku V.2.8 a)** płatki grafenowe G3 są pozwijane w formę przypominającą główkę kapusty. Może to tłumaczyć gorsze wartości przewodnictwa uzyskane dla tego materiału grafenowego, ponieważ takie zwinięcie blokuje efektywny transport ładunków. W przypadku zarówno płatków M25 (**Rysunek V.2.8 b)**), jak i płatków GNP (**Rysunek V.2.8 c)**) widoczne są wyraźne, nie pozwijane, płatki grafenu. Płatki M25 stanowią wyraźnie większe struktury niż materiał GNP. Płatki te nie są rozłożone równomiernie na filmie CNT. Rozmiar płatków M25 może powodować, że materiał ten gorzej wniknie do

włókna CNT w metodzie namaczania, nawet pomimo rozszerzenia jego struktury pod wpływem działania stężonego  $H_2O_2$ . Z kolei, na przedstawionym na **Rysunku V.2.8 c)** obrazie SEM płatków GNP, widoczne są płatki niedużych rozmiarów, które łatwo przykryły powierzchnię filmu CNT. Takie płatki mogą być efektywniej wprowadzone do wnętrza włókna nanorurki, gdyż mniejsze rozmiary płatków łatwiej wpasują się w przestrzenie między wiązkami nanorurek. To z kolei skutkuje pożądanym oddziaływaniem takiego układu czyli umożliwia interakcje pomiędzy nanorurkami i wprowadzonymi domieszkami oraz usprawnia przemieszczanie się elektronów wzdłuż włókna.

Widma spektroskopii ramanowskiej zostały przeanalizowane zarówno dla poszerzenia informacji o różnych płatkach grafenowych, jak i w celu określenia zawartości grafenu w włóknie CNT, a także dla analizy domieszkowani hybrydowych włókien CNT-grafen (**Rysunek V.2.9**).



**Rysunek V.2.9** Porównanie położenia pasm G (a) i 2D (b) i oraz stosunku  $I_G/I_D$  (c) dla trzech różnych proszków grafenowych; Porównanie położenia pasm G (d) i 2D (e) i oraz stosunku  $I_G/I_D$  (f) dla włókien surowych, oczyszczonych i zhybrydyzowanych z trzema różnymi materiałami grafenowymi; Porównanie położenia pasm G (g) i 2D (h) i oraz stosunku  $I_G/I_D$  (i) na różnych etapach domieszkowania włókien hybrydowych CNT-GNP.

Struktura grafenu charakteryzuje się dwoma charakterystycznymi pasmami widocznymi w widmach spektroskopii Ramana. Jest to pasmo G, pochodzące, analogicznie jak w przypadku widm nanorurek węglowych, od drgań wiązań węgiel-węgiel w płaszczyznach grafenu oraz pasmo G' (zwane również pasmem 2D), które związane jest z drugorzędowym rezonansem



fotonowym. Próbki, które obarczone są defektami strukturalnymi wykazują również dodatkowe pasmo w widmach ramanowskich - pasmo D<sup>397</sup>. W przypadku grafenu jednowarstwowego pozycja pasma G wynosi 1587 cm<sup>-1</sup><sup>398</sup>. Z kolei położenia pasm D i 2D wykazują zależność od energii wzbudzającego lasera. W badaniach opisywanych w niniejszej rozprawie próbki były badane z wykorzystaniem lasera o długości fali równej 488 nm. Energia wzbudzenia dla lasera o tej długości fali wynosi około 2,54 eV. Dla tej energii wzbudzenia pasma D i 2D powinny pojawić się przy około 1350 cm<sup>-1</sup> dla pasma D oraz 2700 cm<sup>-1</sup> dla pasma 2D<sup>399</sup>. Wraz ze wzrostem liczby warstw w strukturze grafenu, można zaobserwować przesunięcie pasma 2D w stronę wyższych częstotliwości<sup>400</sup>.

Analizę zmierzonych widm ramanowskich rozpoczęto od analizy przesunięcia pasma 2D dla trzech proszków grafenowych wykorzystanych do badań, pod względem określenia liczby ich warstw (**Rysunek V.2.9 b**). Największe przesunięcie pasma 2D w górę obserwowane jest dla materiału węglowego M25, co świadczy o największej ilości warstw w tym materiale. Analizując grafen G3 nie występuje przesunięcie położenia pasma 2D względem wartości definiowanej dla monowarstwy. W przypadku grafenu GNP występuje przesunięcie pasma 2D w kierunku wyższych częstotliwości, jednak jest ono mniejsze niż to obserwowane dla grafenu M25. Takie wyniki sugerują, że najmniejszą ilość warstw ma materiał G3, materiał M25 ma ich najwięcej, natomiast grafen GNP ma grubość pośrednią. Wyniki takie spójne są z danymi zaczerpniętymi z kart charakterystyk materiałów.

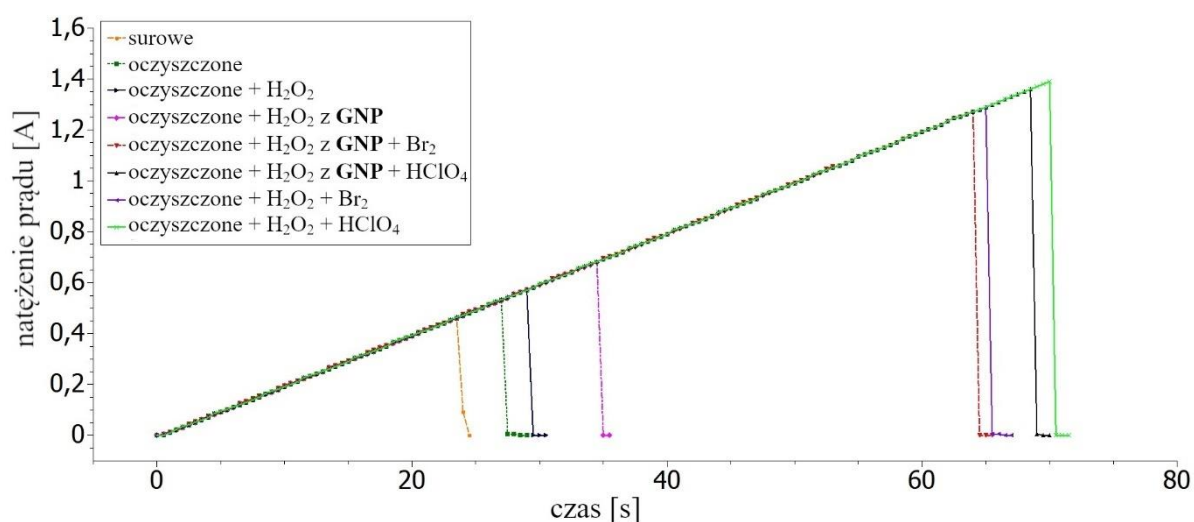
Ponadto, skoro pojawianie się pasma D jest bezpośrednio związane z defektami w strukturze grafenu to do weryfikacji jakości struktury grafenu można wykorzystywać wartość stosunku  $I_G/I_D$ <sup>401</sup>. Defekty w strukturze grafenu można rozumieć jako zerwane wiązania węgla sp<sup>2</sup>, a zatem stosunek  $I_G/I_D$  można rozumieć jako stosunek zawartości w strukturze węgla sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> (węgiel o hybrydyzacji sp<sup>3</sup> może pojawiać się na przykład w utlenionej strukturze). Im wyższy zatem stosunek  $I_G/I_D$ , tym mniejsza liczba węgla sp<sup>3</sup> znajduje się wewnątrz takiej struktury. Patrząc w ten sposób na porównanie  $I_G/I_D$  dla trzech różnych płatków grafenowych (**Rysunek V.2.9 c**), materiałem o najmniejszej zawartości defektów strukturalnych wydaje się być GNP. Najbardziej utlenionym lub uszkodzonym w inny sposób jest z kolei grafen G3. Taki obraz materiału G3 może być związany z faktem, że grafen G3 jest zwinięty w postać główki kapusty, co wykazała analiza obrazów SEM.

W kolejnym kroku analizy zmierzonych widm porównano pozycje pasm i stosunek  $I_G/I_D$  zmierzone dla próbek proszków grafenowych oraz dla włókien CNT hybrydowanych z tymi materiałami grafenowymi. Porównując przesunięcia między włóknami hybrydowymi a

surowym i oczyszczonym włóknem czysto nanorurkowym (**Rysunek V.2.9 d-f**), istnieje analogia do położenia pasm i wartości stosunku  $I_G/I_D$  dla trzech różnych płatek grafenowych (**Rysunek V.2.9 a-c**). To sugeruje, że płatki grafenowe zostały z powodzeniem wprowadzone do struktury włókna CNT.

Ponadto, patrząc na domieszkowane włókna hybrydowe (**Rysunek V.2.9 g-i**), widoczne są analogiczne przesunięcia, jakie opisano w rozdziale V.1.5 niniejszej pracy dla włókien czysto nanorurkowych zdomieszkowanych za pomocą analogicznych procedur. Oznacza to, że środki domieszkujące reagują w podobny sposób z włóknami CNT i włóknami hybrydyzowanymi z płatkami grafenowymi.

Włókna hybrydowe poddano również pomiarom wytrzymałości prądowej gdyż jak wspomniano wcześniej, jest to istotny parametr w kwestii pożądanych aplikacji tych materiałów jako przewodów elektrycznych (**Rysunek V.2.10**). Przeprowadzono testy z przyrostem natężenia prądu równym 0,01 A i czasem trwania kroku 1 s.



**Rysunek V.2.10** Wykresy wytrzymałości prądowej zmierzonej dla włókien CNT na różnych etapach hybrydyzacji: surowe, oczyszczone, zhybrydyzowane z płatkami GNP oraz włókien hybrydowych zdomieszkowanych  $HClO_4$  oraz  $Br_2$ , wraz z wykresami dla włókien czysto nanorurkowych poddanych działaniu  $H_2O_2$  oraz zdomieszkowanych  $HClO_4$  oraz  $Br_2$ . Wszystkie przebiegi badane z przyrostem natężenia prądu równym 0,01 A i czasem trwania kroku 1 s.

Jak pokazano na **Rysunku V.2.10** prąd, który może przepływać przez włókno, bez jego uszkodzenia, wzrasta po każdym etapie oczyszczania i domieszkowania. W przypadku włókien hybrydowych, najlepsze wyniki uzyskuje się dla włókien zdomieszkowanych  $HClO_4$ , co jest zgodne z poprzednimi wynikami dla włókien czysto nanorurkowych. Hybrydyzacja nie

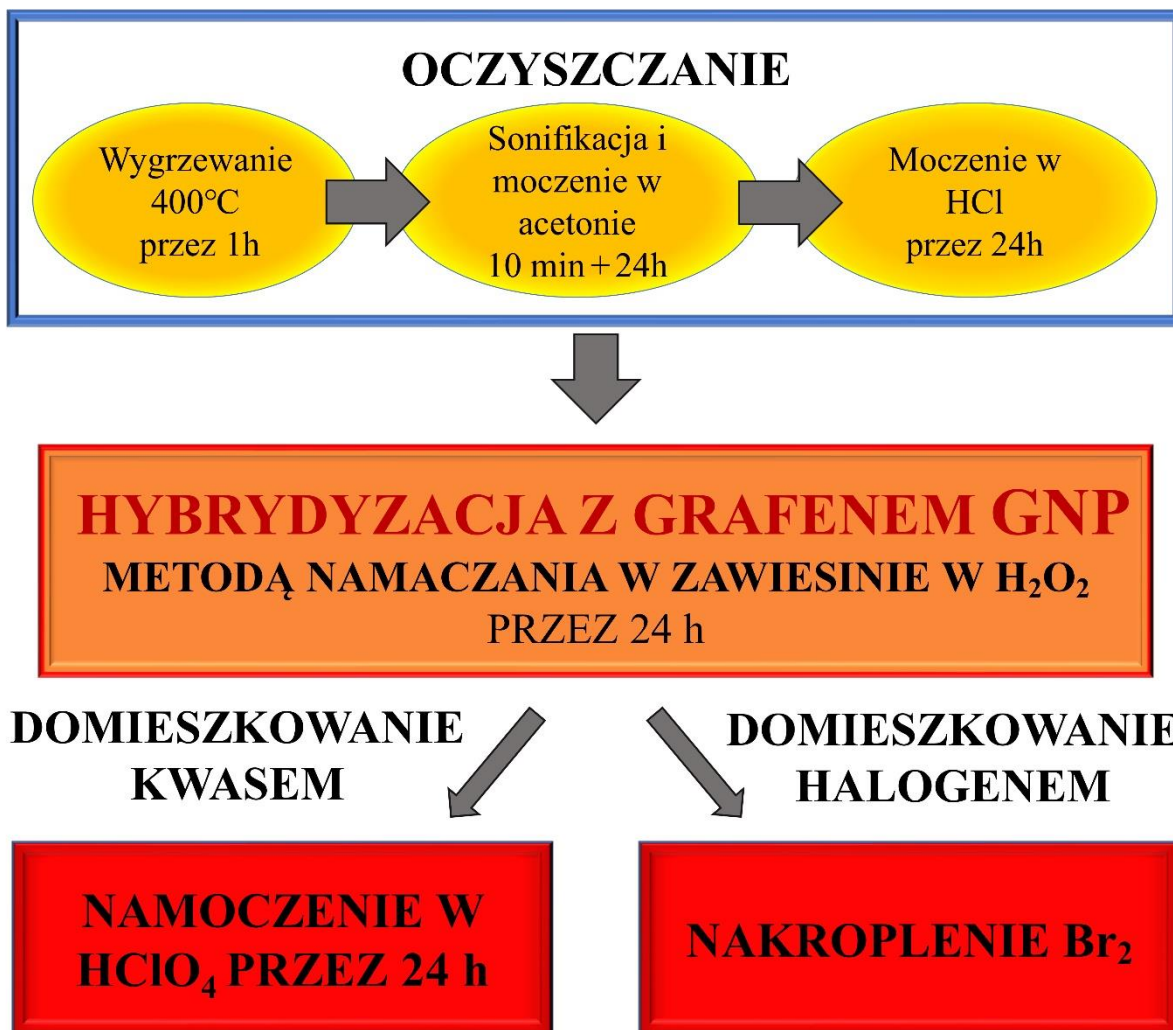
powoduje znaczących zmian w wytrzymałości prądowej włókien zdomieszkowanych. Porównując jednak zhybrydyzowane włókno (hybrydyzacja z materiałem GNP przy użyciu zawiesiny grafenu w  $H_2O_2$ ) z oczyszczonym i potraktowanym  $H_2O_2$  włóknem czysto nanorurkowym, obserwuje się niewielki wzrost transmitowanego prądu dla włókna hybrydowego. W przypadku włókna CNT bez dodatku płatek grafenowych maksymalny prąd wynosi 0,57A, a w przypadku włókna hybrydowego CNT-GNP 0,66 A.

Jest to zatem kolejny dowód, że hybrydyzacja włókien nanorurkowych z płatkami grafenowymi skutkuje stworzeniem interesującego materiału, pozwalającego na uzyskanie lepszych parametrów elektrycznych przy zdomieszkowaniu niż materiał czysto nanorurkowy.

## **2.5. Opracowana technologia wytwarzania domieszkowanych włókien hybrydowych nanorurkowo-grafenowych**

Badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy, w obszarze opracowania technologii wytwarzania włókien hybrydowych CNT - grafenowych, pozwoliły na zdefiniowanie skutecznej metody hybrydyzacji włókien z nanorurek węglowych z nanopłatkami grafenowymi. Wybrany proces hybrydyzacji jest namaczanie włókna CNT w zawieszynie grafenowej z wykorzystaniem ośrodka rozpraszającego w postaci 60%-owego nadtlenku wodoru. Metoda ta pozwala na efektywne wprowadzanie materiału grafenowego do wnętrza włókna CNT. Proszkiem grafenowym, zdefiniowanym jako najlepszy z przebadanych, który pozwolił na uzyskanie największego przyrostu zarówno konduktywności jak i konduktywności właściwej jest materiał GNP. Z uwzględnieniem wyników otrzymanych podczas badań technologii domieszkowania włókien czysto nanorurkowych opracowano ponadto metodę otrzymywania domieszkowanych włókien hybrydowych o wysokiej przewodności elektrycznej. Procedura ta, zgodnie z wcześniej przedstawioną procedurą domieszkowania włókien czysto nanorurkowych przewiduje dwie ścieżki, z wykorzystaniem kwasu nadchlorowego, bądź bromu, jako odczynnika domieszkującego.

Na **Rysunku V.2.11** przedstawiono w postaci graficznej procedurę opracowanej technologii wytwarzania domieszkowanych włókien hybrydowych nanorurkowo-grafenowych.



**Rysunek V.2.11** Schemat procedury wytwarzania domieszkowanych włókien hybrydowych nanorurkowo-grafenowych.

Przedstawiona na **Rysunku V.2.11** procedura pozwala na poprawę zarówno konduktywności nie uwzględniającej masy, jak i konduktywności właściwej, w stosunku do wartości tych parametrów otrzymywanych dla surowych włókien czysto nanorurkowych. Ponadto poprawa przewodności jest większa niż uzyskana poprzez domieszkowanie włókien czysto-nanorurkowych. Procedura obejmująca domieszkowanie kwasem nadchlorowym pozwala na poprawę konduktywności o **927%**, a konduktywności właściwej o **380%**. Procedura z zastosowaniem bromu, pozwala na poprawę tych wartości o odpowiednio **945%** i **260%**.

**Etap oczyszczania** pozwala pozbyć się zanieczyszczeń z włókna CNT, wprowadzone domieszki dostarczają potrzebnych dla poprawy przewodności elektrycznej ładunków elektrycznych, a dodatek płatków grafenowych ułatwia transport ładunków między domieszkami a nanorurkami we włóknie. Finalnie procedura ta pozwala na poprawę przewodności elektrycznej powyżej wartości przewidywanych w tezie rozprawy.

## 2.6. Wyjaśnienie mechanizmu poprawy przewodności elektrycznej w hybrydowych włóknach domieszkowanych na podstawie modelu teoretycznego

Komputerowy model teoretyczny jest narzędziem często wykorzystywanym dla wyjaśnienia mechanizmów i obserwacji poczynionych w trakcie badań. Model taki pozwala na komputerowe obliczenia gęstości stanów elektronowych i pozwala na obliczenia właściwości transportu ładunku.

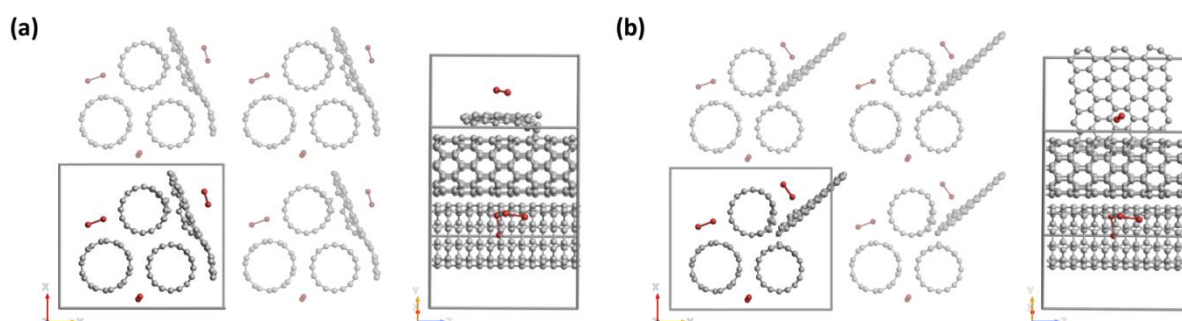
Opracowana w niniejszej pracy procedura wytwarzania domieszkowanych włókien hybrydowych nanorurkowo-grafenowych stała się podstawą obliczeń teoretycznych przeprowadzonych przez dr Karolinę Milowską z Uniwersytetu w Cambridge.

Przeprowadzono badania strukturalnych i elektronicznych własności hybrydowych systemów nanorurkowo-grafenowych w ramach spolaryzowanej spektralnie funkcjonalnej teorii gęstości (DFT)<sup>402,403</sup> wdrożonej w SIESTA<sup>404</sup>. Modele hybrydowe przedstawione schematycznie na rysunku T1 zostały w pełni zoptymalizowane, aż maksymalna siła zbiegła się poniżej 0,001 eV / Å, a energia całkowita zmieniła się o mniej niż  $10^{-5}$  eV na atom.

Przebadano także transport elektronowy w wytworzonych materiałach hybrydowych za pomocą nierównowagowej funkcji Green'a (NEGF) w ramach formalizmu Keldysh, wdrożonego w TranSIESTA<sup>405</sup>.

Zamodelowano domieszkowanie włókien hybrydowych w postaci różnych systemów pokazanych schematycznie na **Rysunku V.2.12**. Każdy system hybrydowy złożony jest z modelu włókna CNT zbudowanego z trzech jednościennych CNT (jednej metalicznej (5,5) i dwóch półprzewodnikowych (8,0)) oraz z płatką grafenowego o krawędziach zarówno fotełowych jak i zig-zag. Obliczenia przeprowadzono za pomocą prostokątnej superkomórki o wymiarach 20,5 Å, 23,4 Å i 17,4 Å wzdłuż kierunków x, y oraz z. Rozważono dwie różne orientacje płatków grafenowych: powyżej dwóch półprzewodnikowych nanorurek w jednym włóknie (model CNT + G1, **Rysunek V.2.12 a**) oraz pomiędzy sąsiednimi włóknami (model CNT + G2, **Rysunek V.2.12 b**). Odczynniki domieszkujące, w postaci Br<sub>2</sub> i HClO<sub>4</sub>, zostały umieszczone wokół włókna CNT w postaci trzech oddzielnych grup na każdą superkomórkę. Odpowiada to odpowiednio 8,0% wagowych i 5,2% wagowych grup Br<sub>2</sub> i HClO<sub>4</sub> w układach hybrydowych. Aby odtworzyć warunki eksperymentalne, optymalizację geometrii domieszkowanego systemu hybrydowego przeprowadzono w trzech etapach. Pierwszym krokiem była pełna optymalizacja struktury czystego włókna CNT, kolejnym była optymalizacja po dodaniu płatką grafenowego, ostatni krok obejmował optymalizację po

wprowadzeniu domieszek. Kolejne optymalizacje zachowywały dystans między nanorurkami i parametry sieci superkomórkowej. Wykazano, że orientacja domieszek, zwłaszcza  $\text{Br}_2$ , silnie zależy od orientacji wiązań  $\text{sp}^2$  w sieci węglowej. Interakcje między nanorurkami, płatkami grafenowymi i domieszkami indukują zmiany strukturalne we wszystkich elementach systemu. Najbardziej widoczne są deformacje płatków grafenowych, które są również konsekwencją rozmiaru używanych modeli grafenu i braku nasycenia krawędzi. Zaobserwowano także nieznaczne wydłużenia wiązań w domieszkach w porównaniu do ich wartości w przypadku odizolowanych od struktur nanowęglowych. Najważniejsza zdaje się być jednak zmiana sieci  $\text{sp}^2$  nanorurek. Współczynnik zmiany promienia CNT (CV), będący znormalizowaną miarą zmiany kształtu nanorurki, waha się od 0,0086 do 0,0436.



**Rysunek V.2.12.** Przekrój i widok boczny w pełni zoptymalizowanych domieszkowanych bromem systemów hybrydowych CNT + G. Atomy bromu są przedstawione na czerwono, a atomy węgla na szaro. **a)** płatek grafenowy G1 umieszczony nad nanorurkami półprzewodnikowymi w obrębie jednego włókna, **b)** płatek grafenowy G2 jest obrócony o 90 stopni i łączy sąsiednie włókna CNT.

Aby w pełni zrozumieć charakter i źródło interakcji między CNT, płatkami grafenowymi i domieszkami, należy przeanalizować właściwości elektronowe domieszkowanych systemów hybrydowych CNT + G. Porównanie czystego włókna CNT i hybrydowych systemów CNT + G pokazało, że dodanie płatka grafenowego znacznie zwiększa całkowitą liczbę dostępnych stanów elektronowych na poziomie Fermiego. Taka modyfikacja włókien CNT wprowadza nowe stany, które mogą umożliwić otwieranie nowych kanałów przewodzenia. G1 wprowadza więcej stanów niż G2. Może to sugerować lepszą wydajność elektryczną układu CNT + G1 w stosunku do układu CNT + G2. Przy domieszkowaniu systemów hybrydowych zauważono, że obydwie domieszki poprawiają liczbę dostępnych stanów na poziomie Fermiego w przypadku układu CNT + G2, natomiast w przypadku układu

CNT + G1 efekt taki obserwuje się tylko dla  $\text{HClO}_4$ . A zatem ułożenie płatka grafenowego wewnątrz struktury włókna skutkuje różnymi interakcjami elektronowymi między domieszką a włóknem.

Wykonano również obliczenia transportowe. Aby odtworzyć warunki eksperymentalne modele użyte w analizie właściwości strukturalnych i elektronicznych zostały umieszczone pomiędzy dwiema metalowymi elektrodami. Jak pokazały obliczenia eksperymenty i obliczenia DFT, dodanie płatka grafenowego do włókna CNT może znacząco poprawić gęstość prądu i przewodność systemu. Jednak wpływ płatka grafenu na właściwości transportu elektrycznego układu zależy od orientacji płatek grafenowych, a także od przyłożonego napięcia. Najlepsze wyniki uzyskano dla układu hybrydowego zawierającego G2. Płatek grafenowy G2 łączący sąsiednie włókna CNT może poprawić konduktywność o ponad 100% w porównaniu z czystym włóknem CNT. Podobną tendencję można zaobserwować dla układu zawierającego płatek grafenowy G1 łączący CNT wewnątrz włókna. Ponieważ ten drugi model lepiej odzwierciedla sytuację eksperymentalną, obliczenia były skupione głównie na systemach hybrydowych zawierających G1. Zgodnie z wynikami eksperymentów, obliczenia DFT wskazały, że oba rodzaje domieszkowania mogą poprawić wydajność elektryczną systemu hybrydowego. Współczynniki przepuszczalności na poziomie Fermiego przy zerowym napięciu polaryzacji zastosowane do wszystkich systemów domieszkowanych CNT + G1 są wyższe niż w przypadku niedomieszkowanych układów CNT + G1. Obliczenia pokazują, że domieszkowanie  $\text{HClO}_4$  jest bardziej korzystne niż domieszkowanie za pomocą  $\text{Br}_2$  tylko przy niewielkim napięciu. Największy wzrost przewodnictwa można zaobserwować w przypadku domieszkowania  $\text{Br}_2$  (przy napięciu 1,5 V). Porównując konduktywność właściwą, całkowita zmiana procentowa jest mniejsza.

**Przeprowadzone obliczenia teoretyczne pozwalają zatem nie tylko wyjaśnić mechanizmy zachodzące między poszczególnymi elementami układu domieszkowanych włókien hybrydowych, ale również potwierdzają trendy uzyskane w badaniach eksperymentalnych.**

**Przeprowadzone obliczenia komputerowe potwierdziły wyniki eksperymentalne, iż zaproponowana autorska metoda modyfikacji składu włókna z nanorurek węglowych poprzez ich oczyszczanie, hybrydyzację z grafenem i odpowiednie domieszkowanie pozwala na znaczną poprawę parametrów elektrycznych materiałów.**

## V.II APLIKACJE WŁÓKIEN Z NANORUREK WĘGLOWYCH

Poniższy rozdział poświęcony jest aplikacjom włókien z nanorurek węglowych jako przewodów elektrycznych. Jak wspomniano we wstępie literaturowym, wykorzystanie włókien CNT do zastosowań elektrycznych o wysokich wymaganiach, takich jak w przypadku linii wysokiego napięcia nie jest możliwe przy obecnie dostępnej technologii wytwarzania włókien nanorurkowych. Możliwe są jednakże aplikacje, w których wymagania co do parametrów są niższe. W niniejszej pracy rozważono aplikacje włókien CNT jako uzwojenia silnika elektrycznego. Silniki z uzwojeniem z nanorurek węglowych charakteryzować się mogą niższą masą niż przy standardowych uzwojeniach miedzianych. Mniejsza masa maszyn elektrycznych wpływa na masę całego urządzenia, w którym takie maszyny są stosowane, co jest pożądanym efektem w wielu zastosowaniach. Rozważono również aplikacje włókien CNT jako elektrycznych przewodów do zastosowań w tekstronice, czyli dziedzinie łączącej elektronikę z przemysłem odzieżowym. Jak wspomniano wcześniej w niniejszej rozprawie, jest to niezwykle obiecujące zastosowanie, gdyż włókna CNT wykazują właściwości elastyczne przewyższające elastyczność standardowych przewodów metalowych, co jest bardzo istotne w przypadku aplikacji tekstronicznych. Ponadto, wymagania stawiane parametrom przewodności elektrycznej takich przewodów są niższe niż w przypadku zastosowań jako uzwojenia maszyn elektrycznych, co jest to wysoce istotne zważywszy na obecny stan technologii wytwarzania włókien CNT.

Umożliwienie aplikacji włókien z nanorurek węglowych jako przewodów elektrycznych wymaga wykonania izolacji elektrycznej. Jest ona wymagana zarówno w przypadku uzwojeń maszyn elektrycznych, gdzie niezbędne jest odizolowanie zwojów cewki dla zapewnienia jej poprawnego działania, jak i w przypadku aplikacji tekstronicznych, gdzie praca takich przewodów odbywałaby się przeważnie w kontakcie ze skórą. Jak przedstawiono w części literaturowej niniejszej pracy niewiele jest publikacji naukowych w tym temacie<sup>314-316</sup>. Dodatkowo często dotyczą metod trudno skalowalnych<sup>314,316</sup>. Ponadto wytwarzane powłoki są zazwyczaj stosunkowo grube, co powoduje pogorszenie parametrów mechanicznych przewodów tak otrzymywanych<sup>314</sup>. Z tych powodów w poniższym rozdziale przedstawiono nowe metody izolacji elektrycznej włókien CNT, które umożliwiają pokrywanie włókien bardzo długich, co pozwala na produkcję wielkoskalową. Dodatkowo, wychodząc naprzeciw dwóm różnym wymienionym aplikacjom, zaproponowano pokrycia dostosowane konkretnie do tych zastosowań.



## 1. Wytwarzanie izolowanych przewodów do zastosowania w maszynach elektrycznych

W celu wytworzenia nanorurkowych przewodów elektrycznych do zastosowania w maszynach elektrycznych, do izolacji wykorzystano standardowe polimery stosowane w izolacji przewodów w przemyśle. Jak wspomniano w pierwszym rozdziale części badawczej niniejszej pracy, wybrano trzy polimery poliestrowo-imidowe firmy Enamel: Sinvar 308/22, Terebec MT 533/28 oraz Allotherm 602L/25. Wybór ten uwarunkowany był faktem, iż są to polimery, które zgodnie z ich kartą charakterystyki, przeznaczone są do pokrywania cienkich przewodów. Charakteryzują się one stosunkowo niską lepkością, w porównaniu do innych polimerów stosowanych w analogicznych zastosowaniach, co jest niezbędne do wytworzenia cienkich pokryć. Aby móc porównać wpływ parametru lepkości na proces izolacji włókien CNT wybrano polimery o zbliżonych temperaturach nanoszenia oraz przeznaczone do izolacji przewodów o zbliżonej grubości (**Tabela V.II.1**)<sup>349</sup>.

**Tabela V.II.1** Parametry lepkości, temperatury nanoszenia dla trzech wybranych polimerów oraz grubości przewodów, do pokrywania których są one przeznaczone<sup>349</sup>

Polimer	lepkość w 23 °C [mPa·s]	temperatura nanoszenia [°C]	grubość przewodów [mm]
Sinvar 308/22	34-38	520	0,25
Terebec 533/23	45-55	525	0,20
Allotherm 602L/25	80-140	520	0,20

Aplikacja takich płynnych polimerów odbywać się powinna w pionowych piecach laboratoryjnych. Z tego względu do wytworzenia izolacji zbudowano odpowiednie stanowisko laboratoryjne (**Rysunek V.II.1**). Stanowisko to zostało wykonane w ramach projektu LIDER/220/L-6/14/NCBR/2015 we współpracy z dr. Tomaszem Giżewskim z Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Lubelskiej.

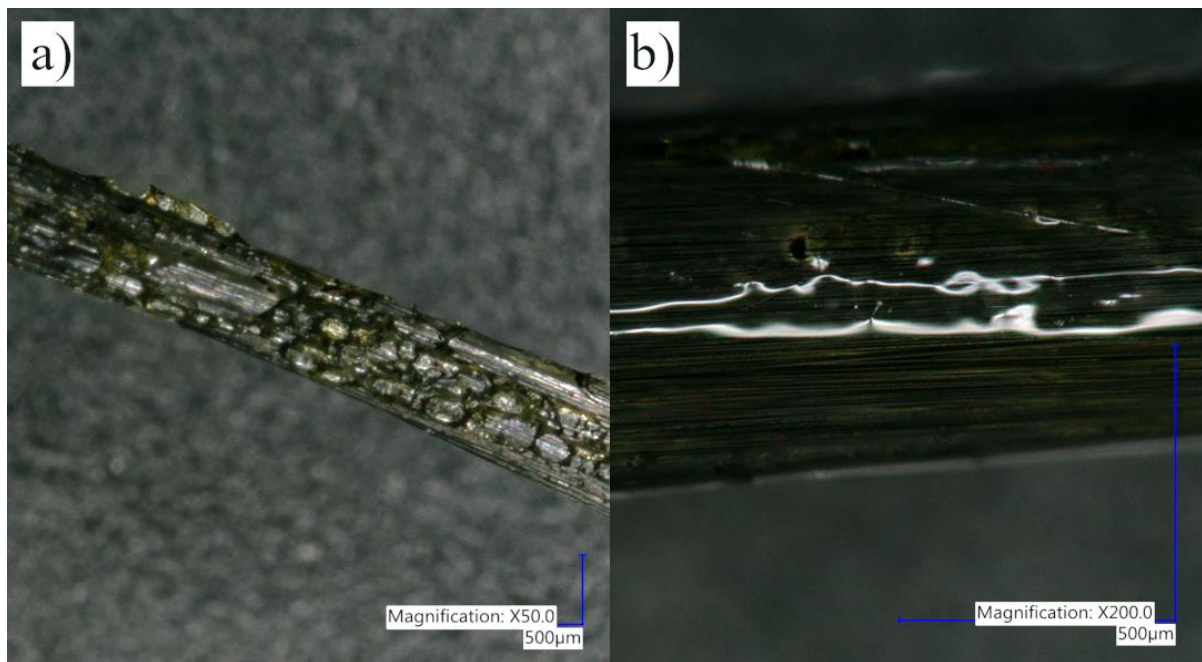


**Rysunek V.II.1** Zdjęcie przedstawiające stanowisko laboratoryjne wykorzystywane do wytwarzania izolacji elektrycznej płynnymi polimerami.

Podstawowym elementem stanowiska przedstawionego na **Rysunku V.II.1** jest pionowy piec laboratoryjny firmy IZO o maksymalnej temperaturze wygrzewania wynoszącej 800 °C. Ponadto zamontowano silnik elektryczny sterowany napięciowo, z zasilacza prądu stałego TTI QL564P, który umożliwił jednostajne przewijanie włókna naniesionym polimerem przez piec. Silnik wraz ze szpulą, na którą nawijane było zaizolowane włókno umiejscowiono na metalowym stelażu. Włókno z nanorurek węglowych zostało nawinięte na małą szpulę, która została nałożona na metalowy pręt mocujący, umożliwiający jej obrót, a następnie wprowadzona do pojemnika z płynnym polimerem. Włókno było odwijane ze szpuli zanurzonej w polimerze, po czym przechodziło przez piec, gdzie następowało termiczne utwardzenie polimeru. Finalnie, zaizolowane włókno zostało nawinięte na wyjściową szpulę.

Aplikacja izolacji wiązała się z doбором odpowiedniej prędkości przewijania włókna, determinującej czas przebywania włókna w piecu. Niezbędne było zachowanie czasu potrzebnego do utwardzenia izolacji, by nie była ona już płynna, równocześnie dbając, aby polimer nie uległ zbyt silnemu utwardzeniu, tak aby zaizolowane włókno pozostało elastyczne. Przeprowadzone badania pokazały, że najwłaściwsza nastawa natężenia prądu sterującego prędkością przewijania wynosi 8 V. Nastawa 10 V powodowała, że izolacja była jeszcze płynna, z kolei wolniejsze przewijanie skutkowało otrzymaniem sztywnego przewodu.

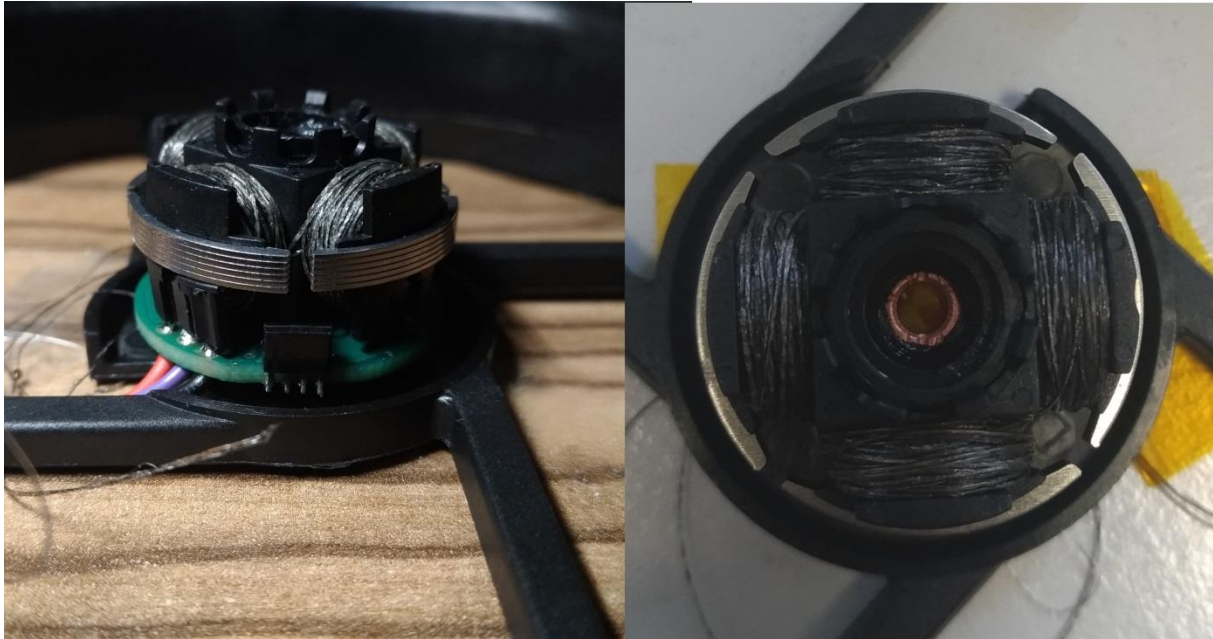
Przeprowadzono testy z wykorzystaniem wszystkich trzech polimerów. Badania te pozwoliły na określenie najodpowiedniejszego materiału izolującego. Dobór polimeru odbywał się poprzez obserwację otrzymywanej izolacji pod mikroskopem optycznym (wykorzystano mikroskop Keyence VHX-900 F przedstawiony na **Rysunku IV.3.1**), a także poprzez mechaniczne zginanie zaizolowanego włókna w celu określenia właściwości elastycznych. Ponadto po wykonaniu pokrycia sprawdzano jakość uzyskanej warstwy izolującej poprzez pomiar rezystancji między dwoma zaizolowanymi fragmentami włókna, imitując w ten sposób wartość rezystancji pomiędzy zwojami cewki nawiniętej z włókna. Wskazanie miernika poniżej 10 M $\Omega$  uznawano za przebicie warstwy izolującej a zatem niewłaściwe pokrycie włókna polimerem. Kluczowym parametrem w kontekście izolacji włókien nanorurkowych okazała się lepkość polimeru. Polimer Allotherm 602L/25, który charakteryzował się największą lepkością, po nałożeniu na włókno CNT formował niejednorodności w postaci grudek, które zmniejszały parametry elastyczności włókna (**Rysunek V.II.2 a**). Polimery o mniejszej lepkości: Sinvar 308/22 oraz Terebec 533/23 pozwoliły na uzyskanie bardziej jednorodnych pokryć. Jednakże, zbyt mała lepkość polimeru Sinvar 308/22 skutkowała wytworzeniem bardzo cienkiego pokrycia, które przy pomiarach rezystancji wskazywało na niewystarczającą izolację. Z powyższych względów jako najlepszy przetestowany polimer izolujący do wytwarzania nanorurkowych przewodów elektrycznych do zastosowań w maszynach elektrycznych został wybrany polimer Terebec 533/23. Za pomocą dobranej nastawy prędkości przewijania wynoszącej 8 V, przy wykorzystaniu polimeru Terebec 533/23 uzyskano jednorodną, cienką warstwę, wykazującą dobre własności izolujące (**Rysunek V.II.2 b**).



**Rysunek V.II.2** Zdjęcia z mikroskopu optycznego przedstawiające **a)** Niejednorodne pokrycie włókna nanorurkowego polimerem Allotherm 602L/25 o wysokiej lepkości, **a)** jednorodne pokrycie włókna nanorurkowego polimerem Terebec 533/23.

Jak przedstawiono na **Rysunku V.II.2** pokrycie polimerem Allotherm 602L/25 wykazywało widoczne zbrylanie się na powierzchni włókna CNT (**Rysunek V.II.2 a)**), z kolei polimer Terebec 533/23 pozwolił na uzyskanie gładkiej, jednorodnej warstwy. Nie zaobserwowano grudek czy nierówności nawet przy czterokrotnie większym powiększeniu obrazu w mikroskopie niż przedstawionym dla polimeru Allotherm (**Rysunek V.II.2 b)**).

Przy zastosowaniu dobranych parametrów nastawy oraz przy użyciu wybranego polimeru Terebec 533/23 zaizolowano 30 metrów włókna nanorurkowego. Uzyskany w ten sposób nanorurkowy przewód elektryczny posłużył do nawinięcia twornika silnika elektrycznego (**Rysunek V.II.3**). Silnik ten został wykonany i przebadany we współpracy z dr. Łukaszem Kurzepą i inż. Magdaleną Pietras.



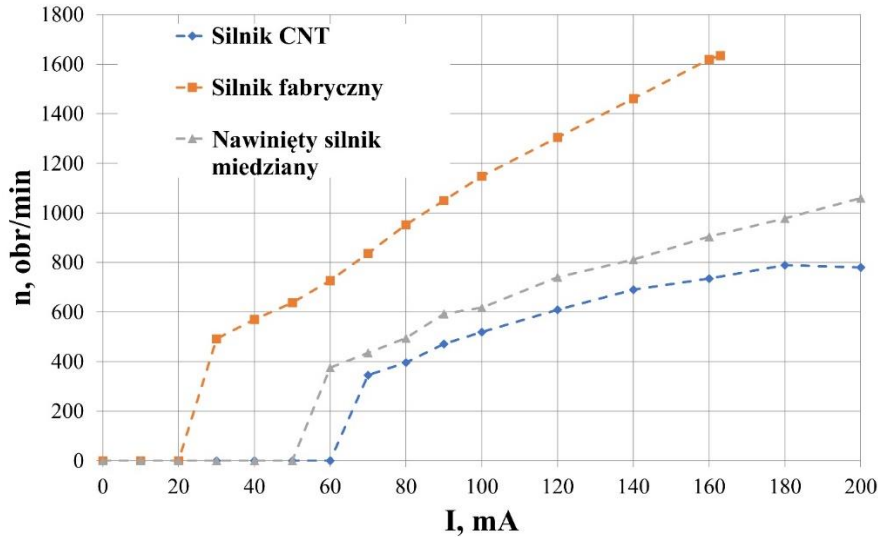
**Rysunek V.II.3** Silnik elektryczny uzwojony przewodem z nanorurek węglowych.

Charakterystykę nawiniętych zwojów przedstawiono w **Tabeli V.II.2**.

**Tabela V.II.2** Parametry zwojów twornika nawiniętego z zaizolowanego włókna CNT

	Cewka zewnętrzna	Cewka wewnętrzna
Długość wykorzystanego włókna (w przybliżeniu)	8 m	10 m
Rezystancja włókna po nawinięciu na rdzeń silnika	240 $\Omega$	300 $\Omega$
Liczba zwojów	4 x 80	4 x 70

Tak wykonany silnik poddano wstępnym testom. Przy zasilaniu napięciem o różnych wartościach mierzono prąd pobierany i uzyskiwaną prędkość obrotową. Dokonano także porównania tych osiągnięć z osiągnięciami silników o uzwojeniach miedzianych, jednym fabrycznym, drugim ręcznie nawiniętym. Należy jednak zwrócić uwagę, że porównywane silniki różniły się liczbą zwojów. Jak wskazano w **Tabeli V.II.2** w silniku o uzwojeniu nanorurkowym na każdy biegun rdzenia przypadało 80 i 70 zwojów, z kolei w silniku ręcznie nawiniętym przewodem miedzianym liczby te wynosiły w obu cewkach po 100 zwojów, a w silniku fabrycznym wszystkie bieguny obu cewek wynosiły po 250 zwojów. Na **Rysunku V.II.4** przedstawiono otrzymane wyniki pomiarów.



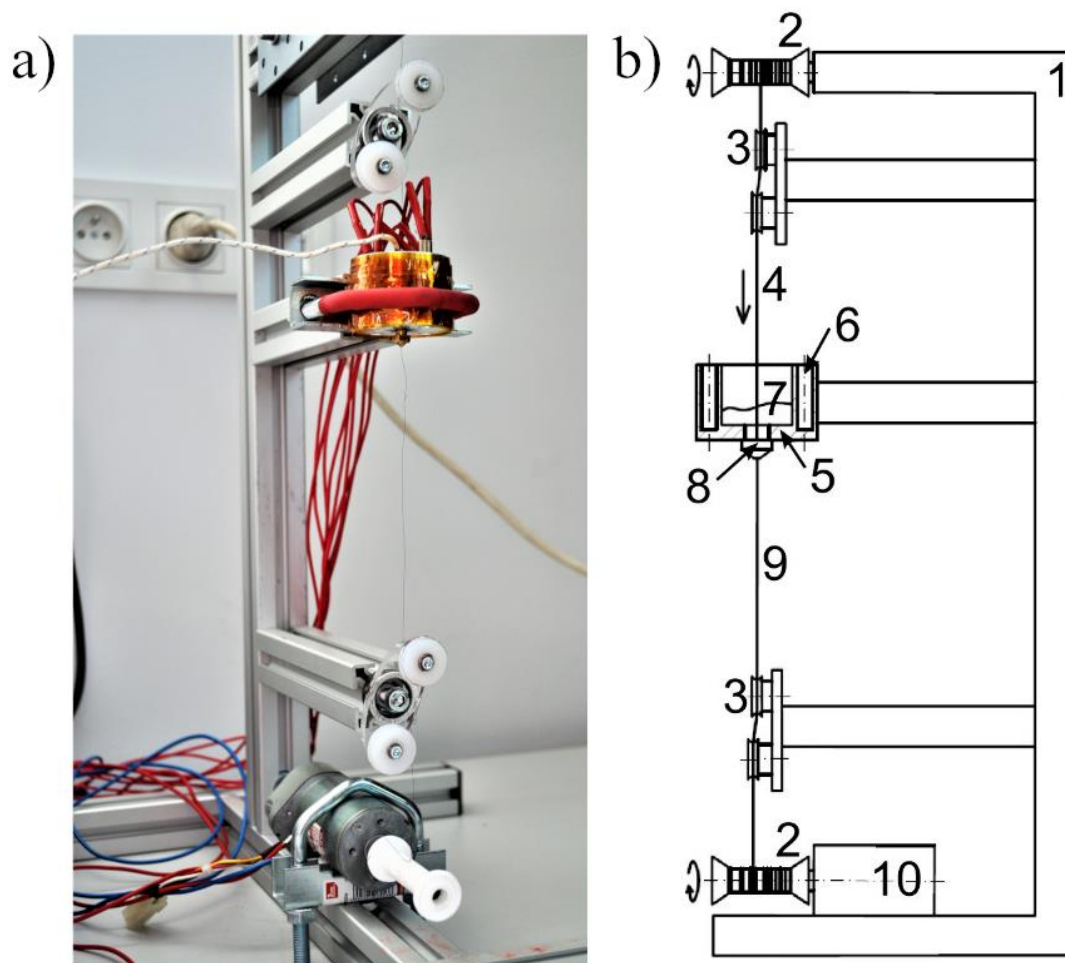
**Rysunek V.II.4** Zmiany prędkości obrotowej w funkcji pobieranego prądu badanych silników w stanie obciążenia.

Jak widać na **Rysunku V.II.4** kształt charakterystyki uzyskany dla silnika z uzwojeniem nanorurkowym jest analogiczny do charakterystyk dla silników z uzwojeniem miedzianym. Widocznie silnik fabryczny pozwala osiągnąć wyższe prędkości obrotowe przy niższym poborze prądu. Jednak należy uwzględnić fakt, że charakteryzuje się on znacznie większą liczbą zwojów niż pozostałe. Osiągi silnika o ręcznie nawiniętym uzwojeniu miedzianym również są wyższe niż dla silnika nanorurkowego. W tym przypadku różnica jest jednak nieznaczna, pomimo, że liczba zwojów ręcznie nawiniętego silnika miedzianego także przewyższała liczbę zwojów silnika CNT. Finalnie można stwierdzić, że silnik nawinięty z przewodu wykonanego z włókien z nanorurek węglowych jest w pełni sprawną maszyną elektryczną o parametrach zbliżonych do analogicznych silników miedzianych. Otrzymano zatem funkcjonalny przewód elektryczny.

## 2. Elastyczne przewody do zastosowań tekstronicznych

W przypadku zastosowań tekstronicznych przewodów elektrycznych wykonanych z włókien CNT, do wykonania pokryć izolujących wybrano polimery wykorzystywane w przemyśle tekstylnym. Podstawowym założeniem badań przeprowadzonych w tej części rozprawy było bowiem wytworzenie włókna na podobieństwo tekstylnego, będącego jak najbardziej zbliżonym to standardowych włókien odzieżowych, lecz o przewodzącym rdzeniu nanorurkowym. Zastosowanie zatem polimerów, które są powszechnie używane w przemyśle włókienniczym, zapewnia zarówno izolację elektryczną jak i spójność materiału z odzieżą. Wybrane polimery, jak zostało przedstawione w rozdziale 1.2 części badawczej niniejszej pracy, obejmowały następujące trzy materiały: politereftalan etylenu (PET), poliamid 6 (nylon 6, PA 6) i poliakrylonitryl (PAN). Politereftalan etylenu oraz poliamid, które dostępne są handlowo w postaci granulatu, były nakładane na włókna po ich upłynnieniu w temperaturach odpowiednio 240°C i 220°C. Pokrycie z poliakrylonitrylu było z kolei nakładane w temperaturze 40°C w postaci 20%-owego roztworu w dimetyloformamidzie (DMF). Taka forma nakładania tego polimeru była uwarunkowana faktem, iż jego temperatura topnienia przewyższa temperaturę termicznego rozkładu, przez to polimer ten nie ulega upłynnieniu w standardowych warunkach. Ze względu na słabą zwilżalność włókna CNT przez DMF, wykorzystywany jako rozpuszczalnik poliakrylonitrylu, dla umożliwienia izolacji z wykorzystaniem PAN, do roztworu tego polimeru dodano niewielką ilość wody. Ponadto wykonano również izolacje włókien CNT z wykorzystaniem termoplastycznego elastomeru poliuretanowego (TPU), ze względu na jego zalety przedstawione wcześniej w niniejszej pracy.

Pokrywanie włókna nanorurkowego polimerami termoplastycznymi wykonywano metodą ekstruzji polimeru współosiowo z prowadzonym włóknem. W celu wykonania takich pokryć na włóknach z nanorurek węglowych, zaprojektowano i wykonano specjalne stanowisko (**Rysunek V.II.5**). Stanowisko to zostało wykonane w ramach projektu LIDER/220/L-6/14/NCBR/2015 we współpracy z dr. Tomaszem Giżewskim z Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Lubelskiej.



**Rysunek V.II.5** a) Zdjęcie, b) schemat konstrukcji stanowiska do izolacji włókien CNT. 1- stelaż, 2 - szpula, 3 - system pozycjonowania włókna, 4 - niezainizolowane włókno CNT, 5 – metalowy cylinder o specjalnej konstrukcji, 6 - grzałki i termopara, 7 – upłynniony termicznie polimer, 8 - dysza, 9 - włókno CNT zainizolowane polimerem, 10 - Silnik prądu stałego.

Przedstawione na **Rysunku V.II.5** stanowisko do powlekania włókien nanorurkowych polimerami termoplastycznymi wymagało określonej konstrukcji. Kluczowym elementem stanowiska był metalowy cylinder, który umożliwiał upłynnienie polimerów dzięki grzałkom równomiernie rozmieszczonym dookoła pojemnika z polimerem. Temperatura była kontrolowana dzięki termoparze również osadzonej wewnątrz pojemnika. Niezbędnym było również umożliwienie przyłączania do pojemnika dysz o różnej średnicy, co pozwalało na przebadanie pokryć polimerowych o różnych grubościach. Ponadto konstrukcja stanowiska zapewniała współosiowe pozycjonowanie włókna wewnątrz dyszy, co z kolei gwarantowało uzyskiwanie równomiernych pokryć włókna CNT izolującą warstwą polimeru. Pokrycie nierównomierne mogłoby oznaczać, że na pewnych odcinkach włókno byłoby zainizolowane zbyt grubą warstwą, a na innych zbyt cienką, bądź nawet niezainizolowane w ogóle. Stanowisko

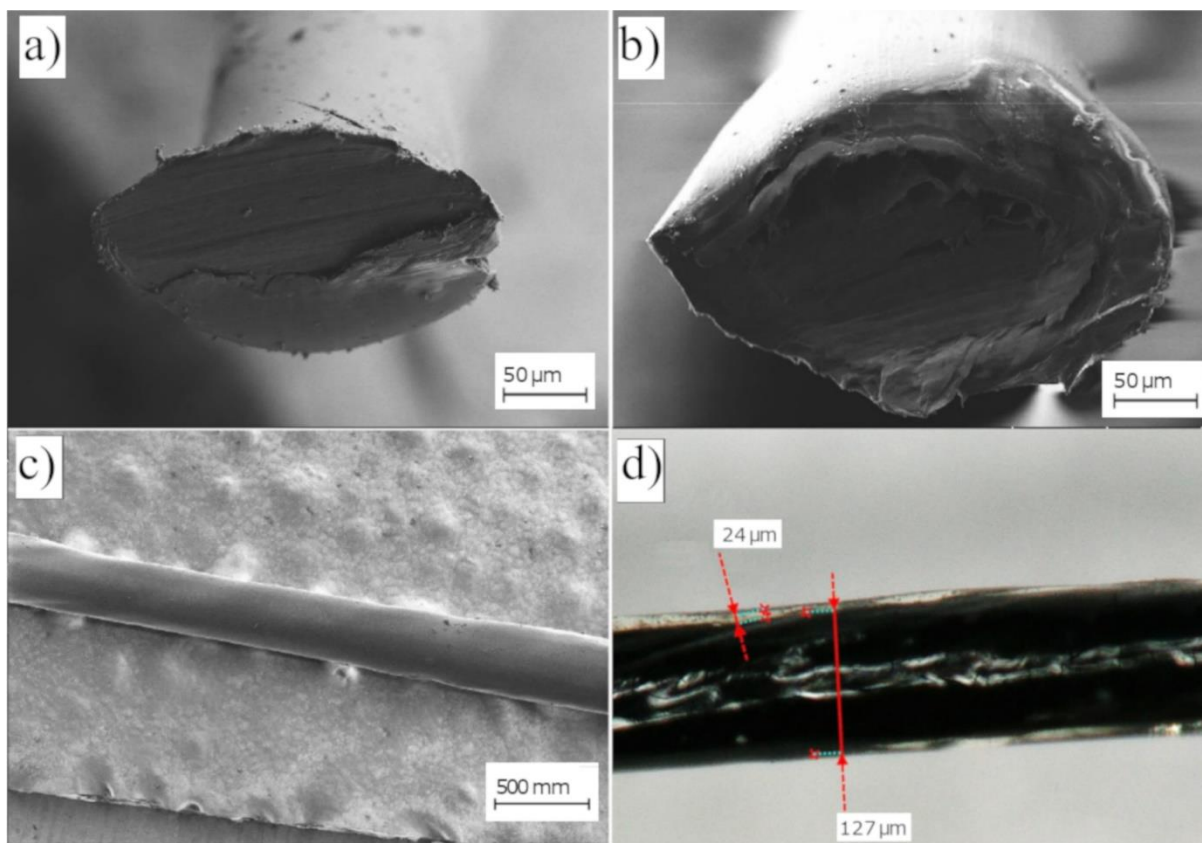


obejmuje także silnik prądu stałego napędzający obrót szpuli. Dzięki temu możliwe było sterowanie prędkością przechodzenia włókna CNT przez dyszę oraz, co za tym idzie, czasem studzenia włókna zapewniającym jego krzepnięcie, przed nawinięciem na szpulę.

Izolowanie włókien z nanorurek węglowych w tak zaprojektowanym układzie polegało na przeciągnięciu włókna przez dyszę z upłynnionym termicznie polimerze, bądź jego roztworze.

Eksperymenty rozpoczęto od powlekania włókien polimerami termoplastycznymi. Przebadano szereg dysz o różnych średnicach, w celu doboru najbardziej odpowiedniej grubości wytwarzanej izolacji polimerowej. Wybór odpowiedniej apertury dyszy pozwala uzyskać regularne i estetyczne pokrycie polimerowe. Przebadano dysze, których średnice były o 20%, 50%, 100%, 200% i 500% większe niż średnica izolowanych włókien. Wyniki pokazały, że zastosowanie dyszy o otworze wyjściowym większym od średnicy włókna zaledwie o 20% nie pozwala na zaobserwowanie pokrywania powierzchni włókna warstwą polimeru. Najbardziej prawdopodobną przyczyną takiego wyniku jest fakt, iż zbyt cienka, w porównaniu do włókna, średnica dyszy sprawia, że przy przeciąganiu przez nią włókna oddziaływanie między nim a cienką warstwą polimeru jest słabsze niż napięcie powierzchniowe polimeru, przez co polimer pozostaje w metalowym cylindrze i nie osadza się na włóknie. Przy zastosowaniu dysz o średnicach 50% oraz 100% większych niż średnica włókna CNT uzyskano regularne i estetyczne powłoki. Zaobserwowano jednak, że grubość otrzymywanej w ten sposób izolacji jest mniejsza niż średnica dyszy. Średnica tak otrzymanego zaizolowanego włókna jest bowiem równa 60-80% wartości średnicy dyszy. Jest to prawdopodobnie spowodowane napięciem powierzchniowym polimeru oraz skurczem materiału podczas schładzania, a w przypadku roztworu jest także wynikiem odparowania rozpuszczalnika. Stosując dysze o największych testowanych średnicach, wynoszących 200% i 500% wartości średnicy izolowanego włókna nanorurkowego uzyskuje się regularne powłoki polimerowe, jednakże tak gruba warstwa izolująca wykazuje negatywny wpływ na parametry mechaniczne przewodu, obniżając jego podatność na zginanie.

Włókna pokryte warstwą polimerową zostały poddane obrazowaniu skaningowym mikroskopem elektronowym oraz mikroskopem optycznym (**Rysunek V.II.6**).



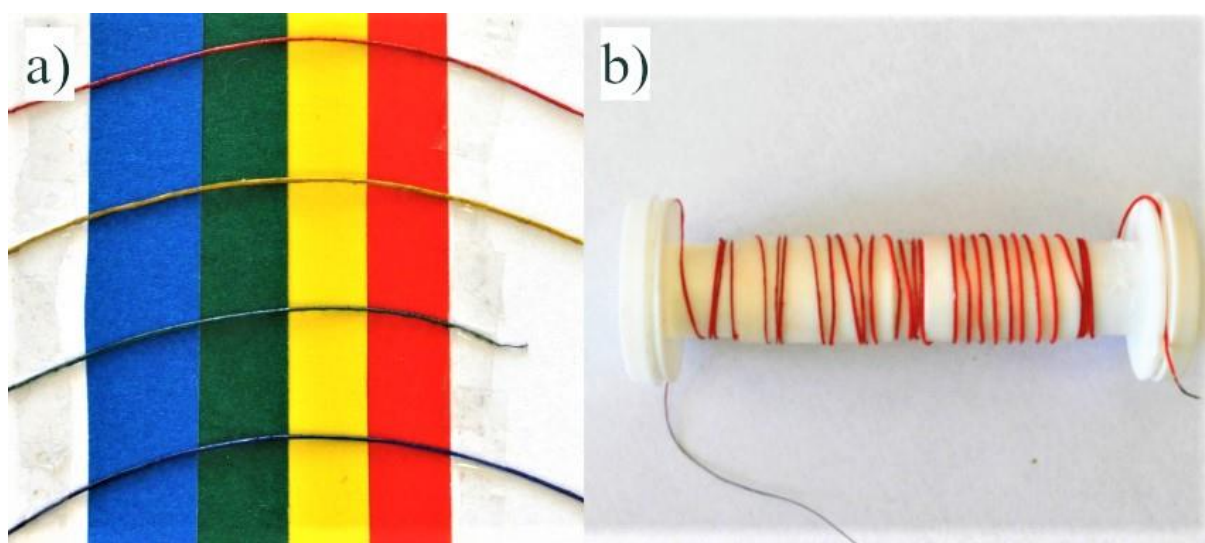
**Rysunek V.II.6** Obrazy SEM **a)** przekroju poprzecznego włókna niezainizolowanego; **b)** przekroju poprzecznego włókna zainizolowanego warstwą polimerową; **c)** powierzchni włókna zainizolowanego warstwą polimerową; oraz obraz zainizolowanego włókna z mikroskopu optycznego (**d**)

Jak widać na **Rysunku V.II.6** powierzchnia wytworzonych pokryć polimerowych jest jednorodna i regularna. Zgodnie z oczekiwaniami, analiza obrazów ze skaningowego mikroskopu elektronowego przekrojów włókna pokazuje wyraźne oddzielenie przewodzącego rdzenia nanorurkowego od polimerowej warstwy izolującej. Jest to bardzo istotne, by polimer nie wnikał do wnętrza włókna CNT, gdyż mogłoby to mieć negatywny wpływ na parametry elektryczne struktury.

Ze względu na obecność nieprzewodzącej elektrycznie warstwy polimerowej, oczywistym jest, że zarówno parametr konduktywności, uwzględniający przekrój poprzeczny przewodu zainizolowanego, jak i konduktywności właściwej, który uwzględnia jego masę, ulegną obniżeniu w porównaniu z niezainizolowanym włóknem nanorurkowym. W związku z tym, aby sprawdzić, czy pokrycie polimerowe nie wpływa na parametry elektryczne przewodzącego rdzenia nanorurkowego wykonano testy oporności elektrycznej. Pomiar te wykazały, że rezystancja włókien CNT nie wzrasta po ich zainizolowaniu. Wyniki pomiarów wskazały

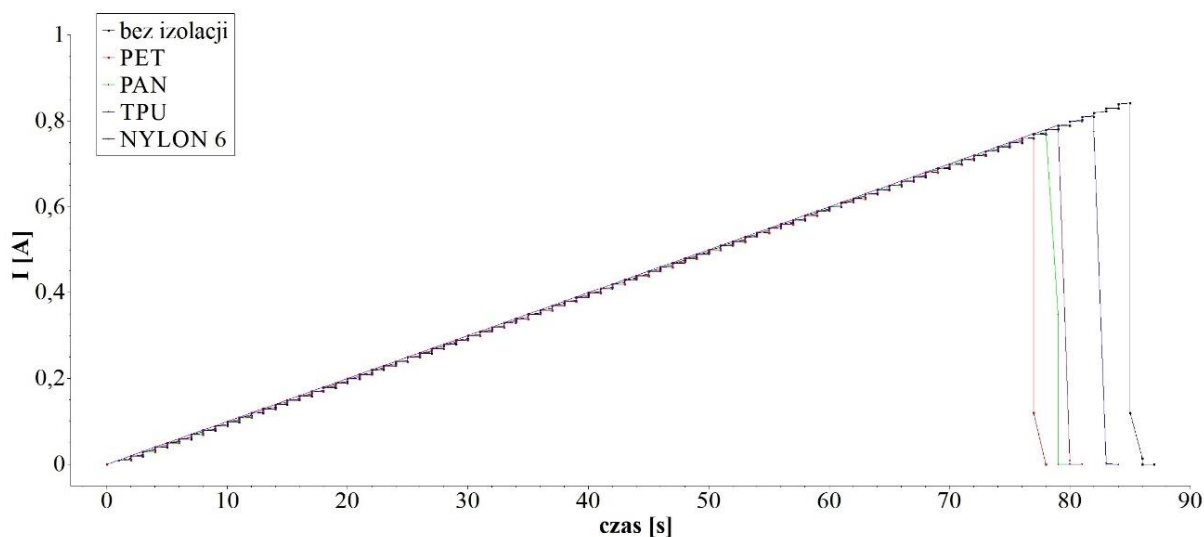
odwrotną zależność. Zaobserwowano bowiem nieznaczny spadek oporu elektrycznego włókien pokrytych polimerem o około 2%. Wynik ten może wynikać z poprawy kondensacji nanorurek węglowych w zaizolowanych włóknach, gdyż, jak wspomniano, przy chłodzeniu warstwy izolującej następuje skurcz polimeru, co skutkuje kondensacją struktury.

Jednym z podstawowych założeń opisywanych w tym rozdziale badań było uzyskanie przewodzącego elektrycznie przewodu, który wyglądem będzie przypominać włókno tekstylne. W tym celu do upłynnionych podczas procedury powlekania polimerów dodano różnokolorowe pigmenty proszkowe. Zabieg ten pozwolił uzyskać kolorowe przewody elektryczne (**Rysunek V.II.7**).



**Rysunek V.II.7** Zdjęcia przedstawiające **a)** różnokolorowe przewody elektryczne o przewodzącym rdzeniu z włókna nanorurkowego i izolacji zabarwionym politereftalanem etylenu; **b)** kolorowy przewód elektryczny nawinięty na szpulę.

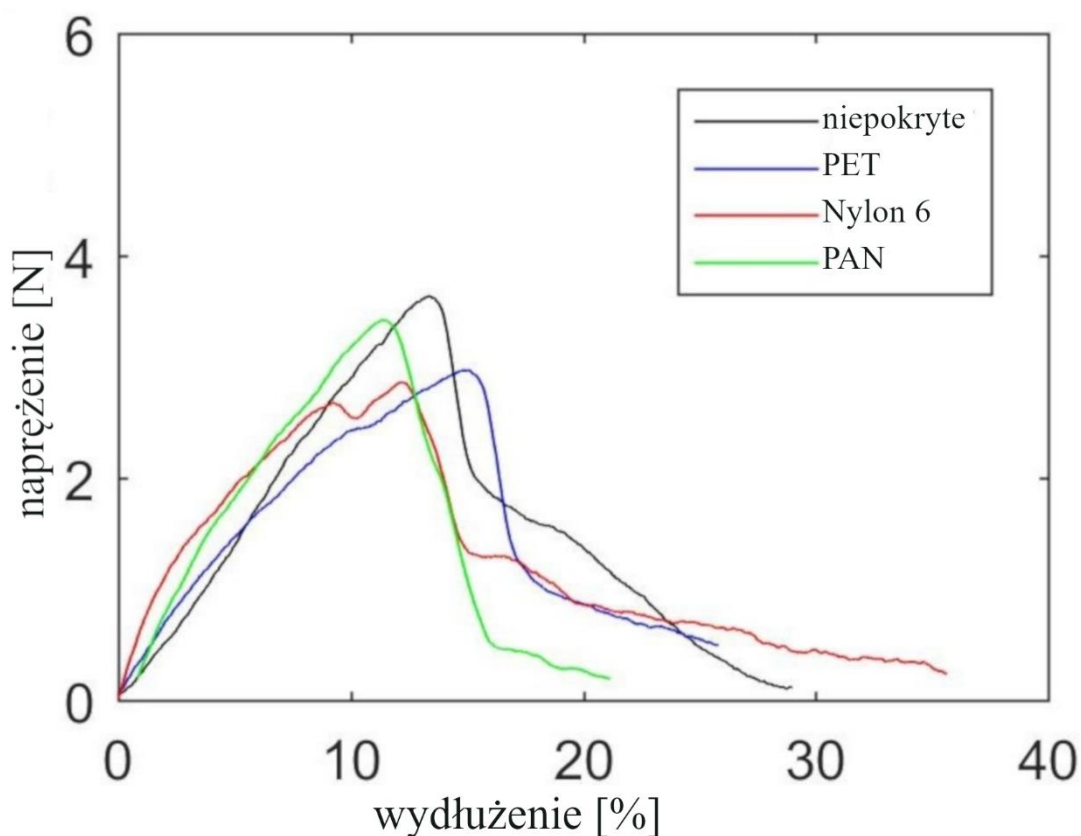
Jak wspomniano niejednokrotnie w niniejszej rozprawie, istotnym parametrem w kwestii zastosowań włókien z nanorurek węglowych jako przewodów elektrycznych, jest parametr wytrzymałości prądowej. Z tego względu pomiary obciążalności prądowej przeprowadzono również dla przewodów elektrycznych wytworzonych poprzez izolację polimerową włókien nanorurkowych (**Rysunek V.II.8**).



**Rysunek V.II.8** Wykresy wytrzymałości prądowej zmierzonej dla włókien CNT pokrytych różnymi polimerami w porównaniu z włóknem nieizolowanym. Obciążalność prądowa badana z przyrostem natężenia prądu równym 0,01 A i czasem trwania kroku 1 s.

Pomiary wytrzymałości prądowej przeprowadzono przy analogicznych parametrach pomiaru jak pomiary opisywane w poprzednich rozdziałach niniejszej rozprawy. Próbkę poddawano przepływowi prądu o stopniowo rosnącym natężeniu. Krok wynosił 0,01 A i trwał 1s. Zaobserwowano różnicę w zachowaniu włókien zaizolowanych w porównaniu z włóknami bez pokrycia polimerowego. Przy osiągnięciu krytycznej wartości natężenia prądu, włókno bez pokrycia spala się szybko z jasnym płomieniem. Natomiast w przypadku włókien hybrydowych spalanie poprzedza topienie i odparowanie polimeru, a płomień jest znacznie większy. Jak przedstawiono na **Rysunku V.II.8** zarówno włókno nieizolowane jak i włókna pokryte warstwą polimerową wykazują zbliżoną wytrzymałość prądową. Oznacza to, że pokrycie włókien przewodzących warstwami polimerowymi nie zmienia ich zachowania elektrycznego.

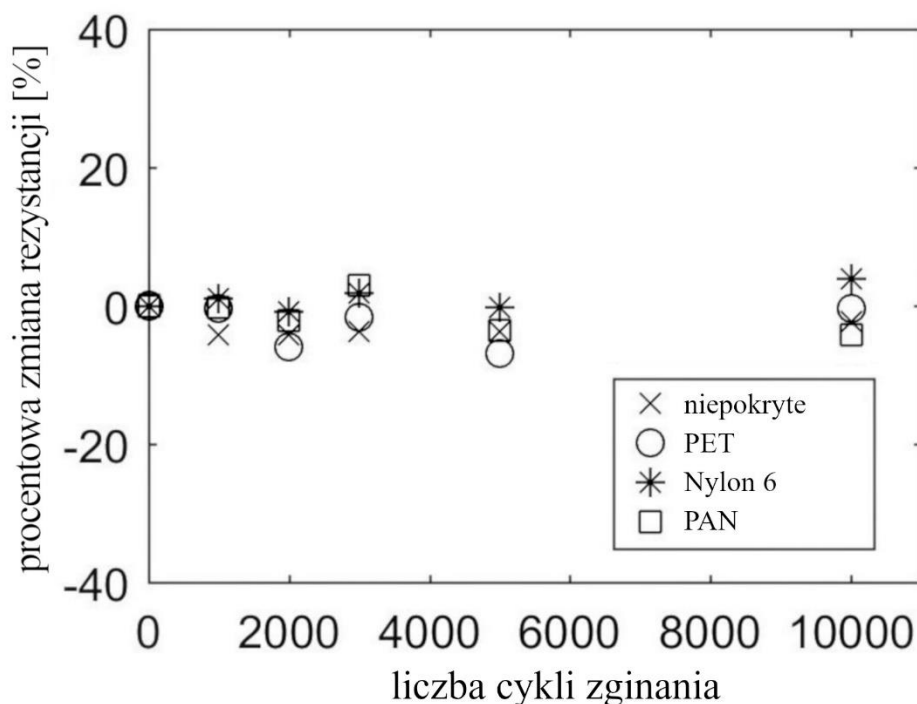
Wykonano również testy wytrzymałości mechanicznej na rozciąganie wraz z pomiarem granicznego odkształcenia oraz testy zmęczeniowe na zginanie. Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie mierzono za pomocą maszyny Cometech QC-506B1 z szybkością odkształcania 2 mm / min. Długość mierzonych próbek wynosiła 10 mm. Wyniki przedstawiono na wspólnym wykresie wytrzymałości na rozciąganie i odkształcenia (**Rysunek V.II.9**).



**Rysunek V.II.9** Krzywe naprężenia od odkształcenia materiałów pokrytych polimerami tekstylnymi w porównaniu do niez izolowanego włókna CNT.

Jak przedstawiono na **Rysunku V.II.9** zarówno wytrzymałość na rozciąganie jak i graniczne odkształcenie włókna nanorurkowego nie uległo znaczącym (powyżej 5%) zmianom pod wpływem pokrycia polimerami tekstylnymi. Krytyczne naprężenie, określające wytrzymałość badanych próbek na rozciąganie wynosiło około 3N, z kolei ich graniczne wydłużenie wynosiło około 15 % długości początkowej.

Testy zmęczeniowe przeprowadzono przez wielokrotne mechaniczne zginanie i prostowanie włókien unieruchomionych na dwóch końcach. Mierzono próbki o długości 60 mm. Określano wpływ zginania na właściwości elektryczne włókna poprzez pomiar rezystancji. Pomiar wykonywano po 1000, 2000, 3000, 5000 i 10 000 cyklach (**Rysunek V.II.10**).



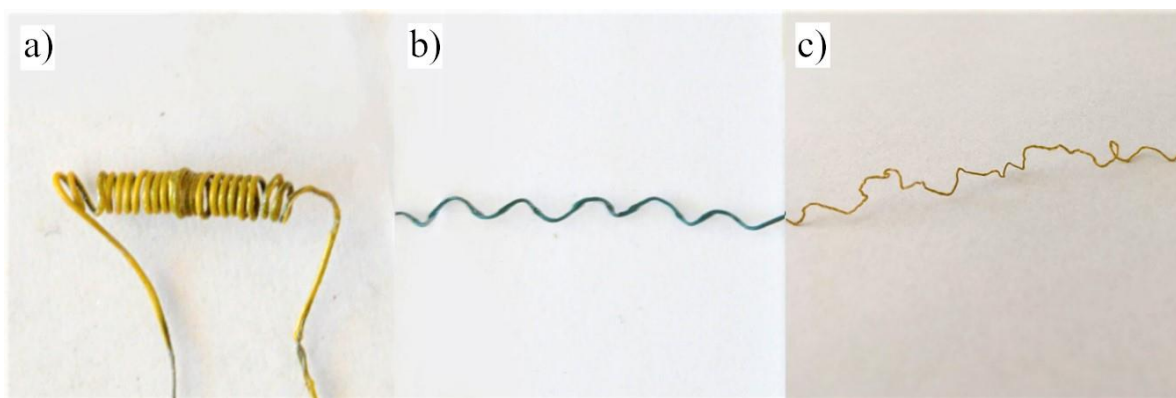
**Rysunek V.II.10** Rezystancja elektryczna materiałów pokrytych polimerami tekstylnymi oraz włókna niezainizolowanego podczas próby zmęczeniowej.

Przeprowadzone testy zmęczeniowe wykazały, że, nawet przy dziesięciu tysiącach cykli zginania i prostowania, próbki nie ulegały widocznym uszkodzeniom. Zbadano również rezystancję próbek, aby ocenić, czy testy zmęczeniowe nie generują uszkodzeń struktury niewidocznych dla oka, które mogłyby pogorszyć przewodność elektryczną włókien. Jak pokazano na **Rysunku V.II.10** wartość rezystancji wszystkich próbek, zarówno niepokrytych włókien, jak i włókien zaizolowanych polimerami tekstylnymi, pod wpływem wielokrotnego zginania wykazuje jedynie niewielkie zmiany w zakresie kilku procent.

### 2.1. Fakturowanie zaizolowanych włókien nanorurkowych

Przedstawiona metoda powlekania pozwoliła na wytworzenie izolacji elektrycznej, która nie wpływa na parametry elektryczne włókien CNT. Jednakże, przy swojej bardzo wysokiej giętkości i wytrzymałości mechanicznej na zginanie, przewody tak wykonane charakteryzują się stosunkowo niską odpornością na wydłużanie. Włókna z nanorurek węglowych zrywają się przy wydłużeniach zależnych od ich średnicy, nie przekraczających jednak wartości kilkunastu procent. Ponadto już powyżej wydłużenia o 2% obserwuje się wydłużenia plastyczne<sup>252</sup>. Jednocześnie, w związku z faktem, że we włóknach CNT obserwuje się zjawisko piezorezystywności, już nawet niewielkie wydłużenia w zakresie elastycznym mogą powodować znaczące zmiany w rezystancji<sup>406</sup>.

Z tego względu, aby zwiększyć zakres elastyczności przy rozciąganiu, wykonano fakturyzację włókien. Zabieg ten polegał na kształtowaniu włókien zaizolowanych polimerem w formę sprężyny, fali, piły, czy inną, która pozwalałaby na uzyskanie odpowiednio dużego zakresu odkształceń sprężystych struktury (**Rysunek V.II.11**).



**Rysunek V.II.11** Fakturowane włókna nanorurkowe **a)** pokryte poliamidem 6 o finalnej średnicy 0,6 mm, uformowane w kształt sprężyny; **b)** pokryte politereftalanem etylenu o finalnej średnicy 0,35 mm, uformowane w kształt fali, **c)** pokryte poliakrylonitrylem o finalnej średnicy 0,35 mm, uformowane w kształt dowolny.

Formowanie takie przeprowadzano poprzez mechaniczne kształtowanie włókna do odpowiedniej formy, po czym następowało wygrzewanie ukształtowanego włókna przez około 10 minut w temperaturze kilkanaście stopni niższej niż temperatura topnienia polimerów, a następnie jego schładzanie, dla utrwalenia ukształtowanej formy.

Taka fakturyzacja przewodów nanorurkowych z polimerową izolacją pozwoliła na znaczącą poprawę ich zakresu elastyczności. Jest to związane z faktem, że w tak ukształtowanych włóknach obserwuje się kilka faz odkształcenia. W pierwszej fazie odkształcenia włókna fakturowanego zachodzi elastyczne odkształcenie warstwy polimerowej, odwracalne po zdjęciu naprężenia. Druga faza odkształcenia obejmuje plastyczne odkształcenie izolacji, wskutek którego, po ustąpieniu działania siły rozciągającej, nie obserwuje się już powrotu struktury do pierwotnego kształtu. Jako, że odkształcenia fakturowanego włókna w obu pierwszych fazach wynikają jedynie z odkształceń warstwy polimerowej, nie powodują one odkształcenia nanorurkowego rdzenia. W tym obszarze nie obserwuje się zmian rezystancji zaizolowanego przewodu. Dopiero po rozciągnięciu całej struktury, nadanej przewodowi podczas fakturowania, następuje odkształcenie przewodzącego rdzenia z nanorurek węglowych, które skutkuje zmianą rezystancji. Jednakże, za sprawą odpowiednio nadanej

formy takich włókien, wydłużenia potrzebne do osiągnięcia tej fazy odkształcenia są znaczące. Dokładny zakres wydłużeń jest zależny zarówno od uformowanego kształtu, jak i od rozmiaru fakturowania, przy czym spośród przetestowanych kształtów najkorzystniejszymi parametrami charakteryzowały się włókna formowane w kształt sprężyny. Niezależnie jednak od kształtu każda fakturowana w ten sposób struktura łatwo osiąga wydłużenia elastyczne i plastyczne polimeru w dziesiątkach i setkach procent początkowej długości, zanim dochodzi do odkształcenia rdzenia nanorurkowego (**Tabela V.II.3**).

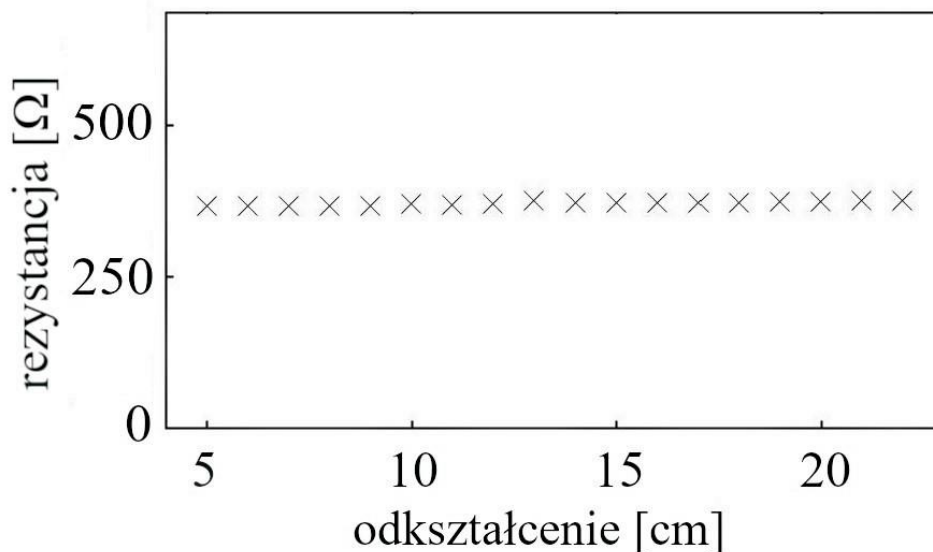
**Tabela V.II.3** Zakresy dwóch pierwszych faz odkształcenia fakturowanego przewodu nanorurkowego dla formy sprężyny w trzech rozmiarach

	Sprężyna o średnicy 1mm	Sprężyna o średnicy 1mm	Sprężyna o średnicy 1mm
Elastyczny zakres odkształcenia formy sprężyny [% długości początkowej]	100%	300%	900%
Nieelastyczny zakres odkształcenia formy sprężyny [% długości początkowej]	300%	900%	~3000%

W **Tabeli V.II.3** przedstawiono procentowe zakresy wydłużeń fakturowanych przewodów w kształcie sprężyn o długości 5 mm i różnych średnicach. Do pomiarów tych wykorzystano pokrycia z politereftanu etylenu wykonane z wykorzystaniem dyszy o średnicy o 100% większej niż średnica włókna. Jak widać, zakresy odkształceń są nieporównywalnie większe od odkształceń włókien nanorurkowych nie poddanych procesowi fakturyzacji.

Dla włókien poddanych procesowi fakturyzacji zbadano również czy odkształcenie formy nie powoduje zmian rezystancji elektrycznej (**Rysunek V.II.12**).





**Rysunek V.II.12** Wykres przedstawiający zależność rezystancji od wydłużenia przewodu fakturowanego w zakresach odkształceń warstwy polimerowej.

Jak przedstawiono na **Rysunku V.II.12** rozciągnięcie przewodów fakturowanych w zakresach zarówno elastycznego jak i nieelastycznego odkształcenia formy sprężyny nie powodowało zmiany ich rezystancji.

Jak przedstawiono w powyższym rozdziale, poprzez wykonanie izolacji z polimerów powszechnie stosowanych w przemyśle tekstylnym uzyskano elektryczny przewód o przewodzącym rdzeniu nanorurkowym, który wyglądem przypomina zwykle włókno tekstylne. Podobieństwo do włókien tekstylnych pozwala również na to by włókno takie mogło być wprowadzone do tkaniny poprzez wszycie. Potwierdzono, że powłoka polimerowa nie wpływa na parametry elektryczne i mechaniczne włókna nanorurkowego. Ponadto wytworzono fakturowane przewody nanorurkowe, które pozwalają na osiągnięcie znacznych zakresów odkształceń wydłużających. Przeprowadzone badania stanowią dowód, że włókna z nanorurek węglowych mogą być zastosowane jako przewody elektryczne, w szczególności w dziedzinie tektroniki.

### V.III TECHNOLOGIA FORMOWANIA KOMPOZYTOWEGO WŁÓKNA Z NANORUREK WĘGLOWYCH WYKORZYSTUJĄCA ZAWIESINĘ POLIMEROWO-NANORURKOWĄ

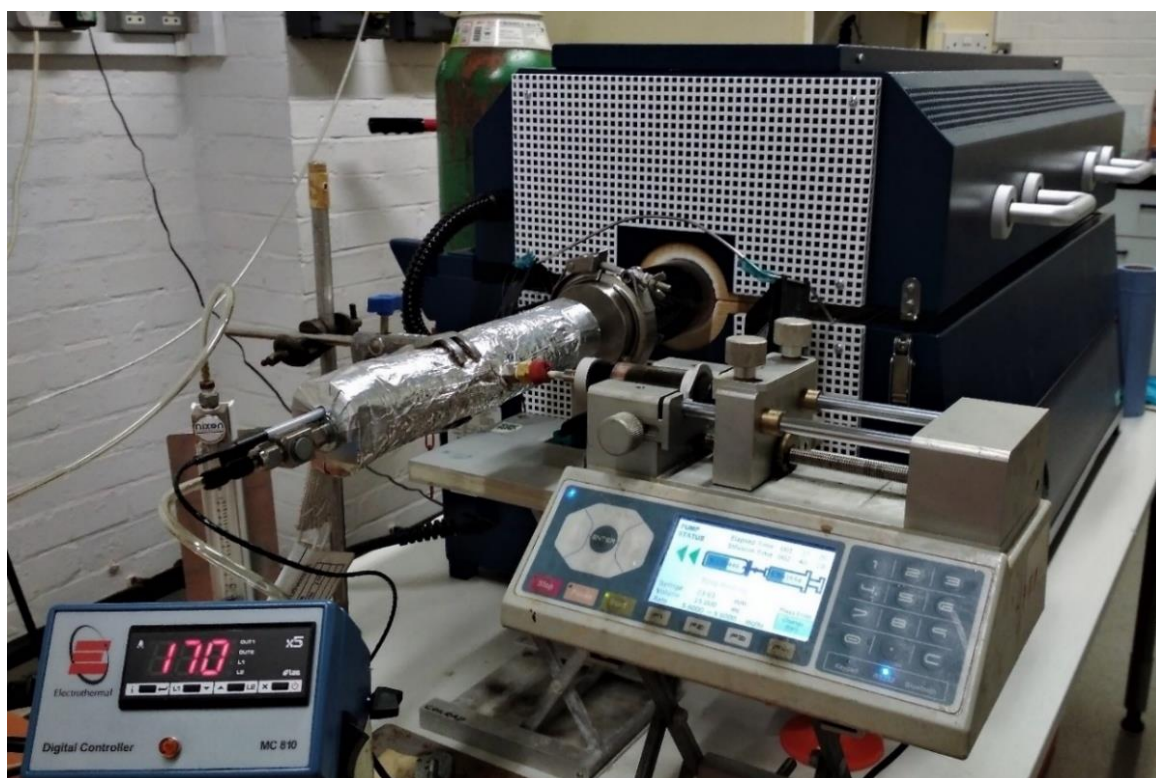
Celem niniejszej rozprawy jest opracowanie technologii wytwarzania przewodów elektrycznych z wykorzystaniem włókien nanorurkowych. Badania te obejmują przede wszystkim modyfikację włókien gotowych. Jak przedstawiono w powyższych rozdziałach, wykorzystując gotowe włókna CNT, wytworzone metodami chemicznego osadzania z fazy gazowej tudzież metodą przędzenia na mokro, możliwe jest wytworzenie funkcjonalnych przewodów elektrycznych.

W niniejszej rozprawie podjęto się jednak również próby wytworzenia innowacyjnych włókien nanorurkowych. Działanie takie podyktowane było faktem, iż włókna gotowe, wykorzystywane w powyższych rozdziałach pracy, wytwarzane są przy użyciu skomplikowanego i drogiego sprzętu, który aktualnie dostępny jest jedynie w kilku placówkach na całym świecie. Głównym założeniem tych eksperymentów było zatem stworzenie elastycznego włókna przewodzącego prąd elektryczny, którego technologia wytwarzania byłaby prosta, stosunkowo tania, oraz możliwa do wdrożenia w wielu laboratoriach. Kolejnym założeniem było też umożliwienie produkcji na skalę przemysłową. Wziąwszy pod uwagę wszystkie wymienione powyżej założenia zdecydowano, aby włókna takie tworzyć z zawiesiny nanorurkowo-polimerowej.

Jak wspomiano, przewody wykonane z nanorurek węglowych, mają potencjał do zastosowania szczególnie w tekstronice. Jednym z podstawowych wymagań dotyczących przewodów elektrycznych dostosowanych do tej konkretnej aplikacji jest zapewnienie ich elastyczności. Aby zatem zagwarantować elastyczność włókien w proponowanej technologii, zdecydowano aby, jako polimer, wykorzystać termoplastyczny elastomer poliuretanowy (TPU). Jak przedstawiono we wstępie literaturowym, materiał ten doskonale spełnia wymagania stawiane przewodom elektrycznym wykorzystywanym w przemyśle tekstronicznym, jednakże można znaleźć jedynie pojedyncze doniesienia dotyczące wytwarzania przewodzących nanorurkowych włókien kompozytowych na bazie TPU<sup>202,204,205</sup>. Ponadto, dotyczą one głównie zastosowań jako czujniki odkształceń<sup>341-343</sup> i charakteryzują się niską zawartością nanorurek (w granicach kilku procent wagowych) oraz stosunkowo niską konduktywnością ( $10^{-3}$  S/m)<sup>202,204</sup>.

W niniejszej rozprawie podjęto się badań nad wytworzeniem kompozytowego włókna polimerowo-nanorurkowego na bazie poliuretanu termoplastycznego, których przewodność elektryczna byłaby konkurencyjna do innych nanorurkowych włókien kompozytowych.

Nanorurki węglowe wykorzystane do tych badań zostały wyprodukowane metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej ze swobodnym katalizatorem, na Uniwersytecie w Cranfield w Anglii. Procedura produkcji polegała na osadzaniu się nanorurek w formie dywanów na ściankach szklanej rury umieszczonej wewnątrz pieca. Konstrukcja pieca zapewnia szczelne mocowanie rury, przepływ gazu obojętnego, oraz, przede wszystkim, możliwość podawania surowca w kontrolowanym tempie i temperaturze oraz we właściwym miejscu, znajdującym się centralnie w strumieniu przepływającego gazu (**Rysunek V.III.1**).



**Rysunek V.III.1** Zdjęcie reaktora CVD z Uniwersytetu w Cranfield, wykorzystywanego do wytwarzania nanorurek węglowych.

Schematyczny rysunek pieca do syntezy dywanów z nanorurek węglowych w procesie FC-CVD przedstawiono w części literaturowej niniejszej pracy (**Rysunek II.4**).

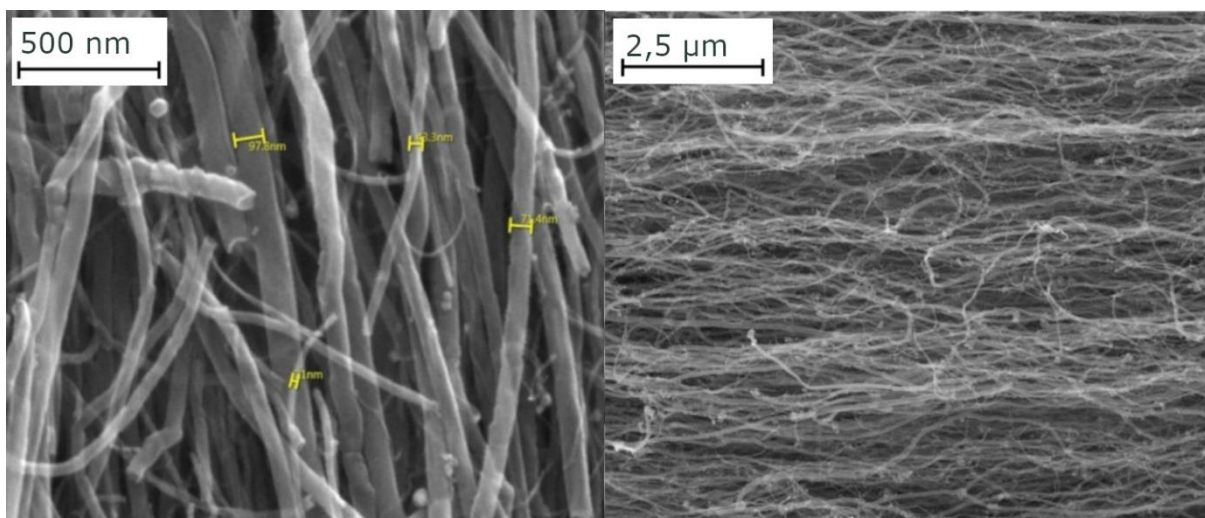
Przy produkcji nanorurek węglowych do badań nad opracowaniem technologii wytwarzania włókien z zawiesiny nanorurkowo-polimerowej stosowano procedurę przebadaną i zoptymalizowaną pod kątem produkcji struktur nanorurkowych<sup>407</sup>. Surowcem wykorzystywanym w trakcie tych badań był 5%-owy roztwór ferrocenu w toluenie. Toluen

stanowił źródło węgla, a żelazo z ferrocenu pełniło rolę katalizatora, dzięki któremu atomy węgla w reaktorze formowały pożądane struktury nanorurek węglowych. Gazem obojętnym wykorzystywanym w tych badaniach był argon. Wszystkie parametry tego procesu przedstawia **Tabela V.III.1**.

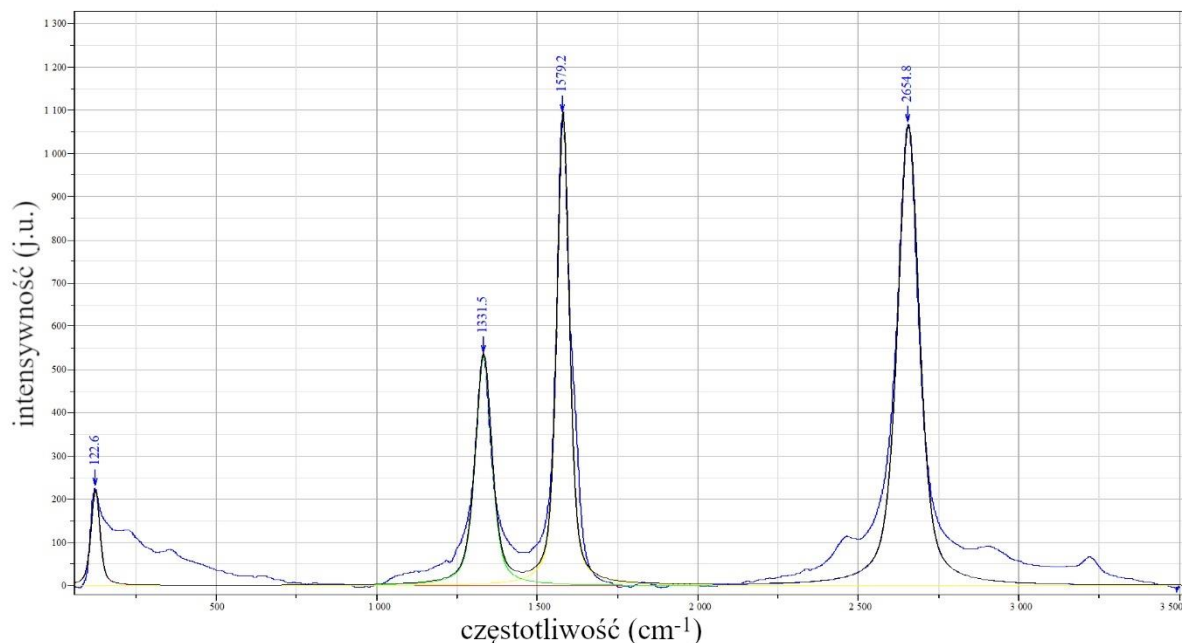
**Tabela V.III.1** Parametry wykorzystywanego procesu produkcji nanorurek węglowych w reaktorze CVD.

Temperatura pieca	Temperatura wstępnego wygrzewania (w miejscu podawania surowca)	Przepływ argonu	Tempo podawaniu surowca
760°C	170°C	1 l/min	5,6 ml/h

Po procedurze przeprowadzonej w tak zaprogramowanym procesie nanorurki węglowe w formie dywanów pokrywały ściany szklanej rury. Materiał został następnie odcięty ze ścian za pomocą noża o zaokrąglonym ostrzu i poddany obrazowaniu SEM (**Rysunek V.III.2**) oraz analizie widm ramanowskich (**Rysunek V.III.3**) w celu zbadania czy synteza przebiegła poprawnie i otrzymano materiał nanorurkowy.



**Rysunek V.III.2** Obrazy SEM materiału nanorurkowego otrzymanego w procesie CVD.



**Rysunek V.III.3** Widmo spektroskopii Ramana materiału nanorurkowego otrzymanego w procesie CVD wraz z wyznaczeniem położenia pasm.

Na obrazach SEM przedstawionych na **Rysunku V.III.2** widoczne są wyraźnie długie nanorurki, a ilość zanieczyszczeń jest nieznaczna. Przedstawione na **Rysunku V.III.3** widmo spektroskopii ramanowskiej charakteryzuje się wyraźnymi, ostrymi pasmami. Widoczne jest pasmo RBM, co świadczy o znacznej zawartości nanorurek jednościennych. Stosunek intensywności  $I_G/I_D$  ma stosunkowo wysoką wartość, co świadczy o mniejszym udziale pasma D, związanego z defektami. Analiza charakterystyki materiałowej potwierdziła zatem, że wytworzony został materiał nanorurkowy o wysokiej jakości.

Tak przygotowany materiał nanorurkowy został wykorzystany do badań nad opracowaniem technologii wytwarzania włókien z zawiesiny polimerowo-nanorurkowej.

W pierwszym podejściu zdecydowano się na wykorzystanie automatycznego dyspensera Gotronik AD-983A oraz pieca taśmowego ze sterownikiem temperatury OMRON E5C4. Procedura polegała na wytworzeniu zawiesiny polimerowo-nanorurkowej, która poprzez sterowany ciśnieniem dyspenser była wylewana na podłoże, po czym bezpośrednio wprowadzano wylany materiał do pieca taśmowego, w celu odparowania rozpuszczalnika.

Przygotowanie zawiesiny było dwustopniowe. W pierwszej kolejności należało przygotować zawiesinę nanorurek węglowych w rozpuszczalniku. Materiał w formie dywanów nanorurkowych, poddany dwugodzinnej sonikacji w sonikatorze ultradźwiękowym w niewielkiej obecności surfaktantu (1% wagowy w stosunku to materiału nanowęglowego)

ulegał rozbiciu do formy pojedynczych nanorurek węglowych. Następnie dodawano granulaty poliuretanowy i taką zawiesinę poddawano dwunastogodzinnemu mieszaniu na mieszadle magnetycznym w temperaturze 50 °C. Jako rozpuszczalnik wykorzystano tetrahydrofuran (THF). Wybór ten uwarunkowany był faktem, iż elastomer poliuretanowy wykazuje ograniczoną rozpuszczalność w większości powszechnie stosowanych rozpuszczalników. Polimer ten jest dobrze rozpuszczalny w tetrahydrofuranie (THF) albo dimetyloformamidzie (DMF). THF wybrano porównując temperatury wrzenia tetrahydrofuranu (66°C) oraz dimetyloformamidu (153°C), gdyż ze względu na formę procedury niezbędne było wybranie rozpuszczalnika niżej wrzącego.

Ze względu na fakt, że docelowym produktem były włókna przewodzące wskazana była jak najwyższa możliwa zawartość składnika przewodzącego, czyli nanorurek węglowych. Po pierwszych próbach wytwarzania włókna, zauważono ograniczenia wykorzystywanego stanowiska laboratoryjnego. Zapewnienie gęstości zawiesiny umożliwiającej jej wylewanie za pomocą dyspensera wymagało albo użycia stosunkowo niskiej zawartości nanorurek węglowych, albo wykorzystania znacznej ilości rozpuszczalnika. Zbyt duża zawartość nanorurek węglowych wiązała się z ich zwiększoną aglomeracją w płynnej zawieszynie co skutkowało zatykaniem się igły dyspensera. Z kolei duża zawartość rozpuszczalnika sprawiała, że wynikowe włókno rozlewało się na podłożu przed odparowaniem rozpuszczalnika w piecu tworząc finalnie nisko przewodzącą strukturę. Otrzymywane w taki sposób włókno nie spełniało zatem stawianych założeń. Z tego względu, w dalszych etapach podjęto się wykorzystania wytłaczarki ślimakowej (**Rysunek V.III.4**).



**Rysunek V.III.4** Zdjęcie wytłaczarki ślimakowej wykorzystanej do wytworzenia kompozytowego włókna nanorurkowo-polimerowego

Ze względu na konstrukcję wycłaczarki i obecne w niej strefy grzewcze, możliwa jest produkcja włókna z kompozytu CNT/TPU bez obecności rozpuszczalnika. Analogiczną metodę produkcji proponowano w przytaczanych publikacjach naukowych<sup>202,204,342</sup>. Jak wspomniano materiały w nich przedstawione zawierają niewielką procentową ilość nanorurek węglowych. Jednakże, zauważono, że wykorzystanie procedury z uwzględnieniem etapu rozpuszczenia polimeru umożliwia większe upakowanie materiału nanorurkowego w kompozycie. Procedura obejmowała zatem trzy kroki przedstawione w formie schematu na **Rysunku V.III.5**.



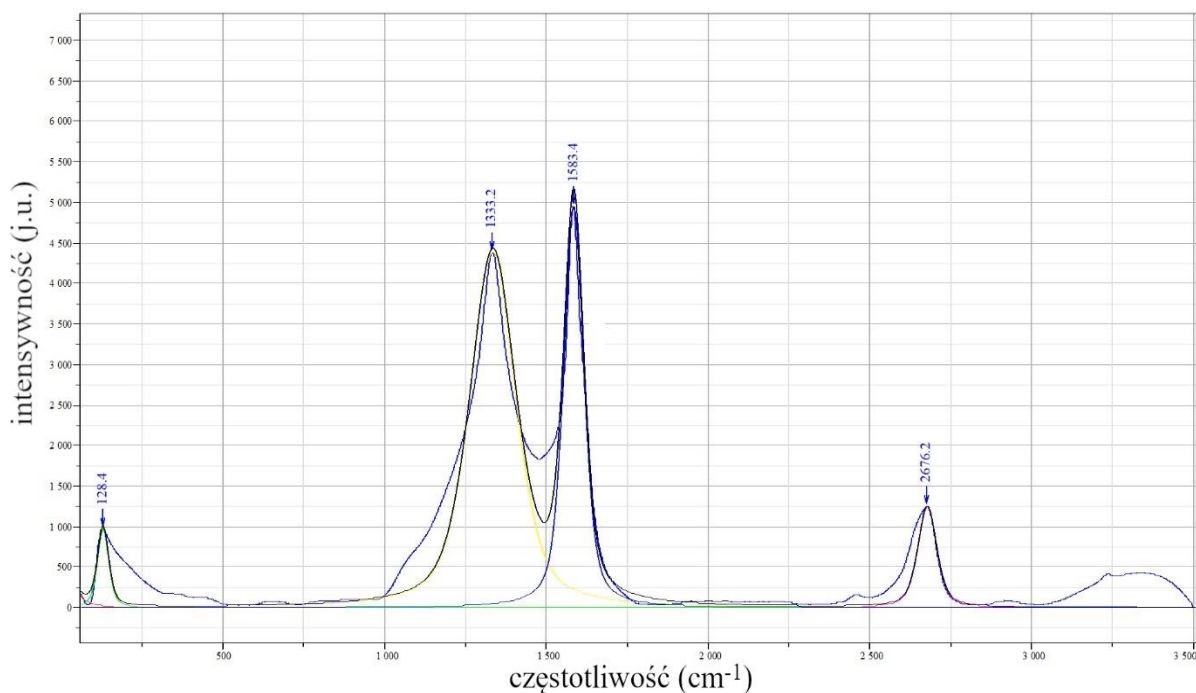
**Rysunek V.III.6** Schemat opracowanej technologii wytwarzania kompozytowego włókna polimerowo-nanorurkowego.

Jak przedstawiono na **Rysunku V.III.5** w pierwszym etapie sonikowano nanorurki w rozpuszczalniku (ze sporym jego nadmiarem) i niewielkim dodatkiem surfaktantu (1% wagowy w stosunku to materiału nanowęglowego). Następnie dodawano granulaty polimerowy i zawiesinę poddawano 12-to godzinnemu mieszaniu w temperaturze 50 °C. W ostatnim kroku odparowywano rozpuszczalnik w temperaturze pokojowej. Otrzymywano w ten sposób materiał kompozytowy ze śladowymi ilościami rozpuszczalnika, który następnie umieszczano w wyłaczarce, której strefy grzewcze ustawiono na 140 °C oraz 160 °C. W ten sposób uzyskano gładkie, wolnostojące włókno kompozytowe.

Szereg przeprowadzonych testów z różnymi składami mieszanin doprowadził finalnie do wybrania składu 40% w/w nanorurek węglowych w stosunku do polimeru. Jest to zawartość kilkukrotnie wyższa niż przedstawiana dotychczas w publikacjach naukowych. Osiągnięcie takiego składu włókna kompozytowego na bazie poliuretanu termoplastycznego było możliwe dzięki zastosowanej procedurze przygotowania materiału obejmującej rozpuszczenie zawiesiny w tetrahydrofuranie. Taki skład finalnego włókna pozwolił na zachowanie względnie dobrych parametrów elastycznych, pozwalających m.in. na nawinięcie włókna na szpulę (**Rysunek V.III.9 a**). Zwiększenie zawartości nanorurek we włóknie wiązało się z widocznym pogorszeniem właściwości elastycznych - przy nawijaniu włókna na szpulę ulegało ono uszkodzeniu, w postaci widocznych pęknięć struktury. Przy zawartości nanorurek 50% włókno kruszyło się już przy lekkim jego wygięciu.

Uzyskany materiał o składzie 40% w/w CNT w TPU został poddany spektroskopii ramanowskiej aby potwierdzić, czy widoczne będą pasma charakterystyczne dla włókien z nanorurek węglowych (**Rysunek V.III.6**).





**Rysunek V.III.6** Widmo spektroskopii Ramana włókna nanorurkowego otrzymanego z zawiesiny nanorurkowo-polimerowej wraz z wyznaczeniem położenia pasm.

Przedstawione na **Rysunku V.III.6** widmo spektroskopii Ramana włókna potwierdza, że badany materiał zawiera nanorurki węglowe. Widoczne są przesunięcia pasm względem wyjściowego materiału nanorurkowego oraz znaczące zmniejszenie stosunku intensywności pasm  $I_G/I_D$  spowodowane widocznym wzrostem intensywności pasma D. Jest to zapewne związane z obecnością we włóknie polimeru.

Otrzymane włókno nanorurkowo-polimerowe zostało poddane badaniom przewodności elektrycznej, wytrzymałości prądowej oraz testom wytrzymałości mechanicznej na rozciąganie wraz z pomiarem granicznego odkształcenia. Zbadano wpływ zawartości nanorurek węglowych we włóknie kompozytowym, przeprowadzając badania na finalnym składzie zawierającym 40 % wagowych nanorurek węglowych oraz dla porównania na włóknie zawierającym 20 % w/w CNT w TPU.

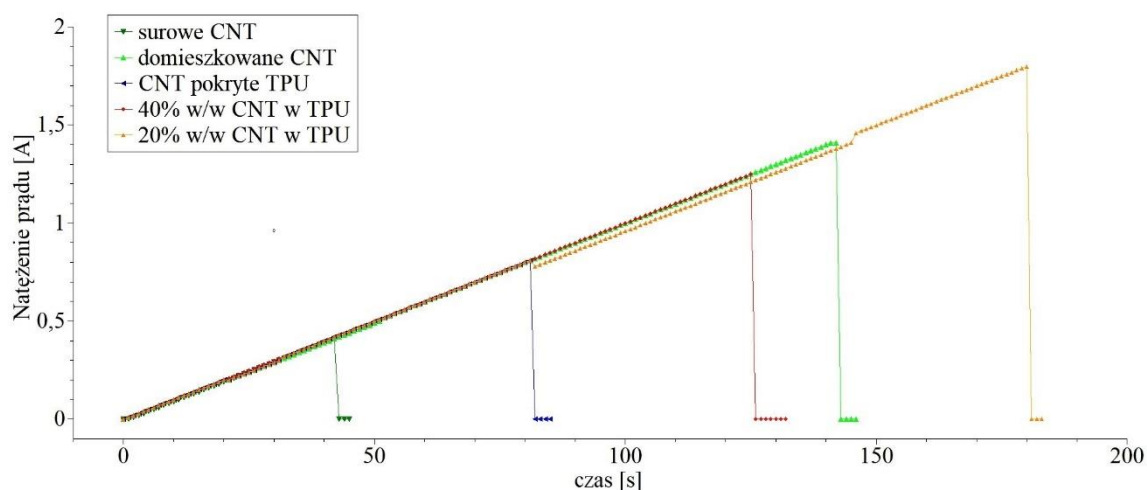
Wyniki przewodności elektrycznej otrzymanych włókien kompozytowych wytworzonych z zawiesiny nanorurkowo – polimerowej przedstawiono w **Tabeli V.III.2**.

**Tabela V.III.2** Konduktywność oraz konduktywność właściwa włókien kompozytowych wytworzonych z zawiesiny CNT w TPU o zawartości 20 % w/w oraz 40% w/w nanorurek.

	20% CNT w TPU	40% CNT w TPU
Konduktywność [S / m]	4,3	600
konduktywność właściwa [S · m <sup>2</sup> / kg]	2,4 · 10 <sup>-3</sup>	0,5

Jak przedstawiono w **Tabeli V.III.2** konduktywność wytworzonych włókien kompozytowych znacznie przewyższa konduktywność włókien CNT/TPU przedstawianych dotychczas w literaturze, która wynosi 10<sup>-3</sup> S / m <sup>191</sup>. Dla finalnego włókna zawierającego 40% wagowych nanorurek w stosunku do poliuretanu jest to więc różnica aż pięciu rzędów wielkości.

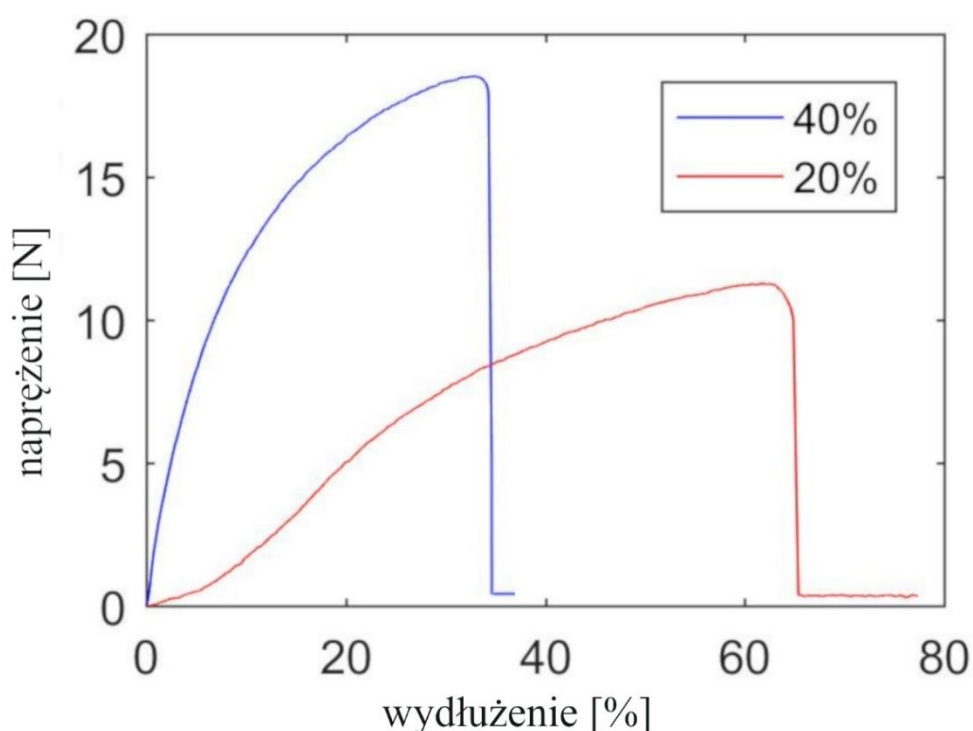
Pomiary wytrzymałości prądowej włókien kompozytowych przedstawiono na **Rysunku V.III.7**. Dla porównania, na wykresie przedstawiono również krzywe wytrzymałości prądowej włókien czysto nanorurkowych badanych w niniejszej pracy. Umieszczono krzywe dla włókien surowych, domieszkowanych oraz surowych pokrytych TPU.



**Rysunek V.III.7** Wykresy wytrzymałości prądowej zmierzonej dla włókien kompozytowych zawierających 20 % w/w oraz 40% w/w CNT w TPU, wraz z wykresami dla włókien czysto nanorurkowych: surowych, domieszkowanych oraz surowych pokrytych TPU. Obciążalność prądowa badana z przyrostem natężenia prądu równym 0,01 A i czasem trwania kroku 1 s.

Jak przedstawiono na **Rysunku V.III.7** włókna kompozytowe wytworzone z zawiesiny nanorurkowo-polimerowej charakteryzują się znacznie wyższą wytrzymałością prądową niż niezdомieszowane włókna czysto nanorurkowe. Co więcej, dla składu 20 % w/w nanorurek w polimerze maksymalny prąd, który można przepuścić przez włókno kompozytowe jest wyższy zarówno od włókien surowych jak i poddanych domieszkowaniu, a także od włókien czysto nanorurkowych pokrytych poliuretanem termoplastycznym. Warto zauważyć, że zwiększenie zawartości nanorurek węglowych we włóknie kompozytowym skutkuje zmniejszeniem wytrzymałości prądowej, ale wytrzymałość prądowa dla składu 40 % w/w nanorurek we włóknie wciąż przewyższa wytrzymałość włókien surowych oraz włókien pokrytych TPU.

Wyniki przeprowadzonych testów wytrzymałości mechanicznej na rozciąganie wraz z pomiarem granicznego odkształcenia przedstawiono na **Rysunku V.III.8**.

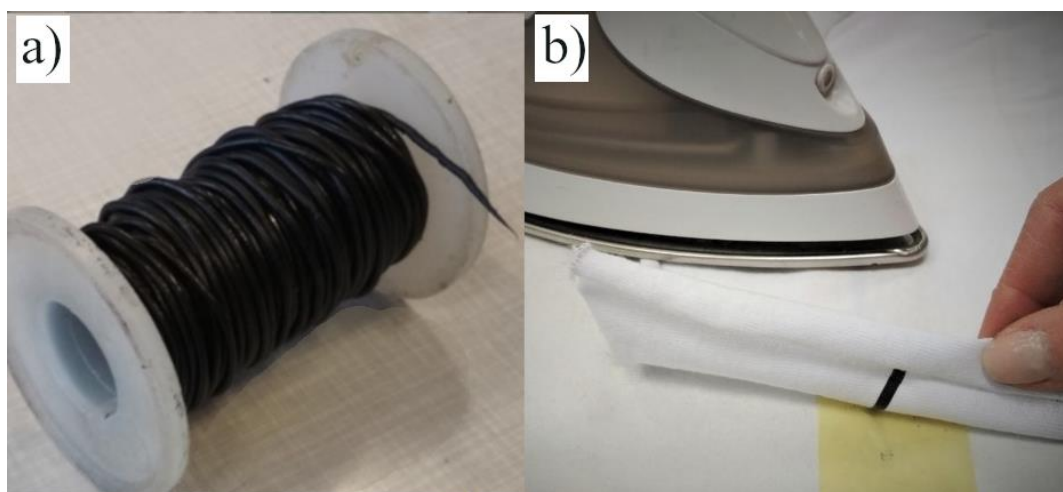


**Rysunek V.III.8** Krzywe naprężenia od odkształcenia włókien kompozytowych o składzie zawierającym 20% oraz 40% w/w nanorurek.

Jak przedstawiono na **Rysunek V.III.8** wytworzone włókno kompozytowe charakteryzuje się znacznie lepszymi parametrami mechanicznymi niż włókno czysto-nanorurkowe. Jak przedstawiono w poprzednim rozdziale włókno czysto-nanorurkowe ulegało zerwaniu przy naprężeniu o wartości 3N, a jego graniczne odkształcenie wynosiło około 15 %. Wytworzone włókno kompozytowe zawierające 40 % w/w CNT w TPU cechuje wartość granicznego

wydłużenia o 35%, przy naprężeniu aż 18 N. Ponadto dla włókna zawierającego 20 % w/w nanorurek graniczne wydłużenie wynosi aż 70% początkowej długości.

Włókna kompozytowe charakteryzują się znacznie niższą przewodnością elektryczną niż włókna czysto-nanorurkowe. Wartości konduktywności otrzymane dla domieszkowanych włókien nanorurkowych są rzędu  $10^6$  S / m, a konduktywności właściwej  $10^3$  S · m<sup>2</sup> / kg. Z kolei wartości tych parametrów dla włókien kompozytowych mieszczą się w granicach  $10^2$  S / m oraz  $10^{-3}$  S · m<sup>2</sup> / kg. Jednakże, pomimo faktu niższej przewodności elektrycznej, włókna kompozytowe wykazują szereg zalet. Jak przedstawiono powyżej cechują je wyższe wartości wytrzymałości prądowej, oraz znacznie wyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie. Ponadto, rozważając zastosowania tekstroniczne włókno takie można wytwarzać na dowolnym podłożu, w tym bezpośrednio na tkaninie, a także możliwy jest po-produkcyjny termiczny transfer takiego włókna poprzez jego wtopienie w materiał tekstylny z wykorzystaniem na przykład żelazka (**Rysunek V.III.9 b**).



**Rysunek V.III.9** Zdjęcie **a)** wolnostojącego włókna kompozytowego wytworzonego z zawiesziny nanorurkowo-polimerowej, **b)** termicznego transferu włókna na tkaninę

Dodatkowo, zmieniając dyszę wyciarkarki można łatwo sterować wymiarami tak wytwarzanych przewodów. Można także dostosowywać skład włókna wychodząc naprzeciw konkretnym wymaganiom elektrycznym (w możliwym zakresie) oraz mechanicznym.

Przede wszystkim jednak jest to metoda stosunkowo tania i prosta, pozwalająca na szybkie wdrożenie w wielu laboratoriach.

Powyższe rozwiązania sprawiają, że opracowana metoda wytwarzania włókien nanorurkowo-polimerowych ma ogromny potencjał aplikacyjny. Otwiera również szereg możliwości badawczych, na przykład pod względem wytwarzania włókien nanorurkowo-grafenowych.

## VI. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Tematyka powyższej rozprawy dotyczyła możliwości wykorzystania włókien z nanorurek węglowych do wytworzenia przewodów elektrycznych. Analiza światowej literatury naukowej pozwoliła na określenie dokładnego celu pracy, który zakładał opracowanie technologii wytwarzania przewodów elektrycznych z domieszkowanych włókien z nanorurek węglowych. Badania przeprowadzone i opisane w niniejszej rozprawie pozwoliły na osiągnięcie założonego celu.

Podstawowym założeniem, które wynikało bezpośrednio z postawionego celu, było wytworzenie włókna nanorurkowego o zmodyfikowanej strukturze, którego przewodność elektryczna znacznie przewyższałaby przewodność bazowych włókien 'surowych'. Jak przedstawiono we wstępie literaturowym, obecnie nieznanne są techniki produkcyjne, które umożliwiałyby kontrolę nanorurek składowych budujących włókno, zarówno pod względem średnicy, długości jak i chiralności. Wytworzenie włókna zawierającego wyłącznie nanorurki metaliczne, dodatkowo o odpowiedniej długości i średnicy, zagwarantowałoby jego wysoką przewodność elektryczną. Aktualnie jednak produkowane włókna są mieszaniną różnych nanorurek, zarówno metalicznych jak i półprzewodnikowych, o różnej długości i średnicy. Dopóki zatem włókna zawierają w składzie nanorurki półprzewodnikowe, jedną z najlepszych metod poprawy ich przewodności elektrycznej jest domieszkowanie chemiczne. Rozprawa zawiera opis kompleksowych badań pozwalających na dobór odczynników domieszkujących, których zastosowanie na włóknach CNT skutkuje pożądanym efektem w postaci zwiększonej przewodności elektrycznej finalnych materiałów.

Aktualnie produkowane włókna nanorurkowe zawierają liczne zanieczyszczenia, będące głównie pozostałościami po procesie produkcyjnym. Mając to na uwadze, opracowano technologię oczyszczania włókien nanorurkowych. Jako, że wyróżnia się trzy grupy zanieczyszczeń obecnych w makrostrukturach nanorurkowych, opracowana technologia obejmowała procedurę trzystopniową, w której każdy krok pozwalał na eliminację zanieczyszczeń danego typu. Usunięcie węgla amorficznego uzyskano poprzez jego utlenianie podczas wygrzewania materiałów CNT w atmosferze powietrza. Spośród różnych przetestowanych temperatur, najodpowiedniejsza okazała się temperatura 400°C. Wygrzewanie włókien nanorurkowych w tej temperaturze przez jedną godzinę pozwoliło na zmniejszenie udziału węgla amorficznego w strukturze, nie powodując przy tym rozpadu struktury. Poddanie włókien CNT działaniu rozpuszczalnika organicznego pozwoliło na usunięcie licznych zanieczyszczeń organicznych znajdujących się w materiałach

nanorurkowych. Przetestowano szereg rozpuszczalników, o różnych wartościach lepkości i o różnej polarności. Największy wzrost przewodności elektrycznej, który można bezpośrednio powiązać z faktem zmniejszenia liczby zanieczyszczeń, odnotowano dla acetonu. W ostatnim etapie stosowanej procedury oczyszczania moczone włókna CNT przez 24 godziny w kwasie chlorowodorowym. Ten zabieg pozwolił na usunięcie zanieczyszczających włókna nanocząstek katalizatora żelazowego, pozostałych po procesie produkcji. Opracowana procedura oczyszczania skutkuje poprawą konduktywności włókien o 130% oraz poprawą konduktywności właściwej o 120%.

Celem pracy było opracowanie takiej procedury domieszkowania włókien nanorurkowych, która doprowadzi do jak największej poprawy przewodności elektrycznej tych struktur. Ze względu na fakt, że nanorurki węglowe ulegają naturalnemu domieszkowaniu dziurowemu w atmosferze powietrza, najkorzystniejszym pod względem benefitów w parametrach elektrycznych jest domieszkowanie tych struktur na typ p. Przeprowadzono szeroko zakrojone badania obejmujące traktowanie włókien z nanorurek węglowych: odczynnikiem Fentona, silnie domieszkującym na typ p związkami F4TCNQ, szeregiem różnych kwasów, z uwzględnieniem działania pojedynczego kwasu oraz dwóch kwasów jeden po drugim oraz różnymi halogenami. Ponadto opracowano również procedurę wstępnej obróbki włókien z 60%-owym nadtlenkiem wodoru, która zastosowana tuż przed domieszkowaniem kwasowym pozwala na poprawę efektywności wprowadzania domieszki kwasowych, a przez to uzyskanie większej poprawy parametrów elektrycznych. Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na opracowanie dwóch ścieżek procedury domieszkowania, obejmujących domieszkowanie kwasem nadchlorowym, poprzedzone traktowaniem stężonym nadtlenkiem wodoru, oraz domieszkowanie bromem. Obie ścieżki opracowanej procedury skutkują znaczną poprawą przewodności elektrycznej włókien nanorurkowych. Dla procedury obejmującej obróbkę kwasem  $\text{HClO}_4$  poprzedzoną oczyszczeniem i wstępną obróbką  $\text{H}_2\text{O}_2$  uzyskano konduktywność wynoszącą  $\sigma = 8,55 \cdot 10^5 \text{ S / m}$ , która to wartość, jest aż o 704% wyższa niż początkowa wartość dla surowych włókien, oraz konduktywność właściwą wynoszącą  $\sigma' = 8,76 \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ , czyli o 295% wyższą niż przed procedurą domieszkowania. Przy stosowaniu ścieżki obejmującej oczyszczenie i bromowanie, uzyskano wzrost konduktywności o 631%, a konduktywności właściwej o 158%, uzyskując odpowiednio wartości:  $\sigma = 7,02 \cdot 10^5 \text{ S / m}$  oraz  $\sigma' = 6,51 \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ .

**Opracowano zatem skuteczną procedurę oczyszczania i domieszkowania włókien z nanorurek węglowych. Dla procedury domieszkowania kwasami zdefiniowano obróbkę**

wstępną wykorzystującą stężony nadtlenek wodoru, która skutkuje rozszerzeniem struktury włókien, co pozwala na bardziej efektywne domieszkowanie. Uzyskane poprawy przewodności elektrycznej są znaczącym osiągnięciem na tle innych doniesień, publikowanych w światowej literaturze naukowej.

**Ponadto, określono okno operacyjne dla procedur domieszkowania włókien nanorurkowych z wykorzystaniem silnych odczynników utleniających.**

Badania przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy, doprowadziły ponadto do opracowania technologii hybrydyzacji włókien z nanorurek węglowych z grafenem. Hybrydyzacja taka umożliwiła uzyskanie jeszcze większej poprawy przewodności elektrycznej przy domieszkowaniu. Przeprowadzono szereg eksperymentów wycelowanych na dobór odpowiedniej techniki hybrydyzacji oraz dobór odpowiedniego materiału grafenowego. Przeprowadzone eksperymenty doprowadziły do określenia procedury hybrydyzacji jako moczenie włókien CNT w odpowiednio przygotowanej zawieszynie grafenu GNP w 60%-owym roztworze nadtlenu wodoru. Wytworzone włókna hybrydowe poddano różnym procedurom domieszkowania. Przeprowadzone badania potwierdziły słuszność wyboru procedur domieszkowania dobranych dla włókien czysto nanorurkowych. Zastosowanie analogicznych procedur rozszerzonych o etap hybrydyzacji z nanopłatkami grafenowymi pozwoliło na jeszcze większe poprawy parametrów elektrycznych. Wykorzystując procedurę domieszkowania kwasem nadchlorowym na włóknach hybrydowych uzyskano konduktywność wynoszącą  $\sigma = 1,18 \cdot 10^6 \text{ S / m}$  oraz konduktywność właściwą równą  $\sigma' = 1,12 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ . Z kolei dla procedury domieszkowania włókien hybrydowych bromem uzyskano konduktywność  $\sigma = 1,41 \cdot 10^6 \text{ S / m}$  oraz konduktywność właściwą  $\sigma' = 8,34 \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ . Uzyskane wartości przewodności elektrycznej są zatem odpowiednio wyższe od początkowych wartości dla surowych włókien aż o 927% i 380% dla domieszkowania włókien hybrydowych kwasem nadchlorowym, oraz 945% i 260% dla bromowanych struktur hybrydowych.

**Opracowana technologia wytwarzania włókien z nanorurek węglowych zmodyfikowanych poprzez zarówno hybrydyzację jak i domieszkowanie pozwala zatem na zdecydowaną poprawę przewodności elektrycznej, która spełnia założenia postawionej w pracy tezy. Taka poprawa jest istotnym osiągnięciem. Badania takie otwierają szereg możliwości aplikacyjnych włókien nanorurkowych, dla których realizacji niezbędna była poprawa przewodności elektrycznej włókien surowych. Ponadto, przeprowadzona szeroka analiza materiałowa pozwoliła określić mechanizmy przewodzenia w domieszkowanych włóknach hybrydowych. Przedstawione badania stały się przyczyną wykonania obliczeń teoretycznych, potwierdzających, że dodatek grafenu poprawia**

**transport ładunków w strukturach domieszkowanych włókien nanorurkowych, a zatem zwiększa efektywność domieszkowania, definiowaną w pracy jako stopień poprawy przewodności elektrycznej.**

Zgodnie z celem postawionym w rozprawie, ze zdomieszkowanych włókien z nanorurek węglowych wytworzono, poprzez jego izolację elektryczną, elastyczny przewód o szerokich możliwościach aplikacyjnych. Przeprowadzono badania nad izolacją włókna z nanorurek węglowych polimerami stosowanymi powszechnie w przemyśle elektrycznym. Dobrano odpowiedni materiał izolujący oraz parametry jego aplikacji otrzymując cienką, jednorodną izolację włókna nanorurkowego. Ponadto, przedstawiona metoda izolacji włókien CNT może być wytwarzana wielkoskalowo, czego często nie zapewniały dotychczas proponowane rozwiązania. Otrzymano finalnie funkcjonalny przewód elektryczny o rdzeniu nanorurkowym, którego działanie potwierdzono nawijając z jego wykorzystaniem twornik silnika elektrycznego.

Jak wspomniano niejednokrotnie w rozprawie, jednym z najbardziej obiecujących zastosowań przewodów wykonanych z nanorurek węglowych jest dziedzina tekstroniki. Mając na uwadze ten fakt, w niniejszej pracy przeprowadzono również badania nad wytworzeniem przewodów o przewodzącym rdzeniu nanorurkowym, dostosowanych do tej konkretnej aplikacji. W tym celu wykonano na włóknach CNT izolację polimerami powszechnie stosowanymi w przemyśle odzieżowym. Uzyskano dzięki temu zabiegowi przewód elektryczny, który wyglądem nie odbiega od standardowych materiałów włókienniczych. Ponadto wykonano przewody fakturowane, które zapewniają nie tylko wysoką elastyczność na zgnanie, ale także charakteryzują się niebywałym zakresem elastyczności przy ich rozciąganiu, co jest niezwykle zaletą niespotykaną zazwyczaj w podobnych rozwiązaniach.

Jednym z postawionych w rozprawie założeń było także wytworzenie kompozytowego włókna nanorurkowo-polimerowego, możliwego do produkcji stosunkowo tanio i prostą metodą pozwalającą na zastosowania wielkoskalowe oraz łatwe jej wdrożenie w wielu laboratoriach. Zaproponowano metodę opierającą się na produkcji włókna bezpośrednio z zawiesiny nanorurek węglowych w termoplastycznym polimerze poliuretanowym. Dzięki zastosowanej procedurze przygotowania zawiesiny uzyskano włókno o składzie 40% wagowych nanorurek w stosunku do polimeru. Jest to wartość przewyższająca ośmiokrotnie zawartości nanorurek osiągnęte dotychczas w podobnych rozwiązaniach.



Konduktywność wyprodukowanych włókien wynosi 600 S / m, co w porównaniu do wartości konduktywności przedstawianej w publikacjach naukowych dla podobnych rozwiązań, wynoszącej  $10^{-3}$  S / m, oznacza poprawę o pięć rzędów wielkości. Uzyskano elastyczny przewód elektryczny, który z powodzeniem może być wykorzystany, na przykład w zastosowaniach tekstronicznych. Dla włókna o składzie 40 % w/w CNT w TPU uzyskano graniczne odkształcenie wydłużające o 35%. Jest to wartość dwukrotnie przewyższająca wartości wydłużeń jakie oferują włókna czysto nanorurkowe. Ponadto, wykorzystanie coraz łatwiej dostępnego materiału proszku nanorurkowego, zamiast makrostruktury włókna CNT, którego synteza wymaga specjalistycznego, niezwykle kosztownego sprzętu, umożliwi łatwą adaptację tej metody w wielu laboratoriach. Opracowana metoda oferuje też szereg nowych możliwości. Przede wszystkim możliwe jest zarówno wykonywanie elastycznych przewodów elektrycznych na bazie nanorurek węglowych bezpośrednio na tkaninach, jak i łatwy transfer włókien wcześniej wykonanych na materiały tekstylne. Dodatkowo możliwe jest wytwarzanie włókien o zróżnicowanych wymiarach oraz parametrach elektrycznych i mechanicznych, co oferuje produkcję spersonalizowanych przewodów pod konkretne aplikacje.

**Podsumowując, opracowano oryginalne metody domieszkowania włókien z nanorurek węglowych, pozwalające na poprawę przewodności elektrycznej. Wykonano szeroko zakrojone badania, które pozwoliły zarówno na określenie najlepszych odczynników domieszkujących, ale także na zbadanie ich wpływu na strukturę materiału nanorurkowego. Otrzymane włókna z nanorurek węglowych o zmodyfikowanym składzie charakteryzują się konduktywnością  $\sigma = 1,41 \cdot 10^6$  S / m, z kolei ich konduktywność właściwa, uwzględniająca masę, wynosi  $\sigma' = 1,12 \cdot 10^3$  S · m<sup>2</sup> / kg. Są to wartości o rząd wielkości większe w porównaniu z wartościami tych parametrów dla surowych włókien FC- CVD wykorzystywanych jako materiał bazowy opracowanej technologii domieszkowania. Osiągnięcia naukowe przedstawione w niniejszej pracy mają duże znaczenie dla rozwoju przewodów elektrycznych wykonanych z nanorurek węglowych. Opracowano skuteczne metody oczyszczania i domieszkowania włókien CNT. Wykazano, że włókna takie mogą pracować w trudnych warunkach utleniających. Dogłębna analiza tematu umożliwiła definicję okna operacyjnego określającego zarówno maksymalne korzyści, jak i limity związane z poprawą przewodności nanorurkowych włókien CVD poprzez ich domieszkowanie silnymi kwasami i halogenami. Opracowano także technologię wytwarzania hybrydowego nanorurkowo-grafenowego włókna.**

Przedstawiono, że dzięki takiej hybrydyzacji możliwe jest bardziej efektywne działanie odczynników domieszkujących, definiowane w pracy jako stopień poprawy przewodności elektrycznej.

Wykonano zaizolowane przewody elektryczne o przewodzącym rdzeniu nanorurkowym. Wytworzono zarówno przewód zaizolowany standardową izolacją elektroniczną, przystosowany do zastosowań w uzwojeniach maszyn elektrycznych, jak i przewód elektryczny zaizolowany polimerem włókienniczym, przypominający wyglądem włókno tekstylne, otrzymując materiał gotowy do szeroko zakrojonych zastosowań w przemyśle odzieży inteligentnej. Ponadto opracowano metodę wytwarzania włókien z nanorurek węglowych z zawiesiny nanorurkowo-polimerowej o wagowej zawartości nanorurek 40%, która ma ogromny potencjał do zastosowania, np. w dziedzinie tekstroniki.

Badania przedstawione w niniejszej rozprawie zostały opublikowane w 11 artykułach naukowych, w tym dwa z listy JCR o IF= 4,1 oraz IF=8,1 (aktualnie w recenzji). Kolejne trzy artykuły są w przygotowaniu. Wyniki zostały także przedstawione na licznych międzynarodowych konferencjach naukowych. Zostały nagrodzone: „*Student Travel Award*” na 5th Nano Today Conference oraz "*Best Oral Presentation Award*" na Sixth International Conference on Recent Advances in Composite Materials. Wyniki pozwoliły również na zgłoszenie patentowe numer: P.427434, a także wdrożenie „know-how” do firmy Novelinks.

Wszystkie badania przeprowadzone w niniejszej rozprawie doprowadziły do opracowania technologii wytwarzania przewodów elektrycznych z włókien z nanorurek węglowych. Osiągnięto zatem postawiony w pracy cel.

## VII. LITERATURA

1. Waldow, P. & Wolf, I. Skin effect at high frequencies. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **39**, 1076–1082 (1985).
2. Yen, C.-S., Fazarinc, Z. & Wheeler, R. L. Time-domain skin-effect model for transient analysis of lossy transmission lines. *Proc. IEEE* **70**, 750–757 (1982).
3. Cox, P. A. *elements on earth*. (Oxford University Press, 1995).
4. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162–163 (1985).
5. Wallace, P. R. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* **71**, 622–634 (1947).
6. Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. & Huffman, D. R. Solid C60: a new form of carbon. *Nature* **347**, 354–358 (1990).
7. L. V. Radushkevich & Lukyanovich, V. M. The Structure of Carbon Forming in Thermal Decomposition of Carbon Monoxide The Structure of Carbon Forming in Thermal Decomposition of Carbon Monoxide on an Iron Catalyst on an Iron Catalyst. *Russ. J. Phys. Chem.* (1952).
8. Oberlin, A., Endo, M. & Koyama, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Cryst. Growth* **32**, 335–349 (1976).
9. Abrahamson, J., Wiles, P. G. & Rhoades, B. L. Structure of carbon fibres found on carbon arc anodes. 14th Biennial Conference on Carbon June 25-29, 1979. *Carbon* **37**, 1873–1874 (1999).
10. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
11. Hirsch, A. The era of carbon allotropes. *Nature Materials* (2010). doi:10.1038/nmat2885
12. Geim, A. K. Graphene: Status and Prospects. *Science* **324**, 1530–1534 (2009).
13. Novoselov, K. S. *et al.* A roadmap for graphene. *Nature* **490**, 192–200 (2012).

14. Ren, W. & Cheng, H.-M. The global growth of graphene. *Nature Nanotechnology* (2014). doi:10.1038/nnano.2014.229
15. Li, Z. *et al.* The role of functional groups on graphene oxide in epoxy nanocomposites. *Polymer* **54**, 5821–5829 (2013).
16. Stankovich, S. *et al.* Graphene-based composite materials. *Nature* **442**, 282–286 (2006).
17. Ajayan, P. M. & Tour, J. M. Materials Science: Nanotube composites. *Nature* (2007). doi:10.1038/4471066a
18. Zhou, O. *et al.* Materials Science of Carbon Nanotubes: Fabrication, Integration, and Properties of Macroscopic Structures of Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **35**, 1045–1053 (2002).
19. Mulvey, J. J. *et al.* Self-assembly of carbon nanotubes and antibodies on tumours for targeted amplified delivery. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 763–771 (2013).
20. Lee, S. H., Lee, D. H., Lee, W. J. & Kim, S. O. Tailored Assembly of Carbon Nanotubes and Graphene. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 1338–1354 (2011).
21. Wu, D., Zhang, F., Liang, H. & Feng, X. Nanocomposites and macroscopic materials: assembly of chemically modified graphene sheets. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 6160–6177 (2012).
22. Jariwala, D., Sangwan, V. K., Lauhon, L. J., Marks, T. J. & Hersam, M. C. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2824–2860 (2013).
23. Baughman, R. H., Zakhidov, A. A. & Heer, W. A. de. Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. *Science* **297**, 787–792 (2002).
24. Zurutuza, A. & Marinelli, C. Challenges and opportunities in graphene commercialization. *Nature Nanotechnology* (2014). doi:10.1038/nnano.2014.225

25. Thompson, B. C. & Fréchet, J. M. J. Polymer-fullerene composite solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **47**, 58–77 (2008).
26. Wassei, J. K. & Kaner, R. B. Oh, the Places You'll Go with Graphene. *Acc. Chem. Res.* **46**, 2244–2253 (2013).
27. Sun, Y.-P., Fu, K., Lin, Y. & Huang, W. Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications. *Acc. Chem. Res.* **35**, 1096–1104 (2002).
28. Konrad, A. The numerical solution of steady-state skin effect problems—An integrodifferential approach. *IEEE Trans. Magn.* **17**, 1148–1152 (1981).
29. Amram Bengio, E. *et al.* High efficiency carbon nanotube thread antennas. *Appl. Phys. Lett.* **111**, 163109 (2017).
30. Plombon, J. J., O'Brien, K. P., Gstrein, F., Dubin, V. M. & Jiao, Y. High-frequency electrical properties of individual and bundled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 063106 (2007).
31. Mehdipour, A., Rosca, I. D., Sebak, A., Trueman, C. W. & Hoa, S. V. Carbon Nanotube Composites for Wideband Millimeter-Wave Antenna Applications. *IEEE Trans. Antennas Propag.* **59**, 3572–3578 (2011).
32. Puchades, I., Rossi, J. E., Cress, C. D., Naglich, E. & Landi, B. J. Carbon Nanotube Thin-Film Antennas. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 20986–20992 (2016).
33. Gerlagh, R. & van der Zwaan, B. Options and Instruments for a Deep Cut in CO<sub>2</sub> Emissions: Carbon Dioxide Capture or Renewables, Taxes or Subsidies? *Energy J.* **27**, 25–48 (2006).
34. Xu, X. & Huang, S. Carbon dioxide as a carbon source for synthesis of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Mater. Lett.* **61**, 4235–4237 (2007).
35. Kong, J., Cassell, A. M. & Dai, H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **292**, 567–574 (1998).

36. Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **363**, 603–605 (1993).
37. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes - 1st Edition. Available at: <https://www.elsevier.com/books/science-of-fullerenes-and-carbon-nanotubes/dresselhaus/978-0-12-221820-0>. (Accessed: 23rd May 2018)
38. Carbon Nanotubes: Preparation and Properties. *CRC Press* (1996). Available at: <https://www.crcpress.com/Carbon-Nanotubes-Preparation-and-Properties/Ebbesen/p/book/9780849396021>. (Accessed: 23rd May 2018)
39. Transport Properties of Carbon Nanotubes. in *Physical Properties of Carbon Nanotubes* 137–162 (PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 1998). doi:10.1142/9781860943799\_0008
40. Ebbesen, T. W. & Ajayan, P. M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature* **358**, 220–222 (1992).
41. Thess, A. *et al.* Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science* **273**, 483–487 (1996).
42. Perea-López, N. *et al.* Millimeter-Long Carbon Nanotubes: Outstanding Electron-Emitting Sources. *ACS Nano* **5**, 5072–5077 (2011).
43. Thostenson, E. T., Ren, Z. & Chou, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Compos. Sci. Technol.* **61**, 1899–1912 (2001).
44. Bethune, D. S. *et al.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* **363**, 605–607 (1993).
45. Singer, J. M. & Grumer, J. Carbon formation in very rich hydrocarbon-air flames—I. Studies of chemical content, temperature, ionization and particulate matter. *Symp. Int. Combust.* **7**, 559–569 (1958).

46. Murr, L. E., Bang, J. J., Esquivel, E. V., Guerrero, P. A. & Lopez, D. A. Carbon Nanotubes, Nanocrystal Forms, and Complex Nanoparticle Aggregates in common fuel-gas combustion sources and the ambient air. *J. Nanoparticle Res.* **6**, 241–251 (2004).
47. Yuan, L., Saito, K., Pan, C., Williams, F. A. & Gordon, A. S. Nanotubes from methane flames. *Chem. Phys. Lett.* **340**, 237–241 (2001).
48. Vander Wal, R. L. Fe-catalyzed single-walled carbon nanotube synthesis within a flame environment. *Combust. Flame* **130**, 37–47 (2002).
49. Saveliev, A. V., Merchan-Merchan, W. & Kennedy, L. A. Metal catalyzed synthesis of carbon nanostructures in an opposed flow methane oxygen flame. *Combust. Flame* **135**, 27–33 (2003).
50. Height, M. J., Howard, J. B., Tester, J. W. & Vander Sande, J. B. Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Carbon* **42**, 2295–2307 (2004).
51. Rinzler, A. G. *et al.* Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization. *Appl. Phys. A* **67**, 29–37 (1998).
52. Saito, Y., Nishikubo, K., Kawabata, K. & Matsumoto, T. Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge. *J. Appl. Phys.* **80**, 3062–3067 (1996).
53. Zhang, G. Y. & Wang, E. G. Cu-filled carbon nanotubes by simultaneous plasma-assisted copper incorporation. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1926–1928 (2003).
54. Young Lee, T. *et al.* Effects of source gases on the growth of carbon nanotubes. *Diam. Relat. Mater.* **12**, 851–855 (2003).
55. Journet, C. *et al.* Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature* **388**, 756–758 (1997).

56. Chen, C., Chen, W. & Zhang, Y. Synthesis of carbon nano-tubes by pulsed laser ablation at normal pressure in metal nano-sol. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **28**, 121–127 (2005).
57. Kusaba, M. & Tsunawaki, Y. Production of single-wall carbon nanotubes by a XeCl excimer laser ablation. *Thin Solid Films* **506–507**, 255–258 (2006).
58. Wal, R. L. V., Berger, G. M. & Ticich, T. M. Carbon nanotube synthesis in a flame using laser ablation for in situ catalyst generation. *Appl. Phys. A* **77**, 885–889 (2003).
59. Zhang, Y. & Iijima, S. Formation of single-wall carbon nanotubes by laser ablation of fullerenes at low temperature. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3087–3089 (1999).
60. José-Yacamán, M., Miki-Yoshida, M., Rendón, L. & Santiesteban, J. G. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 202–204 (1993).
61. Benito, A. M., Maniette, Y., Muñoz, E. & Martínez, M. T. Carbon nanotubes production by catalytic pyrolysis of benzene. *Carbon* **36**, 681–683 (1998).
62. Shaijumon, M. M. & Ramaprabhu, S. Synthesis of carbon nanotubes by pyrolysis of acetylene using alloy hydride materials as catalysts and their hydrogen adsorption studies. *Chem. Phys. Lett.* **374**, 513–520 (2003).
63. Thiruvengadachari, B. & Ajmera, P. K. Multi-walled carbon nanotube growth on oxidized silicon substrates using cyclohexane precursor by chemical vapor deposition. *Mater. Lett.* **61**, 4301–4304 (2007).
64. Gao, X. P. *et al.* Synthesis of carbon nanotubes by catalytic decomposition of methane using LaNi<sub>5</sub> hydrogen storage alloy as a catalyst. *Chem. Phys. Lett.* **327**, 271–276 (2000).
65. Plönjes, E. *et al.* Synthesis of single-walled carbon nanotubes in vibrationally non-equilibrium carbon monoxide. *Chem. Phys. Lett.* **352**, 342–347 (2002).
66. Amelinckx, S. *et al.* A Formation Mechanism for Catalytically Grown Helix-Shaped Graphite Nanotubes. *Science* **265**, 635–639 (1994).



67. Baker, R. T. K. Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon* **27**, 315–323 (1989).
68. Tibbetts, G. G. Vapor-grown carbon fibers: Status and prospects. *Carbon* **27**, 745–747 (1989).
69. Ivanov, V. *et al.* The study of carbon nanotubes produced by catalytic method. *Chem. Phys. Lett.* **223**, 329–335 (1994).
70. Mintmire, J. W., Dunlap, B. I. & White, C. T. Are fullerene tubules metallic? *Phys. Rev. Lett.* **68**, 631–634 (1992).
71. Saito, null, Fujita, null, Dresselhaus, null & Dresselhaus, null. Electronic structure of graphene tubules based on C<sub>60</sub>. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **46**, 1804–1811 (1992).
72. Hamada, N., Sawada, S. & Oshiyama, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579–1581 (1992).
73. Kwon, Y.-K., Saito, S. & Tománek, D. Effect of intertube coupling on the electronic structure of carbon nanotube ropes. *Phys. Rev. B* **58**, R13314–R13317 (1998).
74. Delaney, P., Joon Choi, H., Ihm, J., Louie, S. G. & Cohen, M. L. Broken symmetry and pseudogaps in ropes of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **60**, 7899–7904 (1999).
75. Maffucci, A., Maksimenko, S. A., Miano, G. & Slepian, G. Y. Electrical Conductivity of Carbon Nanotubes: Modeling and Characterization. in *Carbon Nanotubes for Interconnects* 101–128 (Springer, Cham, 2017). doi:10.1007/978-3-319-29746-0\_4
76. Kasumov, A. Y. *et al.* Conductivity and atomic structure of isolated multiwalled carbon nanotubes. *EPL Europhys. Lett.* **43**, 89 (1998).
77. Saito, R., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. (Imperial collage press, 1998).
78. White, C. T. & Todorov, T. N. Carbon nanotubes as long ballistic conductors. *Nature* **393**, 240–242 (1998).

79. Zhang, Z., Peng, J. & Zhang, H. Low-temperature resistance of individual single-walled carbon nanotubes: A theoretical estimation. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3515–3517 (2001).
80. Ebbesen, T. W. *et al.* Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature* **382**, 54–56 (1996).
81. Bernholc, J., Brenner, D., Buongiorno Nardelli, M., Meunier, V. & Roland, C. Mechanical and Electrical Properties of Nanotubes. *Annu. Rev. Mater. Res.* **32**, 347–375 (2002).
82. Hjortstam, O., Isberg, P., Söderholm, S. & Dai, H. Can we achieve ultra-low resistivity in carbon nanotube-based metal composites? *Appl. Phys. A* **78**, 1175–1179 (2004).
83. Brown, E., Hao, L., Gallop, J. C. & Macfarlane, J. C. Ballistic thermal and electrical conductance measurements on individual multiwall carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 023107 (2005).
84. Berger, C., Yi, Y., Wang, Z. L. & Heer, W. A. de. Multiwalled carbon nanotubes are ballistic conductors at room temperature. *Appl. Phys. A* **74**, 363–365 (2002).
85. Robertson, D. H., Brenner, D. W. & Mintmire, J. W. Energetics of nanoscale graphitic tubules. *Phys. Rev. B* **45**, 12592–12595 (1992).
86. Sánchez-Portal, D., Artacho, E., Soler, J. M., Rubio, A. & Ordejón, P. Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **59**, 12678–12688 (1999).
87. Popov, V. N., Van Doren, V. E. & Balkanski, M. Elastic properties of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **61**, 3078–3084 (2000).
88. Lu, J. P. Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1297–1300 (1997).
89. Hernández, E., Goze, C., Bernier, P. & Rubio, A. Elastic Properties of C and B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> Composite Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4502–4505

90. Yakobson, B. I., Brabec, C. J. & Bernholc, J. Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2511–2514 (1996).
91. Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W. & Gibson, J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature* **381**, 678–680 (1996).
92. Wong, E. W., Sheehan, P. E. & Lieber, C. M. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. *Science* **277**, 1971–1975 (1997).
93. Krishnan, A., Dujardin, E., Ebbesen, T. W., Yianilos, P. N. & Treacy, M. M. J. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B* **58**, 14013–14019 (1998).
94. Yu, M.-F. *et al.* Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. *Science* **287**, 637–640 (2000).
95. Cornwell, C. F. & Wille, L. T. Elastic properties of single-walled carbon nanotubes in compression. *Solid State Commun.* **101**, 555–558 (1997).
96. Tibbetts, G. G. & Jr, C. P. B. Mechanical properties of vapour-grown carbon fibres. *J. Phys. Appl. Phys.* **20**, 292 (1987).
97. Strocio, M. A., Dutta, M., Kahn, D. & Kim, K. W. Continuum model of optical phonons in a nanotube. *Superlattices Microstruct.* **29**, 405–409 (2001).
98. Grujicic, M., Cao, G. & Gersten, B. Atomic-scale computations of the lattice contribution to thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Mater. Sci. Eng. B* **107**, 204–216 (2004).
99. Hepplestone, S. P., Ciavarella, A. M., Janke, C. & Srivastava, G. P. Size and temperature dependence of the specific heat capacity of carbon nanotubes. *Surf. Sci.* **600**, 3633–3636 (2006).
100. Nan, C.-W., Shi, Z. & Lin, Y. A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites. *Chem. Phys. Lett.* **375**, 666–669 (2003).

101. Chen, P. *et al.* Electronic Structure and Optical Limiting Behavior of Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2548–2551 (1999).
102. Perebeinos, V., Tersoff, J. & Avouris, P. Scaling of Excitons in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257402 (2004).
103. Sandler, J. K. W., Kirk, J. E., Kinloch, I. A., Shaffer, M. S. P. & Windle, A. H. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer* **44**, 5893–5899 (2003).
104. Misak, H. E., Asmatulu, R., Sabelkin, V., Mall, S. & Kladitis, P. E. Tension–tension fatigue behavior of carbon nanotube wires. *Carbon* **52**, 225–231 (2013).
105. Seo, M.-K. & Park, S.-J. Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites. *Chem. Phys. Lett.* **395**, 44–48 (2004).
106. Cai, H., Yan, F. & Xue, Q. Investigation of tribological properties of polyimide/carbon nanotube nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* **364**, 94–100 (2004).
107. Gojny, F. H., Wichmann, M. H. G., Köpke, U., Fiedler, B. & Schulte, K. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Compos. Sci. Technol.* **64**, 2363–2371 (2004).
108. Zou, Y., Feng, Y., Wang, L. & Liu, X. Processing and properties of MWNT/HDPE composites. *Carbon* **42**, 271–277 (2004).
109. Bhattacharyya, A. R., Pötschke, P., Abdel-Goad, M. & Fischer, D. Effect of encapsulated SWNT on the mechanical properties of melt mixed PA12/SWNT composites. *Chem. Phys. Lett.* **392**, 28–33 (2004).
110. Li, X., Guan, W., Yan, H. & Huang, L. Fabrication and atomic force microscopy/friction force microscopy (AFM/FFM) studies of polyacrylamide–carbon nanotubes (PAM–CNTs) copolymer thin films. *Mater. Chem. Phys.* **88**, 53–58 (2004).

111. Pötschke, P., Bhattacharyya, A. R., Janke, A. & Goering, H. Melt mixing of polycarbonate/multi-wall carbon nanotube composites. *Compos. Interfaces* **10**, 389–404 (2003).
112. Siochi, E. J. *et al.* Melt processing of SWCNT-polyimide nanocomposite fibers. *Compos. Part B* **5**, 439–446 (2004).
113. Weisenberger, M. C., Grulke, E. A., Jacques, D., Rantell, A. T. & Andrews, R. Enhanced Mechanical Properties of Polyacrylonitrile/Multiwall Carbon Nanotube Composite Fibers. (2003). doi:info:doi/10.1166/jnn.2003.239
114. Ruan, S. L., Gao, P., Yang, X. G. & Yu, T. X. Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes. *Polymer* **44**, 5643–5654 (2003).
115. Dalton, A. B. *et al.* Super-tough carbon-nanotube fibres. *Nature* **423**, 703 (2003).
116. Zhang, M. *et al.* Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets. *Science* **309**, 1215–1219 (2005).
117. Glatkowski, P., Mack, P., Conroy, J. L., Piche, J. W. & Winsor, P. U.S. Patent 6 265 466 B1 issued July 24 2001 to Eikos Inc. (2001).
118. **Lepak, S.** *et al.* Graphene nano-flakes and carbon nanotube-based sensors via screen printing technology for acetone gases detection. in *Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments 2018* **10808**, 108084J (International Society for Optics and Photonics, 2018).
119. Dybowska-Sarapuk, L., **Lepak, S.**, Janczak, D., Krzemiński, J. & Jakubowska, M. Sensors with potential application in artificial skin structure: review. in **10808**, 108083S (International Society for Optics and Photonics).

120. Dybowska-Sarapuk, Ł., **Lepak**, S., Janczak, D., Łękawa-Raus, A. & Jakubowska, M. Improvement of carbon nanotubes films conductivity for use in biomedical application. in **10445**, 104452U (International Society for Optics and Photonics).
121. Ajayakumar C Katageri, B G Sheeparamatti & Basaveshwar Engineering College, Bagalkot. Carbon Nanotube based Piezoresistive Pressure Sensor for Wide Range Pressure Sensing Applications - A Review. *Int. J. Eng. Res.* **V4**, (2015).
122. Sepúlveda, A. T. *et al.* Nanocomposite Flexible Pressure Sensor for Biomedical Applications. *Procedia Eng.* **25**, 140–143 (2011).
123. Stampfer, C. *et al.* Fabrication of Single-Walled Carbon-Nanotube-Based Pressure Sensors. *Nano Lett.* **6**, 233–237 (2006).
124. Xu, Y., Jiang, Y., Cai, H., He, P.-G. & Fang, Y.-Z. Electrochemical impedance detection of DNA hybridization based on the formation of M-DNA on polypyrrole/carbon nanotube modified electrode. *Anal. Chim. Acta* **516**, 19–27 (2004).
125. Wang, J., Liu, G. & Jan, M. R. Ultrasensitive Electrical Biosensing of Proteins and DNA: Carbon-Nanotube Derived Amplification of the Recognition and Transduction Events. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3010–3011 (2004).
126. Ponmozhi, J., Frias, C., Marques, T. & Frazão, O. Smart sensors/actuators for biomedical applications: Review. *Measurement* **45**, 1675–1688 (2012).
127. Chen, G., Paronyan, T. M., Pigos, E. M. & Harutyunyan, A. R. Enhanced gas sensing in pristine carbon nanotubes under continuous ultraviolet light illumination. *Sci. Rep.* **2**, 343 (2012).
128. Ghosh, S., Sood, A. K. & Kumar, N. Carbon Nanotube Flow Sensors. *Science* **299**, 1042–1044 (2003).
129. Martin, C. R. & Kohli, P. The emerging field of nanotube biotechnology. *Nat. Rev. Drug Discov.* **2**, 29–37 (2003).

130. Pantarotto, D., Briand, J.-P., Prato, M. & Bianco, A. Translocation of bioactive peptides across cell membranes by carbon nanotubes. *Chem. Commun. Camb. Engl.* 16–17 (2004). doi:10.1039/b311254c
131. Gao, H., Kong, Y., Cui, D. & Ozkan, C. S. Spontaneous Insertion of DNA Oligonucleotides into Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **3**, 471–473 (2003).
132. Jorgensen, W. L. The Many Roles of Computation in Drug Discovery. *Science* **303**, 1813–1818 (2004).
133. Arie, T., Nishijima, H., Akita, S. & Nakayama, Y. Carbon-nanotube probe equipped magnetic force microscope. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.* **18**, 104–106 (2000).
134. Dai, H., Hafner, J. H., Rinzler, A. G., Colbert, D. T. & Smalley, R. E. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy. *Nature* **384**, 147–150 (1996).
135. Nguyen, C. V. *et al.* Carbon nanotube tip probes: stability and lateral resolution in scanning probe microscopy and application to surface science in semiconductors. *Nanotechnology* **12**, 363 (2001).
136. Tang, J. *et al.* Rapid and Reproducible Fabrication of Carbon Nanotube AFM Probes by Dielectrophoresis. *Nano Lett.* **5**, 11–14 (2005).
137. Baughman, R. H. *et al.* Carbon Nanotube Actuators. *Science* **284**, 1340–1344 (1999).
138. Fennimore, A. M. *et al.* Rotational actuators based on carbon nanotubes. *Nature* **424**, 408–410 (2003).
139. Modi, A., Koratkar, N., Lass, E., Wei, B. & Ajayan, P. M. Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes. *Nature* **424**, 171–174 (2003).
140. Dharap, P., Li, Z., Nagarajaiah, S. & Barrera, E. V. Nanotube film based on single-wall carbon nanotubes for strain sensing. *Nanotechnology* **15**, 379 (2004).

141. Wood, J. R. & Wagner, H. D. Single-wall carbon nanotubes as molecular pressure sensors. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2883–2885 (2000).
142. Kong, J. *et al.* Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. *Science* **287**, 622–625 (2000).
143. Collins, P. G., Bradley, K., Ishigami, M. & Zettl, A. Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes. *Science* **287**, 1801–1804 (2000).
144. Nakayama, Y. & Akita, S. Field-emission device with carbon nanotubes for a flat panel display. *Synth. Met.* **117**, 207–210 (2001).
145. Wang, Q. H. *et al.* A nanotube-based field-emission flat panel display. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2912–2913 (1998).
146. Che, G., Lakshmi, B. B., Fisher, E. R. & Martin, C. R. Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production. *Nature* **393**, 346–349 (1998).
147. Frackowiak, E. & Béguin, F. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. *Carbon* **40**, 1775–1787 (2002).
148. Xiao, Q. & Zhou, X. The study of multiwalled carbon nanotube deposited with conducting polymer for supercapacitor. *Electrochimica Acta* **48**, 575–580 (2003).
149. Niu, C., Sichel, E. K., Hoch, R., Moy, D. & Tennent, H. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1480–1482 (1997).
150. Tibbetts, G. G., Meisner, G. P. & Olk, C. H. Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filaments, and vapor-grown fibers. *Carbon* **39**, 2291–2301 (2001).
151. Simonyan, V. V. & Johnson, J. K. Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers. *J. Alloys Compd.* **330–332**, 659–665 (2002).
152. Aliev, A. E. *et al.* Giant-Stroke, Superelastic Carbon Nanotube Aerogel Muscles. *Science* **323**, 1575–1578 (2009).



153. Yurdumakan, B., Raravikar, N. R., Ajayan, P. M. & Dhinojwala, A. Synthetic gecko foot-hairs from multiwalled carbon nanotubes. *Chem. Commun.* **0**, 3799–3801 (2005).
154. Xiao, L. *et al.* Flexible, Stretchable, Transparent Carbon Nanotube Thin Film Loudspeakers. *Nano Lett.* **8**, 4539–4545 (2008).
155. Qu, L., Dai, L., Stone, M., Xia, Z. & Wang, Z. L. Carbon Nanotube Arrays with Strong Shear Binding-On and Easy Normal Lifting-Off. *Science* **322**, 238–242 (2008).
156. Engineering at Cambridge. *Eral Bele: Windy (nano)Forest.* (2014).
157. Li, W. Z. *et al.* Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes. *Science* **274**, 1701–1703 (1996).
158. Ren, Z. F. *et al.* Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass. *Science* **282**, 1105–1107 (1998).
159. Fan, S. *et al.* Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties. *Science* **283**, 512–514 (1999).
160. Wei, B. Q. *et al.* Microfabrication technology: Organized assembly of carbon nanotubes. *Nature* **416**, 495–496 (2002).
161. Andrews, R. *et al.* Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization. *Chem. Phys. Lett.* **303**, 467–474 (1999).
162. Hata, K. *et al.* Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **306**, 1362–1364 (2004).
163. Zhang, G. *et al.* Ultra-high-yield growth of vertical single-walled carbon nanotubes: Hidden roles of hydrogen and oxygen. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102**, 16141–16145 (2005).
164. McKee, G. S. B., Deck, C. P. & Vecchio, K. S. Dimensional control of multi-walled carbon nanotubes in floating-catalyst CVD synthesis. *Carbon* **47**, 2085–2094 (2009).
165. Talapatra, S. *et al.* Direct growth of aligned carbon nanotubes on bulk metals: *Nat. Nanotechnol.* **1**, 112–116 (2006).

166. Jung, Y. J. *et al.* Aligned Carbon Nanotube–Polymer Hybrid Architectures for Diverse Flexible Electronic Applications. *Nano Lett.* **6**, 413–418 (2006).
167. Ci, L., Manikoth, S. M., Li, X., Vajtai, R. & Ajayan, P. M. Ultrathick Freestanding Aligned Carbon Nanotube Films. *Adv. Mater.* **19**, 3300–3303
168. LeMieux, M. C. *et al.* Self-Sorted, Aligned Nanotube Networks for Thin-Film Transistors. *Science* **321**, 101–104 (2008).
169. Duggal, R., Hussain, F. & Pasquali, M. Self-Assembly of Single-Walled Carbon Nanotubes into a Sheet by Drop Drying. *Adv. Mater.* **18**, 29–34
170. Li, X. *et al.* Langmuir–Blodgett Assembly of Densely Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes from Bulk Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 4890–4891 (2007).
171. Liu, J. *et al.* Fullerene Pipes. *Science* **280**, 1253–1256 (1998).
172. Wang, D., Song, P., Liu, C., Wu, W. & Fan, S. Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes. *Nanotechnology* **19**, 075609 (2008).
173. Janas, D. & Koziol, K. K. Carbon nanotube fibers and films: synthesis, applications and perspectives of the direct-spinning method. *Nanoscale* **8**, 19475–19490 (2016).
174. Tibbetts, G. G., Bernardo, C. A., Gorkiewicz, D. W. & Alig, R. L. Role of sulfur in the production of carbon fibers in the vapor phase. *Carbon* **32**, 569–576 (1994).
175. Zhou, W., Bai, X., Wang, E. & Xie, S. Synthesis, Structure, and Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.* **21**, 4565–4583
176. Zhang, D. *et al.* Transparent, Conductive, and Flexible Carbon Nanotube Films and Their Application in Organic Light-Emitting Diodes. *Nano Lett.* **6**, 1880–1886 (2006).
177. Liu, Q. *et al.* In Situ Assembly of Multi-Sheeted Buckybooks from Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **3**, 707–713 (2009).

178. Snow, E. S., Perkins, F. K., Houser, E. J., Badescu, S. C. & Reinecke, T. L. Chemical Detection with a Single-Walled Carbon Nanotube Capacitor. *Science* **307**, 1942–1945 (2005).
179. Snow, E. S., Perkins, F. K. & Robinson, J. A. Chemical vapor detection using single-walled carbon nanotubes. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 790–798 (2006).
180. Hu, L., Wu, H. & Cui, Y. Printed energy storage devices by integration of electrodes and separators into single sheets of paper. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 183502 (2010).
181. Hu, L. *et al.* Highly conductive paper for energy-storage devices. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106**, 21490–21494 (2009).
182. Hu, L. *et al.* Stretchable, Porous, and Conductive Energy Textiles. *Nano Lett.* **10**, 708–714 (2010).
183. Besteman, K., Lee, J.-O., Wiertz, F. G. M., Heering, H. A. & Dekker, C. Enzyme-Coated Carbon Nanotubes as Single-Molecule Biosensors. *Nano Lett.* **3**, 727–730 (2003).
184. Rowell, M. W. *et al.* Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 233506 (2006).
185. van de Lagemaat, J. *et al.* Organic solar cells with carbon nanotubes replacing In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn as the transparent electrode. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 233503 (2006).
186. Pasquier, A. D., Unalan, H. E., Kanwal, A., Miller, S. & Chhowalla, M. Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 203511 (2005).
187. Jiang, K., Li, Q. & Fan, S. Nanotechnology: Spinning continuous carbon nanotube yarns. *Nature* **419**, 801 (2002).
188. Cao, Q. *et al.* Medium-scale carbon nanotube thin-film integrated circuits on flexible plastic substrates. *Nature* **454**, 495–500 (2008).

189. Chou, T.-W., Gao, L., Thostenson, E. T., Zhang, Z. & Byun, J.-H. An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites. *Compos. Sci. Technol.* **70**, 1–19 (2010).
190. Ericson, L. M. *et al.* Macroscopic, Neat, Single-Walled Carbon Nanotube Fibers. *Science* **305**, 1447–1450 (2004).
191. Vigolo, B. *et al.* Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes. *Science* **290**, 1331–1334 (2000).
192. Zhang, X. *et al.* Spinning and Processing Continuous Yarns from 4-Inch Wafer Scale Super-Aligned Carbon Nanotube Arrays. *Adv. Mater.* **18**, 1505–1510
193. Zhang, M., Atkinson, K. R. & Baughman, R. H. Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology. *Science* **306**, 1358–1361 (2004).
194. Li, Y.-L., Kinloch, I. A. & Windle, A. H. Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis. *Science* **304**, 276–278 (2004).
195. Motta, M., Moisala, A., Kinloch, I. A. & Windle, A. H. High Performance Fibres from ‘Dog Bone’ Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.* **19**, 3721–3726
196. Zhu, H. W. *et al.* Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands. *Science* **296**, 884–886 (2002).
197. Feng, J.-M. *et al.* One-step fabrication of high quality double-walled carbon nanotube thin films by a chemical vapor deposition process. *Carbon* **48**, 3817–3824 (2010).
198. Ma, W. *et al.* Monitoring a Micromechanical Process in Macroscale Carbon Nanotube Films and Fibers. *Adv. Mater.* **21**, 603–608
199. Ci, L. *et al.* Multifunctional Macroarchitectures of Double-Walled Carbon Nanotube Fibers. *Adv. Mater.* **19**, 1719–1723
200. Zheng, L. *et al.* Carbon-Nanotube Cotton for Large-Scale Fibers. *Adv. Mater.* **19**, 2567–2570

201. Tang, J. *et al.* Assembly of 1D Nanostructures into Sub-micrometer Diameter Fibrils with Controlled and Variable Length by Dielectrophoresis. *Adv. Mater.* **15**, 1352–1355
202. Zhang, R., Dowden, A., Deng, H., Baxendale, M. & Peijs, T. Conductive network formation in the melt of carbon nanotube/thermoplastic polyurethane composite. *Compos. Sci. Technol.* **69**, 1499–1504 (2009).
203. Kim, K. *et al.* 3D printing of multiaxial force sensors using carbon nanotube (CNT)/thermoplastic polyurethane (TPU) filaments. *Sens. Actuators Phys.* **263**, 493–500 (2017).
204. Bilotti, E., Zhang, R., Deng, H., Baxendale, M. & Peijs, T. Fabrication and property prediction of conductive and strain sensing TPU/CNT nanocomposite fibres. *J. Mater. Chem.* **20**, 9449–9455 (2010).
205. Wohlleben, W. *et al.* Elastic CNT-polyurethane nanocomposite: synthesis, performance and assessment of fragments released during use. *Nanoscale* **5**, 369–380 (2013).
206. Muñoz, E. *et al.* Highly Conducting Carbon Nanotube/Polyethyleneimine Composite Fibers. *Adv. Mater.* **17**, 1064–1067
207. Davis, V. A. *et al.* True solutions of single-walled carbon nanotubes for assembly into macroscopic materials. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 830–834 (2009).
208. Steinmetz, J., Glerup, M., Paillet, M., Bernier, P. & Holzinger, M. Production of pure nanotube fibers using a modified wet-spinning method. *Carbon* **43**, 2397–2400 (2005).
209. Zhang, S., Koziol, K. K. K., Kinloch, I. A. & Windle, A. H. Macroscopic Fibers of Well-Aligned Carbon Nanotubes by Wet Spinning. *Small* **4**, 1217–1222
210. Zhou, W. *et al.* Single wall carbon nanotube fibers extruded from super-acid suspensions: Preferred orientation, electrical, and thermal transport. *J. Appl. Phys.* **95**, 649–655 (2003).

211. Kozlov, M. E. *et al.* Spinning Solid and Hollow Polymer-Free Carbon Nanotube Fibers. *Adv. Mater.* **17**, 614–617
212. Dalton, A. B. *et al.* Continuous carbon nanotube composite fibers: properties, potential applications, and problems. *J. Mater. Chem.* **14**, 1–3 (2004).
213. Razal, J. M. *et al.* Arbitrarily Shaped Fiber Assemblies from Spun Carbon Nanotube Gel Fibers. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 2918–2924
214. Behabtu, N. *et al.* Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity. *Science* **339**, 182–186 (2013).
215. Zhang, Y. *et al.* Tailoring the Morphology of Carbon Nanotube Arrays: From Spinnable Forests to Undulating Foams. *ACS Nano* **3**, 2157–2162 (2009).
216. Huynh, C. P. & Hawkins, S. C. Understanding the synthesis of directly spinnable carbon nanotube forests. *Carbon* **48**, 1105–1115 (2010).
217. Zhang, X. *et al.* Ultrastrong, Stiff, and Lightweight Carbon-Nanotube Fibers. *Adv. Mater.* **19**, 4198–4201
218. Nakayama, Y. Synthesis, Nanoprocessing, and Yarn Application of Carbon Nanotubes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 8149 (2008).
219. Tran, C. D., Humphries, W., Smith, S. M., Huynh, C. & Lucas, S. Improving the tensile strength of carbon nanotube spun yarns using a modified spinning process. *Carbon* **47**, 2662–2670 (2009).
220. Liu, K. *et al.* Carbon nanotube yarns with high tensile strength made by a twisting and shrinking method. *Nanotechnology* **21**, 045708 (2010).
221. Ma, W. *et al.* Directly Synthesized Strong, Highly Conducting, Transparent Single-Walled Carbon Nanotube Films. *Nano Lett.* **7**, 2307–2311 (2007).
222. Lima, M. D. *et al.* Biscrolling Nanotube Sheets and Functional Guests into Yarns. *Science* **331**, 51–55 (2011).

223. Bucossi, A. R. *et al.* Enhanced Electrical Conductivity in Extruded Single-Wall Carbon Nanotube Wires from Modified Coagulation Parameters and Mechanical Processing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 27299–27305 (2015).
224. Miaudet, P. *et al.* Hot-Drawing of Single and Multiwall Carbon Nanotube Fibers for High Toughness and Alignment. *Nano Lett.* **5**, 2212–2215 (2005).
225. Li, Q. W. *et al.* Structure-Dependent Electrical Properties of Carbon Nanotube Fibers. *Adv. Mater.* **19**, 3358–3363
226. Mayhew, E. & Prakash, V. Thermal conductivity of high performance carbon nanotube yarn-like fibers. *J. Appl. Phys.* **115**, 174306 (2014).
227. Mirfakhrai, T. *et al.* Carbon nanotube yarns: sensors, actuators, and current carriers. in *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2008* **6927**, 692708 (International Society for Optics and Photonics, 2008).
228. Wu, A. S. & Chou, T.-W. Carbon nanotube fibers for advanced composites. *Mater. Today* **15**, 302–310 (2012).
229. Koziol, K. *et al.* High-Performance Carbon Nanotube Fiber. *Science* **318**, 1892–1895 (2007).
230. Zhong, X.-H. *et al.* Continuous multilayered carbon nanotube yarns. *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla* **22**, 692–696 (2010).
231. Sundaram, R. M., Koziol, K. K. K. & Windle, A. H. Continuous direct spinning of fibers of single-walled carbon nanotubes with metallic chirality. *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla* **23**, 5064–5068 (2011).
232. Vilatela, J. J. & Windle, A. H. Yarn-Like Carbon Nanotube Fibers. *Adv. Mater.* **22**, 4959–4963
233. Hinderks, L. W. & Maione, A. Copper Conductivity at Millimeter-Wave Frequencies. *Bell Syst. Tech. J.* **59**, 43–65

234. Kong, J. *et al.* Synthesis, integration, and electrical properties of individual single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. A* **69**, 305–308 (1999).
235. Lekawa-Raus, A., Gizewski, T., Patmore, J., Kurzepa, L. & Koziol, K. K. Electrical transport in carbon nanotube fibres. *Scr. Mater.* **131**, 112–118 (2017).
236. Reich, S., Thomsen, C. & Maultzsch, J. *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. (John Wiley & Sons, 2008).
237. Mathur, R. B., Singh, B. P., Pande, S., Singh, B. P. & Pande, S. *Carbon Nanomaterials : Synthesis, Structure, Properties and Applications*. (Taylor & Francis, 2016). doi:10.1201/9781315371849
238. Tunney, M. A. & Cooper, N. R. Effects of disorder and momentum relaxation on the intertube transport of incommensurate carbon nanotube ropes and multiwall nanotubes. *Phys. Rev. B* **74**, 075406 (2006).
239. Maarouf, A. A., Kane, C. L. & Mele, E. J. Electronic structure of carbon nanotube ropes. *Phys. Rev. B* **61**, 11156–11165 (2000).
240. Ma, J. *et al.* Effects of surfactants on spinning carbon nanotube fibers by an electrophoretic method. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **11**, 065005 (2010).
241. Coffin, D. W., Carlsson, L. A. & Pipes, R. B. On the separation of carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.* **66**, 1132–1140 (2006).
242. Krupke, R., Hennrich, F., Löhneysen, H. v & Kappes, M. M. Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **301**, 344–347 (2003).
243. Zheng, M. *et al.* DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes. *Nat. Mater.* **2**, 338–342 (2003).
244. Khromov, K. Y., Knizhnik, A. A., Potapkin, B. V. & Kenny, J. M. Multiscale modeling of electrical conductivity of carbon nanotubes based polymer nanocomposites. *J. Appl. Phys.* **121**, 225102 (2017).



245. Jayasinghe, C., Chakrabarti, S., Schulz, M. J. & Shanov, V. Spinning yarn from long carbon nanotube arrays. *J. Mater. Res.* **26**, 645–651 (2011).
246. Lekawa-Raus, A., Patmore, J., Kurzepa, L., Bulmer, J. & Koziol, K. Electrical Properties of Carbon Nanotube Based Fibers and Their Future Use in Electrical Wiring. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 3661–3682 (2014).
247. Parra-Vasquez, A. N. G. *et al.* Spontaneous dissolution of ultralong single- and multiwalled carbon nanotubes. *ACS Nano* **4**, 3969–3978 (2010).
248. Yang, L. & Han, J. Electronic Structure of Deformed Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 154–157 (2000).
249. Giusca, C. E., Tison, Y. & Silva, S. R. P. Evidence for Metal-Semiconductor Transitions in Twisted and Collapsed Double-Walled Carbon Nanotubes by Scanning Tunneling Microscopy. *Nano Lett.* **8**, 3350–3356 (2008).
250. Imaizumi, S. *et al.* Top-Down Process Based on Electrospinning, Twisting, and Heating for Producing One-Dimensional Carbon Nanotube Assembly. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 469–475 (2011).
251. Miao, M. Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns. *Carbon* **49**, 3755–3761 (2011).
252. Zhang, X. *et al.* Strong carbon-nanotube fibers spun from long carbon-nanotube arrays. *Small Weinh. Bergstr. Ger.* **3**, 244–248 (2007).
253. Badaire, S. *et al.* Correlation of properties with preferred orientation in coagulated and stretch-aligned single-wall carbon nanotubes. *J. Appl. Phys.* **96**, (2004).
254. Hossain, M. M., Islam, M. A., Shima, H., Hasan, M. & Lee, M. Alignment of Carbon Nanotubes in Carbon Nanotube Fibers Through Nanoparticles: A Route for Controlling Mechanical and Electrical Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 5530–5542 (2017).

255. Ma, J., Tang, J., Zhang, H., Shinya, N. & Qin, L.-C. Ultrathin carbon nanotube fibrils of high electrochemical capacitance. *ACS Nano* **3**, 3679–3683 (2009).
256. Kang, C. S., Lee, I. J., Seo, M. S., Kim, S. H. & Baik, D. H. Effect of purification method on the electrical properties of the carbon nanotube fibers. *Fibers Polym.* **18**, 1580–1585 (2017).
257. Sundaram, R. M. & Windle, A. H. One-step purification of direct-spun CNT fibers by post-production sonication. *Mater. Des.* **126**, 85–90 (2017).
258. Tran, T. Q. *et al.* Purification and Dissolution of Carbon Nanotube Fibers Spun from the Floating Catalyst Method. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 37112–37119 (2017).
259. Hu, H., Zhao, B., Itkis, M. E. & Haddon, R. C. Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **107**, 13838–13842 (2003).
260. Fischer, J. E. Chemical Doping of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **35**, 1079–1086 (2002).
261. Jana, D., Sun, C.-L., Chen, L.-C. & Chen, K.-H. Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes. *Prog. Mater. Sci.* **58**, 565–635 (2013).
262. Terrones, M. *et al.* N-doping and coalescence of carbon nanotubes: synthesis and electronic properties. *Appl. Phys. A* **74**, 355–361 (2002).
263. Puchades, I. *et al.* Mechanism of chemical doping in electronic-type-separated single wall carbon nanotubes towards high electrical conductivity. *J. Mater. Chem. C* **3**, 10256–10266 (2015).
264. Skákalová, V., Kaiser, A. B., Dettlaff-Weglikowska, U., Hrnčariková, K. & Roth, S. Effect of Chemical Treatment on Electrical Conductivity, Infrared Absorption, and Raman Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **109**, 7174–7181 (2005).

265. Barone, P., Barberio, M., Pingitore, V. & Bonanno, A. Transport properties of alkali-doped multi walled carbon nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12**, 9295–9298 (2012).
266. Nirmalraj, P. N., Lyons, P. E., De, S., Coleman, J. N. & Boland, J. J. Electrical connectivity in single-walled carbon nanotube networks. *Nano Lett.* **9**, 3890–3895 (2009).
267. Xu, G. *et al.* Continuous electrodeposition for lightweight, highly conducting and strong carbon nanotube -copper composite fibers. *Nanoscale* **3**, 4215–4219 (2011).
268. Randeniya, L. K., Bendavid, A., Martin, P. J. & Tran, C.-D. Composite yarns of multiwalled carbon nanotubes with metallic electrical conductivity. *Small Weinh. Bergstr. Ger.* **6**, 1806–1811 (2010).
269. Jackson, R. K., Munro, A., Nebesny, K., Armstrong, N. & Graham, S. Evaluation of Transparent Carbon Nanotube Networks of Homogeneous Electronic Type. *ACS Nano* **4**, 1377–1384 (2010).
270. Yanagi, K. *et al.* Transport Mechanisms in Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotube Networks. *ACS Nano* **4**, 4027–4032 (2010).
271. Zhou, W. *et al.* Charge transfer and Fermi level shift in p-doped single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **71**, 205423 (2005).
272. Graupner, R. *et al.* Doping of single-walled carbon nanotube bundles by Brønsted acids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 5472–5476 (2003).
273. Janas, D. Powerful doping of chirality-sorted carbon nanotube films. *Vacuum* **149**, 48–52 (2018).
274. Bradley, null *et al.* Is the intrinsic thermoelectric power of carbon nanotubes positive? *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4361–4364 (2000).
275. Dettlaff-Weglikowska, U. *et al.* Effect of SOCl<sub>2</sub> Treatment on Electrical and Mechanical Properties of Single-Wall Carbon Nanotube Networks. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5125–5131 (2005).

276. Kim, K. K. *et al.* Fermi level engineering of single-walled carbon nanotubes by AuCl<sub>3</sub> doping. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12757–12761 (2008).
277. Lee, R. S., Kim, H. J., Fischer, J. E., Thess, A. & Smalley, R. E. Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br. *Nature* **388**, 255–257 (1997).
278. Bockrath, M. *et al.* Chemical doping of individual semiconducting carbon-nanotube ropes. *Phys. Rev. B* **61**, R10606–R10608 (2000).
279. Hellstrom, S. L. *et al.* Strong and Stable Doping of Carbon Nanotubes and Graphene by MoO<sub>x</sub> for Transparent Electrodes. *Nano Lett.* **12**, 3574–3580 (2012).
280. Zhao, Y., Wei, J., Vajtai, R., Ajayan, P. M. & Barrera, E. V. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. *Sci. Rep.* **1**, 83 (2011).
281. Janas, D., Herman, A. P., Boncel, S. & Koziol, K. K. K. Iodine monochloride as a powerful enhancer of electrical conductivity of carbon nanotube wires. *Carbon* **73**, 225–233 (2014).
282. Janas, D., Boncel, S. & Koziol, K. K. K. Electrothermal halogenation of carbon nanotube films. *Carbon* **73**, 259–266 (2014).
283. Janas, D., Milowska, K. Z., Bristowe, P. D. & Koziol, K. K. K. Improving the electrical properties of carbon nanotubes with interhalogen compounds. *Nanoscale* **9**, 3212–3221 (2017).
284. Ma, T. Y., Ran, J., Dai, S., Jaroniec, M. & Qiao, S. Z. Phosphorus-Doped Graphitic Carbon Nitrides Grown In Situ on Carbon-Fiber Paper: Flexible and Reversible Oxygen Electrodes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 4646–4650 (2015).

285. Cruz-Silva, E. *et al.* Heterodoped Nanotubes: Theory, Synthesis, and Characterization of Phosphorus–Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2**, 441–448 (2008).
286. Maciel, I. O. *et al.* Synthesis, Electronic Structure, and Raman Scattering of Phosphorus-Doped Single-Wall Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **9**, 2267–2272 (2009).
287. Geng, H.-Z. *et al.* Effect of Acid Treatment on Carbon Nanotube-Based Flexible Transparent Conducting Films. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 7758–7759 (2007).
288. Gohier, A. *et al.* Optimized network of multi-walled carbon nanotubes for chemical sensing. *Nanotechnology* **22**, 105501 (2011).
289. Janas, D., Boncel, S. & Koziol, K. K. K. Electrothermal halogenation of carbon nanotube films. *Carbon* **73**, 259–266 (2014).
290. Lee, R. S., Kim, H. J., Fischer, J. E., Thess, A. & Smalley, R. E. Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br. *Nature* **388**, 255–257 (1997).
291. Brodie, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **149**, 249–259 (1859).
292. Fanchini, G., Unalan, H. E. & Chhowalla, M. Modification of transparent and conducting single wall carbon nanotube thin films via bromine functionalization. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 092114 (2007).
293. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. in *Nanoscience and Technology* 11–19 (Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2009).  
doi:10.1142/9789814287005\_0002
294. Long, M.-Q., Tang, L., Wang, D., Wang, L. & Shuai, Z. Theoretical Predictions of Size-Dependent Carrier Mobility and Polarity in Graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17728–17729 (2009).

295. Galindo, B. *et al.* Effect of the number of layers of graphene on the electrical properties of TPU polymers. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **64**, 012008 (2014).
296. Avouris, P. & Xia, F. Graphene applications in electronics and photonics. *MRS Bull.* **37**, 1225–1234 (2012).
297. Zhu, Y. *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **22**, 3906–3924 (2010).
298. Allen, M. J., Tung, V. C. & Kaner, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.* **110**, 132–145 (2010).
299. Yu, D. & Dai, L. Self-Assembled Graphene/Carbon Nanotube Hybrid Films for Supercapacitors. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 467–470 (2010).
300. Liu, J. *et al.* High-performance flexible asymmetric supercapacitors based on a new graphene foam/carbon nanotube hybrid film. *Energy Environ. Sci.* **7**, 3709–3719 (2014).
301. Meng, F., Li, R., Li, Q., Lu, W. & Chou, T.-W. Synthesis and failure behavior of super-aligned carbon nanotube film wrapped graphene fibers. *Carbon* **72**, 250–256 (2014).
302. Sun, H. *et al.* Novel Graphene/Carbon Nanotube Composite Fibers for Efficient Wire-Shaped Miniature Energy Devices. *Adv. Mater.* **26**, 2868–2873 (2014).
303. Cai, D., Song, M. & Xu, C. Highly Conductive Carbon-Nanotube/Graphite-Oxide Hybrid Films. *Adv. Mater.* **20**, 1706–1709 (2008).
304. Foroughi, J. *et al.* Highly Conductive Carbon Nanotube-Graphene Hybrid Yarn. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 5859–5865 (2014).
305. Fang, X. *et al.* Core-Sheath Carbon Nanostructured Fibers for Efficient Wire-Shaped Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* **26**, 1694–1698 (2014).
306. Zhong, X., Wang, R., Yangyang, W. & Yali, L. Carbon nanotube and graphene multiple-thread yarns. *Nanoscale* **5**, 1183–1187 (2013).

307. Yen, M.-Y. *et al.* Preparation of graphene/multi-walled carbon nanotube hybrid and its use as photoanodes of dye-sensitized solar cells. *Carbon* **49**, 3597–3606 (2011).
308. Hou, P. X., Bai, S., Yang, Q. H., Liu, C. & Cheng, H. M. Multi-step purification of carbon nanotubes. *Carbon* **40**, 81–85 (2002).
309. Shi, Z. *et al.* Purification of single-wall carbon nanotubes. *Solid State Commun.* **112**, 35–37 (1999).
310. Kasry, A., Kuroda, M. A., Martyna, G. J., Tulevski, G. S. & Bol, A. A. Chemical Doping of Large-Area Stacked Graphene Films for Use as Transparent, Conducting Electrodes. *ACS Nano* **4**, 3839–3844 (2010).
311. Lee, K. R., Lee, K. U., Lee, J. W., Ahn, B. T. & Woo, S. I. Electrochemical oxygen reduction on nitrogen doped graphene sheets in acid media. *Electrochem. Commun.* **12**, 1052–1055 (2010).
312. Karlický, F., Kumara Ramanatha Datta, K., Otyepka, M. & Zbořil, R. Halogenated Graphenes: Rapidly Growing Family of Graphene Derivatives. *ACS Nano* **7**, 6434–6464 (2013).
313. Kakaei, K. & Balavandi, A. Synthesis of halogen-doped reduced graphene oxide nanosheets as highly efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *J. Colloid Interface Sci.* **463**, 46–54 (2016).
314. Lekawa-Raus, A., Kurzepa, L., Peng, X. & Koziol, K. Towards the development of carbon nanotube based wires. *Carbon* **68**, 597–609 (2014).
315. Pyrhönen, J., Vauterin, J. J., Montonen, J. & Lindh, P. At the cusp of the next electric motor revolution: Replacing copper with carbon nanomaterials. *Proc Int Conf Energy Effic. Mot. Driven Syst* 1–17 (2015).
316. Alvarez, N. T. *et al.* Polymer Coating of Carbon Nanotube Fibers for Electric Microcables. *Nanomaterials* **4**, 879–893 (2014).

317. Avila, A. G. & Hinestroza, J. P. Smart textiles: tough cotton. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 458–459 (2008).
318. De Rossi, D. Electronic textiles: a logical step. *Nat. Mater.* **6**, 328–329 (2007).
319. Service, R. F. Electronic Textiles Charge Ahead. *Science* **301**, 909–911 (2003).
320. Weng, W., Chen, P., He, S., Sun, X. & Peng, H. Smart Electronic Textiles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 6140–6169 (2016).
321. Stoppa, M. & Chiolerio, A. Wearable Electronics and Smart Textiles: A Critical Review. *Sensors* **14**, 11957–11992 (2014).
322. Xiao, X. *et al.* Fiber-Based All-Solid-State Flexible Supercapacitors for Self-Powered Systems. *ACS Nano* **6**, 9200–9206 (2012).
323. Lee, J. *et al.* Conductive Fiber-Based Ultrasensitive Textile Pressure Sensor for Wearable Electronics. *Adv. Mater.* **27**, 2433–2439 (2015).
324. Tarabella, G. *et al.* A single cotton fiber organic electrochemical transistor for liquid electrolyte saline sensing. *J. Mater. Chem.* **22**, 23830–23834 (2012).
325. Gould, P. Textiles gain intelligence. *Mater. Today* **6**, 38–43 (2003).
326. Zhu, S. *et al.* Ultrastretchable Fibers with Metallic Conductivity Using a Liquid Metal Alloy Core. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 2308–2314 (2013).
327. Granero, A. J. *et al.* Highly Stretchable Conducting SIBS-P3HT Fibers. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 955–962 (2011).
328. Salvetat, J.-P. *et al.* Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 944–947 (1999).
329. Thostenson, E. T. & Chou, T.-W. On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modelling and characterization. *J. Phys. Appl. Phys.* **36**, 573 (2003).
330. Ryu, S. *et al.* Extremely Elastic Wearable Carbon Nanotube Fiber Strain Sensor for Monitoring of Human Motion. *ACS Nano* **9**, 5929–5936 (2015).



331. Gspann, T. S., Montinaro, N., Pantano, A., Elliott, J. A. & Windle, A. H. Mechanical properties of carbon nanotube fibres: St Venant's principle at the limit and the role of imperfections. *Carbon* **93**, 1021–1033 (2015).
332. Shim, B. S., Chen, W., Doty, C., Xu, C. & Kotov, N. A. Smart Electronic Yarns and Wearable Fabrics for Human Biomonitoring made by Carbon Nanotube Coating with Polyelectrolytes. *Nano Lett.* **8**, 4151–4157 (2008).
333. Jost, K. *et al.* Carbon coated textiles for flexible energy storage. *Energy Environ. Sci.* **4**, 5060–5067 (2011).
334. Liu, Y., Wang, X., Qi, K. & H. Xin, J. Functionalization of cotton with carbon nanotubes. *J. Mater. Chem.* **18**, 3454–3460 (2008).
335. **Lepak, S.** *et al.* Textile fibers coated with carbon nanotubes for smart clothing applications. in *Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High Energy Physics Experiments 2017* **10445**, 104455I (International Society for Optics and Photonics, 2017).
336. Tang, Z. *et al.* Highly Stretchable Core–Sheath Fibers via Wet-Spinning for Wearable Strain Sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 6624–6635 (2018).
337. Zhou, J., Xu, X., Xin, Y. & Lubineau, G. Coaxial Thermoplastic Elastomer-Wrapped Carbon Nanotube Fibers for Deformable and Wearable Strain Sensors. *Adv. Funct. Mater.* **28**, (2018).
338. Kim, S. Y., Jee, E., Kim, J. S. & Kim, D. H. Conformable and ionic textiles using sheath-core carbon nanotube microyarns for highly sensitive and reliable pressure sensors. *RSC Adv.* **7**, 23820–23826 (2017).
339. Gralczyk, K. *et al.* Studies on possibilities of polymer composites with conductive nanomaterials application in wearable electronics. in *Photonics Applications in*

**10445**, 104455H (International Society for Optics and Photonics, 2017).

340. Eceiza, A. *et al.* Thermoplastic polyurethane elastomers based on polycarbonate diols with different soft segment molecular weight and chemical structure: Mechanical and thermal properties. *Polym. Eng. Sci.* **48**, 297–306 (2008).
341. Zhang, R. *et al.* Carbon nanotube polymer coatings for textile yarns with good strain sensing capability. *Sens. Actuators Phys.* **179**, 83–91 (2012).
342. Slobodian, P. Pressure sensitive polyurethane/carbon nanotube laminate pasted to a shoe sole. *Elektrotechnika* **8**, (2015).
343. Fan, Q. *et al.* The use of a carbon nanotube layer on a polyurethane multifilament substrate for monitoring strains as large as 400%. *Carbon* **50**, 4085–4092 (2012).
344. Behabtu, N., Green, M. J. & Pasquali, M. Carbon nanotube-based neat fibers. *Nano Today* **3**, 24–34 (2008).
345. Koziol, K., Boskovic, B. O. & Yahya, N. Synthesis of Carbon Nanostructures by CVD Method. in *Carbon and Oxide Nanostructures: Synthesis, Characterisation and Applications* (ed. Yahya, N.) 23–49 (Springer Berlin Heidelberg, 2011).  
doi:10.1007/8611\_2010\_12
346. Cambridge Nanosystems - Graphene Products and Solutions. Available at:  
<https://cambridgenanosystems.com/>.
347. Graphene Nanoplatelets. *Cheap Tubes* (2015). Available at:  
<https://cheaptubes.com/product/graphene-nanoplatelets/>.
348. World Leading Graphene Company | XG Sciences. Available at:  
<https://xgsciences.com/>.

349. Special Coatings - ELANTAS Electrical Insulation. Available at:  
<https://www.elantas.com/europe/products/special-coatings.html>. (Accessed: 5th November 2018)
350. Yao, Z., Kane, C. L. & Dekker, C. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **84** 13 (2000).
351. Wei, B. Q., Vajtai, R. & Ajayan, P. M. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1172–1174 (2001).
352. Hummel, R. E. & Breitling, R. M. On the direction of electromigration in thin silver, gold, and copper films. *Appl. Phys. Lett.* **18**, 373–375 (1971).
353. Wang, X. *et al.* High-Ampacity Power Cables of Tightly-Packed and Aligned Carbon Nanotubes. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 3241–3249 (2014).
354. Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K. & Riga, A. Thermogravimetric Analysis (TGA). in *Thermal Analysis of Polymers* 241–317 (Wiley-Blackwell, 2008). doi:10.1002/9780470423837.ch3
355. Pang, L. S. K., Saxby, J. D. & Chatfield, S. P. Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles. *J. Phys. Chem.* **97**, 6941–6942 (1993).
356. Bom, D. *et al.* Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry. *Nano Lett.* **2**, 615–619 (2002).
357. Jorio, A. *et al.* Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New J. Phys.* **5**, 139 (2003).
358. Ferrari, A. C. & Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235–246 (2013).
359. Zhang, S.-L. *Raman Spectroscopy and its Application in Nanostructures*. (John Wiley & Sons, 2012).

360. Zhou, W. & Wang, Z. L. *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*. (Springer Science & Business Media, 2007).
361. Sundaram, R. M. *Production, Characterisation and Properties of Carbon Nanotube Fibres*. (University of Cambridge, 2012).
362. Tey, J. N., Ho, X. & Wei, J. Effect of doping on single-walled carbon nanotubes network of different metallicity. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 548 (2012).
363. Riddick, J. A., Bunger, W. B. & Sakano, T. K. *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*. (Wiley-Interscience, 1986).
364. **Lepak-Kuc**, S. *et al.* The operational window of carbon nanotube electrical wires treated with strong acids and oxidants. *Sci. Rep.* **8**, 14332 (2018).
365. Kumar, R., Kaur, K., Lamba, V. & Engles, D. Modeling the doping effect in carbon nanotubes for enhanced conductance. in *International Conference on Advanced Nanomaterials Emerging Engineering Technologies* 221–223 (2013).  
doi:10.1109/ICANMEET.2013.6609282
366. Roch, A. *et al.* Ambient effects on the electrical conductivity of carbon nanotubes. *Carbon* **95**, 347–353 (2015).
367. Rangger, G. M. *et al.* F4TCNQ on Cu, Ag, and Au as prototypical example for a strong organic acceptor on coinage metals. *Phys. Rev. B* **79**, 165306 (2009).
368. Braun, S. & Salaneck, W. R. Fermi level pinning at interfaces with tetrafluorotetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ): The role of integer charge transfer states. *Chem. Phys. Lett.* **438**, 259–262 (2007).
369. Pinto, H., Jones, R., Goss, J. P. & Briddon, P. R. p-type doping of graphene with F4-TCNQ. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 402001 (2009).

370. Noshu, Y., Ohno, Y., Kishimoto, S. & Mizutani, T. The effects of chemical doping with F 4 TCNQ in carbon nanotube field-effect transistors studied by the transmission-line-model technique. *Nanotechnology* **18**, 415202 (2007).
371. **Lepak, S. et al.** CNT fibers p-doped with F4TCNQ (2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane). in **10445**, 104454S (International Society for Optics and Photonics, 2017).
372. Datsyuk, V. et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* **46**, 833–840 (2008).
373. Janas, D., Vilatela, A. C. & Koziol, K. K. K. Performance of carbon nanotube wires in extreme conditions. *Carbon* **62**, 438–446 (2013).
374. Fan, L. & Xu, X. A simple strategy to enhance electrical conductivity of nanotube-conjugate polymer composites via iodine-doping. *RSC Adv.* **5**, 78104–78108 (2015).
375. Pignatello, J. J., Oliveros, E. & MacKay, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **36**, 1–84 (2006).
376. Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. & Ross, A. B. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$  in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 513–886 (1988).
377. **Lepak, S. et al.** Carbon nanotube fibers doped with iron via Fenton reaction. in *Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments 2018* **10808**, 108084I (International Society for Optics and Photonics, 2018).
378. Zhang, J. et al. Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **107**, 3712–3718 (2003).

379. Pumera, M., Smíd, B. & Veltruská, K. Influence of nitric acid treatment of carbon nanotubes on their physico-chemical properties. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9**, 2671–2676 (2009).
380. Saito, T., Matsushige, K. & Tanaka, K. Chemical treatment and modification of multi-walled carbon nanotubes. *Phys. B Condens. Matter* **323**, 280–283 (2002).
381. Fanchini, G., Unalan, H. E. & Chhowalla, M. Modification of transparent and conducting single wall carbon nanotube thin films via bromine functionalization. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 092114 (2007).
382. Ramesh, S. *et al.* Dissolution of Pristine Single Walled Carbon Nanotubes in Superacids by Direct Protonation. *J. Phys. Chem. B* **108**, 8794–8798 (2004).
383. Tran, T. Q., Fan, Z., Liu, P., Myint, S. M. & Duong, H. M. Super-strong and highly conductive carbon nanotube ribbons from post-treatment methods. *Carbon* **99**, 407–415 (2016).
384. Morelos-Gómez, A. *et al.* High electrical conductivity of double-walled carbon nanotube fibers by hydrogen peroxide treatments. *J. Mater. Chem. A* **4**, 74–82 (2016).
385. Grandi, S. *et al.* Synthesis and characterization of SiO<sub>2</sub>–PEG hybrid materials. *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 273–280 (2006).
386. Osswald, S., Havel, M. & Gogotsi, Y. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **38**, 728–736 (2007).
387. Bulusheva, L. G. *et al.* Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes. *Phys. Status Solidi B* **245**, 1971–1974 (2008).
388. Costa, S. & Borowiak-Palen, E. Raman Study on Doped Multiwalled Carbon Nanotubes. *Acta Phys. Pol. A* **116**, 32–35 (2009).
389. Saito, R., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Jorio, A. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Adv. Phys.* **60**, 413–550 (2011).

390. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R. & Jorio, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Phys. Rep.* **409**, 47–99 (2005).
391. Osswald, S., Flahaut, E., Ye, H. & Gogotsi, Y. Elimination of D-band in Raman spectra of double-wall carbon nanotubes by oxidation. *Chem. Phys. Lett.* **402**, 422–427 (2005).
392. Shin, M. K. *et al.* Synergistic toughening of composite fibres by self-alignment of reduced graphene oxide and carbon nanotubes. *Nat. Commun.* **3**, 650 (2012).
393. Acharya, M. & Foley, H. C. Spray-coating of nanoporous carbon membranes for air separation. *J. Membr. Sci.* **161**, 1–5 (1999).
394. Giroto, C., Rand, B. P., Genoe, J. & Heremans, P. Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 454–458 (2009).
395. Krzeminski, J., **Lepak**, S., Dybowska-Sarapuk, L., Wróblewski, G. & Jakubowska, M. Nanosilver conductive lines made by spray coating and aerosol jet printing technique. in *Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High Energy Physics Experiments 2017* **10445**, 1044555 (International Society for Optics and Photonics, 2017).
396. Zhao, W., Tan, P., Zhang, J. & Liu, J. Charge transfer and optical phonon mixing in few-layer graphene chemically doped with sulfuric acid. *Phys. Rev. B* **82**, 245423 (2010).
397. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **473**, 51–87 (2009).
398. Gupta, A., Chen, G., Joshi, P., Tadigadapa, S. & Eklund. Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films. *Nano Lett.* **6**, 2667–2673 (2006).

399. Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Filho, A. G. S. & Saito, R. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* **368**, 5355–5377 (2010).
400. Ferrari, A. C. *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
401. Ferrari, A. C. & Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **61**, 14095–14107 (2000).
402. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
403. Kohn, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965).
404. Soler, J. M. *et al.* The SIESTA method for an ab initio order-N materials simulation. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745–2779 (2002).
405. Brandbyge, M., Mozos, J.-L., Ordejón, P., Taylor, J. & Stokbro, K. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Phys. Rev. B* **65**, 165401 (2002).
406. Li, Z., Dharap, P., Nagarajaiah, S., Barrera, E. V. & Kim, J. D. Carbon Nanotube Film Sensors. *Adv. Mater.* **16**, 640–643 (2004).
407. Singh, C., Shaffer, M. S. P., Koziol, K. K. K., Kinloch, I. A. & Windle, A. H. Towards the production of large-scale aligned carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **372**, 860–865 (2003).



