

Mariusz WALCZYK, Stanisław BINIAK

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

## Elektrochemiczne zachowanie wielościennych nanorurek węglowych modyfikowanych amoniakiem

Niemodyfikowane oraz utlenione wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT) poddane zostały wygrzewaniu w temperaturze 500 oraz 900°C w strumieniu amoniaku. Wykonano badania fizykochemiczne, mające na celu ocenę jakościową efektów modyfikacji. Ponadto badano zachowanie elektrochemiczne uzyskanych materiałów węglowych metodą trój-elektrodowej cyklowoltamperometrii w środowisku niewodnym, gdzie elektrodą pracującą była sedymentacyjna warstwa nanorurek węglowych. Wykazano, że azot wiąże się trwale z powierzchnią nanorurek, gdy wygrzewaniu w strumieniu amoniaku w temperaturze 500°C poddano wielościenne nanorurki wstępnie utlenione. Atomy azotu najprawdopodobniej wiążą się z powierzchnią w postaci soli amoniowych oraz amidów o różnej rzędowości. W tych warunkach prawdopodobnie część azotu jest wbudowana w struktury aromatyczne (aromatyczne heterocykliczne, azo-aromatyczne).

**Słowa kluczowe:** nanorurki węglowe, modyfikacja, elektrochemia

### Wstęp

Funkcjonalizacja nanorurek węglowych jest bardzo ważnym krokiem w ich praktycznym wykorzystaniu w wielu dziedzinach. Modyfikacje chemizmu nanorurek węglowych prowadzą do istotnych zmian w zachowaniu fizykochemicznym (np. właściwości hydrofilowo-hydrofobowe, kwasowo-zasadowe), elektrochemicznym i katalitycznym. Ponadto, sfunkcjonalizowane grupami tlenowymi lub azotowymi nanorurki węglowe mogą być zastosowane jako półprodukt do tworzenia bardziej rozbudowanych połączeń z metalami lub ich kompleksami oraz graftingowej funkcjonalizacji białkami lub polimerami. Powierzchniowe azotowe grupy funkcyjne zmieniają strukturę elektronową nanorurek węglowych, w wyniku czego następuje lokalizacja gęstości ładunku, istotna w reakcjach przebiegających z przeniesieniem ładunku. Ze względu na swoje charakterystyczne właściwości, odgrywające ważną rolę w katalizie i sensoryce, są częstym przedmiotem badań. Celem badań było wprowadzenie azotu trwale związanego z powierzchnią nanorurki prostą i taną metodą. Ponadto, przedmiotem badań były zmiany w elektrochemicznym zachowaniu nanorurek węglowych przed i po modyfikacji.

## 1. Część doświadczalna

### 1.1. Materiały

Wielościennie nanorurki węglowe (MWCNT) poddane zostały dwóm procedurom modyfikacji. Pierwszą część MWCNT po desorpcji w 120°C pod zmniejszonym ciśnieniem  $10^{-2}$  mbar (~12 h) wygrzano w strumieniu  $\text{NH}_3$  (3 h) w temperaturze 500°C (MWCNT( $\text{NH}_3$ )500) oraz 900°C (MWCNT( $\text{NH}_3$ )900). Drugą partię MWCNT poddano oczyszczeniu i utlenieniu we wrzącym 68% kwasie azotowym(V) pod chłodnicą zwrotną (50 h) oraz przemyto do stałego pH przesącza (MWCNTox). Następnie po desorpcji w 120°C pod zmniejszonym ciśnieniem  $10^{-2}$  mbar (~12 h) wygrzano w strumieniu  $\text{NH}_3$  (3 h) w temperaturze 500°C (MWCNTox( $\text{NH}_3$ )500) oraz 900°C (MWCNTox( $\text{NH}_3$ )900). We wszystkich przypadkach po wygrzewaniu w strumieniu amoniaku próbki studzono w strumieniu  $\text{N}_2$  (~18 h) do temperatury pokojowej oraz desorbowano w 120°C pod zmniejszonym ciśnieniem  $10^{-2}$  mbar (~12 h) [1].

### 1.2. Metody badawcze

#### 1.2.1. Całkowita zawartość tlenu/azotu

Oznaczenia składu pierwiastkowego badanych preparatów węglowych dokonano na analizatorze CHNS-O 1108, Carlo Erba, Milan [2]. Zawartość tlenu określono różnicowo [3].

#### 1.2.2. Spektroskopia w podczerwieni (FTIR)

Widma w podczerwieni próbek węgla aktywnych rejestrowane były spektrometrem FT-IR Spectrum 2000 firmy Perkin-Elmer w postaci pastylek z KBr. Mieszaninę wysuszonego KBr (ok. 300 mg) i materiału węglowego (ok 2 mg) poddano homogenizacji oraz odgazowaniu ( $10^{-2}$  Pa), a następnie prasowano pod ciśnieniem w celu uzyskania pastylek. Widma rejestrowane były w zakresie  $4000 \div 400 \text{ cm}^{-1}$  z szybkością  $0,2 \text{ cm s}^{-1}$  i rozdzielczością  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Każde uzyskane widmo uśredniane było ze 100 interferogramów. Przed rejestracją zapisywano w tych samych warunkach pomiarowych tło atmosfery, a następnie automatycznie odejmowano je od widm właściwych próbek [2, 4-8].

#### 1.2.3. Miareczkowanie potencjometryczne - wyznaczenie stałych kwasowych

Miareczkowanie zawiesiny MWCNTs (ok. 0,1 g) w  $10 \text{ cm}^3$  0,1 M NaCl prowadzono w temperaturze 298 K po ustaleniu początkowego stanu równowagi. Miareczkowano 0,1 M HCl do pH = 2, a następnie 0,1 M NaOH do pH = 12. Każda kolejna porcja titranta ( $0,02 \text{ cm}^3$ ) dodawana było po ustaleniu stanu równowagi (3 min,  $\Delta\text{pH} < 0,01$ ). Wszystkie miareczkowania prowadzone były za pomocą automatycznego titratora potencjometrycznego (CERKO, Polska). Stałe kwasowe,  $K_a$ , powierzchniowych grup funkcyjnych adsorbentu były wyznaczone metodą roz-

kładu dystrybucji powinowactwa powierzchni do protonów (PAD - Proton Affinity Distribution). Metodyka obliczeń uwzględnia zmiany w termodynamicznej aktywności jonów i stałej autoprotolizy wody, wprowadza korektę na efekt buforowy wody, normalizację do masy próbki oraz minimalizację błędów pomiarowych [9-13].

#### **1.2.4. Voltamperometria cykliczna (CV) elektrod proszkowych**

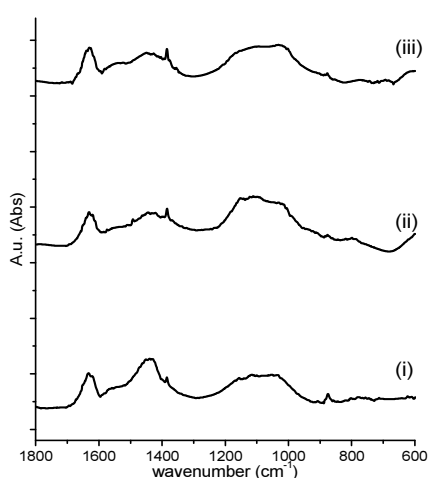
Badanie procesów elektrochemicznych zachodzących na powierzchni materiałów węglowych (prądy tła) w roztworze aprotycznym wykonano metodą voltamperometrii cyklicznej (CV) przy użyciu standardowego systemu trójelektrodowego i przyrządu AUTOLAB (Eko Chemie, Holandia) wyposażonego w potencjostat PGSTAT 10 połączony z komputerem (oprogramowanie GPES 4.9). W metodzie tej elektrodę polaryzowano liniowo zmieniającym się w czasie potencjałem (z różną szybkością). Elektrodą pracującą w układzie badawczym była warstwa sedymentacyjna nanorurek węglowych, naniesiona na platynowe podłoże zapewniające kontakt elektryczny (metoda proszkowej elektrody węglowej - PCE) [4, 14]. Jako elektrodę porównawczą (przeciwelektrodę) o stałej powierzchni zastosowano drut platynowy, a jako elektrodę odniesienia - drut srebrny. Pomiary wykonywano w atmosferze beztlenowej. Jako elektrolit podstawowy zastosowano roztwór 0,2 M nadchloranu litu w acetonitrylu [4, 6, 7, 14-16]. Krzywe CV wyznaczono dla trzech szybkości przemiatań potencjałem: 10, 2 i 0,5 mV/s.

## **2. Wyniki i dyskusja**

### **2.1. Spektroskopia w podczerwieni**

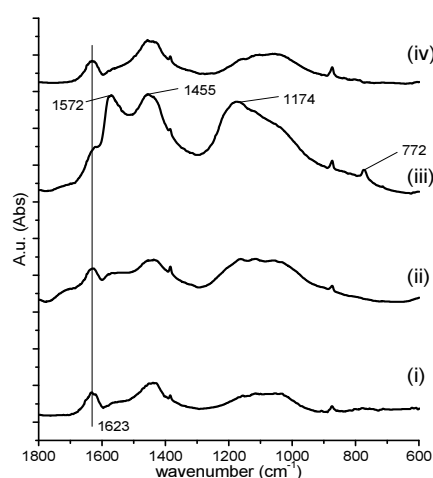
Na wszystkich widmach w podczerwieni (rys. 1 i 2) obserwuje się charakterystyczne pasmo ok.  $1620\text{ cm}^{-1}$  o stałej intensywności, które przypisuje się drganiom rozciągającym C=C w pierścieniach aromatycznych oraz pierścieniom heterocyklicznym i aromatycznym walencyjnym  $-(C=C)_n-$  w strukturach pirolowych, indolowych, pirydynowych, aromatycznych lub polienowych. Pasma to jest typowe dla struktur grafenowych oraz skondensowanych pierścieni aromatycznych, również sfunkcjonalizowanych. Wszystkie widma, z wyjątkiem MWCNTox(NH<sub>3</sub>)<sub>500</sub>, nie wykazują znaczących różnic. Obserwuje się jedynie nieznaczny wzrost intensywności pasm adsorpcyjnych w zakresie  $1250\div 1000\text{ cm}^{-1}$  z maksimum około  $1170\text{ cm}^{-1}$ , przypisywane drganiom rozciągającym w CO<sub>2</sub><sup>-</sup> (kwasy karboksylowe), rozciągającym C-O (ketale, acetale) lub/i drganiom symetrycznym rozciągającym C-O-C (estry kwasów aromatycznych, etery). Analiza tego typu zmian w widmach IR wskazuje na częściowe utlenianie powierzchni. Na tej podstawie można wykazać, iż zastosowane modyfikacje, czyli bezpośrednie oraz po uprzednim utlenieniu, wygrzewanie w atmosferze amoniaku, nie przyniosły oczekiwanego efektu i azot nie wbudował się w strukturę wielościennych nanorurek węglowych. Jednakże w przypadku modyfikacji polegającej na utlenieniu, a następnie wygrzaniu w prze-

plywie amoniaku w temperaturze 500°C (MWCNTox(NH<sub>3</sub>)500) obserwuje się znaczne zmiany w widmie IR. Pasma 1720 cm<sup>-1</sup> można przypisać asymetrycznym deformacyjnym drganiom wiązań w solach amoniowych, deformacyjnym N-H w drugorzędowych amidach, ale również drganiom rozciągającym C=O w sprzężonych układach, takich jak diketony, keto-enole oraz rozciągającym drganiom wiązania C=O w węglanach i grupach karboksylowych. Podobnie znaczący wzrost intensywności pasma 1455 cm<sup>-1</sup> wskazuje na możliwość powstania grup funkcyjnych zawierających azot, gdyż pasmo to można przypisać drganiom rozciągającym C=N- w układach heterocyklicznych i aromatycznych, rozciągającym N=N w pierścieniu aromatycznym (azo-aromatyczne) oraz symetrycznym rozciągającym CO<sub>2</sub><sup>-</sup> w solach karboksylowych. Pasma 772 cm<sup>-1</sup>, nieobecne na pozostałych widmach, wskazuje na możliwość utworzenia soli amoniowych (drgania wahadłowe NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>) oraz pierwszorzędowych amidów (drgania deformacyjne N-H).



Rys. 1. Widmo w podczerwieni MWCNT

Fig. 1. FTIR spectra of MWCNT  
i - MWCNT  
ii - MWCNT(NH<sub>3</sub>)500  
iii - MWCNT(NH<sub>3</sub>)900



Rys. 2. Widmo w podczerwieni MWCNTox

Fig. 2. FTIR spectra of MWCNTox  
i - MWCNT  
ii - MWCNTox  
iii - MWCNTox(NH<sub>3</sub>)500  
iv - MWCNTox(NH<sub>3</sub>)900

Powyższe obserwacje można potwierdzić, analizując wyniki analizy elementarnej przedstawione w tabeli 1. Również i w tym przypadku wnioskować można, iż jedynie dla MWCNTox(NH<sub>3</sub>)500 obserwuje się znaczący wzrost ilości azotu na powierzchni nanorurek węglowych. Wzrost zawartości tlenu w próbkach wskazuje na utlenienie powierzchni i powstanie tlenowych grup funkcyjnych, zwłaszcza w przypadku MWCNTox. Pozostałe próbki mają zbliżoną zawartość azotu (w granicach błędów pomiarowych). Natomiast wygrzanie wcześniej utlenionego materiału w strumieniu amoniaku w 900°C prowadzi do zredukowania powierzchni i usunięcia tlenowych grup funkcyjnych. Tlen i azot w próbce wyjściowej, niemodyfikowanej, pochodzą najprawdopodobniej z procesu adsorpcji składników powietrza (mimo przeprowadzonej desorpcji).

Tabela 1. Analiza elementarna

Table 1. Elemental analysis

Material	N, %	C, %	H, %	O, %
MWCNT	0,860	96,75	0,453	1,937
MWCNT(NH <sub>3</sub> )500	0,778	95,24	0,254	3,728
MWCNT(NH <sub>3</sub> )900	0,881	95,70	0,280	3,139
MWCNTox	0,701	90,95	0,314	8,035
MWCNTox(NH <sub>3</sub> )500	2,097	94,04	0,428	3,435
MWCNTox(NH <sub>3</sub> )900	0,737	97,18	0,425	1,658

## 2.2. Miareczkowanie potencjometryczne

Z otrzymanych w wyniku równowagowego miareczkowania potencjometrycznego krzywych wyznaczono jakościowo oraz ilościowo powierzchniowe grupy funkcyjne powstałe w wyniku modyfikacji materiału węglowego (tab. 2). Metodą PAD nie można jednoznacznie potwierdzić przewagi kwasowych lub zasadowych grup funkcyjnych ze względu na zjawisko pojemności buforowej wody, a w konsekwencji znaczne błędy pomiarowe. W praktyce stałe kwasowe wyznacza się w zawężonym zakresie pH ~3÷11. Utleniona próbka MWCNTox wykazuje znaczną ilość grup funkcyjnych o pK<sub>a</sub> ~ 4,8 (kw. karboksylowe) oraz o pK<sub>a</sub> ~ 9,4 (wielopierścieniowe fenole).

Tabela 2. Wartości ujemnych logarytmów kolejnych stałych kwasowych protolizy powierzchniowych grup funkcyjnych (pK<sub>a</sub>) i ich stężenie (N, mmol/ g)Table 2. The negative logarithms of dissociation constants of surface functional groups (pK<sub>a</sub>) and their concentrations (N, mmol/ g)

Próbka	pK <sub>1</sub>	N	pK <sub>2</sub>	N	pK <sub>3</sub>	N	pK <sub>4</sub>	N	pK <sub>5</sub>	N	pK <sub>6</sub>	N	pK <sub>7</sub>	N
MWCNT	3,53	0,192	4,69	0,179	5,78	0,165	6,84	0,113	7,93	0,144	-	-	9,79	0,660
MWCNTox	3,91	0,286	4,82	0,230	5,62	0,162	6,54	0,199	7,53	0,137	8,55	0,361	9,42	0,577
MWCNT (NH <sub>3</sub> )500	3,89	0,109	4,88	0,084	5,85	0,059	6,78	0,047	7,26	0,065	8,29	0,074	9,79	0,197
MWCNTox (NH <sub>3</sub> )500	-	-	4,53	0,155	5,69	0,113	6,62	0,076	7,66	0,100	8,62	0,125	9,35	0,148

N - stężenie powierzchniowych grup funkcyjnych, mmol g<sup>-1</sup>

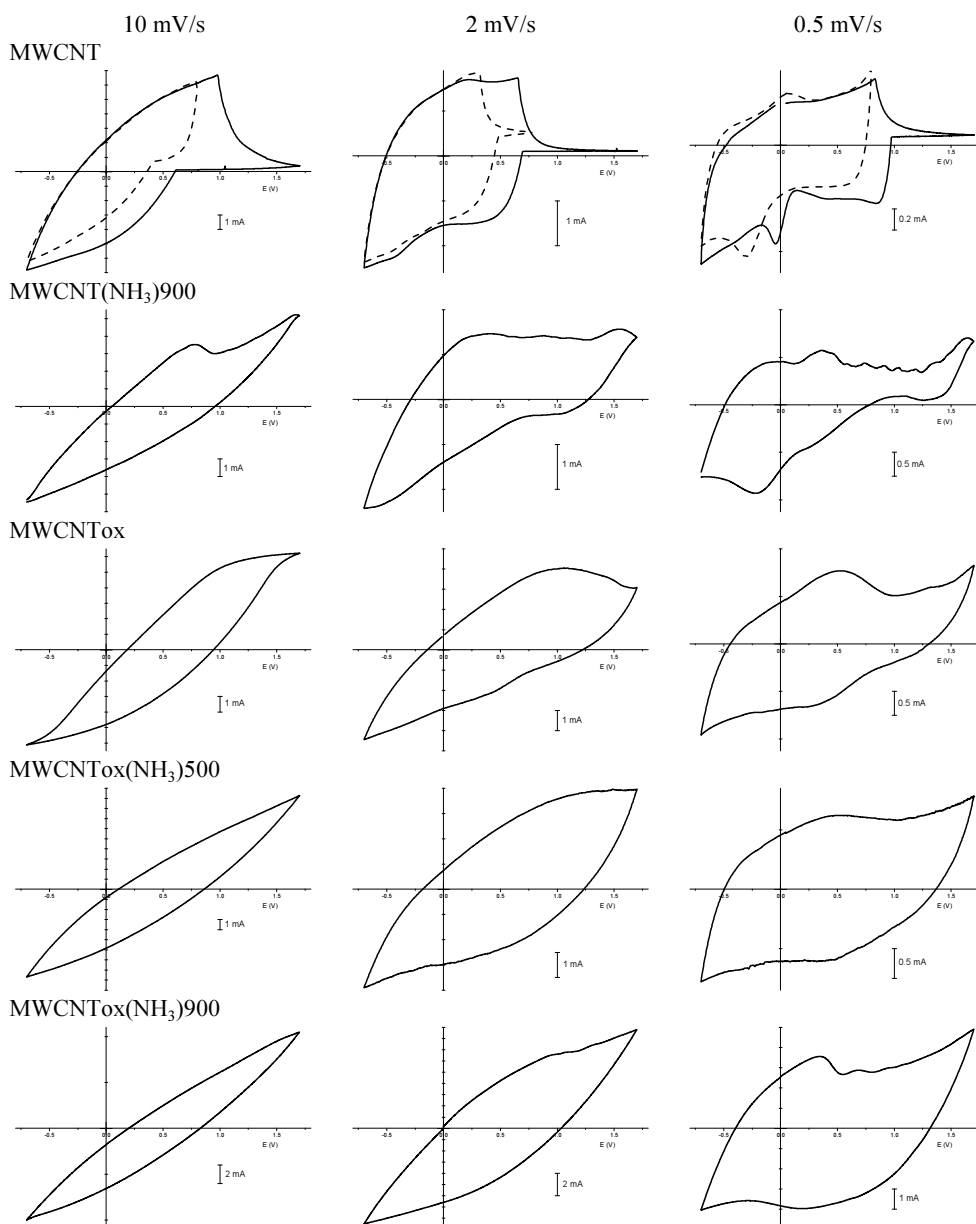
„Surowa” nanorurka MWCNT również wykazuje znaczne powinowactwo powierzchni do protonów, jednakże w tym przypadku znaczna część obserwowanych grup funkcyjnych może pochodzić od zanieczyszczeń wprowadzonych w trakcie

syntezy lub/i adsorpcji na powierzchni. Wygrzewanie „surowych” nanorurek w strumieniu amoniaku powoduje efekt „oczyszczenia” powierzchni. Natomiast wygrzewanie materiału wstępnie utlenionego powoduje zmniejszenie ilości grup funkcyjnych zdolnych do wymiany protonu w mierzonym zakresie przy jednoczesnym przekształceniu w innego rodzaju grupy funkcyjne. Przykładowo zmiany widoczne są w przypadku przekształcenia grupy karboksylowej ( $pK_a \sim 4,8$ ) na N-heterocykliczną grupę funkcyjną o  $pK_a \sim 4,5$  [17].

### 2.3. Cyklowoltamperometria

Przeprowadzono badania zachowania się elektrochemicznego elektrod węglowych w formie luźno upakowanej warstwy sedimentacyjnej lub tabletki (formującej się samorzutnie w roztworze elektrolitu) z niemodyfikowanych i modyfikowanych wielościennych nanorurek węglowych. Elektrode węglową stanowiły badane MWNT (každorazowo ok. 50 mg) umieszczone w naczynku elektrody z kontaktem platynowym, zalane odtlenionym acetonitrylowym roztworem elektrolitu podstawowego. Materiał węglowy tworzył 3÷5 mm warstwę sedimentacyjną lub luźno upakowaną tabletkę wpasowaną w dolną część komórki elektrochemicznej z kontaktem platynowym. Materiały różniły się sposobem modyfikacji.

Badania zachowania się elektrochemicznego materiałów w formie nanorurek węglowych w roztworach elektrolitu aprotycznego wykazały pewne podobieństwo ich właściwości do elektrochemicznego zachowania się elektrod proszkowych z węgla aktywowanych i elektrod z włókien węglowych. Wyznaczone „użyteczne” zakresy potencjału („CV windows”) w roztworze acetonitrylu zbliżone są do zakresu pracy elektrod z innych materiałów węglowych [16]. Obserwowane różnice w wartościach potencjałów granicznych utleniania i redukcji wynikać mogą częściowo ze zmian w strukturze materiału elektrody (rys. 3). Jest to szczególnie widoczne dla próbek niemodyfikowanych, zawierających zanieczyszczenia katalizatorem metalicznym. Dla większej szybkości przemiatań potencjałem (10 mV/s) obserwuje się głównie prądy pojemnościowe i krzywa CV przyjmuje kształt w miarę regularnej histerezy. Jedynie dla nanorurek po „azotującej” modyfikacji (MWCNT(NH<sub>3</sub>)900) obserwuje się w części anodowej obecność pików pseudopojemnościowego, powodowanego silną elektrosorpcją jonów nadchloranowych. Istotne zmiany w zachowaniu elektrochemicznym (pojawienie się pików prądów faradajowskich i pseudopojemnościowych) obserwowane dla niskich szybkości przemiatań potencjałem wynikają prawdopodobnie z przeszkód sterycznych w różnicach w dostępie jonów elektrolitu do elektrochemicznie aktywnych grup funkcyjnych oraz wnętrza nanorurek węglowych. Dla próbki po utleniającej modyfikacji (MWCNTox) przy szybkości przemiatań 0,5 V/s uwidacznia się obecność aktywnego elektrochemicznie układu chinon/hydrochinon (dla wartości potencjału formalnego ok. 0,45 V). Wygrzewanie w amoniaku w 500°C nie powoduje zaniku tych pików. Dopiero wygrzewanie w 900°C powoduje wyraźną zmianę kształtu krzywej CV i pojawienie się pików faradajowskich o innych potencjałach utleniania.

**Rys. 3. Cyklowoltamperogramy modyfikowanych MWCNT****Fig. 3. Cyclic voltammograms for the modified MWCNTs**

## Podsumowanie

Z analizy elementarnej CHN, porównania widm IR oraz miareczkowania potencjometrycznego wynika, że azot wiąże się trwale z powierzchnią nanorurek

w przypadku modyfikacji polegającej na wygrzewaniu w temperaturze 500°C w strumieniu amoniaku nanorurek wstępnie utlenionych. Atomy azotu najprawdopodobniej wiążą się z powierzchnią w postaci soli amoniowych, amin oraz amidów o różnej rzędowości. W tych warunkach prawdopodobnie część azotu zostaje wbudowana w struktury aromatyczne, tworząc związki N-heterocykliczne (pirydiny, pirydony, laktamy i pirole) [17]. Miareczkowanie potencjometryczne wskazuje na współlistnienie grup funkcyjnych tlenowych i azotowych o charakterze zasadowym i kwasowym. Badania zachowania się elektrochemicznego materiałów w formie nanorurek węglowych w roztworach elektrolitu aprotycznego wykazały pewne podobieństwo ich właściwości do elektrochemicznego zachowania się elektrod proszkowych z węgla aktywowanych i elektrod z włókien węglowych. Obserwowane różnice w wartościach potencjałów granicznych utleniania i redukcji wynikać mogą częściowo ze zmian w strukturze materiału elektrody. Istotne zmiany w zachowaniu elektrochemicznym zależne od szybkości przemiatania potencjałem wynikają prawdopodobnie z przeszkód sterycznych oraz różnic w dostępie jonów elektrolitu do elektrochemicznie aktywnych grup funkcyjnych oraz wnętrza nanorurek węglowych.

## Literatura

- [1] Walczyk M., Biniak S., Wpływ modyfikacji powierzchni materiałów węglowych na proces adsorpcji jonów miedzi, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2006, 9, 211-222.
- [2] Świątkowski A., Deryło-Marczewska A., Goworek J., Biniak S., Study of adsorption equilibria in the systems ternary liquid mixtures-modified activated carbons, *Journal of Colloid and Interface Science* 1999, 218, 480-487.
- [3] Serp P., Figueiredo J.L., *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2009.
- [4] Biniak S., Świątkowski A., Pakuła M., Electrochemical studies of phenomena at active carbon-electrolyte solutions interfaces, [in:] ed. L.R. Radovic, *Chemistry and Physics of Carbon*, Dekker, New York 2001, 125-225.
- [5] Biniak S., Szymański G., Siedlewski J., Świątkowski A., The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon* 1997, 35, 1799-1810.
- [6] Pakuła M., Świątkowski A., Biniak S., Electrochemical behaviour of modified activated carbons in aqueous and nonaqueous solutions, *Journal of Applied Electrochemistry* 1995, 25, 1038-1044.
- [7] Pakuła M., Walczyk M., Biniak S., Świątkowski A., Electrochemical and FTIR studies of the mutual influence of lead(II) or iron(III) and phenol on their adsorption from aqueous solution by modified active carbons, *Chemosphere* 2007, 69, 209-219.
- [8] Pakuła M., Świątkowski A., Walczyk M., Biniak S., Voltammetric and FT-IR studies of modified activated carbon systems with phenol, 4-chlorophenol or 1,4-benzoquinone adsorbed from aqueous electrolyte solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2005, 260, 145-155.
- [9] Contescu A., Contescu C., Putyera K., Schwarz J.A., Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration, *Carbon* 1997, 35, 83-94.
- [10] Contescu C., Jagiello J., Schwarz J.A., Heterogeneity of proton binding sites at the oxide/solution interface, *Langmuir* 1993, 9, 1754-1765.



- [11] Contescu C., Jagiello, J. Schwarz J.A., Proton affinity distributions: A scientific basis for the design and construction of supported metal catalysts, [in:] *Studies in Surface Science and Catalysis*, eds. G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P.A. Jacobs, P. Grange, Elsevier, 1995, 237-252.
- [12] Dziubakiewicz E., Hryniewicz K., Walczyk M., Buszewski B., Study of charge distribution on the surface of biocolloids, *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 2013, 104, 122-127.
- [13] Walczyk M., Biniak S., Usuwanie wtórnych zanieczyszczeń wody pitnej za pomocą modyfikowanych materiałów węglowych, [in:] *Diagnozowanie stanu środowiska, metody badawcze, prognozy oraz zarządzanie środowiskiem*, ed. J. Garbacz, Bydgoskie Towarzystwo Naukowe, Bydgoszcz 2012, 295-306.
- [14] Biniak S., Pakuła M., Świątkowski A., Walczyk M., Studies on chemical properties of activated carbon surface, [in:] *Carbon Materials: Theory and Practice*, eds. A.P. Terzyk, P.A. Gauden, P. Kowalczyk, Research Signpost, Kerala, India, 2008, 51-92.
- [15] Walczyk M., Świątkowski A., Pakuła M., Biniak S., Electrochemical studies of the interaction between a modified activated carbon surface and heavy metal ions, *Journal of Applied Electrochemistry* 2005, 35, 123-130.
- [16] Biniak S., Dziendziak B., Siedlewski J., The electrochemical behaviour of carbon fiber electrodes in various electrolytes. Double-layer capacitance, *Carbon* 1995, 33, 1255-1263.
- [17] Arrigo R., Hävecker M., Wrabetz S., Blume R., Lerch M., McGregor J., Parrott E.P.J., Zeitler J.A., Gladden L.F., Knop-Gericke A., Schlögl R., Su D.S., Tuning the acid/base properties of nanocarbons by functionalization via amination, *Journal of the American Chemical Society* 2010, 132, 9616-9630.

## **Electrochemical Behavior of Multi Walled Carbon Nanotubes Modified by Ammonia**

Unmodified and oxidized multi walled carbon nanotubes (MWCNT) were heated (500°C and 900°C) in a stream of ammonia. The characteristics of the physicochemical properties of the samples obtained were estimated using various experimental methods. Cyclic voltammetry studies of nano-carbon electrodes in non-aqueous electrolyte were carried out to evaluate the electrochemical behavior of modified MWCNTs. The results of this work conclusively demonstrate the generation of nitrogen-containing moieties on the MWCNT surface only in case of heating at 500°C in a stream of ammonia previously oxidized carbon nanotubes. Probably the nitrogen atoms were bound to the nanotubes surface as ammonium salts, amides with different order of a nitrogen atom and aromatic structures (aromatic heterocyclic, azo-aromatic).

**Keywords:** carbon nanotubes, modification, electrochemistry