

MICHAŁ BYSTRZEJEWSKI
Wydział Chemii UW
Pracownia Fizykochemii Nanomateriałów
Promotor: prof. dr hab. Hubert Lange

Synteza nanorurek węglowych z materiałów węglowych o różnym stopniu grafityzacji

Autoreferat

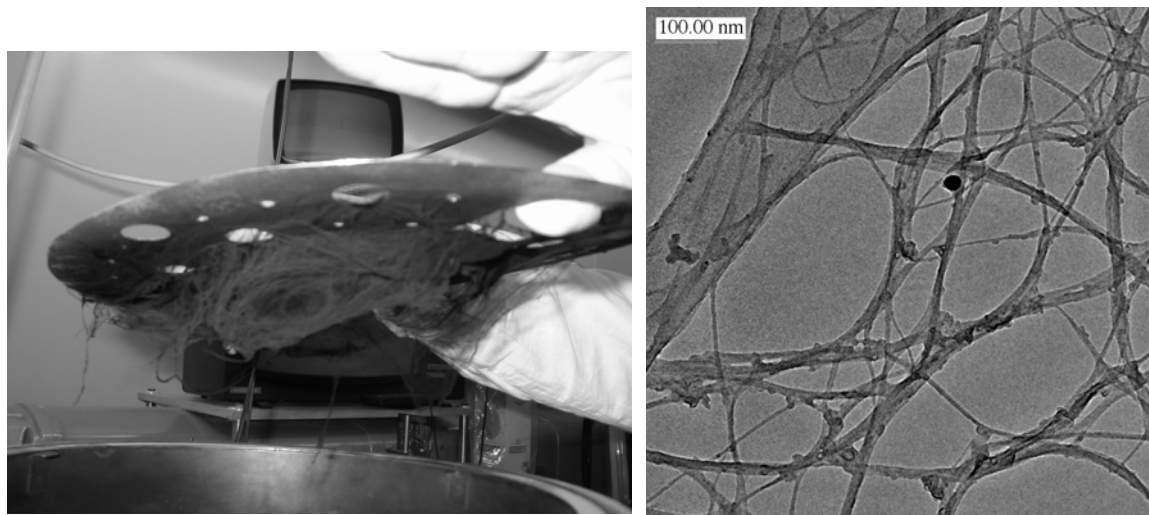
Nanomateriały, a zwłaszcza nanostruktury węglowe od ponad 20 lat przyciągają uwagę naukowców oraz inżynierów. Jest to związane z unikalnymi właściwościami materii w skali nano. Nanotechnologia staje się obecnie jedną z najintensywniej rozwijających się dziedzin współczesnej nauki. Biorąc pod uwagę ilość prac z obszaru *nano*, można śmiało stwierdzić, że nanotechnologia dorównała już w dynamice rozwoju takim kierunkom jak biochemia, biologia molekularna czy elektronika. Śledząc najnowsze trendy dotyczące rozwoju współczesnej nauki można zauważyć postępującą specjalizację w różnych dziedzinach nanotechnologii (świadczą o tym m.in. czasopisma poświęcone wyłącznie wąskim obszarom wiedzy nanotechnologicznej).

Nanorurki węglowe (NRW) odkryte w 1991 r., choć nie stanowią, jak fuleryty, nowej odmiany alotropowej węgla, są nanomateriałem, któremu poświęcono najwięcej prac badawczych i aplikacyjnych. Tym niemniej wciąż nie jest znany mechanizm powstawania nanorurek węglowych, co oczywiście utrudnia optymalizację procesów ich syntezy. Podstawowe techniki syntezy NRW obejmują rozdrobnienie materiału wyjściowego do atomów i prostych rodników, a następnie ich kondensację z fazy gazowej w kierunku nanorurek. Atomizację reagentów mogą zapewnić wyłącznie metody wysokotemperaturowe, a zwłaszcza techniki plazmowe i laserowe. Wiele uwagi poświęcono także technikom opartym na pirolizie prostych związków organicznych, które także mogą ulec przekształceniu do NRW.

Celem pracy było zbadanie wpływu stopnia grafityzacji wyjściowych materiałów węglowych na tworzenie nanorurek węglowych. Uzyskane wyniki doprowadziły do lepszego zrozumienia procesów fizykochemicznych zachodzących podczas nukleacji i wzrostu nanorurek oraz do przybliżenia pełnego opisu mechanizmu tego fascynującego procesu. Zadaniem równorzędnym było również ustalenie optymalnych warunków do syntezy dobrze zdefiniowanych nanorurek węglowych. Eksperymenty prowadzono w różnych układach eksperymentalnych: w łuku węglowym generowanym w gazie oraz w wodzie, w strumieniu plazmy termicznej, podczas ablacji laserowej oraz pirolizy indukowanej wiązką laserową.

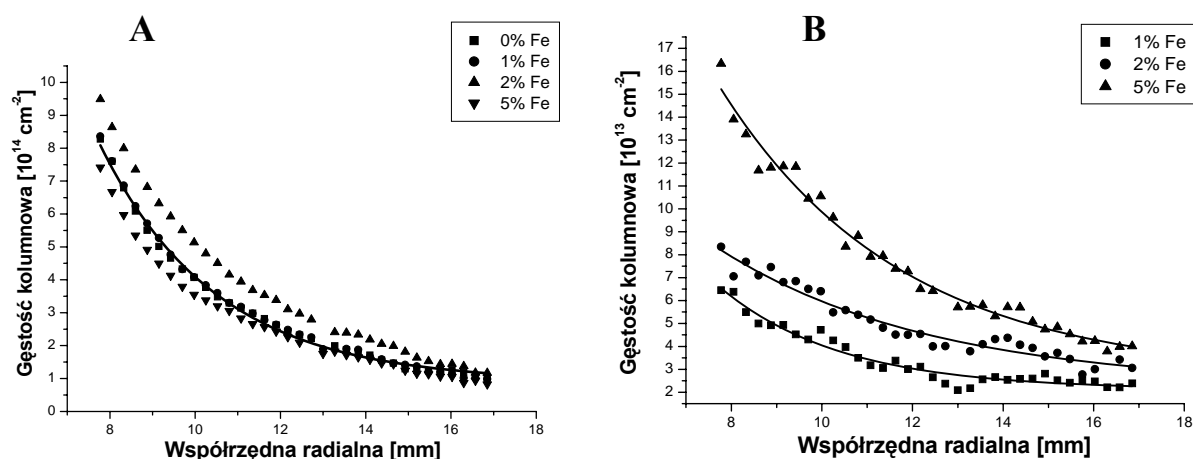
Stwierdzono, że stopień grafityzacji anody ma ogromny wpływ na morfologię i strukturę powstających nanostruktur w łuku węglowym generowanym w gazie. Produkty powstałe z elektrod niskografityzowanych mają charakterystyczną morfologię „pajęczyny” (ang. web) – materiału o bardzo dużej zawartości dobrze skryształizowanych jednościennych nanorurek węglowych (JNRW). Zdjęcie takiego produktu oraz jego morfologię pokazano na Rys. 1. Ablacja elektrod wysokografityzowanych prowadzi do nanokapsulek węglowych ze śladami JNRW. Wykazano również, że w pewnych warunkach elektrody charakteryzujące się wysokim stopniem grafityzacji mogą ulec transformacji do produktów o

znacznej zawartości JNRW. Zjawisko to jest szczególnie widoczne przy zmianie atmosfery z Ar-H₂ na Kr-H₂ lub Xe-H₂. W atmosferze bardziej reaktywnej (N₂-H₂) elektroda niskografityzowana, podobnie jak w pozostałych atmosferach, uległa przekształceniu w web, podczas gdy produkty powstałe z elektrod wysokografityzowanych zawierały niewielkie ilości nanorurek jednościennych. Produkty pajęczynopodobne powstawały także z elektrod heterogennych domieszkowanych sadzami technicznymi oraz homogennych wykonanych całkowicie z czystej sadzy technicznej.



Rys. 1. Zdjęcie „pajęczyny” węglowej powstałej z elektrody niskografityzowanej (1 % at. Fe) oraz jej morfologia obserwowana w mikroskopie TEM.

Eksperymentom prowadzonym w łuku węglowym towarzyszyła diagnostyka strefy wyładowania metodą spektroskopii emisyjnej. Niezależnie od morfologii produktów parametry plazmy (tj. rozkłady temperatury i gęstości kolumnowej rodników C₂) pozostawały bardzo zbliżone. Pozwala to na stwierdzenie, że proponowany w literaturze podstawowy kanał reakcyjny prowadzący do wzrostu NRW – wykorzystujący atomy i dimery węgla jako wyjściowe „cegielki wzrostu” niekoniecznie jest jedynym mechanizmem powstawania nanorurek. Ponieważ na morfologię produktu najbardziej wpływają warunki procesu koalescencji indywidualnych węglowych oraz katalizatora w chłodniejszym obszarze reakcyjnym (poza strefą plazmową), wykonano pionierskie badania diagnostyczne strefy „ciemnej” wyładowania (tj. od 8 do 16 mm od osi centrum łuku) metodą absorpcyjną. Przykładowe rozkłady temperatur w tej strefie oraz rozkłady stężeń kolumnowych rodników CN i atomów żelaza przedstawiono na Rys. 2 i na tej podstawie wyznaczono stałe przestrzennego zaniku. Wyniki uzyskane z badań spektroskopowych w połączeniu z morfologią i strukturą produktów pozwoliły na sformułowanie prostego mechanizmu powstawania JNRW w łuku węglowym uwzględniającego stopień grafityzacji.



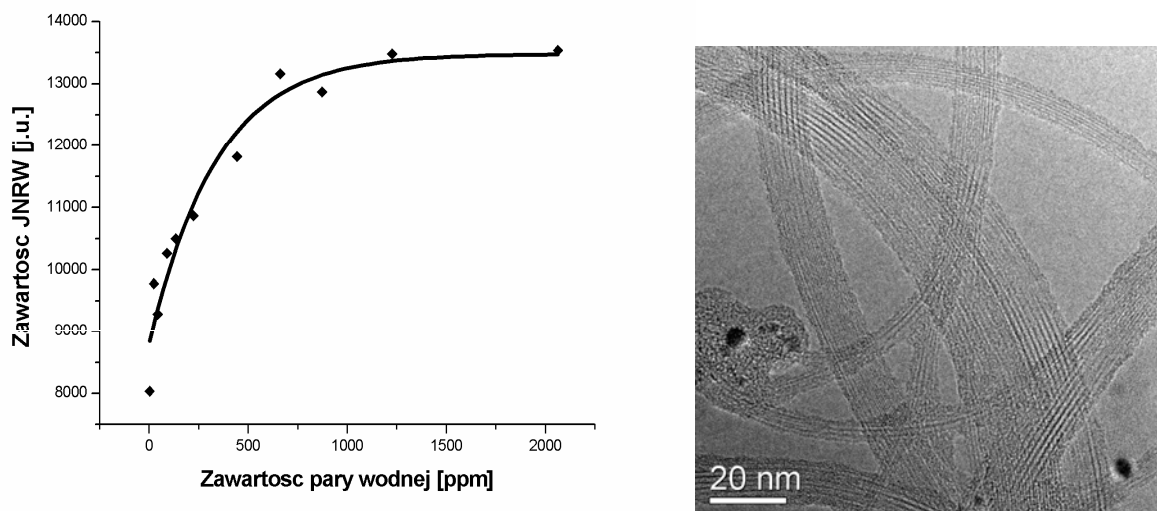
Rys. 2. Rozkłady radialne gęstości kolumnowej rodnika CN (A) i atomów żelaza (B) dla homogennych anod grafitowych domieszkowanych Fe (1-5 % at.).

Stosując wyładowanie łukowe w wodzie zbadano wpływ boru na powstawanie nanorurek węglowych. Ta technika eksperymentalna jest niezwykle atrakcyjna ze względu na znaczne uproszczenia aparaturowe (w porównaniu do innych technik plazmowych). Stosując homogenne anody domieszkowane B (1-11 % at.) otrzymano nanorurki wielościenne z wbudowanym w płaszczyzny grafenowe borem. Wykazano, że obecność boru podwyższa wydajność syntezy WNRW. Stwierdzono, że ok. 40 % początkowej ilości B ulega inkorporacji w płaszczyznach grafenowych nanorurek. Z przeprowadzonych badań spektroskopowych wynika, że warunki temperaturowe w plazmie wodnej są zbliżone do warunków panujących w łukowych plazmach węglowych generowanych w atmosferach gazowych.

W celu zbadania możliwości przeprowadzania syntezy nanorurek węglowych metodą ciągłą, wykonano serię eksperymentów z użyciem strumienia plazmy elektrołukowej. Przetestowano zachowanie się dwóch materiałów wyjściowych: homogennych elektrod grafitowych oraz nasyconego roztworu ferrocenu w pentanolu. W testach z użyciem elektrod grafitowych wyeliminowano skomplikowane systemy wprowadzania substratu do plazmy. Sublimacja plazmowa czystych elektrod grafitowych pozwoliła uzyskać WNRW o średnicy ok. 20-30 nm i pewną ilość rozwarstwowanego grafitu. Obecność katalizatora wpłynęła na zwiększenie wydajności otrzymywania nanorurek, a dodatek wodoru do gazu plazmowego (Ar) umożliwił otrzymanie nanorurek jednościennych. Piroliza plazmowa pentanolu z ferrocenem nie doprowadziła (wbrew oczekiwaniom) do uzyskania produktów zawierających znaczne ilości NRW. Otrzymane proszki zawierały głównie węgiel amorficzny i nanokapsułki węglowe, choć w przypadku plazmy Ar-H₂ udało się zsyntezować pewne ilości jedno- i wielościennych nanorurek węglowych.

Zastosowano również technikę ablacji laserowej do syntezy nanorurek węglowych. JNRW otrzymane tą metodą okazały się najmniej zdefektowane. Zbadano wpływ trzech parametrów na efektywność powstawania JNRW. Wykazano, że stopień grafityzacji materiału węglowego ma jedynie

niewielki wpływ na wydajność i morfologię JNRW. Stwierdzono także, że sadza techniczna drastycznie zmniejsza ilość JNRW w produktach. Bardzo interesujące okazały się wyniki eksperymentów przeprowadzonych w obecności pary wodnej, która spowodowała podniesienie wydajności syntezy JNRW o ok. 50% (Rys. 3). Nie stwierdzono wpływu H₂O na średnice powstających JNRW.



Rys 3. Zależność stężenia JNRW w produkcie od zawartości pary wodnej w gazie buforowym oraz obraz SEM produktu otrzymanego przy 660 ppm pary wodnej.

Przeprowadzając pirolizę laserową szeregu pochodnych kwasu fenyloboronowego wykazano, że nawet niewielka zmiana struktury materiału wyjściowego wpływa na rozmiar, morfologię i strukturę krystaliczną produktów. Morfologia produktów zmieniała się od nanocząstek amorficznych, poprzez nanorurki i nanowłókna węglowe, aż po wysokografityzowane nanocebulki węglowe. Wykazano, że w niskiej temperaturze można otrzymać nanocebulki węglowe o wysokim stopniu grafityzacji bez stosowania katalizatorów metalicznych. Katalityczny efekt powodujący grafityzację przypisano tlenkowi boru.

Podsumowując:

W pracy wykazano, że stopień grafityzacji rzeczywiście często odgrywa ogromną rolę w procesie wzrostu nanorurek węglowych. Technika łuku węglowego generowanego w gazie okazała się najbardziej czułą na rodzaj użytego materiału węglowego, podczas gdy stopień grafityzacji odgrywał mniejszą rolę w przepływowej plazmie termicznej oraz w technice ablacji laserowej. Godna uwagi jest również nietypowa aktywność katalityczna tlenku boru, który wspomagał grafityzację podczas pirolizy związków boroorganicznych.