

Magdalena Kurcz

Pracownia Fizykochemii Nanomateriałów

Wydział Chemii

Uniwersytet Warszawski

AUTOREFERAT

## **Otrzymywanie nowych nanostruktur węglowodnych w warunkach wysokoenergetycznych**

Promotor: inż. dr hab Andrzej Huczko, prof. UW

Węgiel jest jednym z najważniejszych pierwiastków na Ziemi. Mimo tego, że nie jest najbardziej rozpowszechniony (zajmuje dopiero 17 pozycję), to trudno przecenić jego znaczenie, gdyż zarówno buduje prawie całą materię żywą, jak też jest ważnym składnikiem materii nieożywionej. Już w XVIII wieku badacze wiedzieli, że węgiel występuje nie tylko w postaci amorficznej, ale również w dwóch krystalograficznych odmianach alotropowych jako grafit i diament. Ale dopiero ostatnie dwudziestolecie XX wieku przyniosło lawinowe odkrycia nowych form węgla - fulerenów i nanorurek węglowych (które określono nawet mianem "czarnych diamentów XXI w."). Zaś początek XXI wieku przyniósł kolejne wielkie odkrycie - grafen.

Intensywny rozwój badań nad nanomateriałami węglowymi rozpoczął się wraz z odkryciem fulerenów, od tamtej pory dynamika działań w tym obszarze nie zwalnia. Wynika to z wielu ciekawych i niepowtarzalnych właściwości nanomateriałów (omówionych w części teoretycznej pracy wraz z metodami ich otrzymywania, potencjalnymi oraz już dostępnymi na rynku zastosowaniami jak i samą nanotechnologią i jej rozwojem), co implikuje wiele możliwości ich zastosowań. Przez ostatnią dekadę szczególną uwagę poświęca się grafenowi - pojedynczej warstwie atomów węgla, charakteryzującej się niespotykanymi właściwościami elektronowymi, mechanicznymi, optycznymi, umożliwiającymi jego zastosowanie w superszybkiej, transparentnej elektronice, spintronice, materiałach magazynujących energię, ogniwach słonecznych, czujnikach gazów, kompozytach, pigmentach, a nawet w biomedycynie czy tekstyliach (duży obszar części teoretycznej pracy przybliży tematykę grafenu, przedstawiając też jego komercyjne zastosowania). Aktualnie główny nurt badań grafenowych dotyczy właśnie jego perspektywicznych możliwości zastosowań, jednak równie istotnym aspektem jest synteza grafenu, gdyż aby jakiegokolwiek

zastosowanie mogło zdobyć rynek konsumenta konieczny jest dostęp do taniego materiału dobrej jakości. Metod produkcji grafenu jest niezwykle wiele, są one niestety czasochłonne, wieloetapowe, a nawet niebezpieczne i nie pozwalają uzyskać materiału odpowiedniego dla potrzeb rynku. Dlatego też w niniejszej pracy przedstawiono możliwość zastosowania syntezy spaleniowej, metody prostej, szybkiej i umożliwiającej otrzymywanie nietypowych materiałów, również nanomateriałów, do produkcji materiałów grafenopochodnych.

Celem pracy było otrzymywanie nanostruktur, szczególnie węglowych, w warunkach wysokoenergetycznych. Takie środowisko, ze względu na wysokie gradienty temperatury i ciśnienia oraz szybkie przejścia fazowe, może umożliwić otrzymanie wysokozgrafityzowanych, ale nie trójwymiarowych pochodnych węglowych. Zaprezentowane badania miały charakter optymalizacji parametrycznej, ukierunkowanej na określenie wpływu parametrów procesów na końcowe produkty oraz wydajność.

Pierwszym etapem badań było osadzanie warstw w niskotemperaturowym, niskociśnieniowym reaktorze plazmowym o częstotliwości radiowej. Zastosowanie plazmy nierównowagowej (szeroko stosowanej do syntezy cienkich warstw) stwarzało nadzieję na prowadzenie reakcji w niskiej temperaturze, zaś powstające w procesie, reaktywne indywidua umożliwiają szybki wzrost cienkich warstw na podłożach. Przeprowadzone badania miały charakter parametryczny, zaś *novum* stanowiło zastosowanie diagnostyki spektralnej *on-line*, która mogłaby dostarczyć ciekawych informacji mechanistycznych. Podstawowymi technikami pomiarowymi, stosowanymi na tym etapie pracy były techniki spektroskopowe FTIR oraz Raman, uzupełnione elektronową mikroskopią skaningową (SEM), spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) oraz pomiarami elipsometrycznymi. Przeprowadzone badania rozpoznawcze potwierdziły możliwość wykorzystania reaktora do osadzania warstw węglowo-krzemowych oraz węglowych. Udowodniły też dużą czułość osadzanych warstw na zmiany warunków prowadzenia reakcji. Okazało się jednak, że osadzone warstwy nie spełniły oczekiwań, zaś układ reakcyjny charakteryzował się niską stabilnością wyładowania, co przekładało się na niską powtarzalność eksperymentów i niezadowalającą jakość osadzanych warstw.

W związku z powyższym dalsze badania, stanowiące zasadniczą treść niniejszej pracy, skoncentrowano na otrzymywaniu nanostruktur grafenopochodnych na drodze innej metody wysokoenergetycznej, charakteryzującej się dobrą powtarzalnością oraz wysoką kontrolą parametrów początkowych – syntezy spaleniowej. Zastosowano wysokociśnieniowy reaktor stalowy, w którym przeprowadzono parametryczne badania rozpoznawcze ośmiu reakcji redoks w układach: Mg/CO, Mg/CO<sub>2</sub>, Mg/CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mg/GO (Chiny), Mg/GO (ITME), Si/GO

(ITME), Mg/CF<sub>1,06</sub>, Si/CF<sub>1,06</sub>, a także układu krzemki/PTFE. Tak obszerny zakres pracy uniemożliwił jednak podjęcie badań w kierunku praktycznych zastosowań otrzymanych struktur węglowych. Celem tych badań było:

- wykazanie przydatności syntezy spaleniowej do produkcji nanomateriałów oraz nanokompozytów, szczególnie węglowych/grafenopodobnych,
- ukazanie szerokiego *spectrum* węglonośnych reagentów możliwych do użycia w tej metodzie i prowadzących do produkcji nowych nanoproduktów,
- określenie wpływu poszczególnych parametrów procesu (ciśnienie, rodzaj gazów, reagenty, ich stechiometria, uziarnienie) na końcowy produkt.

Podstawowymi technikami pomiarowymi, stosowanymi w tej części pracy były: spektroskopia Ramana oraz dyfraktometria proszkowa (XRD), uzupełnione elektronową mikroskopią skaningową (SEM) oraz termogravimetrią (TGA). Techniki te, a szczególnie Raman oraz XRD, których interpretacja może nastroczać pewnych trudności, zostały dokładnie opisane w części teoretycznej.

Syntezy przeprowadzone w układzie krzemki/PTFE potwierdziły dużą dowolność wyboru reagentów w syntezie spaleniowej oraz możliwość produkcji związków o nietypowej morfologii i stechiometrii (azotki, węgliki).

Główny nurt badań ześrodkowano na otrzymywaniu na drodze syntezy spaleniowej struktur grafenopodobnych; struktury takie najczęściej otrzymywano dotąd na drodze mokrej chemii. Tutaj zaproponowano nowatorskie podejście polegające na równoczesnej chemicznej redukcji i termicznym rozwarstwieniu grafitopodobnego materiału (GO lub CF<sub>x</sub>) magnezem lub krzemem, w wyniku której otrzymano rozwarstwiony/"akordeonowy" materiał węglowy (odwzorowujący w pewnym sensie morfologię substratu). Jako alternatywne substraty zastosowano też inne, zawierające węgiel, związki chemiczne (CO, CO<sub>2</sub>) i sole nieorganiczne (CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Wykazano tutaj głęboką transformację reagentów, a w wyniku redukcji uzyskano węglowy materiał blaszkowy (ang. *petal-like*).

Użycie Si jako reduktora pozwoliło natomiast na realizację dwukanałowej reakcji spalania. Uzyskano heterogeny materiał zawierający zarówno grafenopochodny węgiel jak i nanowłókna SiC, tego typu układ nanostruktur może być stosowany jako modyfikator kompozytów.

Pomimo różnorodności badanych układów można zaobserwować pewne prawidłowości wpływu poszczególnych parametrów procesu na produkty:

- atmosfera aktywna (CO<sub>2</sub>, ale nie CO) powoduje ubytek produktu węglowego (prawdopodobnie wynika to z zachodzącej reakcji Boudouarda  $2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ , która w

wysokich temperaturach przebiega w kierunku tworzenia CO);

- zwiększenie ciśnienia sprzyja uporządkowaniu materiału węglowego (choć efekt uzależniony jest również od rodzaju atmosfery), a w przypadku użycia Si jako reduktora tworzeniu SiC nie tylko jako nanowłókien, ale również jako nanokrystalitów;
- wyraźnie widać, że parametry wykazują efekt synergii, ich wpływu nie można analizować w izolacji, a jedynie w grupie np.: zwiększenie ciśnienia ma inny wpływ na układ w zależności od rozpatrywanej atmosfery (gaz obojętny, CO, CO<sub>2</sub>), obserwacja ta doskonale uzasadnia konieczność prowadzenia badań parametrycznych syntezy spaleniowej.

W pracy wykazano, że łatwa, szybka i stosunkowo tania metoda syntezy spaleniowej umożliwia otrzymanie w badanych układach płatkowych lub rozwarstwionych struktur grafenopochodnych. Taki materiał węglowy charakteryzuje się defektami, jednakże technika ta może być przydatną w otrzymywaniu materiałów dla inżynierii materiałowej, gdzie – w odróżnieniu od, przykładowo, zastosowań elektronicznych – wymagania są niższe. Istotnymi zaletami syntezy spaleniowej są prostota układu, przekładająca się na łatwość obsługi oraz niską awaryjność (szczególnie w porównaniu z niskociśnieniową aparaturą – reaktor RF), wysoka wydajność (bardzo krótki czas reakcji!), stosunkowo niskie koszty produkcji i duża różnorodność potencjalnych produktów oraz reagentów.

Różnorodność badanych układów, w których można otrzymać materiał grafenopochodny (uzupełniona jeszcze o nie zaprezentowane w pracy, a również badane układy Mg/MgC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mg/Ca(HCOO)<sub>2</sub>) potwierdza duże możliwości syntezy spaleniowej i szeroką dowolność w wyborze reagentów. Jednocześnie zwracają uwagę różnorodne mechanizmy występujące w syntezach, a prowadzące do podobnych produktów.