



Zachodniopomorski
Uniwersytet
Technologiczny
w Szczecinie



Wydział
Technologii i Inżynierii
Chemicznej

Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

Mgr inż. Paweł Łukaszcuk

**BADANIA NAD TECHNOLOGIĄ
SEPARACJI I DYSPERSJI
JEDNOŚCIENNYCH NANORUREK
WĘGLOWYCH NA METALICZNE
I PÓŁPRZEWODNIKOWE**

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem

prof. dr hab. inż. Ryszarda J. Kaleńczuka

SZCZECIN 2013

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki

Pragnę podziękować wszystkim, bez których niniejsza praca nie mogłaby powstać.

*Przede wszystkim prof. Ryszardowi Kaleńczukowi oraz prof. Ewie Mijowskiej
za wszelką pomoc jaką mi udzielili
w czasie dotychczasowej współpracy
a zwłaszcza za cenne uwagi merytoryczne.*

*Pragnę podziękować również koleżankom i kolegom z pracy
za stworzenie wspaniałej atmosfery naukowej (i nie tylko).*

Dziękuję Rodzinie za wsparcie i zachętę.

*Szczególne podziękowania składam mojej Żonie Marcie
za cierpliwość, wyrozumiałość i wsparcie w chwilach zwątpienia.*

Streszczenie

Niniejsza praca ma klasyczny układ i składa się z dwóch części: literaturowej oraz eksperymentalnej.

W części pierwszej, dokonano przeglądu literatury. Przedstawiony został rys historyczny odkrycia nanorurek oraz ich podstawowy podział. W dalszej części omówiono właściwości fizyko-chemiczne nanorurek. Przedstawiono podstawowe metody syntezy nanorurek węglowych tj. metoda elektrołukowa, laserowa i osadzanie z fazy gazowej. Omówiono potencjalne zastosowania nanorurek w takich dziedzinach jak: medycyna, elektronika, kompozyty oraz adsorpcja i magazynowanie gazów. Ponadto przedstawiono wykorzystane

w pracy badawczej metody analityczne. Głównymi metodami służącymi do analizy materiału nanorurkowego pod względem jakości i zawartości nanorurek danego typu są spektroskopia ramanowska i absorpcyjna. Dodatkowo, materiał badany jest przy pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej, która ukazuje morfologię próbki. Do określenia zawartości katalizatora oraz zanieczyszczeń użyto metody termogravimetrycznej.

W części eksperymentalnej przedstawiono szereg technik separacji nanorurek na frakcje metaliczne (przewodzące) i półprzewodnikowe. Omówiono techniki separacji oparte na selektywnej funkcjonalizacji a także destrukcji danego typu nanorurek. Na początku opisano wpływ użytego surfaktantu na selektywność dyspersji nanorurek w wodzie. Następnie, dokonano rozdziału nanorurek przy pomocy metody Freeze-Squeeze, bazującej na selektywnej adsorpcji nanorurek półprzewodnikowych w żelu agarozowym. W dalszej części opisano przekształcenie metody selektywnej adsorpcji do chromatografii żelowo-permeacyjnej. Opisano też metodę selektywnego wypalania nanorurek metalicznych, dzięki czemu możliwe było otrzymanie materiału o dużej zawartości nanorurek półprzewodnikowych. Jako ostatnią metodę separacji przedstawiono selektywną funkcjonalizację nanorurek węglowych kopolimerem PFO (polifluorenyl), która pozwoliła otrzymać materiał o odmiennych właściwościach optycznych.

Praca zawiera szeroki opis wyników analizy instrumentalnej użytych do badań substancji wyjściowych oraz otrzymanych w wyniku badań materiałów.

Spis treści:

Wstęp	1
1 Odkrycie nanorurek węglowych	3
2 Budowa i rodzaje nanorurek węglowych	5
2.1 Rodzaje nanorurek węglowych	4
2.2 Budowa jednościennych nanorurek węglowych	4
2.2.1 Chiralność jednościennych nanorurek węglowych	5
2.3 Budowa wielościennych nanorurek węglowych	8
3 Właściwości nanorurek węglowych	10
3.1 Właściwości elektryczne	10
3.2 Właściwości magnetyczne	12
3.3 Właściwości mechaniczne	13
3.4 Właściwości optyczne	14
3.5 Właściwości chemiczne	15
4 Zastosowania nanorurek węglowych	18
4.1 Nanorurki w medycynie	18
4.2 Naneoлектронika	20
4.3 Nanokompozyty	22
4.4 Adsorpcja oraz magazynowanie gazów	23
5 Metody otrzymywania nanorurek węglowych	24
5.1 Metoda elektrołukowa	24
5.2 Osadzanie z fazy gazowej	25

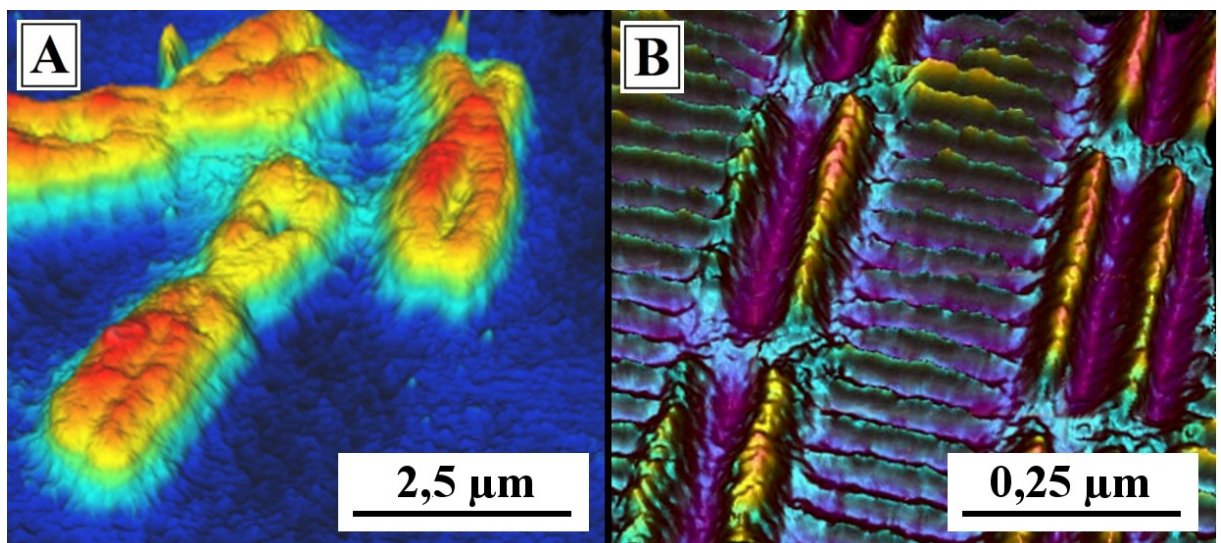
5.3 Metoda laserowa	26
6 Metody charakteryzacji nanorurek węglowych	27
6.1 Optyczna Spektroskopia Absorpcyjna	27
6.2 Spektroskopia Ramana	29
6.3 Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (TEM)	31
6.4 Termograwimetria	32
Część doświadczalna	
Cel pracy	34
7 Tworzenie stabilnej dyspersji	35
7.1 Oczyszczanie jednościennych nanorurek węglowych	35
7.2 Badanie przewodności próbek	41
7.3 Badanie stabilności oraz selektywności dyspersji w wodnych roztworach surfaktantów	42
8 Separacja metodą Freeze-Squeeze	48
8.1 Przygotowanie próbek do separacji	48
8.1.1 Przygotowanie dyspersji izolowanych nanorurek	48
8.1.2 Przygotowanie żelu agarozowego do separacji nanorurek	49
8.2 Zamrażanie/rozmróżanie żelu	49
8.3 Oczyszczanie frakcji	51
8.4 Wydajność separacji	53
9 Separacja metodą chromatografii żelowo-permeacyjnej	54
9.1 Przygotowanie materiału do separacji	54
9.1.1 Przygotowanie dyspersji izolowanych nanorurek	54

9.1.2 Przygotowanie wypełnienia kolumny chromatograficznej	55
9.2 Chromatografia cieczowa nanorurek	57
9.2.1 Oczyszczanie frakcji	58
9.3 Wydajność separacji	60
10 Selektowna destrukcja poprzez powolne wypalanie	64
10.1 Przygotowanie materiału do separacji	64
10.2 Selektowne wypalanie	65
10.3 Wydajność separacji	65
11 Separacja nanorurek węglowych metodą ultrawierowania w gradiencie gęstości	71
11.1 Przygotowanie materiału do separacji	72
11.2 Wirowanie w gradiencie gęstości	73
11.3 Oczyszczanie frakcji	73
11.4 Wydajność separacji	79
12 Separacja nanorurek węglowych przez funkcjonalizację polifluoremem	82
12.1 Oczyszczanie próbek do analizy	84
12.2 Wydajność separacji	84
13 Podsumowanie i wnioski	89
Bibliografia	91
Spis rysunków i tabel	98
Spis artykułów opublikowanych w trakcie trwania doktoratu	103

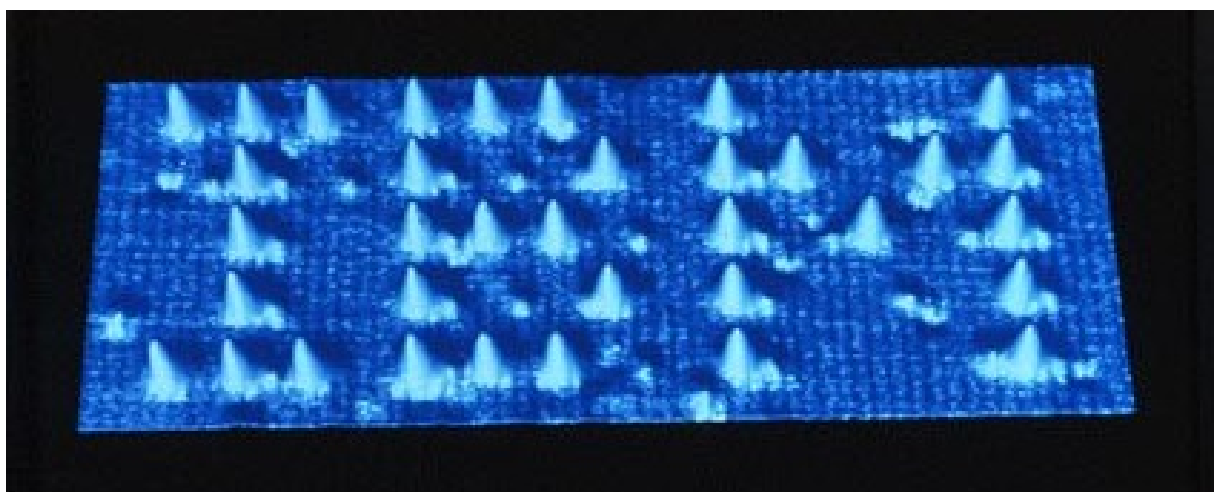
Wstęp

Nanotechnologia ma swój historyczny początek 29 grudnia 1959 roku, kiedy amerykański fizyk Richard Feynman wygłosił wykład podczas dorocznego spotkania American Physical Society [1]. Podczas prelekcji zatytułowanej „There's Plenty of Room at the Bottom” Feynman zaproponował ideę zmieszczenia wszystkich 24 tomów Encyklopedii Britannica na nośniku wielkości główki od szpilki. Biorąc pod uwagę rozmiar główki od szpilki (powierzchnia $\sim 1,6 \text{ mm}^2$), tekst zawarty w encyklopedii musiałby zostać pomniejszony 25 000 razy. Feynman zaproponował sposób odczytywania i kopiowania takiego tekstu poprzez odcisnięcie go w tworzywie sztucznym i napyleniu krzemionki oraz złota na powstałą formę. Tak przygotowane „odbitki” można by odczytać w mikroskopie elektronowym. Idąc dalej tym tropem, całą literaturę świata (około 24 milionów tomów) można zmieścić na powierzchni odpowiadającej 35 stronom prawdziwej encyklopedii. Tekst oraz ilustracje zawarte w książkach można zapisać kodem binarnym używając do tego 2 rodzajów atomów (2 różnych pierwiastków). Pojedyncza litera składałaby się z 5 atomów (bitów), co dałoby możliwość zapisania 32 znaków, dzięki takiej kompresji cała literatura świata zajęłaby $0,127 \text{ mm}^2$ (czyli jedną dziesiątą rozważanej główki od szpilki) i byłaby ledwo widoczna gołym okiem. W pojedynczej nici DNA chromosomu X zawarte jest 153 milionów par zasad, co daje w przybliżeniu 36,5 MB danych zapisanych na $5 \mu\text{m}$, podczas gdy pojedynczy bit na dysku twardym ma wielkość około $0,25 \mu\text{m}$ (rys. 1). Oznacza to, że „bit” zawarty w nici DNA jest $7,5 \cdot 10^6$ razy mniejszy, tak więc nadal jest dużo miejsca na dole [2]. W 1959 roku rozważania na temat takiej miniaturyzacji były czysto teoretyczne, jednak w kwietniu 1990 roku stały się faktem. W IBM Almaden Research Center w San Jose w Kalifornii stworzono pierwszą nanoczonkę (rys. 2). Litery IBM otrzymano manipulując atomami ksenonu na powierzchni pojedynczego kryształu niklu przy pomocy skaningowego mikroskopu tunelowego [3]. Oprócz idei miniaturyzacji Feynman zwrócił uwagę na konsekwencje zmniejszenia rozmiarów. Kiedy miniaturyzowany układ osiągnie odpowiednio małą skalę, oddziaływania elektryczne, magnetyczne, a nawet Van der Waalsa odgrywają dużo większą rolę niż w świecie, jaki znamy. Napis IBM (rys. 2) został wykonany w bardzo niskiej temperaturze (4 K), ponieważ w wyższej temperaturze wibracje termiczne atomów spowodowałyby zniszczenie obrazu. Nie można w nieskończoność zmniejszać wymiarów, ponieważ materia ma odmienne właściwości w świecie makro i subatomowym, a przekraczając granicę nano należy od nowa zdefiniować sposób działania urządzeń. Tu właśnie rodzi się pojęcie nanomateriałów. Ogólnie przyjęta definicja mówi, że są to materiały

posiadające przynajmniej jeden wymiar (długość, średnica, grubość), poniżej 100 nm. Inną cechą nanomateriałów są pojawiające się nowe właściwości, które nie występują w materiale w skali makro. Nowe właściwości elektryczne, magnetyczne oraz mechaniczne ujawniają się w odkrytych niedawno formach węgla takich jak fulereny, nanorurki oraz grafen. Mimo, iż wszystkie składają się z węgla o hybrydyzacji sp^3 , różnią się one zasadniczo swoimi właściwościami od termodynamicznie stabilnej formy węgla - grafitu [4].



Rysunek 1. Zdjęcia wykonane przy pomocy mikroskopu sił atomowych AFM. A- chromosom X, B- pojedynczy bit na dysku twardym.

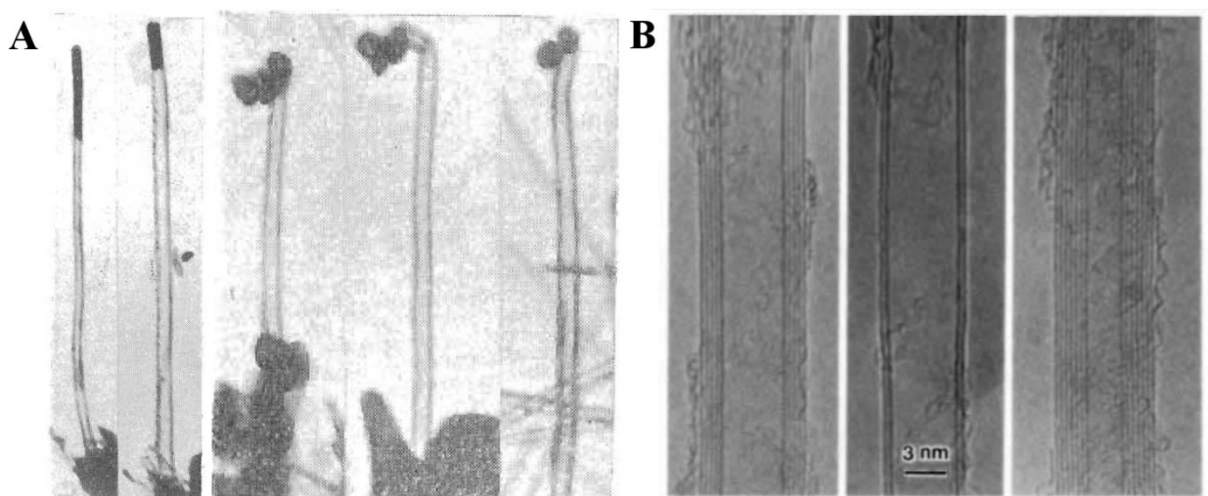


Rysunek 2. Obraz pierwszej nanoczcionki wykonany przy pomocy skaningowego mikroskopu tunelowego STM. Litery zbudowane są z pojedynczych atomów ksenonu.

Rozdział 1

Odkrycie nanorurek węglowych

W roku 1991 S. Ijima odkrył spiralne mikrorurki grafitowe [5]. Wielościenne nanorurki węglowe, zostały zsyntezowane podczas prac nad otrzymywaniem fulerenów metodą elektrołukową. Wielościenne nanorurki węglowe (Multi Walled Carbon Nanotubes - MWCNT) osadzały się na ujemnej elektrodzie aparatury do syntezy C_{60} . Nie jest to pierwsze doniesienie o tych strukturach, ponieważ już w roku 1952 rosyjscy naukowcy opublikowali pierwszą pracę dotyczącą nanorurek węglowych [6]. Jednak informacja ta nie zdobyła rozgłosu, bo praca została opublikowana tylko w rosyjskim czasopiśmie. Po 39 latach nanorurki zostały odkryte na nowo, a ich budowa została szczegółowo opisana. Już rok po odkryciu wielościennych nanorurek węglowych J. W. Mintmire przewidział istnienie nowego materiału - jednościennych nanorurek węglowych (Single Walled Carbon Nanotubes - SWCNT) oraz dokładnie opisał ich właściwości [7]. Rok później, dwa niezależne ośrodki badawcze opublikowały prace na temat syntezy jednościennych nanorurek węglowych [8, 9]. Wprowadzenie skaningowego mikroskopu tunelowego [10], odkrycie fullerenów [11] oraz nanorurek węglowych [5, 8, 9] zapoczątkowało intensywne badania w dziedzinie nanotechnologii węgla, które w ostatnich latach zaowocowały odkryciem nowego materiału - grafenu [12].



Rysunek 3. Pierwsze zdjęcia nanorurek węglowych. A - L. Radushkevich (1952 r.), B - S. Ijima (1991 r.)

Rozdział 2

Budowa i rodzaje nanorurek węglowych

Pod względem budowy można wyróżnić wiele typów nanorurek. Różnice mogą objawiać się w liczbie ścian, chiralności warstw tworzących ścianę nanorurki lub w budowie całego szkieletu. Obecnie największe zainteresowanie wzbudzają nanorurki jedno-, dwu- i wielościenne.

2.1 Rodzaje nanorurek węglowych

Nanorurki węglowe występują w trzech podstawowych odmianach (rys. 4)[13]:

- 1- Nanorurki jednościenne (Single Walled Carbon Nanotubes - SWCNT)
- 2- Nanorurki dwuścienne (Double Walled Carbon Nanotubes - DWCNT)
- 3- Nanorurki wielościenne (Multi Walled Carbon Nanotubes - MWCNT)

Nanorurki jednościenne mają budowę bezzwowego cylindra [14], a MWCNT są złożone z koncentrycznie ułożonych SWCNT [15]. Oba typy nanorurek wykazują inne właściwości (fizyczne i chemiczne). DWCNT mają właściwości pośrednie między SWCNT a MWCNT i nie można ich w pełni zaliczyć do żadnej z tych grup [16].

2.2 Budowa jednościennych nanorurek węglowych

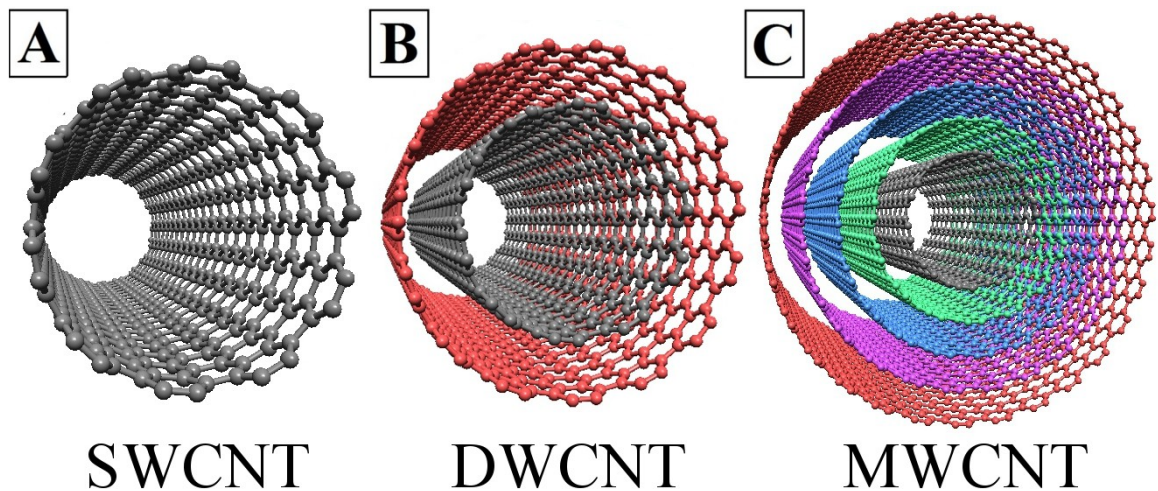
Jednościenne nanorurki węglowe (SWCNT) powstają ze zwiniętej w rulon płaszczyzny grafenowej. Sposób zwinięcia płaszczyzny jednoznacznie opisuje powstałą nanorurkę. Klasyfikując SWCNT pod względem chiralności (wektora chiralnego), otrzymujemy 3 typy nanorurek (rys. 5)[17]:

- nanorurki fotelowe (armchair)
- nanorurki zygzak (zig-zag)
- nanorurki chiralne (chiral)

2.2.1 Chiralność jednościennych nanorurek węglowych

Chiralność nanorurek opisana jest przez 3 wskaźniki:

- 1- wektor chiralny \vec{C}_h ,
- 2- indeksy chiralności (n, m),
- 3- kąt chiralny θ .



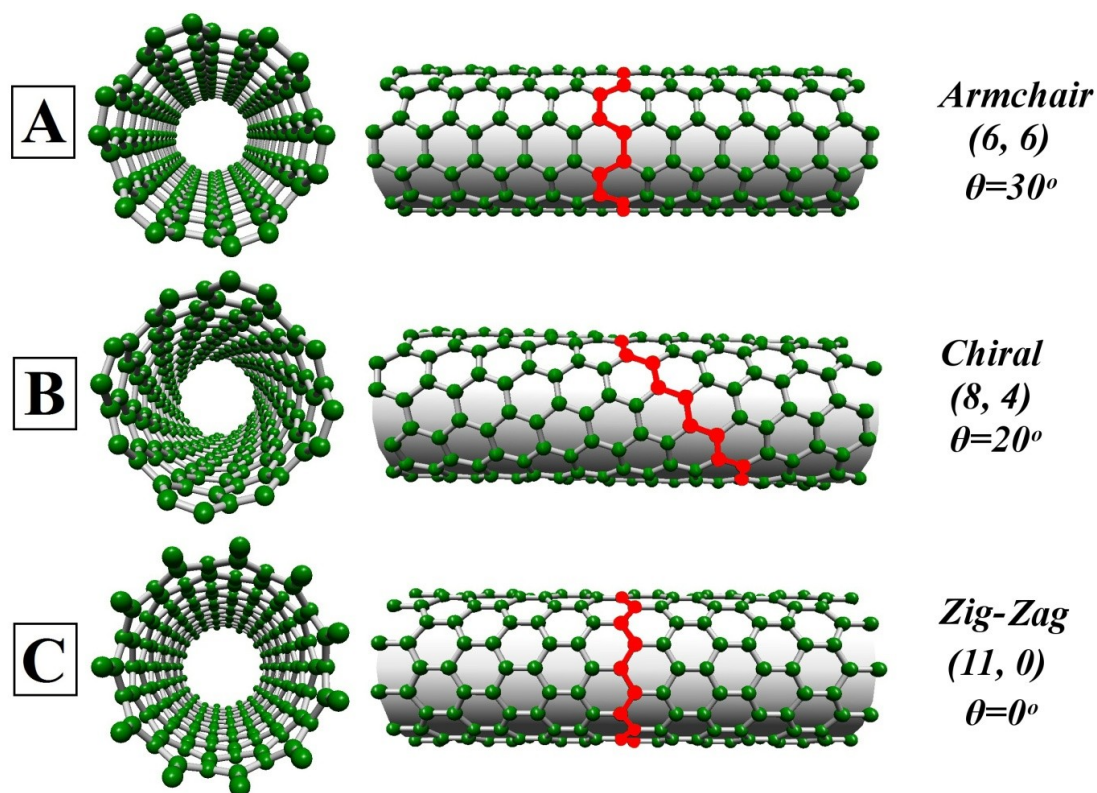
Rysunek 4. Modele trzech podstawowych typów nanorurek. A- jednościenne nanorurki węglowe, B- dwuścienne nanorurki węglowe, C- wielościenne nanorurki węglowe.

Wektor chiralny łączy 2 krystalograficznie równe (ekwiwalenty) strony płaszczyzny grafenowej (rys. 6-A). Kąt chiralny jest zawarty między osią symetrii a wektorem chiralnym. Indeksy chiralności (n, m) wskazują współrzędne sześciokąta na płaszczyźnie grafenowej, na którym kończy się wektor chiralny. Nanorurki fotelowe (armchair) odpowiadają kątowi $\theta = 30^\circ$. Kombinacja możliwych wektorów chiralnych wyrażona jest równaniem (1) i opisana za pomocą indeksów (n, m) [18].

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1)$$

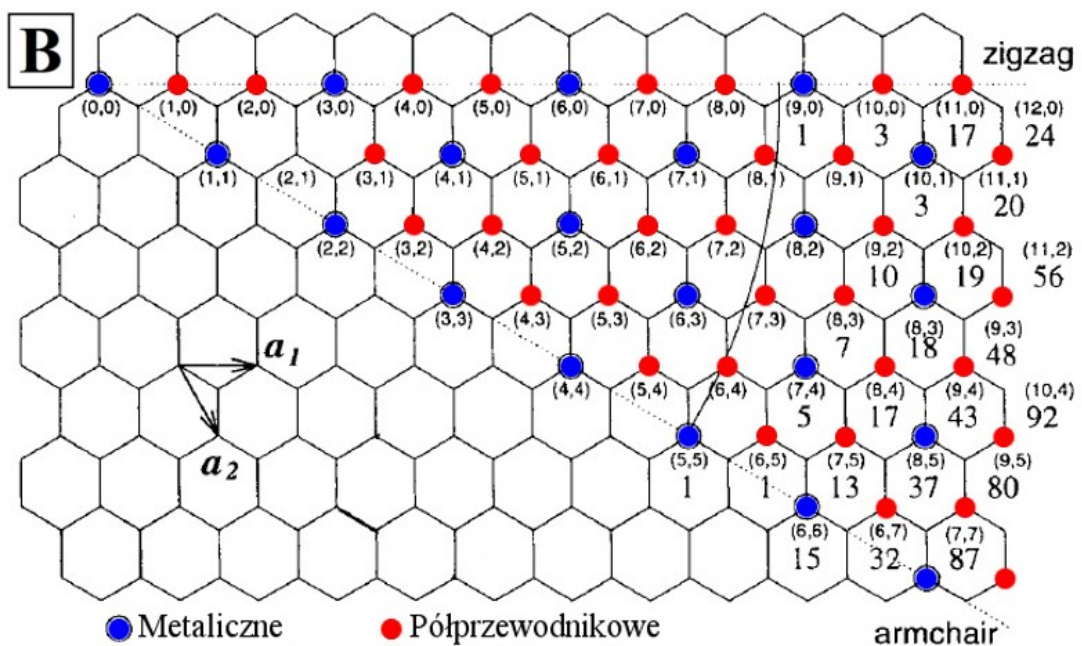
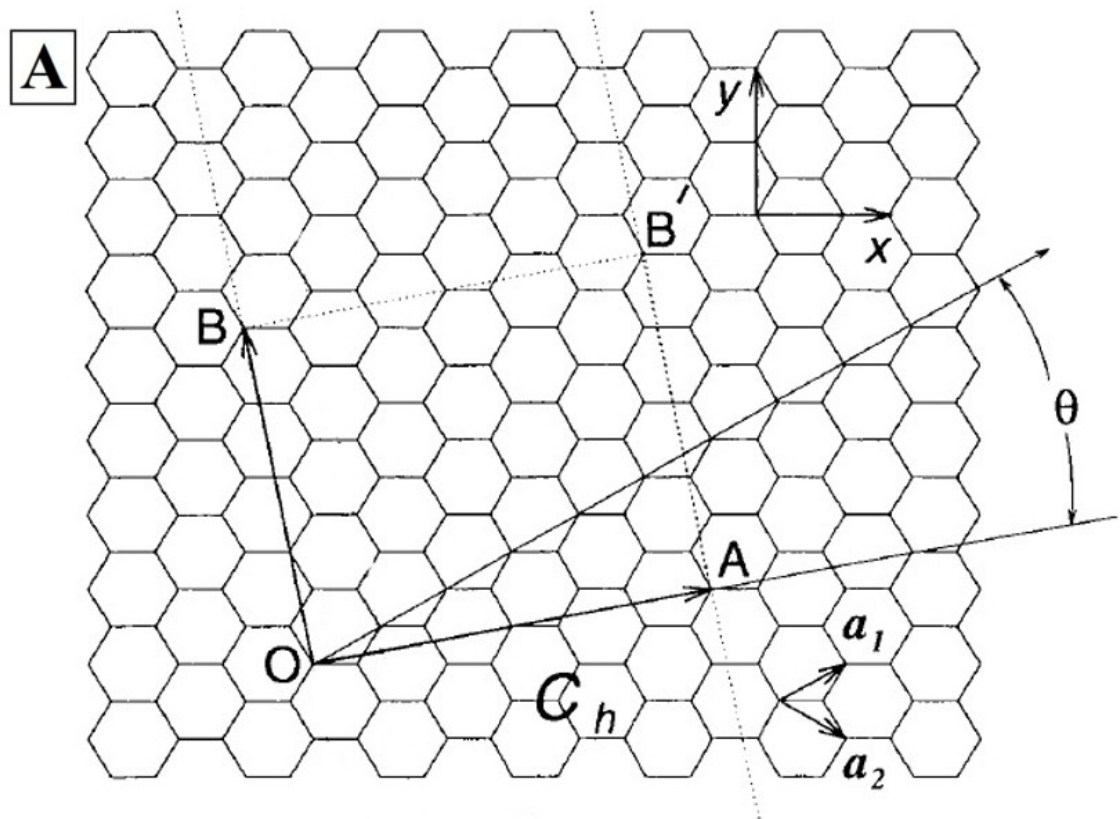
Każda para indeksów (n, m) opisuje inny sposób zwijania płaszczyzny grafenowej w nanorurkę i określa jej geometrię, gdzie wektor chiralny \vec{OA} zdefiniowany jest przez wektory jednostkowe \vec{a}_1 , \vec{a}_2 oraz kąt chiralny θ (względem osi zig-zag, gdzie $\theta = 0^\circ$). Zestawienie możliwych wektorów chiralnych określonych przez pary indeksów (n, m) oraz

możliwości utworzenia nanorurek typu zig-zag, archair i chiral zostały przedstawione na rysunku 6B. Pod każdą parą indeksów podano liczbę możliwych hemisferycznych czap mogących zakończyć daną nanorurkę.



Rysunek 5. Budowa jednościennej nanorurki węglowej i ich podział ze względu na chiralność. Modele przedstawiają nanorurki typu: A - armchair, B - chiral, C - zigzag.

Ściany nanorurki utworzone są przez nałożenie dwóch końców wektora C_h (odcinek OA). Połączenie przebiega wzdłuż linii OB i AB', które są prostopadłe do wektora chiralnego C_h . Powstała w ten sposób rurka nie posiada żadnych zniekształceń kątów wiązań, poza tymi, wynikającymi z krzywizny tuby. Różnice w kącie chiralnym i średnicy rurki nadają inne właściwości poszczególnym typom nanorurek. Gdy używamy indeksów (n, m) do określania wektora chiralnego, indeksy (n, 0) tworzą nanorurkę zig-zag, a indeksy (n, n) tworzą nanorurkę fotelową (armchair). Im większa jest wartość indeksu n, tym większa jest średnica otrzymanej nanorurki. Warianty indeksów chiralnych (n, 0) i (n, n) tworzą wysoce symetryczną strukturę nanorurki i wykazują lustrzaną symetrię względem osi nanorurki. Wszystkie inne wektory (n, m) odpowiadają nanorurkom chiralnym i w ich przypadku spodziewana jest optyczna aktywność (uginanie światła spolaryzowanego).



Rysunek 6. A - Wektor chiralny \overline{OA} zdefiniowany przez wektory jednostkowe a_1 , a_2 oraz kąt chiralny θ (względem osi zig-zag, gdzie $\theta=0^\circ$). Diagram przedstawia konstrukcję nanorurki o indeksach $(n, m)=(4, 2)$ i $\theta=20^\circ$. B - Zestawienie możliwych wektorów chiralnych określonych przez pary indeksów (n, m) . Niebieskie kropki wskazują nanorurki metaliczne, czerwone kropki wskazują nanorurki półprzewodnikowe.

Dzięki indeksom (n, m) można obliczyć średnicę nanorurki z równania (2):

$$d_t = \frac{c_h}{\pi} = \sqrt{3}a_{C-C}(m^2 + mn + n^2)^{\frac{1}{2}}/\pi \quad (2)$$

gdzie:

a_{C-C} - długość wiązania C-C (1,421 Å dla grafitu),

c_h - długość wektora chiralnego.

Kąt chiralny θ można obliczyć z równania:

$$\theta = \tan^{-1}[\sqrt{3}m/(m + 2n)] \quad (3)$$

Nanorurka o kącie chiralnym $\theta=0^\circ$ i indeksach (9, 0) ma konfigurację zig-zag. Używając równania (2) możemy obliczyć jej teoretyczną średnicę, która wyniesie:

$$d_t = \frac{9\sqrt{3}a_{C-C}}{\pi} = 0,715 \text{ nm}$$

Nanorurka fotelowa o indeksach (5, 5) będzie miała średnicę:

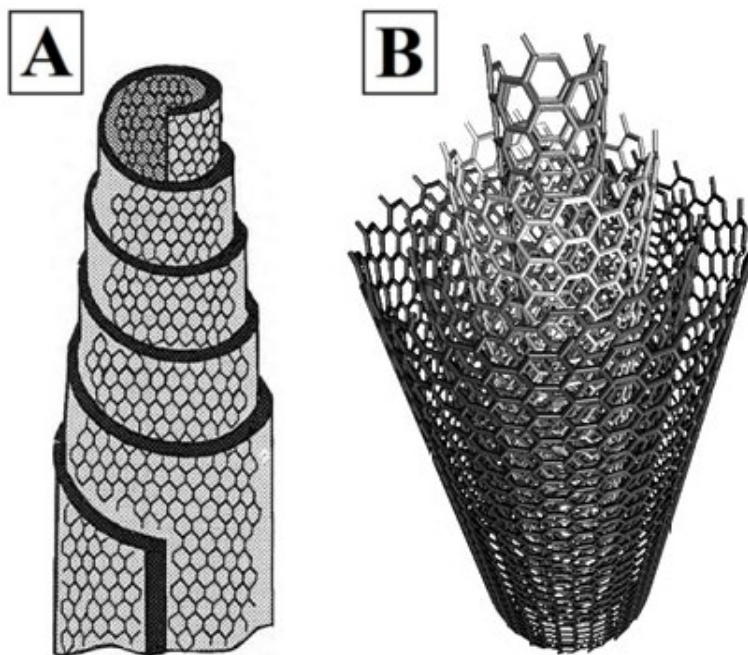
$$d_t = \frac{15a_{C-C}}{\pi} = 0,688 \text{ nm}$$

Obie nanorurki wywodzą się z hemisfery fullereny C_{60} . Podstawiając indeksy (n, m) nanorurki fotelowej (5, 5) do równania (3) otrzymamy kąt chiralny $\theta=30^\circ$ natomiast, gdy podstawimy indeksy nanorurki zig-zag (9, 0) lub (0, 9) otrzymamy kąty $\theta=0^\circ$ i $\theta=60^\circ$. Nanorurki (9, 0) i (0, 9) są sobie ekwiwalentne z powodu sześciokrotnej symetrii płaszczyzny grafenowej. Ze względu na symetrię siatki heksagonalnej, istnieje pewien zbiór indeksów (n, m), które będą stanowić podstawę do utworzenia równoważnych nanorurek [19].

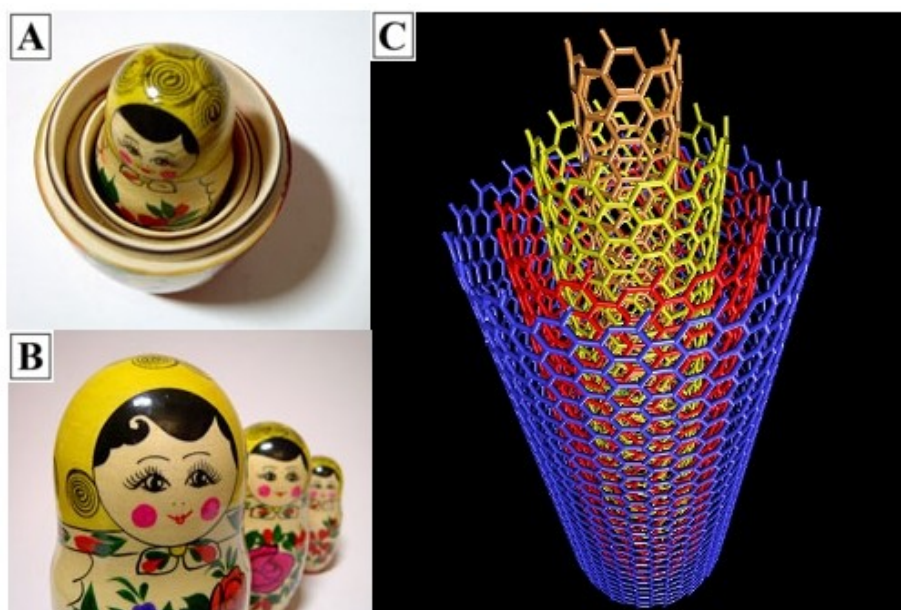
2.3 Budowa wielościennych nanorurek węglowych

Są dwa modele struktury CNT. Pierwszy, model zwoju, opisywał nanorurkę jako zwiniętą płaszczyznę grafenową (pojedyncza warstwa grafitu) przypominającą zwój papierusu (rys. 7A). Według drugiego, wielościenne nanorurki zbudowane są z koncentrycznie umieszczonych w sobie bezszwowych cylindrów o coraz mniejszej średnicy. Model ten

nazywa się Matrioszką (rys. 8A, B), i bardzo dobrze obrazuje budowę MWCNT (rys 8C). Wielościenne nanorurki węglowe zbudowane są z bezzwowych cylindrów, podczas gdy model zwoju opisuje włókna węglowe oraz zwoje grafitowe, które, jeżeli są odpowiednio długie i posiadają małą średnicę, są dobrą analogią wielościennej nanorurki węglowej [4, 5].



Rysunek 7. A - Model zwoju grafitowego, B - Model wielościennej nanorurki węglowej.



Rysunek 8. Analogia pomiędzy budową lalki Matrioszki (A, B) i wielościennej nanorurki węglowej (C).

Rozdział 3

Właściwości nanorurek węglowych

Wykazano teoretycznie, że właściwości fizyczne SWCNT są zależne od ich średnicy, ponieważ wynika ona bezpośrednio z wektora chiralnego. Prognozy te zostały potwierdzone eksperymentalnie. Nanorurki charakteryzują się wyjątkową odpornością chemiczną zbliżoną do grafitu, ogromną wytrzymałością mechaniczną, przewyższającą najlepszą stal, a także wyjątkowymi właściwościami elektrycznymi. Poza tym jednościenne nanorurki węglowe wykazują balistyczny transport ciepła i elektronów, co umożliwia ich zastosowanie w nanoelektronice [20].

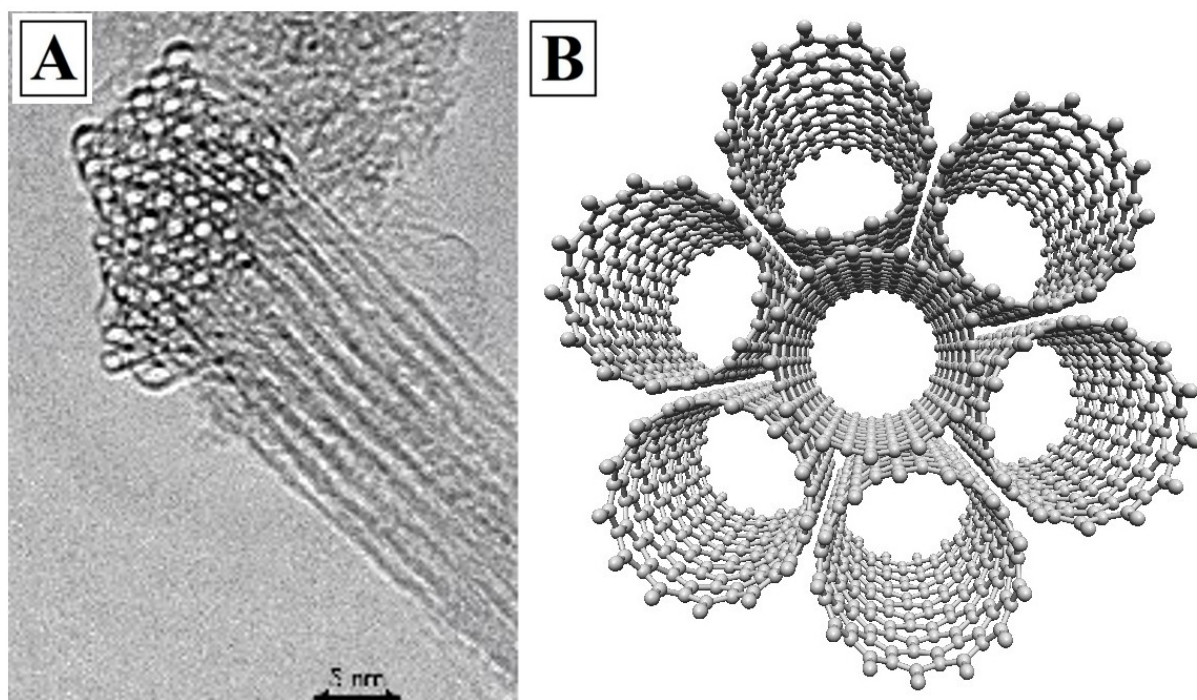
3.1 Właściwości elektryczne

Jednościenne nanorurki węglowe, ze względu na swoją nanometryczną wielkość i atomowo jednorodną powierzchnię, stanowią doskonały model jednowymiarowego przewodnika. W zależności od struktury zdefiniowanej przez indeksy (n, m) , nanorurki mogą być metaliczne lub półprzewodnikowe, co jest unikalną właściwością wśród nanostruktur. Transport elektronów w nanorurkach węglowych może być rozważany w reżimie klasycznym i kwantowym. Do transportu prądu w nanorurce przyczyniają się tylko elektrony z orbitalu π . Jednościenne nanorurki węglowe możemy podzielić ze względu na przewodnictwo elektryczne na 2 kategorie:

- metaliczne,
- półprzewodnikowe.

Pojedyncza nanorurka wykazuje przewodność jednego typu, jednak podczas syntezy, w wyniku silnych oddziaływań Van der Waalsa, SWCNT tworzą wiązki (rys. 9) o pośredniej przewodności. Typowa wiązka nanorurek zawiera w sobie około 30% SWCNT typu metalicznego i 70% typu półprzewodnikowego [21]. Z kolei nanorurki o bardzo małej średnicy (rzędu 0,4 nm) wykazują nadprzewodnictwo poniżej temperatury 20 K [22]. Na właściwości elektryczne SWCNT ma wpływ ich wektor chiralny, a co za tym idzie, ich średnica. Jeżeli wartość $n-m$ jest wielokrotnością liczby 3, to nanorurka ma właściwości metaliczne [4]. Obliczenia uwzględniające krzywiznę nanorurki wskazują niewielką lukę

w paśmie energetycznym (~ 10 meV) dla metalicznych nanorurek o indeksach $n \neq m$. Nanorurki półprzewodnikowe mają skończoną przerwę energetyczną. Nadaje im to właściwości izolatora, chyba, że użyte jest zewnętrzne pole do przesuwania poziomu Fermiego do pasma przewodzenia lub pasma walencyjnego. Pasma wzbronione nanorurek węglowych może wynosić od 0 do 1,14 eV w zależności od ich struktury. Jednościenne nanorurki węglowe charakteryzują się także emisją elektronów ze swoich końców [23]. Emisja elektronów jest większa w przypadku nanorurek o otwartych końcach. Właściwość ta jest szczególnie przydatna w konstrukcji takich urządzeń jak mikroskopy elektronowe i wyświetlacze z emisją polową. Struktura nanorurki zawiera układy wiązań sprzężonych. Teoretycznie taka budowa pozwalałaby na sprzężenie orbitali typu p na całej długości makrocząsteczki (pełna delokalizacja elektronów na orbitalach p). W takim przypadku, pasmo walencyjne wypełnione byłoby w połowie, co odpowiadałoby strukturze elektronowej jednowymiarowego (1D) metalu. Konsekwencją delokalizacji elektronów na orbitalach p jest występowanie zdegenerowanych orbitali molekularnych wiążącego i antywiążącego. Struktura taka jest niekorzystna energetycznie oraz podatna na deformacje (występowanie naprzemiennych wiązań pojedynczych i podwójnych). Efektem takiej deformacji jest zanik delokalizacji elektronów w makrocząsteczce.

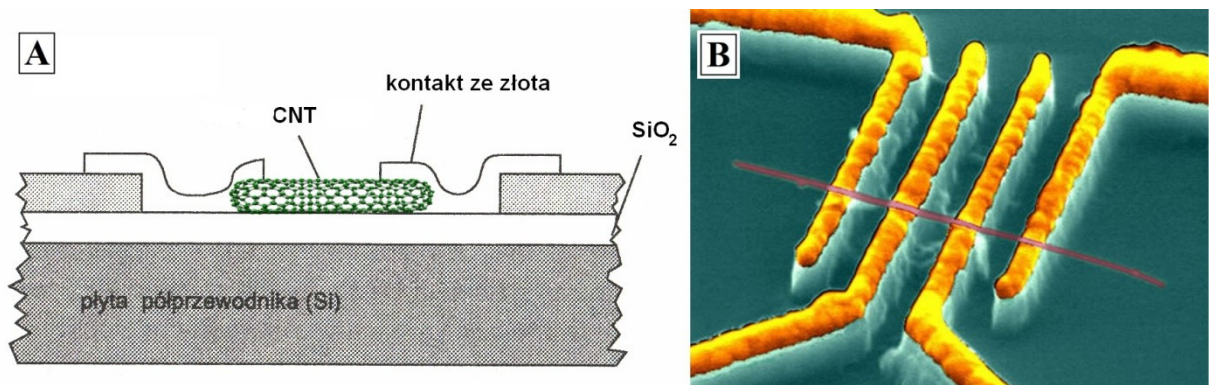


Rysunek 9. Wiązka jednościennych nanorurek węglowych. *A* - zdjęcie wykonane przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM, *B* - model budowy wiązki nanorurek.

Separacja energetyczna orbitali wiążących i antywiążących prowadzi do powstania efektu Peierls'a (obniżenia energii makrocząsteczki oraz pojawienie się pasma wzbronionego i ograniczeniu przewodnictwa do poziomu półprzewodnika). Poza zakresem niskich temperatur i bardzo dużych średnic, wartość przerwy energetycznej w SWCNT jest mała w porównaniu do $k \cdot T$ (k - stała Boltzmana $1,38065 \cdot 10^{-23}$ [J · K⁻¹], T - temperatura [K]), co oznacza że nie występuje w nich niestabilność Peierls'a [24, 25]. Gdy odcinek przewodzenia jest krótszy od średniej drogi swobodnej elektronu, to transport elektronów ma charakter balistyczny, co oznacza, że elektrony przemieszczają się bez rozpraszania energii na defektach sieci krystalicznej [26, 27]. Rozpraszaniu może towarzyszyć emisja fononu, kwantu energii o częstości akustycznej. Bezpośredni pomiar właściwości elektrycznych można przeprowadzić za pomocą urządzenia przedstawionego na rysunku 10.

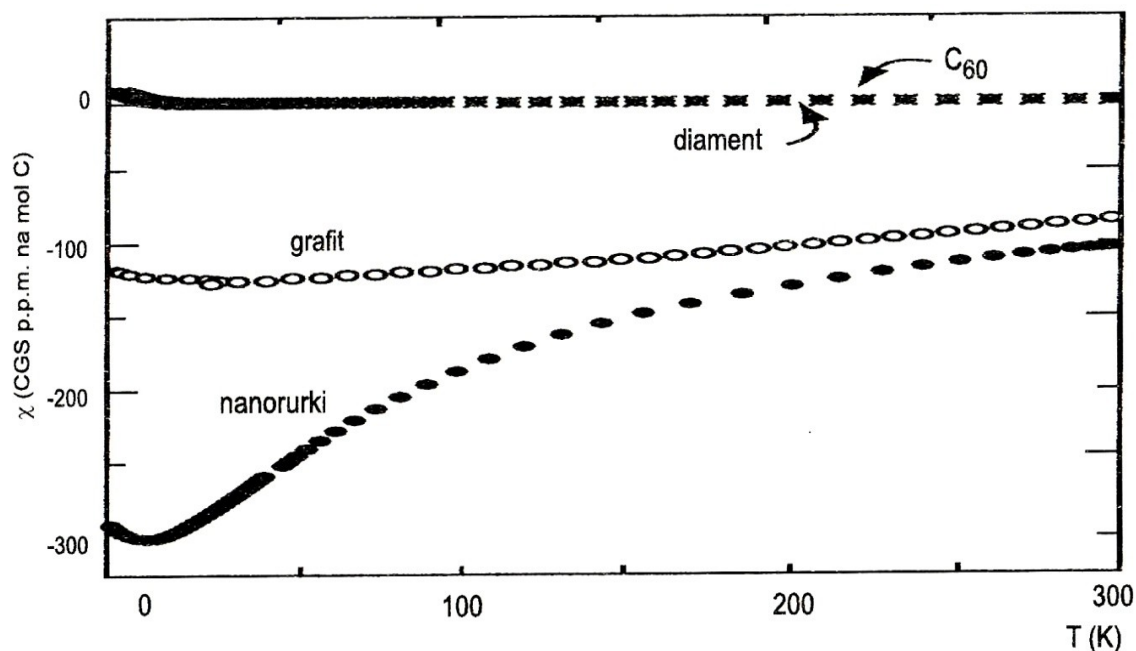
3.2 Właściwości magnetyczne

Z uwagi na swoje właściwości, nanorurki węglowe zaliczane są do diamagnetyków. Oznacza to, że zewnętrzne pole magnetyczne indukuje w nich pole przeciwne, które osłabia działanie zewnętrznego pola. W wyniku oddziaływań nanorurki są wypychane z pola magnetycznego. Gdy nie występuje zewnętrzne pole magnetyczne, momenty magnetyczne atomów węgla są równe zero. Z uwagi na inną strukturę, nanorurki węglowe posiadają inne właściwości od pozostałych form węgla (rys. 11) [28].



Rysunek 10. Budowa urządzenia do badania właściwości elektrycznych pojedynczej nanorurki węglowej. A - schemat urządzenia, B - zdjęcie gotowego urządzenia wykonane przy pomocy mikroskopu sił atomowych AFM.

Właściwości magnetyczne można znacznie modyfikować przez wypełnienie pustych przestrzeni nanorurki. Umieszczając wewnątrz nanorurki rdzeń z metalicznego żelaza nadamy jej właściwości ferromagnetyczne [29].



Rysunek 11. Wykres podatności magnetycznej podstawowych form węgla.

3.3 Właściwości mechaniczne

Budowa jednościennych nanorurek węglowych sprawia, że mają właściwości zbliżone do idealnych włókien molekularnych. Dzięki sieci złożonej wyłącznie z wiązań C-C mają one największą ze wszystkich znanych materiałów wytrzymałość na rozciąganie [30]. Wytrzymałość na rozciąganie rzędu 63 GPa i bardzo mała gęstość 1,4 g/cm³ sprawia, że ich wytrzymałość właściwa wynosi około 48000 kN·m·kg⁻¹. Dla porównania, wytrzymałość właściwa stali węglowej wynosi tylko 154 kN·m·kg⁻¹. Jednościenne nanorurki węglowe są niesłychanie elastyczne, można je wyginać w łuk o promieniu krzywizny 20 nm. Taka elastyczność sugeruje doskonałe właściwości mechaniczne oraz wytrzymałość. Zbiór najważniejszych właściwości mechanicznych został przedstawiony w tabeli 1 [30, 31, 32].

Tabela 1. Właściwości mechaniczne CNT oraz wybranych materiałów.

Porównanie właściwości mechanicznych			
Material	Moduł Younga (TPa)	Wytrzymałość na rozciąganie (GPa)	Wydłużenie przy rozerwaniu (%)
SWCNT ^E	1	13–53	16
Armchair SWCNT ^T	0,94	126,2	23,1
Zig-Zag SWCNT ^T	0,94	94,5	15,6–17,5
Chiral SWCNT	0,92		
MWCNT ^E	0,2–0,8–0,95	11–63–150	
Stal	0,186–0,214	0,38–1,55	15–50
Kevlar	0,06–0,18	3,6–3,8	2

^E- obserwacje eksperymentalne; ^T- wartości teoretycznie przewidziane

3.4 Właściwości optyczne

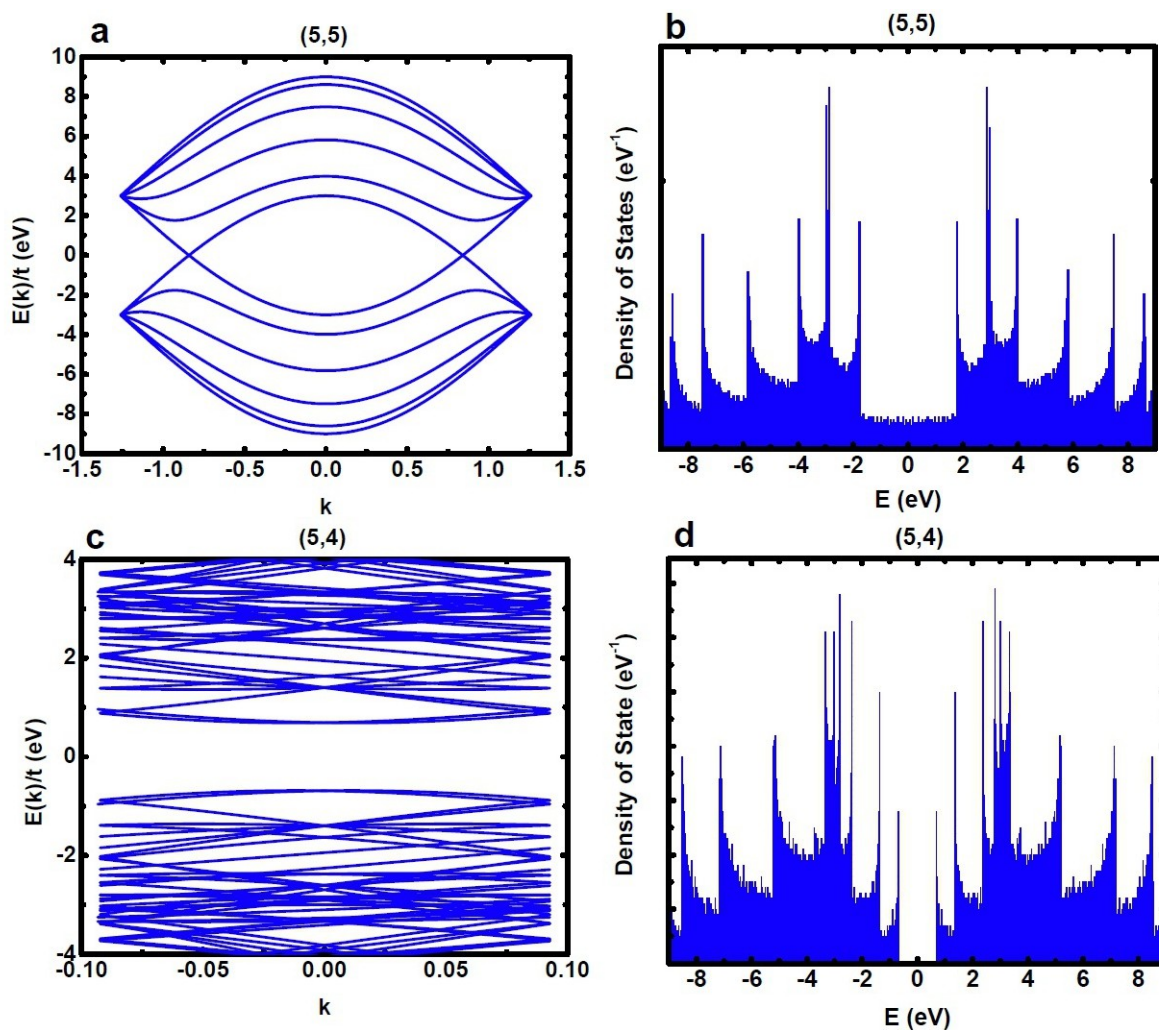
Właściwości optyczne jednościennej nanorurek węglowych pozwalają na szybką i dokładną analizę materiału za pomocą technik spektroskopowych. Za pomocą absorpcyjnej spektroskopii optycznej (Optical Absorption Spectroscopy - OAS), fotoluminescencji oraz spektroskopii ramanowskiej można w sposób niedestruktywny przeanalizować podstawowe właściwości nanorurek takie jak: chiralność wraz z indeksami chiralności, stopień zdefektowania, typ przewodzenia i inne [33, 34, 35, 36]. Najważniejszym parametrem, który można analizować za pomocą technik spektroskopowych, jest przewodność jednościennej

nanorurek. Dzięki swojej unikalnej budowie ich jednowymiarowy charakter objawia się w postaci osobliwości Van Hove'a. Osobliwości Van Hove'a pojawiają się jako nieciągłość w gęstości stanów elektronowych przewodników jednowymiarowych. Struktury pasmowe i gęstość stanów energetycznych (DoS) nanorurek: przewodzącej (5, 5) i półprzewodnikowej (5, 4) zostały przedstawione na rysunku 12. W nanorurce fotelewej (5, 5) pasmo przewodzenia i pasmo walencyjne przecinają się na poziomie energii Fermiego ($E = 0$) (rys. 12A). Wykres DoS (rys. 12B) pokazuje stany blisko poziomemu Fermiego, a przy wyższej energii widoczne są osobliwości Van Hove'a (charakterystyczne dla jednowymiarowych struktur). Pasma walencyjne i pasmo przewodzenia półprzewodnikowej nanorurki chiralnej (5, 4) nie przecinają się (rys. 12C), a wykresy DoS pokazują zerową liczbę stanów w pobliżu energii Fermiego ($E=0$) (rys. 12D). Jest to półprzewodnikowe pasmo wzbronione. Wartość energii pomiędzy osobliwościami zależy ściśle od struktury nanorurek, dzięki czemu można na ich podstawie dokładnie określić ich budowę. Dokładna zależność pomiędzy osobliwościami Van Hove'a a budową SWCNT została obliczona i przedstawiona w postaci wykresu Kataury (rys. 13) [22].

3.5 Właściwości chemiczne

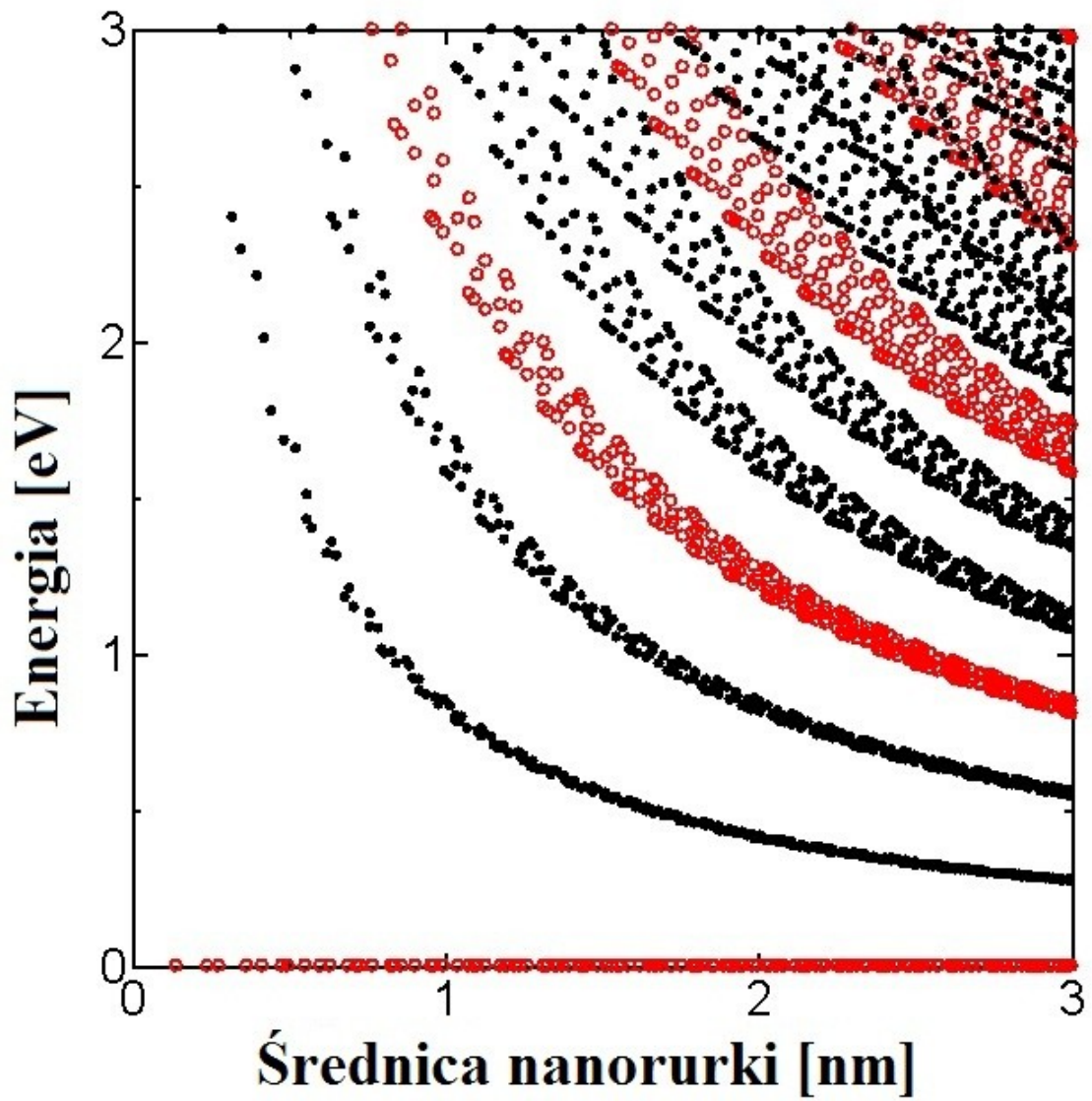
Nanorurki węglowe zbudowane są z wielu pierścieni aromatycznych tworzących makromolekułę. Innymi słowy, SWCNT to struktura analogiczna do gigantycznej wielopierścieniowej cząsteczki węglowodorów aromatycznych, dlatego podobnie jak inne związki z tej grupy, są mało reaktywne [37]. Reaktywność związków wielopierścieniowych spada wraz z długością łańcucha. Im łańcuch jest dłuższy, tym wymagana jest wyższa temperatura do przeprowadzenia danej reakcji chemicznej.

Reaktywność nanorurek wynika także z ich krzywizny i właściwości elektronowych. Z reguły mniejsze nanorurki łatwiej ulegają reakcjom utleniania, przez co spalają się w niższych temperaturach [38]. Nanorurka podlega takim reakcjom chemicznym jak sulfonowanie [39], nitrowanie [40], utlenianie [41, 42] i inne. Mechanizm tych reakcji jest w przybliżeniu taki sam jak w przypadku pozostałych związków aromatycznych, jednak warunki reakcji są bardziej drastyczne.



Rysunek 12. A - struktura pasmowa przewodzącej nanorurki fotelowej (5,5). B - gęstość stanów energetycznych (DoS) nanorurki (5, 5). C - struktura pasmowa półprzewodnikowej nanorurki chiralnej (5, 4). D - gęstość stanów energetycznych (DoS) nanorurki (5, 4).

Reaktywność jednościennych nanorurek zależy też od ich przewodności [38]. Przeprowadzono szereg eksperymentów, które wykazały selektywność niektórych reakcji chemicznych w odniesieniu do metaliczności SWCNT. Dzięki zastosowaniu odpowiednich warunków możliwe jest sfunkcjonalizowanie tylko jednego typu nanorurek za pomocą soli diazoniowych [43]. Dodatkowo funkcjonalizacja nanorurek zmienia ich właściwości elektryczne, dzięki czemu możliwa jest kontrola właściwości półprzewodnikowych za pomocą domieszkowania (wbudowania heteroatomów w strukturę nanorurki) [28].



Rysunek 13. Wykres Kataury obrazujący zależność pomiędzy średnicą nanorurki a energią pasma wzbronionego (wartość energii pomiędzy osobliwościami Van Hove'a).

Rozdział 4

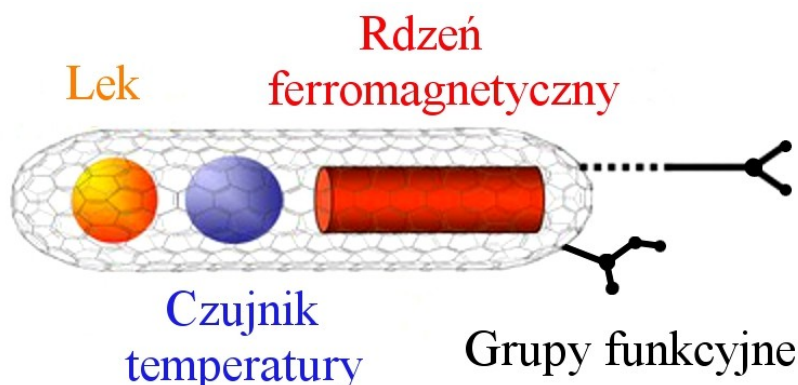
Zastosowania nanorurek węglowych

Dzięki swojej nanometrycznej wielkości oraz niezwykłym właściwościom, nanorurki węglowe znalazły wiele potencjalnych jak i już zrealizowanych zastosowań. Obecnie najczęstszym zastosowaniem nanorurek jest produkcja kompozytów, jednak trwają prace, dzięki którym w niedalekiej przyszłości posłużą one także do produkcji elektroniki oraz katalizatorów.

4.1. Nanorurki w medycynie

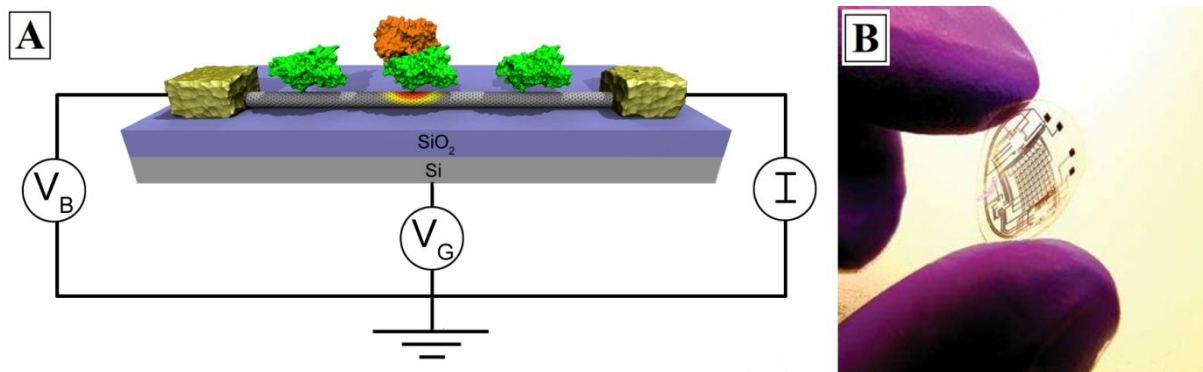
Nanorurki węglowe mogą być nośnikiem leków antynowotworowych. Ich pusta wewnętrzna przestrzeń daje możliwość zastosowania ich do terapii kierowanej (miejscowej chemioterapii) [44, 45]. Dzisiaj, leki używane do zwalczania nowotworów podczas chemioterapii działają na cały organizm, uszkadzając także zdrowe komórki. Ideą terapii kierowanej jest uwolnienie substancji terapeutycznej dokładnie w miejscu występowania nowotworu. Główną zaletą takiej metody jest zastosowanie dokładnie odmierzonej dawki leku, która jest w stanie zniszczyć komórki nowotworowe, jednak nie będąc w dostatecznym stężeniu, aby wywołać skutki niepożądane. Dzięki swojej budowie, nanorurki są obojętne dla organizmu i nie powodują jego reakcji obronnej. Jednak dużą przeszkodą jest ich silnie hydrofobowy charakter, który sprawia, że materiał może agregować, przez co nie jest usuwany z organizmu. Dzięki powierzchniowej funkcjonalizacji można nadać nanorurkom charakter hydrofilowy, dzięki czemu są one w stanie stworzyć stabilną dyspersję, która nadaje się do wstrzykiwania. Samo uwięzienie leku wewnątrz nanorurek nie jest wystarczające do zastosowania w miejscowej chemioterapii. Konieczne jest nadanie im właściwości, dzięki którym będą one selektywnie gromadzić się w obrębie obszaru zaatakowanego przez nowotwór i uwalniać lek tylko w tym miejscu. Można to przeprowadzić na dwa sposoby. Pierwszy polega na wypełnieniu nanorurek rdzeniem ferromagnetycznym, przez co możliwe jest naprowadzanie ich w dane miejsce za pomocą pola magnetycznego. W drugim przypadku, należy stworzyć na końcu nanorurki „zamknięcie”, które będzie reagować na odmienne pH występujące wewnątrz komórek nowotworowych lub będzie czułe na

podwyższoną temperaturę (w takim wypadku można ogrzać wybrany obszar w celu uwolnienia leku). Schemat nanorurkowego nośnika został przedstawiony na rysunku 14.



Rysunek 14. Schemat nanokontenera do przenoszenia leków w chemioterapii kierowanej.

Innym obiecującym zastosowaniem nanorurek w medycynie jest produkcja biosensorów, mogących wykrywać specyficzne cząsteczki [46]. W celu stworzenia takiego sensora należy sfunkcjonalizować powierzchnie nanorurek za pomocą enzymów czułych na daną substancję. Dzięki takiemu podejściu jest możliwe stworzenie czujnika wskazującego w sposób ciągły poziom glukozy we krwi. Ponieważ przewodność nanorurki zmienia się wraz z funkcjonalizacją, kolejne cząsteczki cukru związane przez enzym będą zmieniać przewodność całego układu. Dodatkowo nanometryczny rozmiar pozwala na umieszczenie takiego detektora wewnątrz organizmu. Połączenie takiego urządzenia z materiałami elektrochromowymi daje możliwość stworzenia inteligentnej soczewki, która kolorem będzie wskazywać poziom cukru. Schemat biosensora opartego na nanorurce oraz prototyp soczewki mierzącej poziom cukru przedstawione są na rysunku 15.

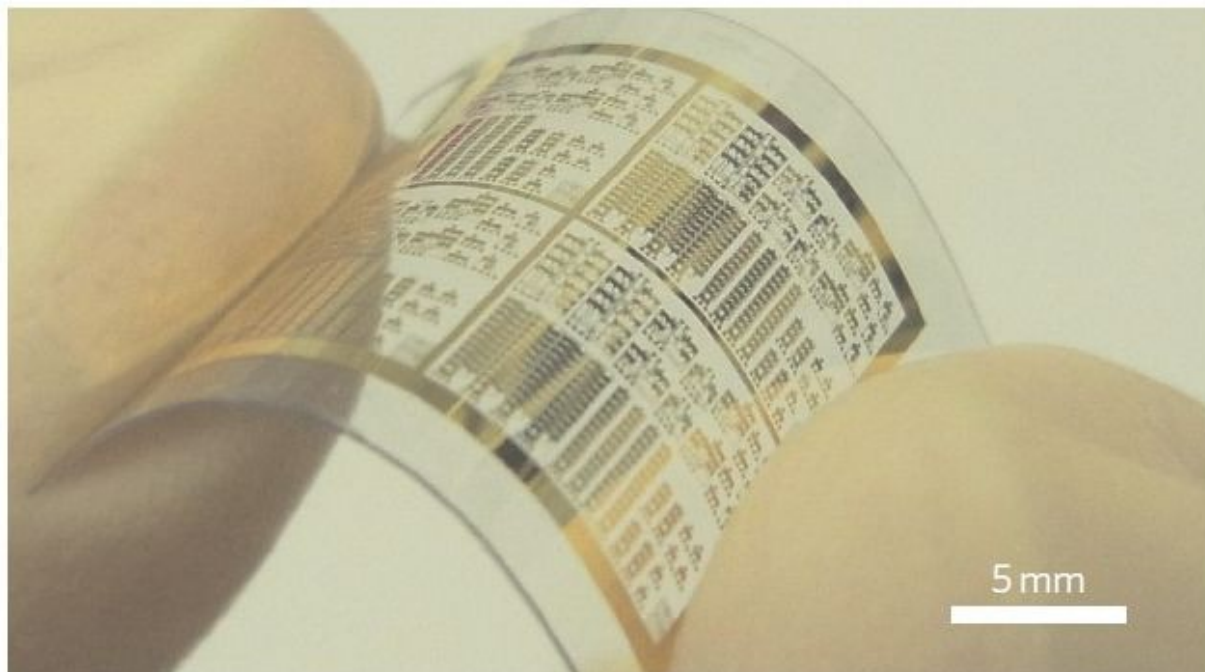


Rysunek 15. A - Schemat ideowy biosensora na bazie SWCNT. B - Działający prototyp soczewki monitorującej poziom cukru.

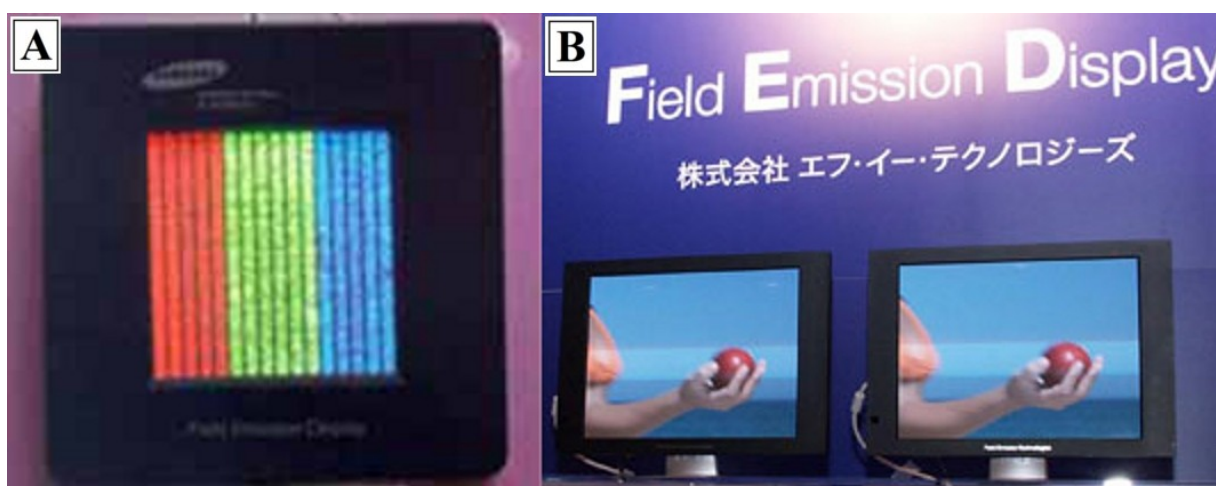
4.2. Nanoelektronika

Najważniejszym celem współczesnej elektroniki jest integracja oraz miniaturyzacja układów scalonych. Granica rozdzielczości tradycyjnej litografii stosowanej w produkcji układów scalonych wynosi około 22 nm, podczas gdy średnica nanorurki wynosi około 1 nanometra. Daje to perspektywę dalszej miniaturyzacji podstawowych elementów elektronicznych takich jak tranzystory. Zbudowany z pojedynczej półprzewodnikowej nanorurki tranzystor pracował z częstotliwością 2,6 GHz, a do działania wymaga tylko jednego elektronu [47]. Dodatkowo dzięki swojej giętkości i dużej wytrzymałości nanorurki pozwalają na konstrukcję nowego typu elastycznej elektroniki. Dzięki tym cechom udało się stworzyć rodzaj drukowalnej elektroniki (rys. 16), dzięki której w przyszłości możliwe będzie drukowanie zakupionego sprzętu elektronicznego we własnym domu, przez co zakupy w sieci nabiorą nowego znaczenia. Nanorurki potrafią emitować światło ze swoich końców [48, 49], co zostało wykorzystane przy stworzeniu prototypowego wyświetlacza FED (Field Emmission Display) (rys. 17), który cechuje się dużą jasnością i niespotykaną dotąd rozdzielczością, a zarazem jest 10 razy bardziej efektywny energetycznie. Innym aspektem miniaturyzacji układów scalonych jest efektywne odprowadzenie ciepła z podzespołów. Prąd płynący metalowym przewodem o średnicy kilkudziesięciu nanometrów powoduje wydzielenie się dużej ilości ciepła, które może go uszkodzić. Metaliczne nanorurki węglowe potrafią przewodzić prąd o gęstości miliarda amperów na centymetr kwadratowy, nie wydzielając przy tym znacznych ilości ciepła. Miedź ulega spaleni przy natężeniu tysiąc razy mniejszym. Nanorurki węglowe są doskonałym przewodnikiem ciepła, potrafią przenosić więcej energii cieplnej niż naturalny diament, co pozwala na efektywne odprowadzenie ciepła z układu. Dzieje się tak, ponieważ w nanorurkach ciepło przenoszone jest kwantowo w postaci fali (tzw. second sound) [50, 51]. Metaliczne nanorurki charakteryzują się także balistycznym transportem elektronów, co oznacza, że energia elektronu nie rozprasza się na węzłach sieci. Rokuje to znakomite perspektywy na stworzenie komputerów kwantowych, ponieważ elektron przepływający przez nanorurkę zachowuje swój spin, który jest wartością kwantową. Emisja elektronów pozwoliła na stworzenie dokładniejszych mikroskopów elektronowych dzięki zastosowaniu SWCNT jako igły w dziale elektronowym. Zostały już stworzone końcówki do mikroskopu AFM (Atomic Force Microscope) na bazie nanorurki, dzięki czemu uzyskano niespotykaną dotąd rozdzielczość (rys. 18) [52]. Ze względu na swoje właściwości nanorurki znajdują w przyszłości zastosowanie w elektronice, jednak należy w tym celu opracować metody selektywnej syntezy danego typu nanorurek, bądź opracować efektywne

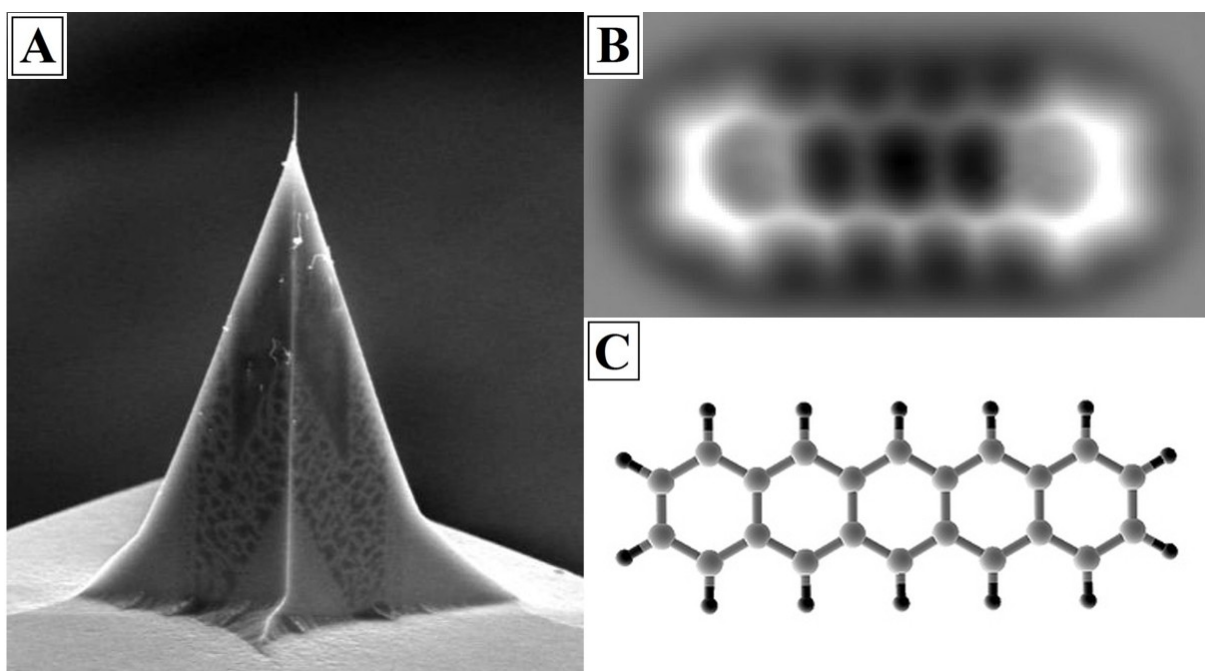
sposób ich rozdziału. Celem tej pracy jest opracowanie metody rozdziału nanorurek do zastosowań elektronicznych oraz innych (np. katalitycznych).



Rysunek 16. Elastyczny układ elektroniczny wydrukowany przy pomocy tuszu na bazie jednościennej nanorurek węglowych.



Rysunek 17. A - Prototypowy wyświetlacz FED (1999 r.), B - Ekran wykonany w technologii FED o częstotliwości odświeżania 240 fps (2008 r.).



Rysunek 18. *A - Sonda mikroskopu sił atomowych AFM zbudowana z pojedynczej nanorurki węglowej, B - Obraz cząsteczki pentacenu wykonany przy pomocy mikroskopu AFM z sondą na bazie CNT, C - Model cząsteczki pentacenu.*

4.3. Nanokompozyty

Niezwykłe właściwości mechaniczne pozwoliły na stworzenie wytrzymałych i ultralekkich polimerów [53, 54, 55]. Kompozyty produkowane przy użyciu nanorurek węglowych charakteryzują się zwiększoną odpornością już przy bardzo małej zawartości CNT, jako wypełniacza. Już w latach 60-tych poznano doskonale właściwości kompozytów na bazie włókien węglowych, a w ostatnich latach rośnie tendencja do wykorzystania nanorurek węglowych w celu poprawienia właściwości mechanicznych. Kompozyty na bazie CNT cechują się także zwiększoną przewodnością elektryczną, co pozwala wytwarzać przewodzące polimery. Pusta przestrzeń wewnątrz nanorurek zmniejsza gęstość kompozytu nie zmieniając jego wytrzymałości. W 2005 roku zaowocowało to stworzeniem przez firmę BMC roweru, którego rama ważyła niecały kilogram (rys. 19).



Rysunek 19. Rower firmy BMC o masie 1 kg wyprodukowany z kompozytu na bazie nanorurek węglowych.

4.4 Adsorpcja oraz magazynowanie gazów

Nanorurki węglowe, z uwagi na swoją rozwiniętą powierzchnię, mogą znaleźć zastosowanie jako adsorbenty gazów [56, 57, 58]. Szczególnie interesująca jest możliwość adsorpcji wodoru. Magazynowanie wodoru jest dużym wyzwaniem ze względu na bardzo niską temperaturę wrzenia (około 20 K) oraz bardzo mały rozmiar cząsteczek, przez co jego przechowywanie wymaga zastosowania zbiorników ciśnieniowych. Stosowane zbiorniki ciśnieniowe charakteryzują się dużą wagą, co dyskwalifikuje ich użycie w przemyśle motoryzacyjnym, gdzie liczy się wysoki współczynnik pojemności do masy. Nanorurki węglowe można zakwalifikować do mikroporowatych bądź mezoporowatych adsorbentów (zależnie od typu i średnicy). Możliwe, że dzięki ich małej gęstości uda się stworzyć pojemne i lekkie zbiorniki pozwalające na użycie ich w motoryzacji. Możliwość funkcjonalizacji ścian nanorurek pozwoli na selektywną chemisorpcję różnych gazów.

Rozdział 5

Metody otrzymywania nanorurek węglowych

Obecnie stosuje się 3 metody syntezy jednościennej nanorurek węglowych: synteza w łuku węglowym, laserowe odparowanie, chemiczne osadzanie z fazy gazowej (Chemical Vapor Deposition - CVD). Najwięcej uwagi poświęcono syntezie w łuku elektrycznym [3].

5.1 Metoda elektrołukowa

Metoda elektrołukowa była wykorzystywana do syntezy fullerenów. Znalazła także zastosowanie do syntezy nanorurek węglowych [59]. Warunki prowadzenia procesu podobne są do używanych przy syntezie fullerenów. Wysokoenergetyczna plazma węglowa powstaje w łuku elektrycznym o natężeniu 50-100 A i napięciu 20-25 V, co prowadzi do powstawania nanostruktur. Synteza prowadzona jest w atmosferze gazu obojętnego np. helu, a natężenie prądu zależy od wielkości użytej elektrody (odparowanie większej elektrody wymaga większego prądu). Typowe elektrody zbudowane są z grafitu pirolitycznego i mają wymiary:

-ruchoma anoda: 6-7 mm średnicy

-stała katoda 9-20 mm średnicy.

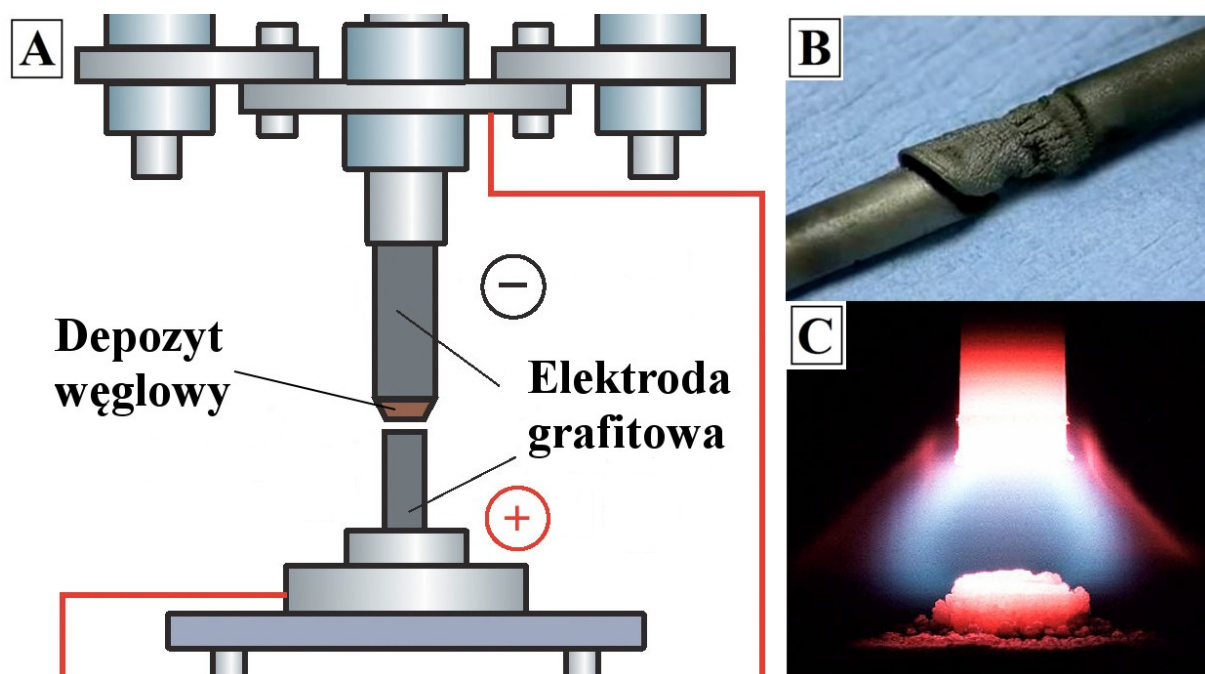
Podczas prowadzenia procesu elektrody oddalone są od siebie na około 1 mm, a ciśnienie gazu zostaje nieznacznie obniżone (do około 0,6 bara). Depozyt węglowy tworzy się z szybkością 1 mm na minutę na powierzchni katody, podczas gdy anoda jest zużywana w trakcie procesu. Nanorurki tworzą się tylko w miejscach, w których płynie prąd. W wewnętrznym obszarze elektrody, gdzie powstaje najczęściej nanorurek, temperatura plazmy wynosi około 2500-3000°C. W obszarze tym powstają struktury przypominające kolumny zbudowane z wiązek nanorurek. Najmniejsza wiązka zawiera od 10 do 100 ułożonych równolegle nanorurek o praktycznie tej samej długości. Wraz z wiązkami nanorurek tworzą się uporządkowane grafitopodobne cząstki węgla oraz węgiel amorficzny. Depozyt powstający z łuku węglowego zazwyczaj składa się z twardej szarej powłoki składającej się ze stopionych razem nanocząstek, pod którą znajduje się miękki, włóknisty czarny rdzeń. Rdzeń ten składa się w około dwóch trzecich z nanorurek węglowych,

a w jednej trzeciej z innych nanocząstek. Konieczne jest odpowiednie chłodzenie komory wzrostu, aby zmaksymalizować wydajność otrzymywania nanorurek. Otrzymany depozyt oczyszcza się z nanocząstek poprzez utlenianie tlenem w warunkach, w których szybkość spalania nanorurek jest dużo mniejsza od szybkości spalania pozostałych struktur węglowych. Po oczyszczeniu tlenem pozostaje 1% startowego depozytu węglowego. W celu otrzymania jednościennych nanorurek węglowych stosuje się zmodyfikowaną metodę elektrołukową. Używa się grafitowej anody, w której wykonany jest otwór o średnicy około 6mm. Otwór ten wypełnia się materiałem kompozytowym złożonym z grafitu i metali przejściowych w ilości około 4% wagowych (np. Co, Fe lub Ni). Katoda wykonana jest w całości z grafitu. Metale przejściowe służące jako katalizator, pozwalają na otrzymanie jednościennych nanorurek o wąskim rozkładzie średnic. Jednościenne nanorurki tworzą na ścianach komory gumowaty depozyt podobny do sadzy i mający strukturę sieci. Podczas procesu wykorzystującego katalizatory żelazowe lub kobaltowe tworzą się nanometrycznej wielkości cząstki węglików otoczone warstwami grafenu. Nanorurki węglowe wyrastają z nanocząstek węglowych.

5.2 Osadzanie z fazy gazowej

Drugą powszechnie stosowaną metodą syntezy nanorurek węglowych jest osadzanie z fazy gazowej [60]. Metodę tą można podzielić na dwa typy: fizyczne osadzanie z fazy gazowej (Physical Vapour Deposition - PVD) oraz chemiczne osadzanie z fazy gazowej (Chemical Vapour Deposition - CVD). W obydwu przypadkach wykorzystuje się gazowe źródło węgla do wytworzenia nanorurek węglowych. W metodzie PVD wykorzystuje się zjawiska fizyczne takie jak: wzbudzenie wiązką elektronów lub lasera, wyładowanie jarzeniowe itp., a mechanizm powstawania nanostruktur polega na krystalizacji. Metoda elektrołukowego wytwarzania MWCNT (bez użycia katalizatora) jest w pewnym sensie metodą PVD, ale, z uwagi na jej charakter historyczny, omawiana jest osobno. W metodzie CVD mamy do czynienia z reakcją chemiczną gazowych substratów, najczęściej na gorącym podłożu. Katalizatory używane w metodzie katalitycznego osadzania par (Cat-CVD) to metale takie jak Fe, Ni, Co, Pt, Cu. Metoda ta jest korzystna z uwagi na jej cechy: niskie koszty prowadzenia procesu, mało skomplikowaną aparaturę oraz łatwą kontrolę warunków (ciśnienia i temperatury). Te zalety sprawiły, że metoda CVD znalazła zastosowanie komercyjne w technologii o nazwie HiP_(CO) (High Pressure Carbon Monoxide) [61, 62]. Proces został opracowany na Uniwersytecie Rice i służy do otrzymywania jednościennych

nanorurek węglowych w reakcji karbonylku żelaza z tlenkiem węgla pod wysokim ciśnieniem. Pentakarbonylek żelaza jest wykorzystywany do produkcji nanocząsteczek żelaza, które zapewniają zarodki dla wzrostu nanorurek z tlenku węgla.



Rysunek 20. A - Schemat aparatury do syntezy CNT w łuku elektrycznym, B - Depozyt węglowy otrzymany podczas wyładowania, C - Łuk węglowy podczas procesu.

5.3 Metoda laserowa

Nanorurki otrzymywane metodą laserowego odparowania charakteryzują się dużą czystością oraz małym rozkładem średnic. Dzięki zastosowaniu różnych długości fal lasera oraz odpowiednich katalizatorów, możliwe jest otrzymywanie materiału o różnej zawartości danego typu nanorurek [63, 64]. W celu otrzymania SWCNT, tarczę wykonaną z wysokiej czystości grafitu zmieszanej z katalizatorem umieszcza się w piecu ogrzanym do temperatury około 1000°C. Wiązka lasera trafiająca w tarczę powoduje odparowanie grafitu, który następnie osadza się na chłodzonym wodą miedzianym kolektorze znajdującym się za piecem. W procesie można zmieniać takie parametry jak: temperatura pieca, skład gazu przepływającego przez piec, rodzaj katalizatora lub długość fali zastosowanego lasera.

Rozdział 6

Metody charakteryzacji nanorurek węglowych

Ze względu na zróżnicowaną budowę oraz właściwości fizykochemiczne, nanorurki węglowe należy badać kompleksowo tj. z wykorzystaniem kilku uzupełniających się metod analitycznych. Często wyniki badania jedną metodą nie pokrywają się z wynikami otrzymanymi przy pomocy innej metody. Dla przykładu średnice obliczone z widma ramanowskiego mogą się różnić od tych zaobserwowanych za pomocą mikroskopu elektronowego.

6.1 Optyczna Spektroskopia Absorpcyjna

Strukturę oraz typ nanorurek węglowych można analizować za pomocą widma absorpcyjnego promieniowania elektromagnetycznego. Ze względu na zakres stosowanych długości fali spektroskopię optyczną można podzielić na 2 kategorie:

- 1) spektroskopia w podczerwieni (IR) i bliskiej podczerwieni (NIR):
0,8 μm -1000 μm
- 2) spektroskopia w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego (UV-Vis):
200 nm - 1100 nm.

Spektroskopia IR pozwala na analizę struktury badanego związku, ponieważ promieniowanie podczerwone ma częstotliwość zbliżoną do częstotliwości drgań cząsteczek. Przechodząc przez badany materiał, promieniowanie jest selektywnie absorbowane, a amplituda drgań cząsteczek ulega wzmocnieniu. Ponieważ absorbowane jest tylko promieniowanie o częstotliwości charakterystycznej dla danej grupy funkcyjnej, możliwe jest jakościowe określenie składu cząsteczki. Promieniowanie podczerwone przechodzące przez materię podlega prawu Lamberta-Beera (4). Oznacza to, że ilość zaabsorbowanego promieniowania jest proporcjonalna do ilości grup funkcyjnych. Ta zależność pozwala na ilościowe określenie zawartości danego związku w badanej mieszaninie lub określenie stopnia funkcjonalizacji. W spektroskopii UV-Vis podczas interakcji promieniowania z cząsteczką, elektrony mogą zmieniać swoje poziomy energetyczne. Stany elektronowe są wartościami skwantowanymi, więc długość adsorbowanej fali jest charakterystyczna dla

danego przejścia. Absorpcja promieniowania UV-Vis przez nanorurki węglowe wynika z przejść elektronowych w jednowymiarowej gęstości stanów. Wartość energii pomiędzy osobliwościami Van Hove'a zależy od struktury nanorurki i pozwala w prosty sposób określić rodzaj nanorurek za pomocą spektroskopii UV-Vis (rys. 21).

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (4)$$

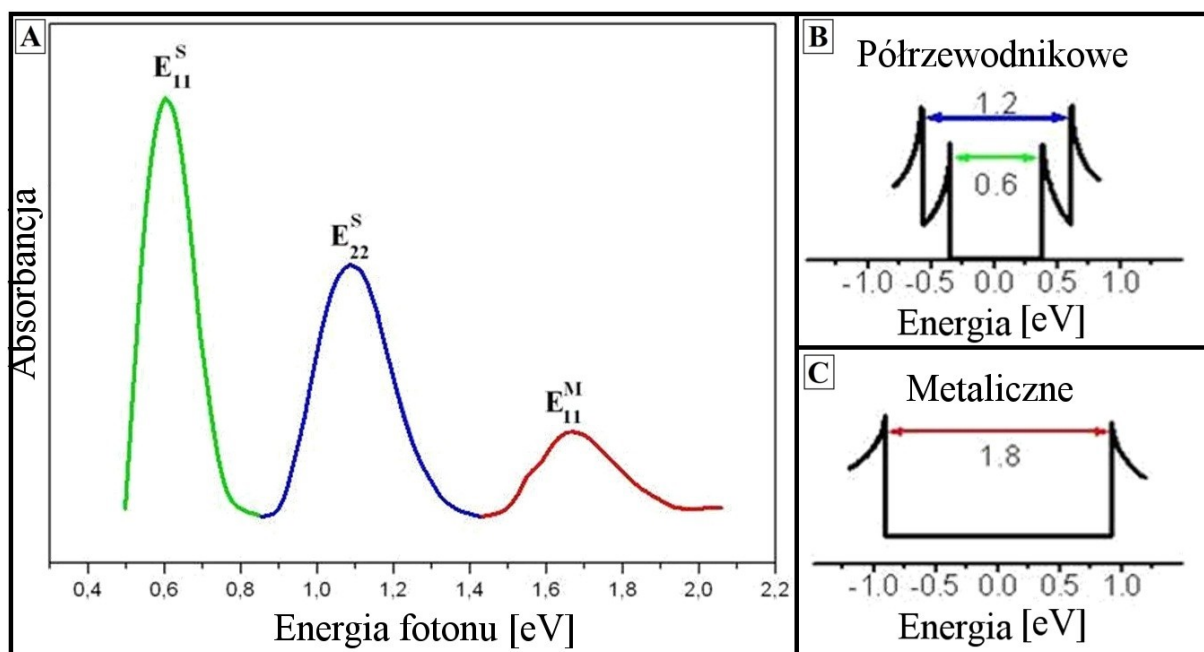
gdzie:

A – absorbanca,

ϵ – molowy współczynnik ekstynkcji,

l – droga, jaką pokonuje światło,

c – stężenie molowe substancji absorbującej w roztworze.



Rysunek 21. A - widmo absorpcyjne jednościennych nanorurek węglowych w zakresie UV-Vis-NIR. B - przejścia energetyczne pomiędzy osobliwościami Van Hove'a nanorurek półprzewodnikowych, C - przejścia energetyczne pomiędzy osobliwościami Van Hove'a nanorurek metalicznych.

Prawo Laberta-Beera stosuje się także w przypadku nanorurek węglowych, pozwala to obliczyć zawartość danego typu nanorurek w mieszaninie na podstawie pola powierzchni pików w widmie UV-Vis-NIR, służy do tego równanie (5) [33].

$$C_{SWCNT-M} = \frac{1}{1 + \left(1,2 \cdot \frac{E_{22}^S}{E_{11}^M}\right)} \cdot 100\% \quad (5)$$

gdzie:

$C_{SWCNT-M}$ - udział procentowy nanorurek metalicznych,

E_{22}^S, E_{11}^M - pole powierzchni pod pikami E_{22}^S, E_{11}^M .

6.2 Spektroskopia Ramana

Spektroskopia ramanowska polega na analizie nieelastycznego rozproszenia fononów tzw. rozproszenia Ramana. W metodzie tej monochromatyczna koherentna wiązka światła (laser) ulega rozproszeniu na próbce w wyniku oddziaływania z fononami cząsteczki. W wyniku nieelastycznego rozproszenia do detektora docierają fotony o energii innej niż pierwotna wiązka, która zostaje odcięta w układzie optycznym spektroskopu. Różnica w energii fotonów informuje o energii fononów występujących w cząsteczce, dzięki czemu jest możliwe poznanie jej struktury. Światło lasera zostaje rozproszone i otrzymujemy 3 pasma:

- 1) Pasma Rayleigha - powstaje, gdy padające fotony nie pasują do poziomów energetycznych cząsteczki. Wskutek takiego oddziaływania cząsteczka rozprasza światło o tej samej długości fali.
- 2) Pasma stokesowskie - cząsteczka absorbuje foton i uzyskuje wyższy poziom energetyczny, a rozproszony foton ma energię mniejszą o wartość pochłoniętą przez fonony cząsteczki.
- 3) Pasma antystokesowskie - cząsteczka znajdująca się w stanie wzbudzonym oddaje energię, przez co energia rozproszonego fotonu jest większa. Pasma antystokesowskie jest symetryczne do stokesowskiego względem długości fali lasera i posiada znacznie mniejszą intensywność.

Widmo ramanowskie nanorurek węglowych (rys. 22) informuje o następujących cechach [65, 66, 67]:

- średnica,
- ilość defektów,
- stopień funkcjonalizacji,
- typ przewodnictwa.

Na typowym widmie SWCNT widoczne są następujące piki:

- 1) RBM (Radial Breathing Mode) - pochodzi od „ruchu oddychającego” nanorurek.
- 2) D-mode - pochodzi od defektów strukturalnych nanorurek.
- 3) G-mode - pik ten dzieli się na 2 składowe G^+ i G^- , które pochodzą od poprzecznych i wzdłużnych ruchów atomów węgla. Intensywność tego pików określa stopień grafityzacji próbki.
- 4) 2D lub G' - pochodna harmoniczna od pików D. Obecnie często używany do określania liczby warstw w grafenie.

W niektórych przypadkach na widmie ramanowskim SWCNT widoczne są dodatkowe piki - nadtony pochodzące od pozapłaszczyznowych aktywnych w podczerwieni modów (M), bądź wynikające z podwójnego rezonansu (iTOLA). Średnicę SWCNT można obliczyć na podstawie pików RBM używając równania (6), a iloraz intensywności pików G i D świadczy o zawartości defektów.

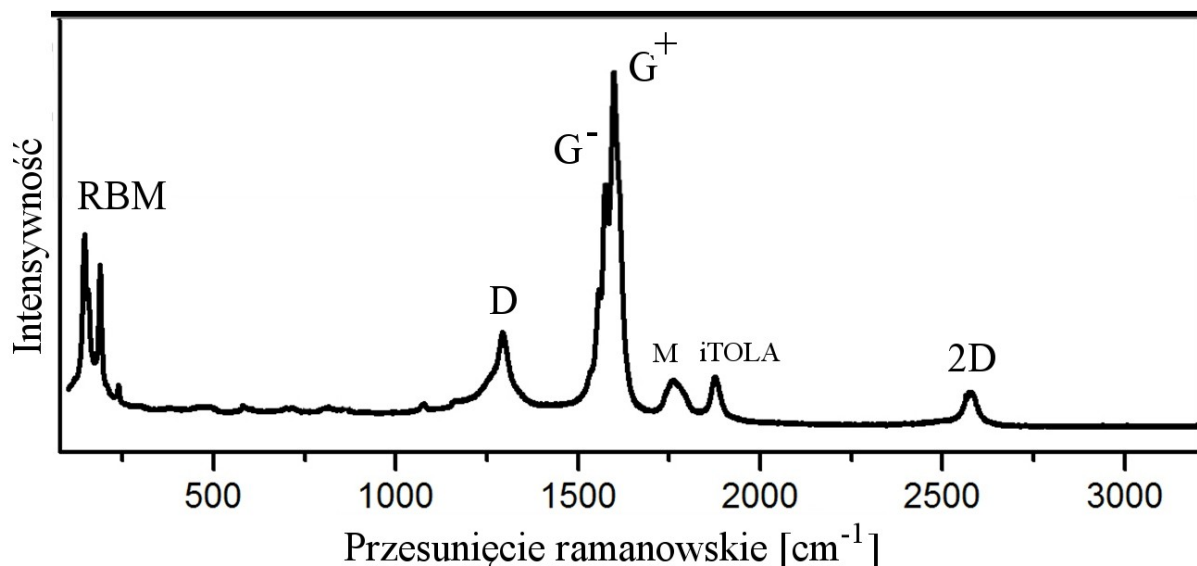
$$\omega = \frac{248}{d} + C \quad (6)$$

gdzie:

ω - przesunięcie ramanowskie,

d - średnica nanorurki,

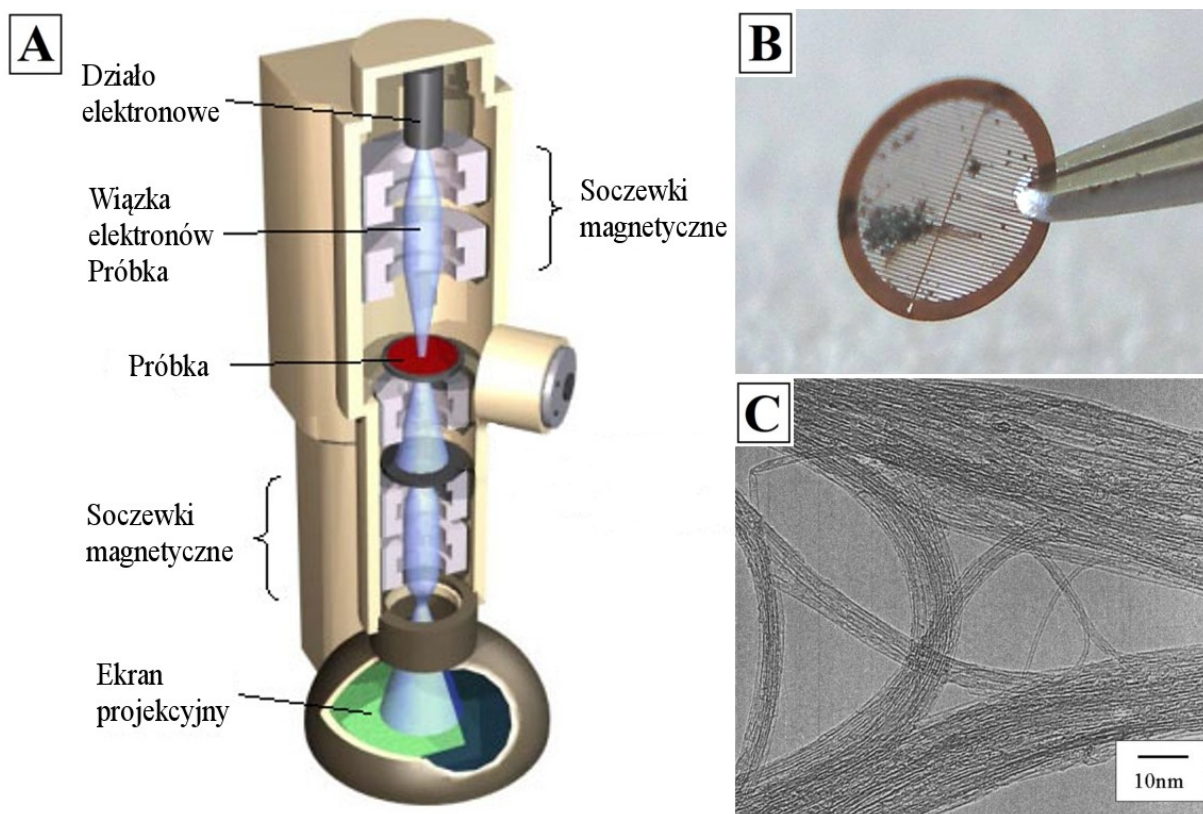
C - stała kompensująca oddziaływania z ośrodkiem.



Rysunek 22. Widmo ramanowskie jednościennych nanorurek węglowych otrzymane przy pomocy lasera 830 nm.

6.3 Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (TEM)

Z uwagi na bardzo mały rozmiar, nanorurki węglowe nie są widoczne przy użyciu mikroskopu optycznego. Aby badać budowę CNT należy użyć fali o długości mniejszej od obserwowanego obiektu. W tym celu należy posłużyć się wiązką elektronów, która przy wartości napięcia przyspieszającego 300 kV zachowuje się jak fala o długości $\lambda=0,0019$ nm. W transmisyjnej mikroskopii elektronowej, działło elektronowe wysyła wiązkę elektronów, która po zogniskowaniu w soczewkach magnetycznych przechodzi przez próbkę i następnie, po skupieniu przez kolejne soczewki, zostaje rzutowana na ekran fluorescencyjny lub kamerę CCD [68]. Wiązka elektronów, przemieszczając próbkę tworzy powiększony obraz materiału. Warunkiem koniecznym do uzyskania obrazu jest grubość próbki, musi ona być na tyle mała, aby wiązka elektronów zdołała ją prześwietlić. Do przygotowania próbki używa się siatek miedzianych, na które nanosi się badany materiał. Schemat budowy transmisyjnego mikroskopu elektronowego został przedstawiony na rysunku 23. Największą zaletą mikroskopu transmisyjnego jest możliwość zajrzenia do wnętrza nanorurek. Jest to bardzo istotne, gdy chcemy otrzymać materiał hybrydowy np. nanorurkę wypełnioną barwnikiem fluorescencyjnym lub rdzeniem ferromagnetycznym. Dodatkowo przystawki typu EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) pozwalają na poznanie składu atomowego badanej próbki.

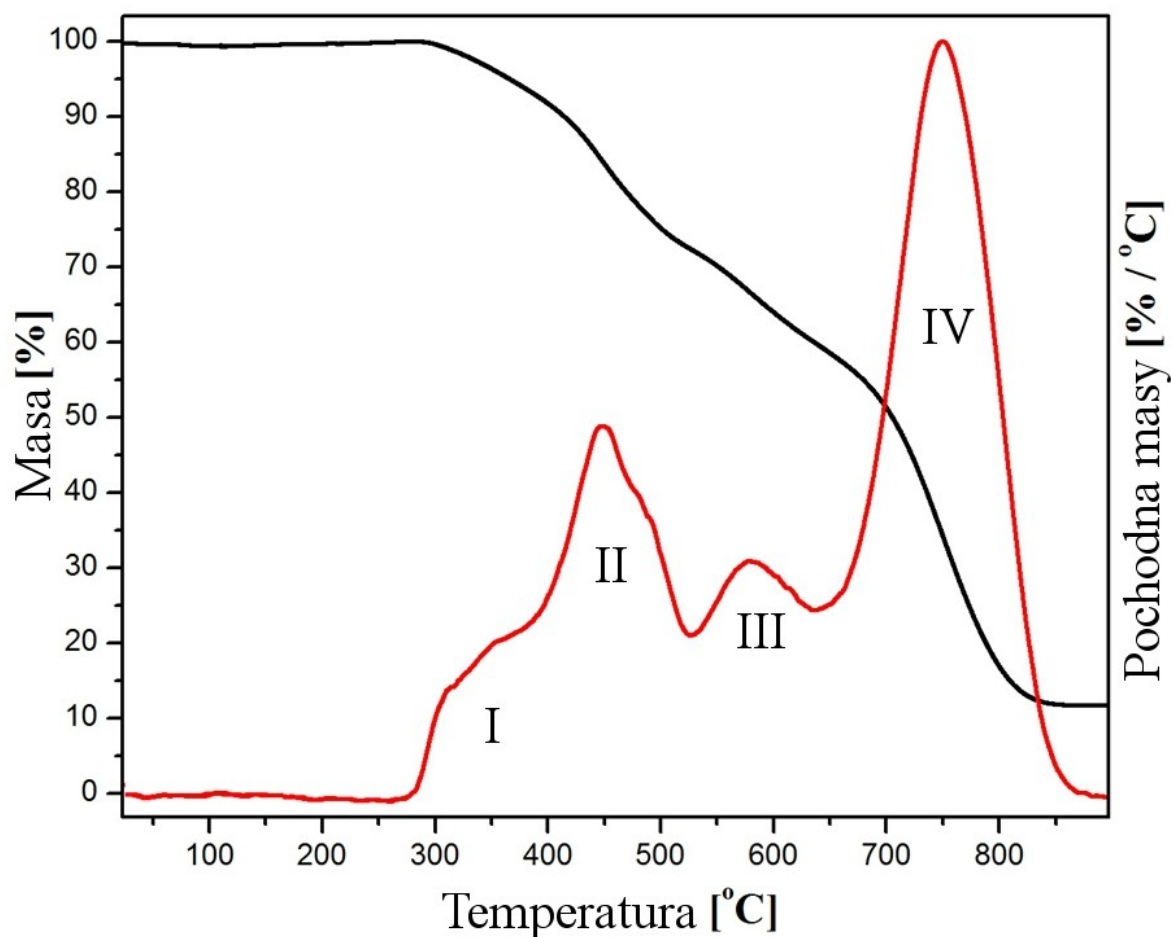


Rysunek 23. A - budowa transmisyjnego mikroskopu elektronowego, B - sitko z próbką nanorurek węglowych, C - zdjęcie próbki.

6.4. Termogravimetria

Metoda analizy termogravimetrycznej pozwala na badanie przemian termicznych próbki. Dzięki zależności ubytku masy od temperatury można wnioskować, jaki jest skład badanego materiału. Analizę przeprowadza się w termowadze, w której badany materiał jest ogrzewany w atmosferze powietrza. Gdy ulega spaleni, widoczny jest ubytek masy w określonej temperaturze. Można też przeprowadzić analizę w gazie obojętnym np. argonie. W takim wypadku badane są takie przemiany termiczne jak rozkład lub desorpcja. W przypadku nanorurek otrzymany termogram pozwala określić zawartość grup funkcyjnych, zanieczyszczeń, zawartość katalizatora, a nawet rodzaj nanorurek. Termogravimetria należy do metod destruktywnych, co oznacza, że w trakcie analizy próbka zostaje zniszczona (spalona lub rozłożona). Ponieważ zmiany masy nie są zawsze widoczne, do analizy temperatury danego procesu (np. desorpcji wody) używana jest pochodna masy po

temperaturze. Rysunek 24 przedstawia termogram jednościennych nanorurek węglowych. Widoczne są etapy spalania kolejno: węgla amorficznego (300-400°C), mniej stabilnych termicznie SWCNT (400-525°C), wytrzymałych termicznie SWCNT (525-650°C) oraz grafitu pochodzącego z syntezy nanorurek (650-900°C).



Rysunek 24. Termogram jednościennych nanorurek węglowych. I - spalanie węgla amorficznego, II, III - spalanie SWCNT, IV - spalanie grafitu.

Część doświadczalna

Cel pracy

Celem pracy doktorskiej jest opracowanie metod separacji jednościennych nanorurek węglowych oraz porównanie ich pod względem wydajności i możliwości zastosowania w skali przemysłowej. Potrzeba separacji nanorurek węglowych wynika z niejednorodności materiału otrzymywanego w trakcie syntezy. Współczesne metody syntezy nanorurek węglowych, takie jak ablacja laserowa, wysokociśnieniowa konwersja CO oraz metoda CVD pozwalają na otrzymanie materiału składającego się z nanorurek o wąskim przedziale średnic, jednak będącego wciąż mieszaniną różnych typów nanorurek. Wyprodukowany materiał składa się z nanorurek półprzewodnikowych oraz metalicznych w stosunku około 2,3:1. Aby możliwe było zastosowanie jednościennych nanorurek w elektronice konieczny jest ich rozdział pod względem przewodności elektrycznej. Nanorurki półprzewodnikowe mogą tworzyć bazę do konstrukcji czynnych elementów elektronicznych, takich jak diody czy tranzystory, podczas gdy nanorurki metaliczne mogą posłużyć jako nanometryczne przewody potrafiące przewodzić ogromne natężenie bez efektów termicznych. Dodatkowo, znakomita przewodność termiczna ułatwi chłodzenie układów, a elastyczność nanorurek pozwoli na drukowanie docelowych układów scalonych. Dodatkowym celem pracy jest stworzenie stabilnej dyspersji izolowanych nanorurek. Dyspersja nanorurek jest istotnym elementem wszelkich procesów modyfikacji nanorurek, a często jest konieczna do zastosowania materiału (np. dyspersja nanorurek jako nośników leków).

Rozdział 7

Tworzenie stabilnej dyspersji

Nanorurki węglowe z uwagi na wielopierścieniową strukturę aromatyczną wykazują silny charakter hydrofobowy. W środowisku wodnym bardzo szybko aglomerują w wiązki, które nie pozwalają na chemiczną modyfikację bądź rozdział mieszaniny. Rozpuszczalniki organiczne takie jak benzen, toluen, ksylen, tetrahydrofuran (THF) pozwalają na dyspersję nanorurek za pomocą ultradźwięków o dużej intensywności. Otrzymana zawiesina jest wystarczająco stabilna, aby dokonać modyfikacji niekowalencyjnej nanorurek (zaadsorbowanie molekuł na ścianach nanorurek), ale nie pozwala na wprowadzenie grup funkcyjnych. Duża toksyczność rozpuszczalników organicznych sprawia trudności podczas prowadzenia procesów separacji. W celu dyspersji nanorurek w roztworach wodnych, należy zastosować substancję pomocniczą o właściwościach powierzchniowo czynnych. W pracy zbadano działanie surfaktantów jonowych (anionowych i kationowych), obojnacych oraz niejonowych. Otrzymane dyspersje zbadano pod względem stabilności oraz selektywności w odniesieniu do danego typu nanorurek.

7.1 Oczyszczanie jednościennych nanorurek węglowych

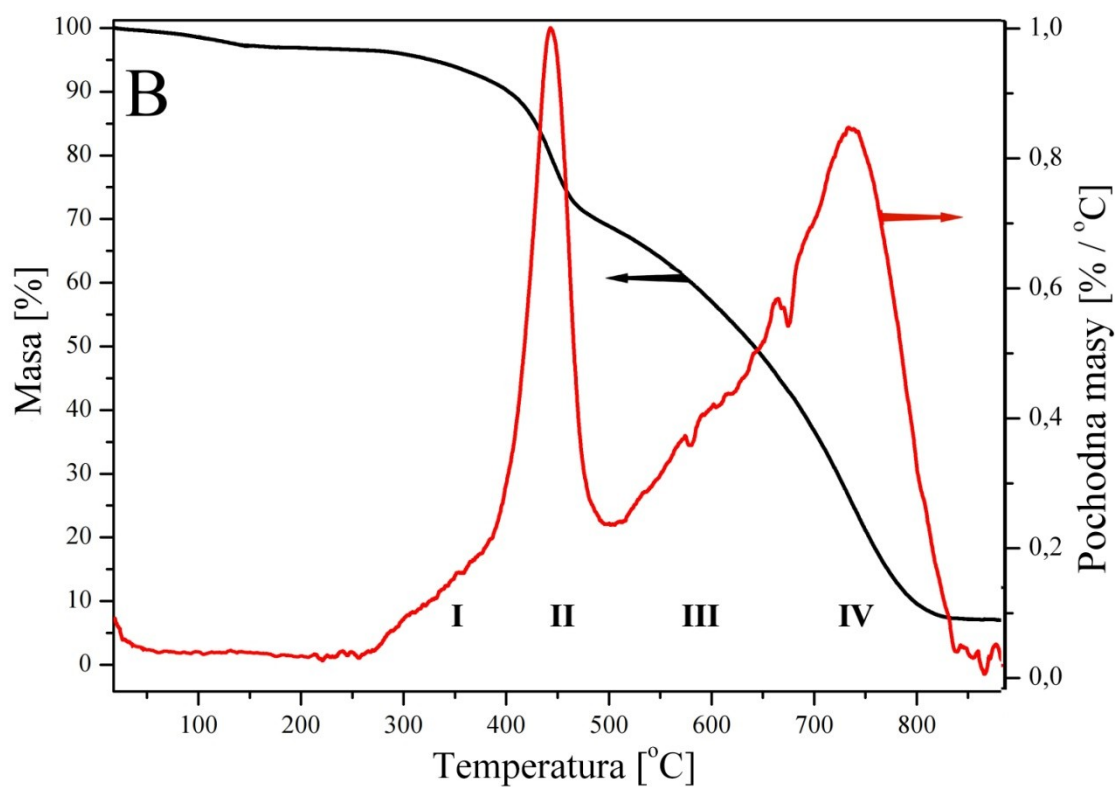
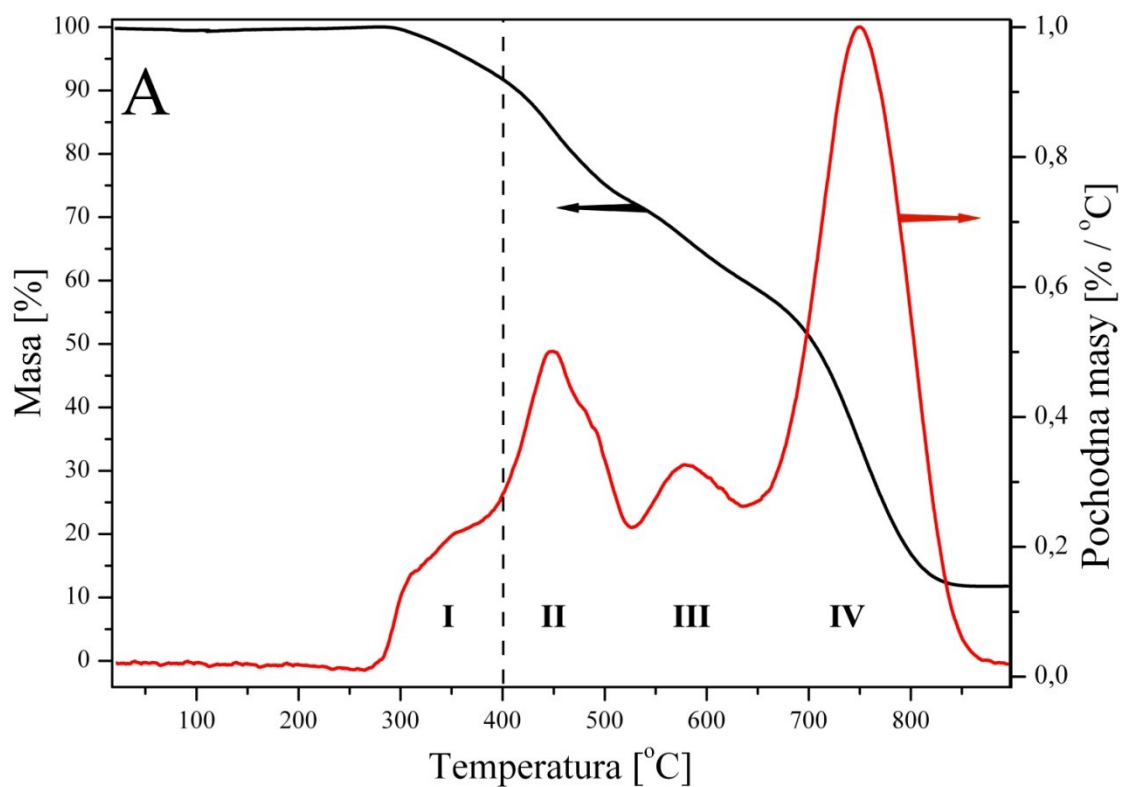
Pierwszym etapem wszystkich procesów związanych z nanorurkami jest dokładne oczyszczanie materiału. Zanieczyszczenia występują w materiale niezależnie od metody syntezy i mogą w znaczący sposób zmienić jego właściwość oraz uniemożliwić dalszą obróbkę. Najczęściej występującym zanieczyszczeniem materiału nanorurkowego jest węgiel amorficzny, który powstaje podczas ich syntezy. Najpowszechniej stosowanym sposobem usunięcia węgla amorficznego z mieszaniny z nanorurkami jest mokre bądź suche utlenianie. Mokre utlenianie polega na traktowaniu mieszaniny substancjami silnie utleniającymi takimi jak H_2O_2 lub stężone kwasy tlenowe (HNO_3 , H_2SO_4 i inne). Mieszanina reakcyjna poddawana jest działaniu ultradźwięków lub doprowadzana jest do wrzenia. Po procesie otrzymuje się materiał o niskiej zawartości węgla amorficznego jednak sfunkcjonalizowany grupami tlenowymi takimi jak $-COOH$, $-OH$, $=O$. Proces jest destruktywny w stosunku do nanorurek, które w wyniku działania chemikaliów posiadają

zwiększoną liczbę defektów. Taka modyfikacja struktury nanorurek sprawia, że zmieniają się ich właściwości elektryczne i z tego powodu nie została użyta podczas doświadczeń. Alternatywna metoda sucha polega na długotrwałym utlenianiu materiału nanorurkowego w atmosferze tlenu lub powietrza. Temperaturę graniczną wyznacza się indywidualnie dla każdej próbki na podstawie analizy termo-grawimetrycznej. Typowym zakresem temperatur jest 300-400°C dla nanorurek jednościennych. Czas utleniania zależy od jakości startowej próbki i ulega zwiększeniu, gdy nanorurki posiadają mało defektów. Na rysunku 25A przedstawiony został wykres termo-grawimetryczny materiału nanorurkowego pochodzącego z syntezy laserowej z użyciem katalizatora Ni/Co/Mo.

Na wykresie przedstawiającym pochodną masy (rys. 25) widoczne są 4 przedziały temperatur gdzie utlenianiu ulegają kolejno:

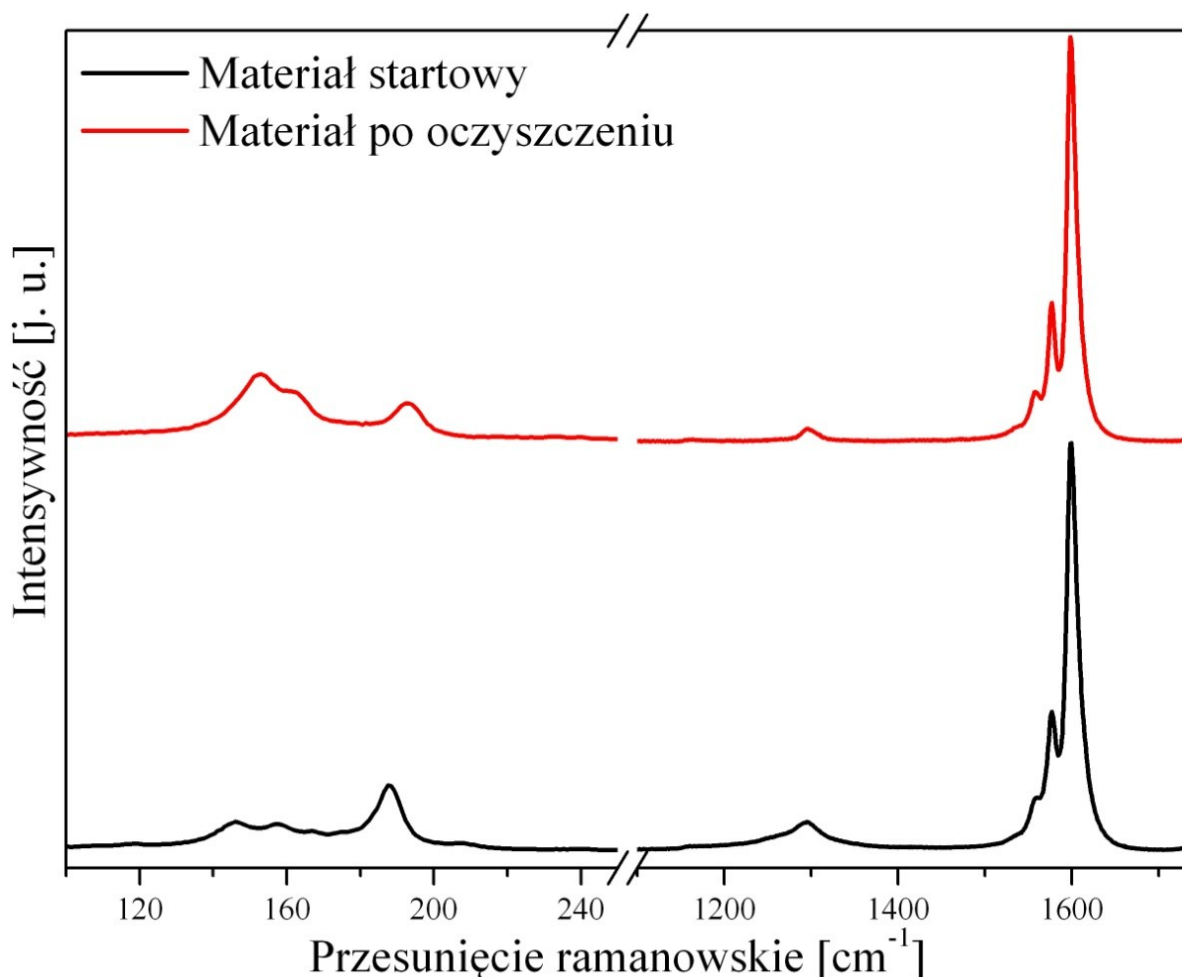
- I) 275-400°C węgiel amorficzny,
- II) 400-525°C jednościenne nanorurki węglowe o mniejszej stabilności termicznej (mała średnica, zwiększona liczba defektów),
- III) 525-650°C jednościenne nanorurki węglowe o małej liczbie defektów,
- IV) 650-900°C grafit pochodzący z syntezy nanorurek.

Temperaturę prowadzenia procesu ustalono pomiędzy przedziałem I a II (400°C przerywana linia na wykresie), gdzie węgiel amorficzny spala się z największą szybkością a nanorurki węglowe ulegają powolnemu utlenieniu. Ze względu na nieznaczną liczbę defektów w materiale startowym (rys. 26) proces prowadzony był przez 24 h. Następnie, materiał poddany został 24 godzinnemu gotowaniu w 2,6 M kwasie azotowym (V) w celu usunięcia metalicznego katalizatora. Po ostygnięciu i rozcieńczeniu mieszaniny, nanorurki zostały odfiltrowane na filtrze membranowym (Whatman Nucleopore Track-Etched Membranes) o średnicy porów 0,2 μm . Podczas filtracji materiał był przemywany wodą destylowaną oraz alkoholem. Podczas gotowania w kwasie azotowym (V) drobiny węgla amorficznego, pozostałego po utlenianiu, zostały sfunkcjonalizowane z utworzeniem grup karboksylowych, które zostały zneutralizowane przy pomocy 50 mM roztworu NaOH. Zneutralizowane drobiny węgla amorficznego zyskują dużą hydrofilowość, przez co usuwane są podczas przemywania w postaci brunatnej zawiesiny (rys. 28A).

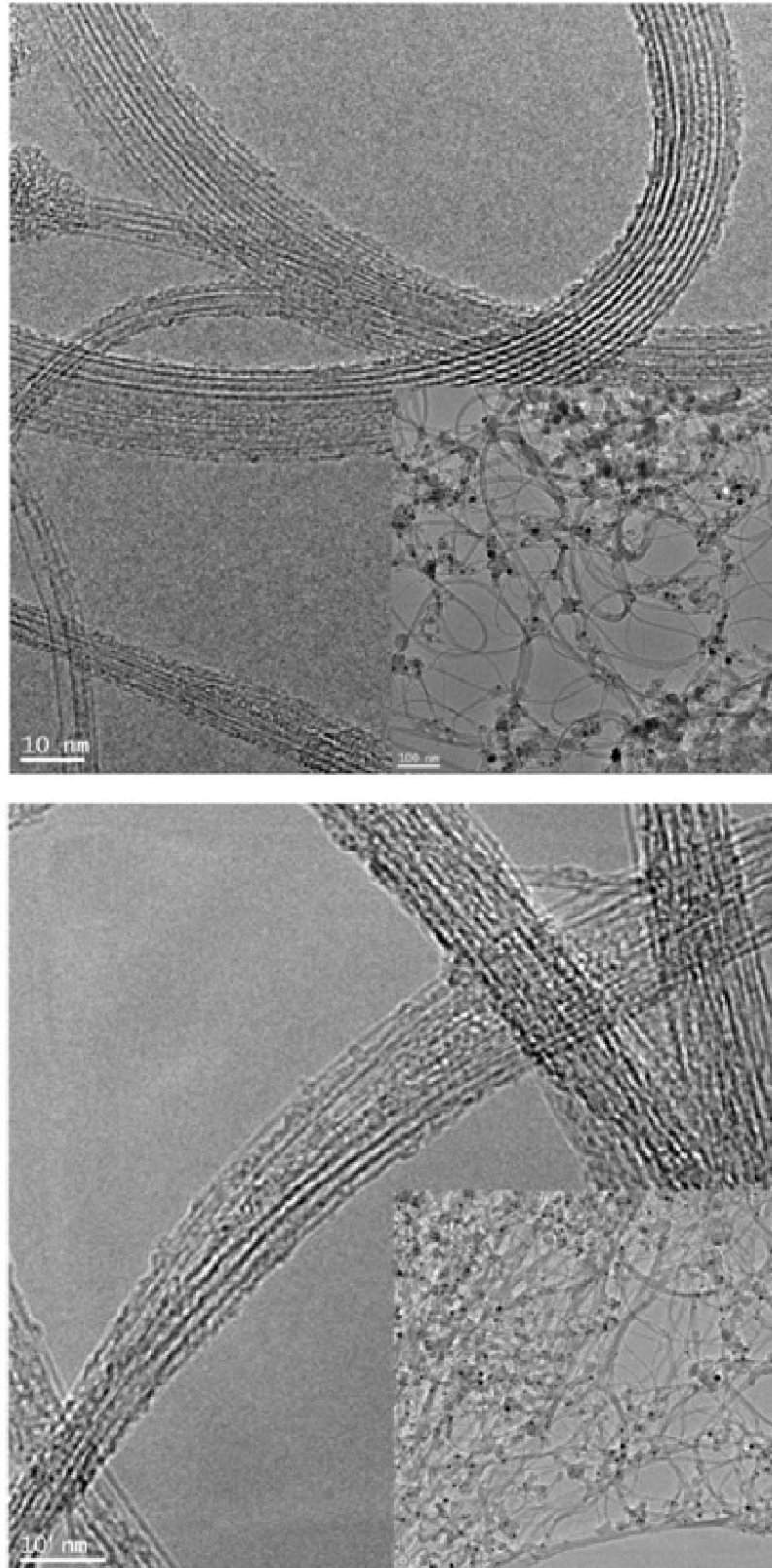


Rysunek 25. *A - termogram surowego materiału nanorurkowego, B - termogram materiału po oczyszczeniu.*

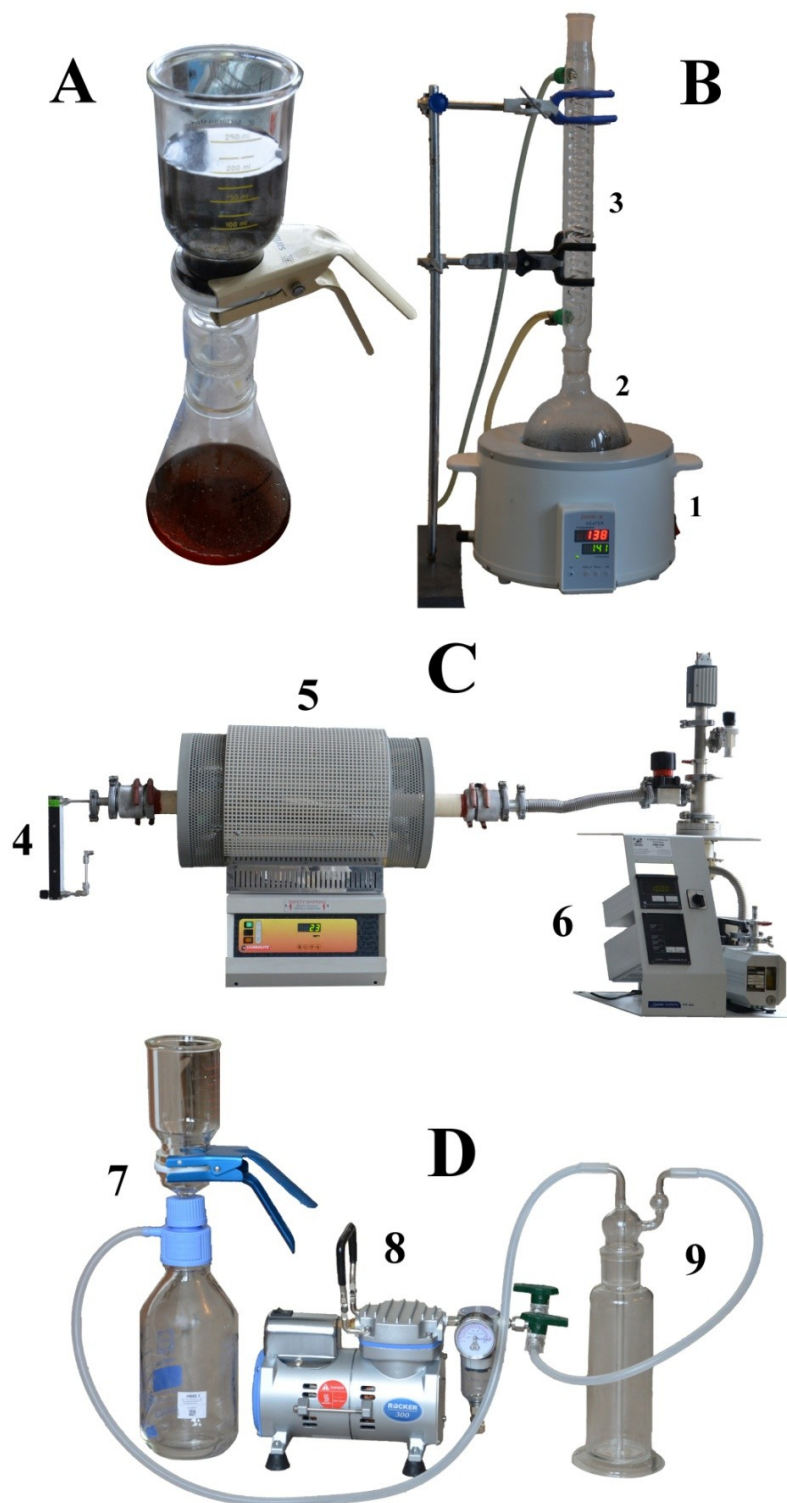
Otrzymany materiał został wysuszony w 100°C, zanalizowany ponownie przy pomocy termogravimetrii (TA Instruments SDT Q600) i spektroskopii ramanowskiej (Renishaw inVia Raman Microscope), a następnie użyty do dalszych badań. Widmo ramanowskie wskazuje na spadek liczby defektów, o czym świadczy wyższa wartość stosunku G/D materiału po oczyszczeniu (21,36) od wartości G/D materiału startowego (11,62) (rys. 26). Jest to spowodowane usunięciem znacznej ilości węgla amorficznego, który posiada dużo defektów. Analiza termo-grawimetryczna wykazała spadek zawartości katalizatora w próbce końcowej, na co wskazuje zawartość popiołu po analizie (rys. 25B). Na zdjęciach wykonanych przy pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej widoczna jest nieznaczna ilość węgla amorficznego na powierzchni wiązek nanorurek oraz zredukowana zawartość katalizatora (rys. 27). Aparatura użyta do oczyszczania nanorurek została przedstawiona na rysunku 28.



Rysunek 26. Widmo ramanowskie materiału startowego i materiału po oczyszczeniu.



Rysunek 27. Zdjęcia TEM materiału startowego (góra) i materiału po oczyszczeniu (dół). Zdjęcia we wstawce pokazują materiał w mniejszym powiększeniu (skala 100 nm).



Rysunek 28. A - wypłukiwanie resztek węgla amorficznego roztworem NaOH, B - zestaw do ekstrakcji katalizatora (1 - czasza grzejna, 2 - kolba z materiałem, 3 - chłodnica zwrotna), C - piec do utleniania materiału nanorurkowego (4 - przepływomierz, 5 - piec rurowy, 6 - pompa próżniowa), D - zestaw do filtracji (7 - kolba z filtrem membranowym, 8 - pompa próżniowa, 9 - płuczka).

7.2 Badanie przewodności próbek

Nanorurki węglowe różnią się pod względem przewodności elektrycznej, jednak z powodu nanometrycznej wielkości pomiar oporności elektrycznej jest trudny i wymaga użycia mikroskopu AFM z manipulatorem. Do bezpośredniego pomiaru oporności nanorurek stosuje się specjalne układy ścieżek wykonanych za pomocą technik litograficznych (rys. 10). Taka metoda pomiaru jest bardzo czasochłonna oraz nie nadaje się do badania zawartości nanorurek danego typu w mieszaninie poreakcyjnej. Do tego celu służy spektroskopia absorpcyjna w zakresie UV-Vis-NIR, gdzie widoczne są piki pochodzące od poszczególnych typów nanorurek (osobliwości van Hove'a). Korzystając ze wzoru (5) można obliczyć zawartość metalicznych nanorurek w mieszaninie. Próbkę do pomiarów OAS można przygotować kilkoma sposobami:

- w postaci cienkiego filmu na kryształ KBr lub szkła kwarcowego
- w postaci cienkiego filmu umieszczonego na sitku wspierającym
- w postaci dyspersji izolowanych nanorurek

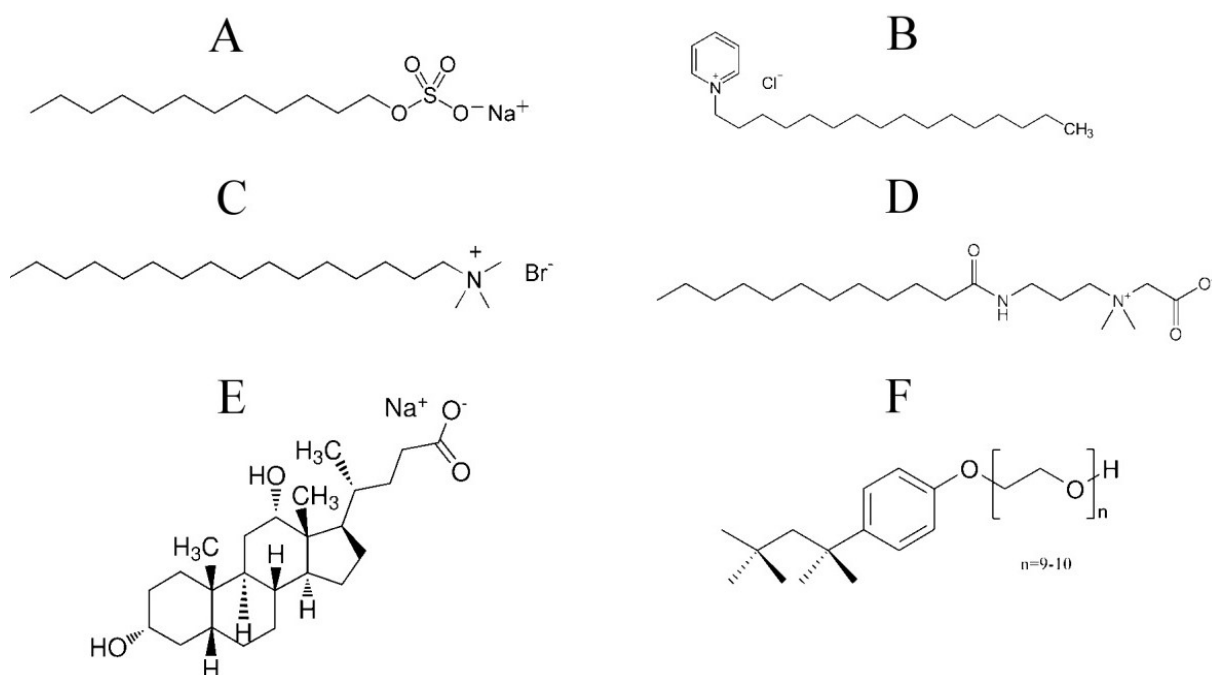
W dwóch pierwszych przypadkach początkowym etapem jest zdyspergowanie materiału za pomocą ultradźwięków w niskowrzącym rozpuszczalniku organicznym (pozbawionym wody). Następnie przygotowana mieszanina jest nanoszona kroplami na kryształ KBr umieszczony na płycie grzejnej o temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Po odparowaniu kilku kropli na kryształ pozostaje cienka warstwa materiału, którą można analizować za pomocą spektroskopii. Metoda ta posiada wiele wad. Najważniejszą jest higroskopijność bromku potasu, która nie pozwala na dalszą obróbkę materiału. Szkło kwarcowe jest pozbawione tej wady jednak obarczone niejednorodną strukturą, która wpływa na kształt widma absorpcyjnego. Modyfikacją tej metody jest umieszczenie cienkiego filmu na sitku nośnym. W tym celu należy przygotować próbkę w taki sam sposób, jednak na koniec kryształ KBr umieszcza się w naczyniu z wodą destylowaną. Bromek potasu ulega rozpuszczeniu, a cienki film unosi się na powierzchni wody. Następnie pływający film należy wyłowić przy pomocy sitka i wysuszyć. Po wysuszeniu próbka nadaje się do badania za pomocą spektroskopii oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Obie metody są trudne i wymagają dużej staranności, a ich powtarzalność zależy od umiejętności eksperymentatora jak i właściwości próbki. Najdokładniejszą metodą jest badanie próbki zdyspergowanej za pomocą ultradźwięków. Analizę można przeprowadzić w rozpuszczalnikach organicznych jak i w roztworach wodnych. W tej pracy został użyty

roztwór deoksycholenu sodu, który nie powodował przeniesienia ładunku i nie zniekształcał widma nanorurek.

7.3 Badanie stabilności oraz selektywności dyspersji w wodnych roztworach surfaktantów

Badania dyspersji nanorurek przeprowadzono z użyciem 4 grup surfaktantów (rys. 29):

- Surfaktanty anionowe - dodecylosiarczan sodu (SDS), deoksycholan sodu (DOC),
- Surfaktanty kationowe - chlorek cetylopirydyniowy (CPC), bromek cetrymonium (CTAB),
- Surfaktanty - zwitterjonowe (obojnacze) - kokamidopropylobetaina (CAPB),
- Surfaktanty niejonowe - Triton® X-100 (X100).

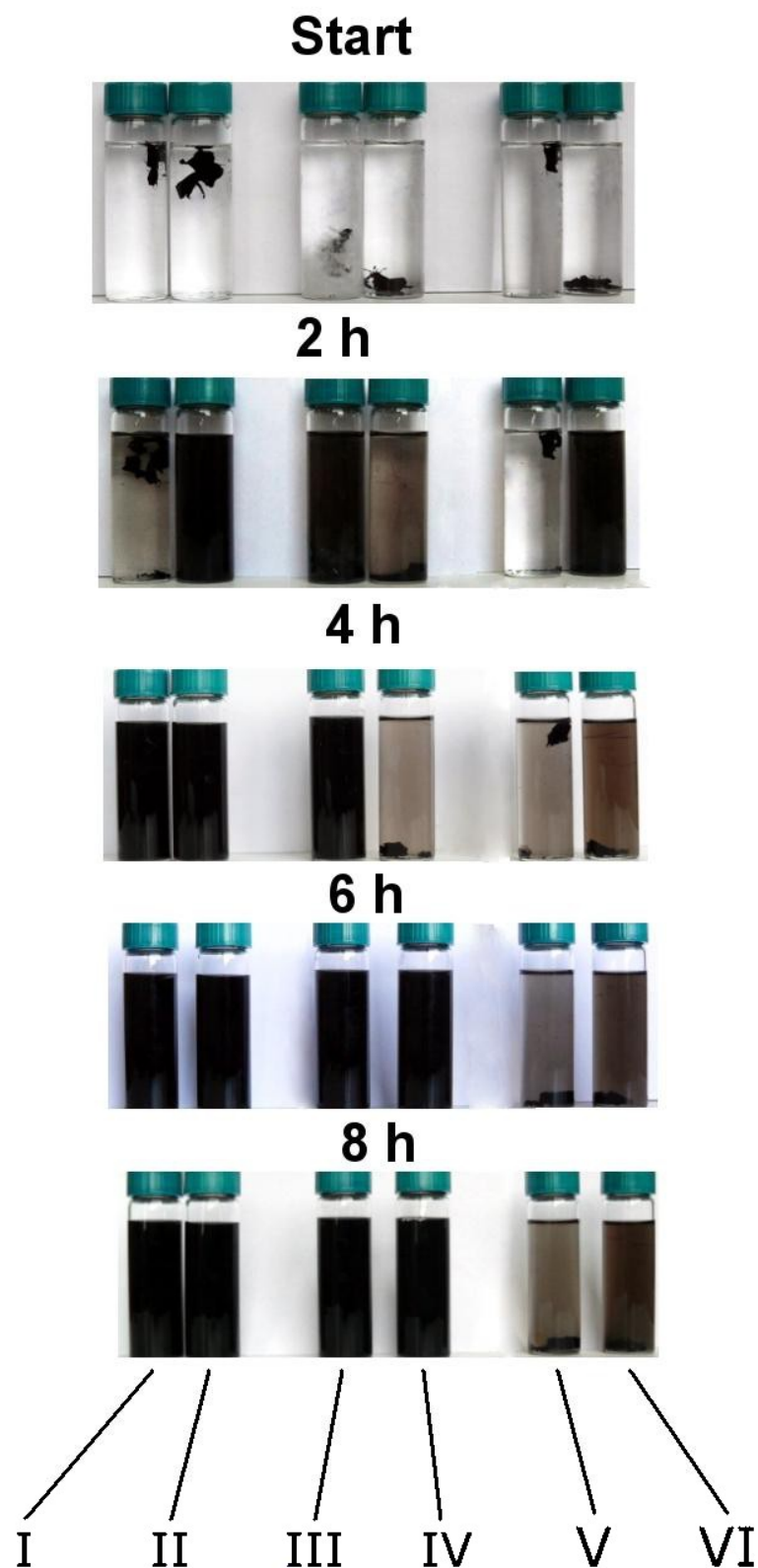


Rysunek 29. Wzory strukturalne surfaktantów. A - SDS, B - CPC, C - CTAB, D - CAPB, E - DOC, F - X100.

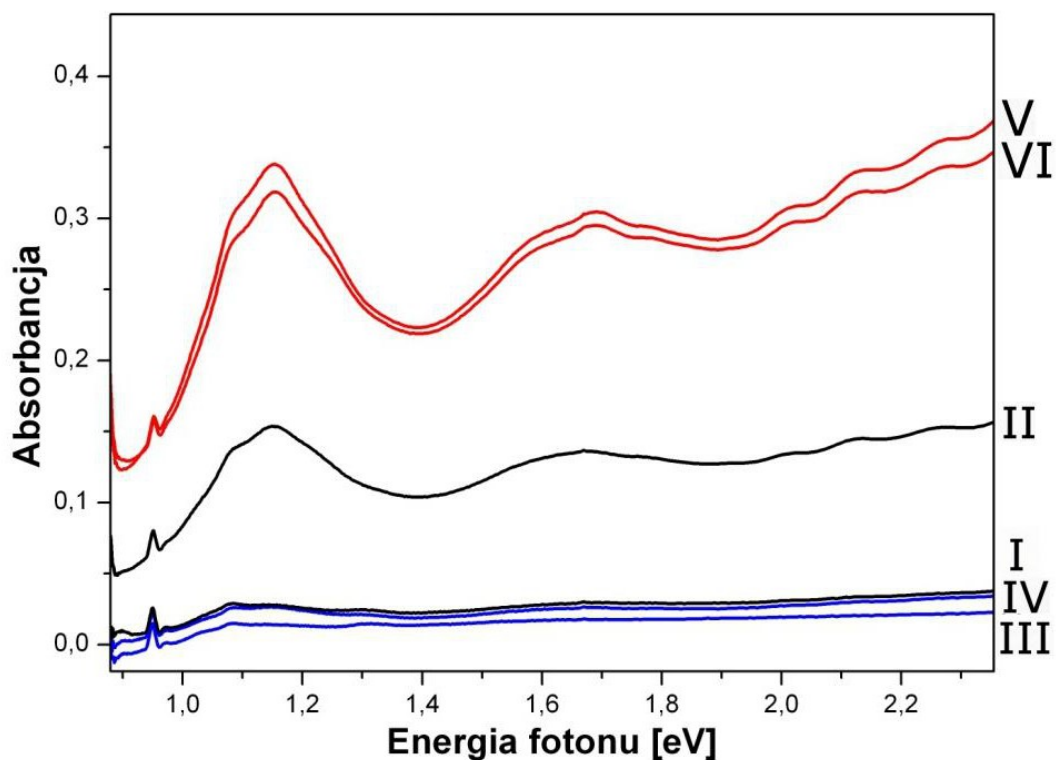
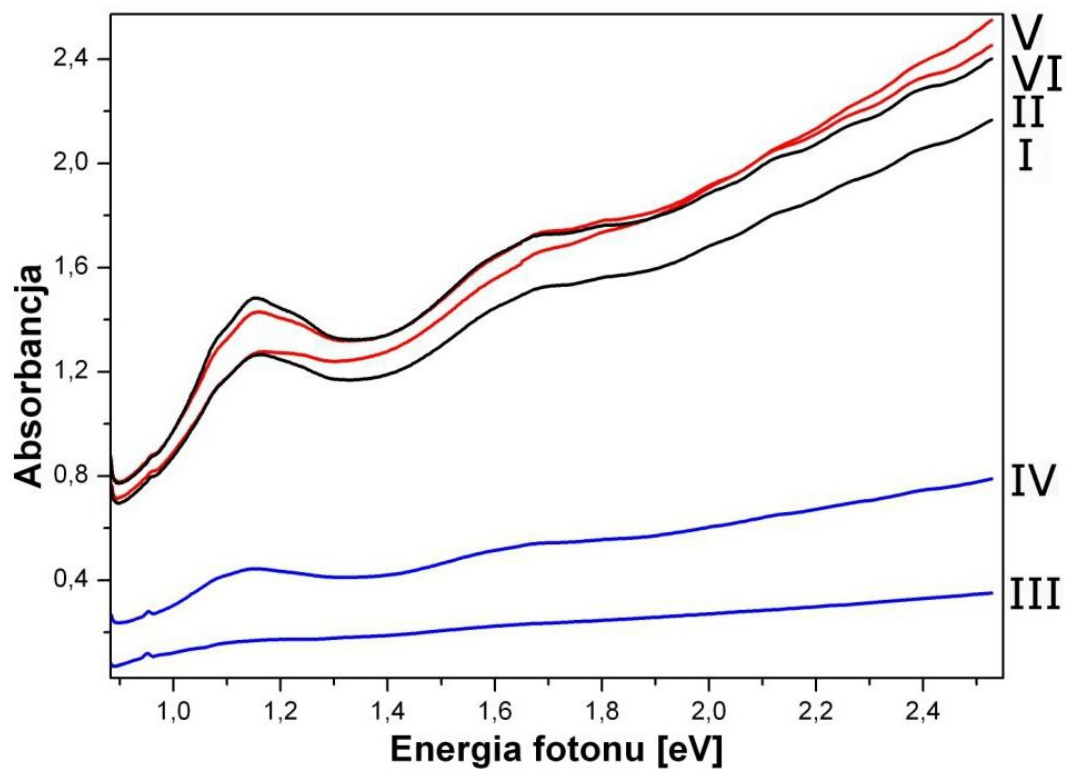
Odważone 1 mg porcje nanorurek węglowych umieszczono w szklanych pojemnikach i zalano 10 cm³ roztworu 1% (mas.) surfaktantu. Pojemniki szczelnie zamknięto i poddano działaniu ultradźwięków przez okres 8 h, oceniając stopień dyspersji co 2 godziny (rys. 30). Otrzymane zawiesiny zostały zbadane przy pomocy spektroskopii absorpcyjnej (Jasco v-570), w celu określenia względnej zawartości nanorurek. Następnie, próbki zostały poddane 15 minutowemu wirowaniu z przyspieszeniem 480000 ·g w temperaturze 13°C. Otrzymany supernatant został zbadany przy pomocy spektroskopii OAS. Na podstawie zebranych danych oceniono:

- łatwość dyspersji - zawartość nanorurek po 8 h sonikacji (rys. 30, 31),
- stabilność dyspersji - zawartość nanorurek w supernatancie po wirowaniu (rys. 31, 32),
- selektywność dyspersji - różnica w zawartości różnych typów nanorurek (rys. 33).

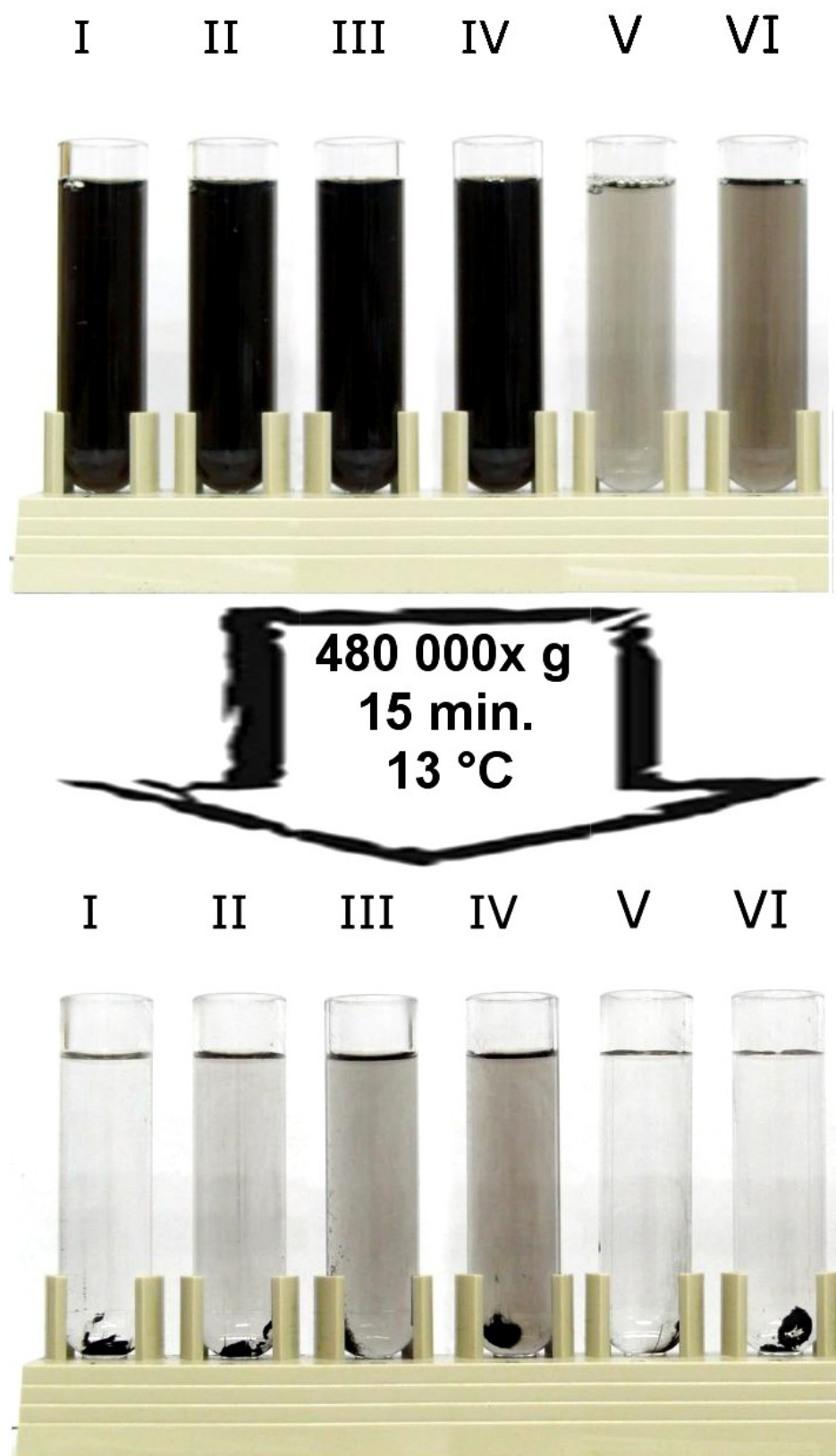
Na podstawie badań zaobserwowano, że nanorurki najszybciej dyspergują się w następujących surfaktantach: CAPB, CTAB oraz DOC. Najwyższą zawartość nanorurek w zawiesinie po 8 h godzinach sonikacji odnotowano w przypadku surfaktantów: X100, CAPB, SDS, i DOC. Najtrwalsze dyspersje powstały przy użyciu surfaktantów: SDS, DOC oraz względnie CAPB. Wszystkie surfaktanty wykazały selektywność w odniesieniu do nanorurek półprzewodnikowych, których względna zawartość w mieszaninie wzrosła po odwirowaniu. Najbardziej obiecującymi kandydatami do selektywnej dyspersji są CAPB, CTAB oraz DOC. Z uwagi na dużą zawartość (w odniesieniu do pozostałych surfaktantów) nanorurek w supernatancie, do dalszych badań zostały użyte SDS oraz DOC.



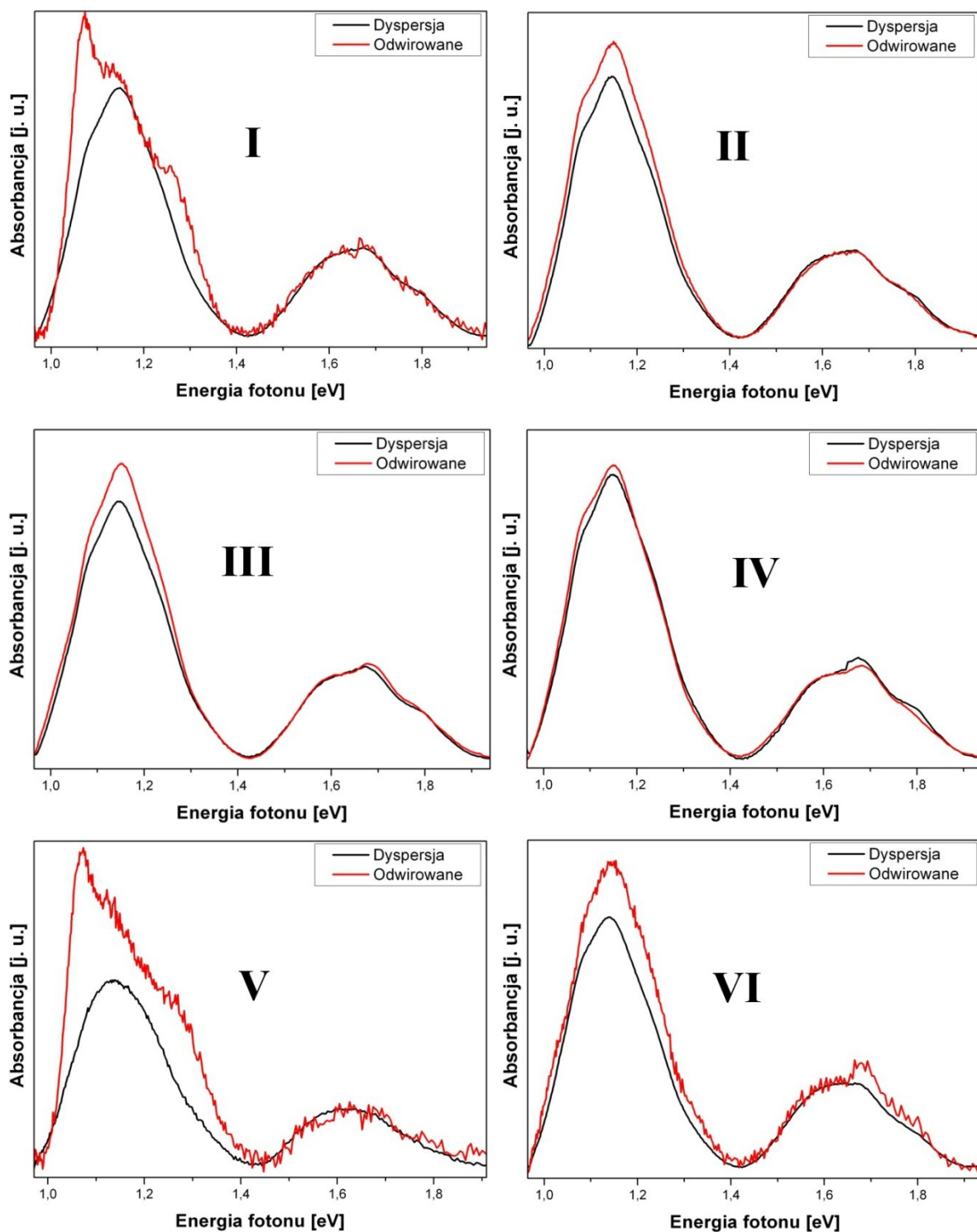
Rysunek 30. Postęp dyspersji w czasie sonikacji. I – X100, II – CAPB, III – CTAB, IV – CPC, V - SDS, VI – DOC.



Rysunek 31. Widma OAS próbek po 8 godzinach sonikacji (górny wykres) oraz widma po wirowaniu (dolny wykres). I – X100, II – CAPB, III – CTAB, IV – CPC, V - SDS, VI – DOC.



Rysunek 32. Zdjęcia próbek przed (górną) i po wirowaniu (dolną). I – X100, II – CAPB, III – CTAB, IV – CPC, V – SDS, VI – DOC.



Rysunek 33. Widma dyspersji nanorurek przed (czarna linia) i po wirowaniu (czerwona linia). Roztwory surfaktantów: I – X100, II – CAPB, III – CTAB, IV – CPC, V – SDS, VI – DOC.

Rozdział 8

Separacja metodą Freeze-Squeeze

Separacja nanorurek metodą Freeze-Squeeze została opracowana w oparciu o techniki używane w biologii molekularnej. Podczas analizy materiału genetycznego za pomocą elektroforezy żelowej uzyskuje się rozdział pod względem wielkości cząstek. Po zakończonej analizie można odzyskać badany materiał przez zamrażanie i rozmrażanie żelu oraz jego wyciśnięcie. Podczas zamrażania, kryształki krzepnącej wody niszczą strukturę żelu uwalniając przy tym badany wcześniej materiał. Technika ta znalazła zastosowanie w separacji nanorurek węglowych z uwagi na powinowactwo żelu agarozowego (używanego również w elektroforezie) do półprzewodnikowych nanorurek węglowych. Gdy rozmrożony żel zostaje wyciśnięty, z płynem wydostają się nanorurki metaliczne, a półprzewodnikowe zostają nadal uwięzione w żelu. Następnym krokiem jest usunięcie agarozy z próbki nanorurek półprzewodnikowych. W ten sposób uzyskuje się 2 frakcje: (i) wzbogaconą w nanorurki metaliczne (frakcja-M); (ii) wzbogaconą w nanorurki półprzewodnikowe (frakcja-S).

8.1 Przygotowanie próbek do separacji

Istotnym etapem procesu jest odpowiednie oczyszczenie materiału oraz jego dyspersja w roztworze surfaktantu. Ponieważ nanorurki jednościenne łączą się w wiązki zawierające około 30% nanorurek metalicznych, dokładna dyspersja jest konieczna, aby uzyskać materiał nadający się do separacji. Surowy materiał należy oczyścić z węgla amorficznego oraz katalizatorów, które zmniejszają wydajność procesu. Do oczyszczania materiału została zastosowana metoda opisana w rozdziale 7.1.

8.1.1 Przygotowanie dyspersji izolowanych nanorurek

Bardzo istotnym etapem całego procesu jest dyspersja oraz izolacja nanorurek węglowych w roztworze surfaktantu (2% wag. SDS). Do tego celu użyto homogenizatora ultradźwiękowego SONICS VCX-130 z końcówką średnicy 6 mm (duża amplituda

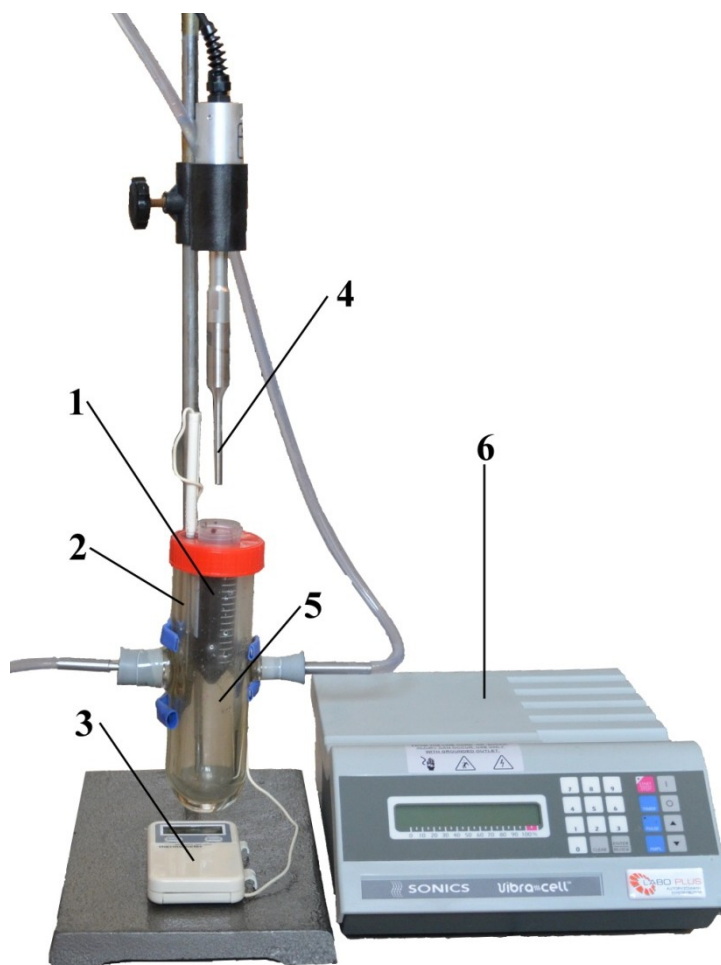
drgań). Aby zapobiec przegrzaniu próbki zastosowano układ chłodzący z obiegiem wody (rys. 34). Dyspersję prowadzono przez 8 godzin, a następnie mieszaninę odwirowano (9000 RPM) w celu oddzielenia wiązek nanorurek. Tak otrzymany supernatant zawierający w większości izolowane nanorurki węglowe posłużył do przygotowania żelu. Pozostały po wirowaniu osad, posłużył do ponownej dyspersji/wirowania. Operacje były powtarzane, aż do uzyskania materiału w ilości wystarczającej do przeprowadzenia separacji.

8.1.2 Przygotowanie żelu agarozowego do separacji nanorurek

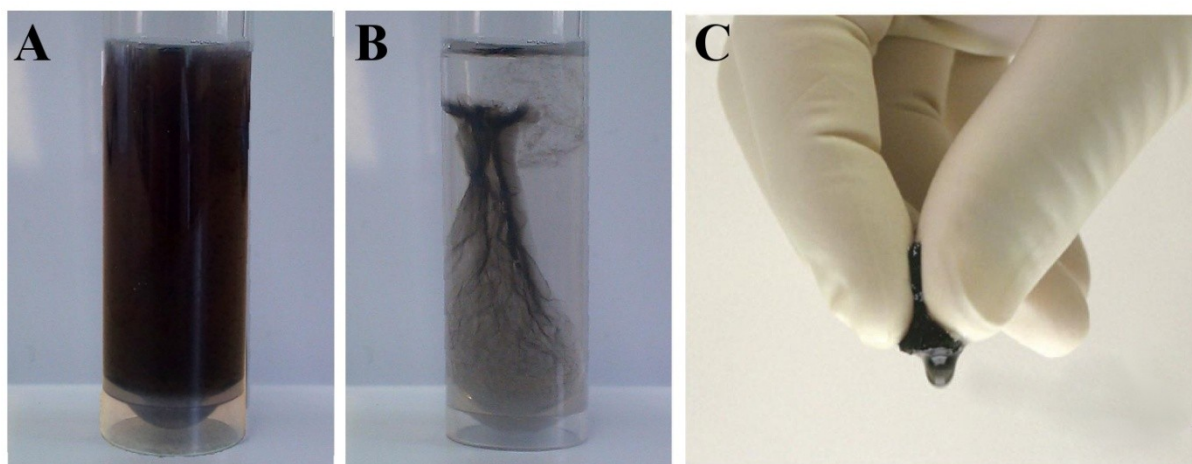
Do separacji SWCNT został użyty żel o zawartość 0,4% wag. agarozy. Żel do separacji został przygotowany w następujący sposób. Do buforu TBE (Bufor tris-boranowy stosowany w biochemii oraz biologii molekularnej) zostaje dodana agarozą w takiej ilości aby uzyskać stężenie 0,8 % wag. Mieszaninę ogrzewa się mikrofalowo (lub na mieszadle magnetycznym z grzaniem) do temperatury $\sim 90^{\circ}\text{C}$, w której agarozą ulega rozpuszczeniu. Do gorącego roztworu agarozy dodaje się w stosunku 1:1 ogrzany do $\sim 80^{\circ}\text{C}$ supernatant zawierający izolowane nanorurki. Po wymieszaniu składników za pomocą homogenizatora ultradźwiękowego, mieszaninę umieszcza się w 15 mL pojemnikach z polipropylenu i pozostawia na noc do zżelowania.

8.2 Zamrażanie/rozmarzanie żelu

Przygotowany żel zawierający nanorurki węglowe (rys. 35A) zamraża się w temperaturze -18°C a następnie pozostawia do rozmrożenia w temperaturze pokojowej. Istotny jest kształt pojemnika, w którym prowadzone jest zamrażanie. Pojemnik powinien mieć dostatecznie dużą powierzchnię, aby równomiernie ochłodzić próbkę. W trakcie zamrażania, kryształki lodu „rozrywają” żel, dzięki czemu nanorurki mogą zostać odzyskane. Gdy mieszanina zostaje roztopiona, widoczne są nanorurki półprzewodnikowe uwięzione w tym, co pozostało z żelu (rys. 35B). Tak przygotowaną próbkę wyciska się ręcznie (rys. 35C) uzyskując dwie frakcje (M i S).



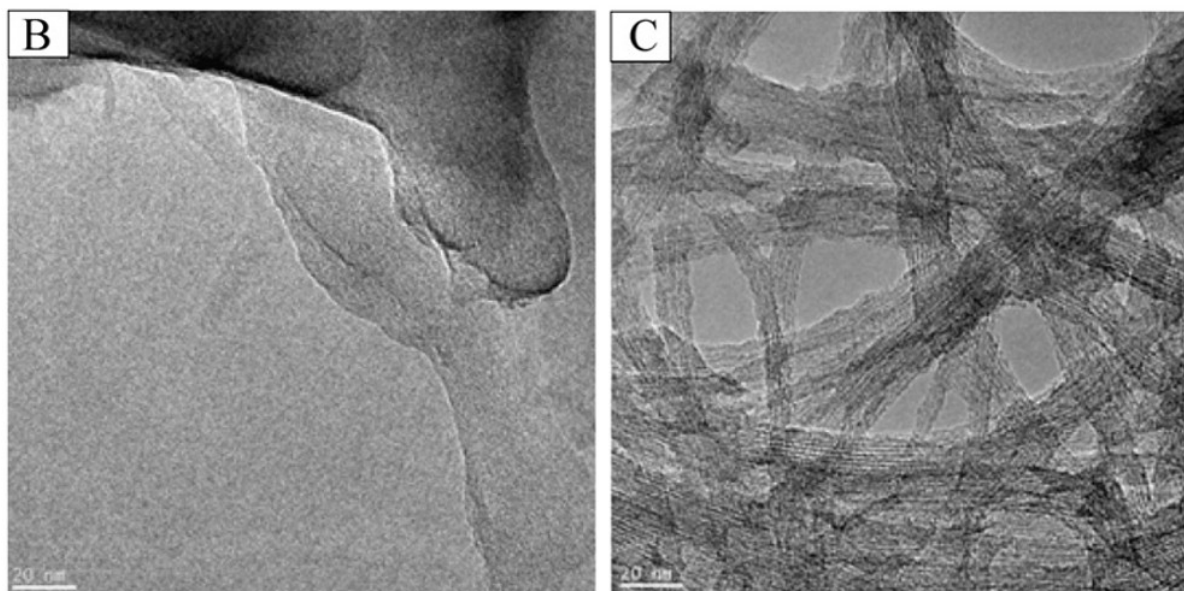
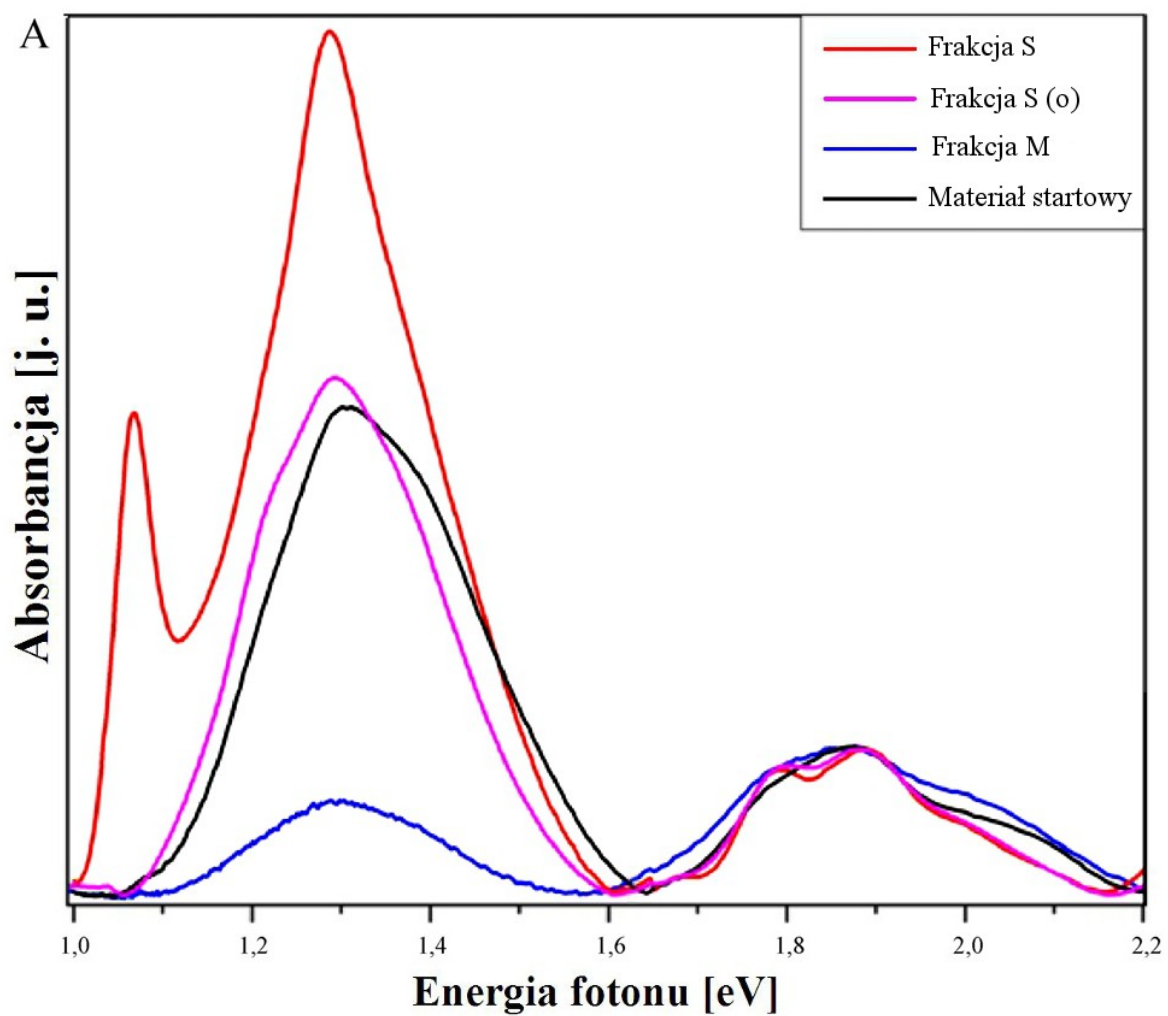
Rysunek 34. Aparatura do dyspersji nanorurek. 1 - próbka, 2 - termopara, 3 - termometr elektroniczny, 4 - sonda ultradźwiękowa, 5 - płaszcz wodny, 6 - procesor ultradźwiękowy.



Rysunek 35. Żel agarozowy zawierający nanorurki A - przed zamrożeniem, B - po zamrożeniu. C - wyciskanie żelu.

8.3 Oczyszczanie frakcji

Następnym krokiem separacji nanorurek metodą Freeze-Squeeze jest oczyszczanie otrzymanych frakcji. Dodecylosiarczan sodu zawarty w wyciskanym roztworze nie stanowi problemu, ponieważ można go usunąć podczas filtracji przemywając próbkę dużą ilością wody, a następnie alkoholem etylowym i acetonem. Nieznaczne pozostałości SDSu na powierzchni nanorurek można usunąć na drodze utleniania w temperaturze 300°C lub wysokotemperaturowego rozkładu pod próżnią (1000°C, $2,5 \cdot 10^{-5}$ mbar). Używana w procesie agarozu uniemożliwia analizę otrzymanego materiału za pomocą spektroskopii OAS (rys. 36A) oraz sprawia, że taki materiał nie nadaje się do zastosowań w elektronice. W celu usunięcia agarozu należy rozcieńczyć wodą pozostały żel do stężenia uniemożliwiającego ponowne zżelowanie (poniżej 0,1 % wag.), po czym odwirować wciąż gorący roztwór. W wyniku takiego działania na dnie pojemnika osadzają się nanorurki pokryte warstwą agarozu, co pozwala na usunięcie jej nadmiaru znajdującego się w roztworze. Następnie, nanorurki otoczone agarozą gotuje się w dużym nadmiarze 1 M kwasu azotowego (V). W wyniku hydrolizy łańcuchy agarozu ulegają skróceniu, dzięki czemu można ją usunąć z powierzchni nanorurek podczas filtracji i przemywania (frakcja-S(o)). Spektroskopia ramanowska dostarcza informacji na temat obecności agarozu w próbce, której piki odznaczają się wyraźnie na tle widma nanorurek (rys. 37B). Na widmie ramanowskim widoczna jest separacja ze względu na średnicę nanorurek. Danemu typowi nanorurek odpowiadają określone średnice (rys. 37A - sygnał RBM został podzielony na nanorurki metaliczne i półprzewodnikowe w oparciu o wykres Kataury). Separacja widoczna jest też na widmie OAS, gdzie piki pochodzące od nanorurek typu metalicznego zwiększają swoją intensywność we frakcji-M. Podobnie w oczyszczonej frakcji-S widoczny jest wzrost intensywności sygnałów pochodzących od nanorurek półprzewodnikowych. Znaczny wzrost intensywności pików we frakcji-S niepoddanej oczyszczaniu spowodowany jest obecnością agarozu, której widmo OAS pokrywa się z widmem nanorurek półprzewodnikowych. Z tego powodu należy oczyszczać frakcję żelową po procesie.



Rysunek 36. A - widmo OAS frakcji-S (linia czerwona), frakcji-S(o) (linia purpurowa), frakcji-M (linia niebieska) oraz materiału startowego (linia czarna). B - zdjęcie TEM frakcji-S, C - zdjęcie TEM frakcji-S(o).

8.4 Wydajność separacji

Na podstawie widma OAS posługując się równaniem (5) obliczono zawartość metalicznych nanorurek we wszystkich frakcjach. Wynik obliczeń przedstawiono w tabeli 2. Największa zmiana zawartości nanorurek metalicznych widoczna jest we frakcji-M, gdzie zwiększyła się ponad dwukrotnie w stosunku do materiału startowego. Najwięcej nanorurek półprzewodnikowych (według widma OAS) występowało we frakcji-S niepoddanej oczyszczeniu, jednak spowodowane było to nałożeniem się pików pochodzących od obecnej w próbce agarozy na piki pochodzące od nanorurek półprzewodnikowych. Próbka po oczyszczeniu (frakcja-S(o)) nie wykazywała znacznego wzrostu zawartości nanorurek półprzewodnikowych. Dokładna analiza widma wykazała wzrost zawartości nanorurek półprzewodnikowych o 1% w stosunku do materiału startowego.

Tabela 2. Zawartość nanorurek metalicznych w poszczególnych frakcjach.

	Materiał startowy	Frakcja S	Frakcja S (o)	Frakcja M
Zawartość metalicznych SWCNT [%]	19,5	13,9	18,5	<u>50,7</u>
Zawartość półprzewodnikowych SWCNT [%]	80,5	86,1	<u>81,5</u>	49,3

Rozdział 9

Separacja metodą chromatografii żelowo-permeacyjnej

Powinowactwo agarozy do nanorurek półprzewodnikowych pozwala na zastosowanie jej jako wypełnienia kolumny chromatograficznej do separacji SWCNT. Separacja chromatografią żelowo-permeacyjną opiera się na tej samej zasadzie, co metoda Freeze-Squeeze, z tą różnicą, że mieszanina nanorurek nie jest uwięziona w zestalonym żelu, a zamiast tego następuje adsorpcja/desorpcja nanorurek na powierzchni żelu. W pierwszym etapie zostają zaadsorbowane nanorurki półprzewodnikowe, dzięki czemu po wyjściu z kolumny uzyskuje się frakcję wzbogaconą w nanorurki metaliczne. Zaadsorbowane na powierzchni żelu agarozowego nanorurki półprzewodnikowe są odzyskiwane w następnym etapie przy pomocy roztworu surfaktantu.

9.1 Przygotowanie materiału do separacji

Podobnie jak w metodzie Freeze-Squeeze nanorurki użyte do separacji powinny odznaczać się dużą czystością (mała zawartość węgla amorficznego i katalizatora). Materiał startowy został oczyszczony według procedury opisanej w rozdziale 7.1. Materiał do separacji został przygotowany podobnie jak w metodzie Freeze-Squeeze opisanej w rozdziale 8.1.1.

9.1.1 Przygotowanie dyspersji izolowanych nanorurek

Do separacji nanorurek przy pomocy chromatografii konieczna jest stabilna dyspersja izolowanych nanorurek węglowych w roztworze surfaktantu (w tym przypadku SDS). Materiał po oczyszczeniu zostaje umieszczony w polipropylenowym pojemniku wypełnionym 2% (wag.) roztworem dodecylosiarczanu sodu. Pojemnik zostaje umieszczony w chłodnicy z płaszczem wodnym, a do jego wnętrza wprowadzana jest końcówka homogenizatora ultradźwiękowego (rys. 34). Dyspersję nanorurek prowadzi się przez czas od 4 do 8 godzin, w zależności od mocy homogenizatora (zbyt długa sonikacja

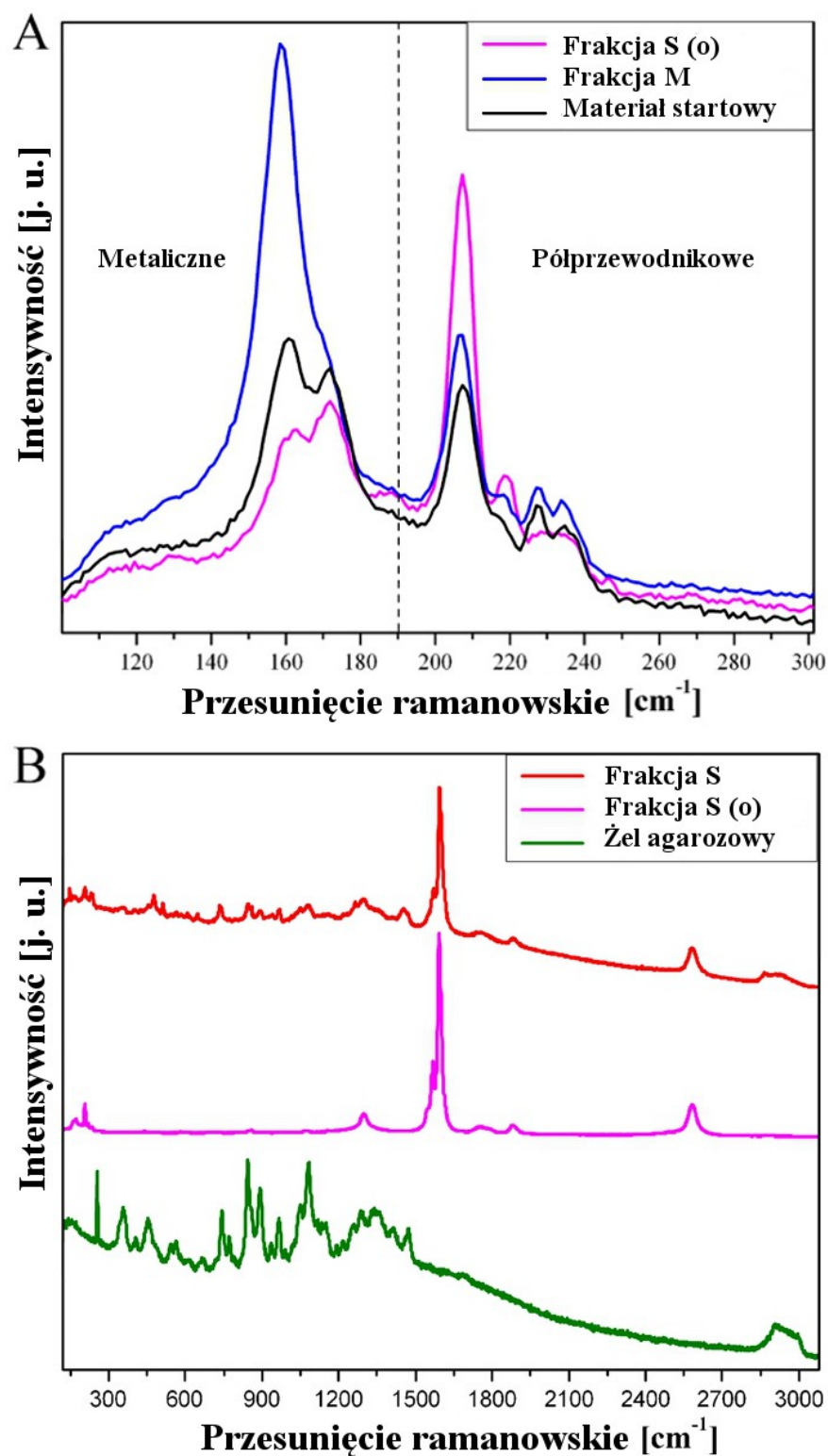
wprowadza dużo defektów do struktury nanorurek, zbyt krótka nie izoluje nanorurek). Po upływie wyznaczonego czasu roztwór odwirowuje się z przyspieszeniem 210 000 $\cdot g$, oddzielając w ten sposób wiązki (sedymen) od izolowanych nanorurek (supernatant). Osadzony materiał zostaje powtórnie użyty do dyspersji, podczas gdy supernatant zostaje użyty do separacji metodą chromatografii.

9.1.2 Przygotowanie wypełnienia kolumny chromatograficznej

Jako kolumnę chromatograficzną zastosowano polipropylenowe strzykawkę o pojemności 10 cm^3 . Wylot strzykawkę został zakończony bibułą filtracyjną, a jej wnętrze wypełnione granulatem wykonanym z żelu agarozowego. Jako wypełnienie kolumny zastosowano 3 różne stężenia żelu agarozowego, różniące się sztywnością oraz powierzchnią kontaktu. Przygotowanie granulatu przebiegało następująco:

- Agarozę rozpuszczono w gorącej wodzie destylowanej ($\sim 90^\circ\text{C}$) w stężeniu 0,5, 1 oraz 2% (mas.). Powstałe roztwory pozostawiono na noc w temperaturze pokojowej. Po 24 godzinach otrzymano zestalony żel.
- Zestalony żel wstępnie rozdrobniono (ręcznie), po czym umieszczono w 60 cm^3 strzykawce i przecisnięto przez jej wylot. Dzięki temu otrzymano zgranulowany żel, nadal o zbyt dużej średnicy cząstek.
- Otrzymany granulaty (średnicy 2-3 mm) ponownie umieszczono w strzykawce 60 cm^3 , tym razem zakończonej tipsem do pipety automatycznej. Po wyciśnięciu otrzymano granulaty o średnicy około 0,1 mm.

Tak przygotowane wypełnienie umieszczono w strzykawkach (10 cm^3) i kondycjonowano przemywając 2% (mas.) roztworem SDS. Następnie, kolumnę pozostawiono na około 5 minut, aby odciekł nadmiar roztworu SDS. Gotowa kolumna do separacji została przedstawiona na rysunku 38A.



Rysunek 37. Widma ramanowskie frakcji-S (linia czerwona), frakcji-S(o) (linia purpurowa), frakcji-M (linia niebieska), materiału startowego (linia czarna) oraz żelu agarozowego (linia zielona). A - widmo w zakresie RBM. Linia przerywana oddziela sygnał nanorurek metalicznych i nanorurek półprzewodnikowych. B - widma w pełnym zakresie obrazujące sygnały pochodzące od agarozy.



Rysunek 38. Kolumna chromatograficzna wypełniona żelem agarozowym (lewa strona). Kolumna po separacji (prawa strona).

9.2 Chromatografia cieczowa nanorurek

Na szczyt przygotowanej kolumny wprowadzono 2 cm³ supernatantu zawierającego izolowane nanorurki i pozostawiono na 5 minut w celu permeacji materiału w wypełnieniu kolumny. Po tym czasie kolumna była przemywana 5 cm³ 1% (mas.) roztworu SDS. W ten sposób uzyskano pierwszą frakcję wzbogaconą w nanorurki metaliczne (frakcja-SDS). W następnym etapie, do kolumny zostaje podane 5 cm³ 1% (mas.) roztworu DOC, w celu wypłukania zaadsorbowanych nanorurek półprzewodnikowych (frakcja-DOC). Na koniec procesu w kolumnie pozostaje żel agarozowy z nieznaczną zawartością nanorurek. Separacja została przeprowadzona z zastosowaniem wypełnienia o stężeniu 0,5, 1 i 2% (mas). Wyższe stężenie agarozy

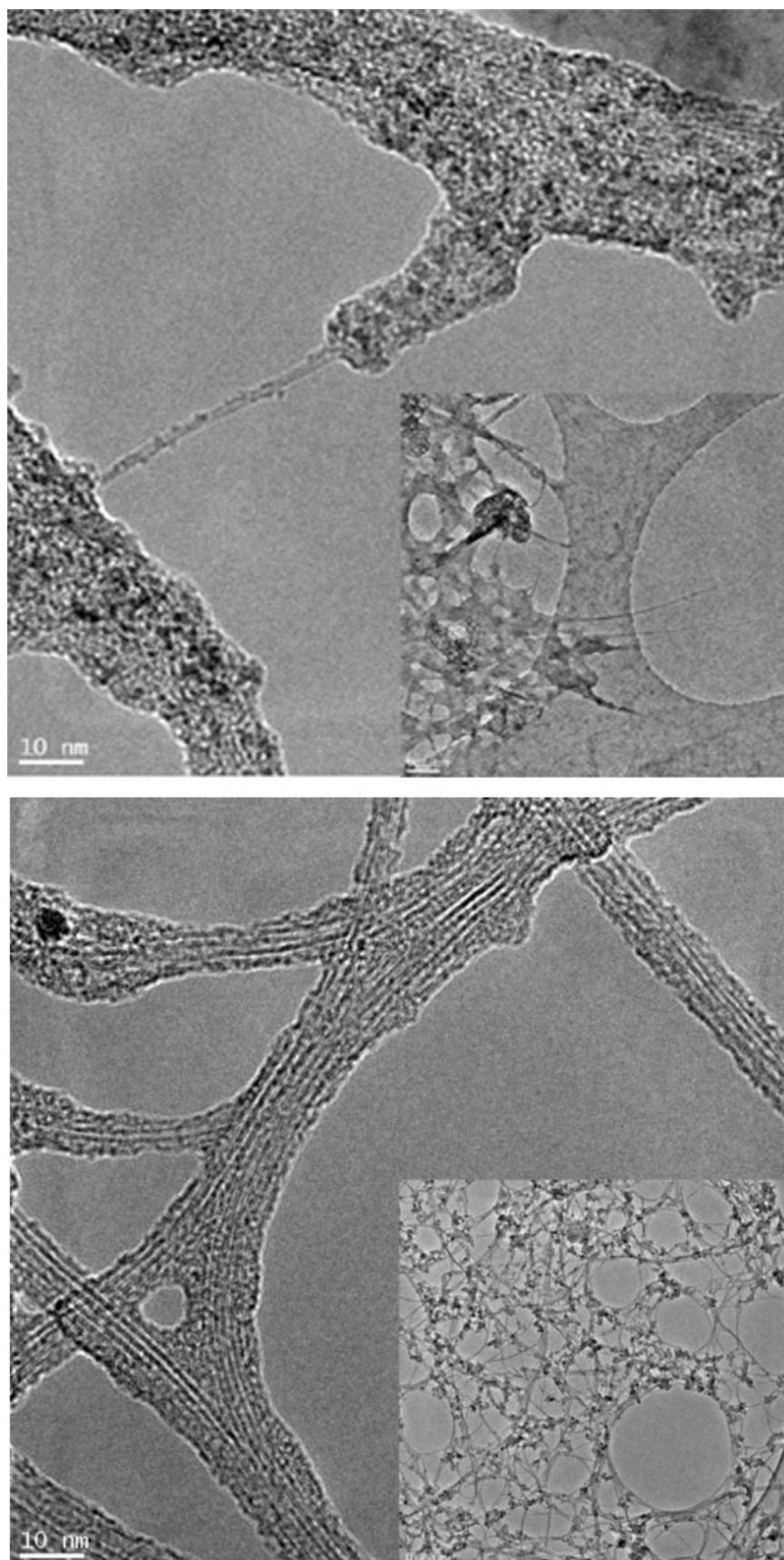
sprawiło duże trudności podczas granulacji żelu oraz powodowało zbyt silną adsorpcję nanorurek, co uniemożliwiało uzyskanie frakcji-DOC. Stężenie agarozy poniżej 0,5% (mas.) powodowało utratę sztywności, przez co wypełnienie kolumny zapadało się i separacja była niemożliwa.

9.2.1 Oczyszczanie frakcji

Podobnie jak podczas separacji metodą Freeze-Squeeze, frakcje po procesie są nieznacznie zanieczyszczone agarozą. Dodatkowo, użyty w separacji chromatograficznej deoksyholan sodu wykazywał bardzo silną adsorpcję do powierzchni nanorurek, przez co nie dawał się usunąć w ten sam sposób, co SDS. Sposób usunięcia agarozy został opisany w rozdziale 8.3. Aby usunąć DOC z powierzchni materiału zastosowano następującą procedurę:

- Frakcję-DOC odfiltrowano na filtrach membranowych (Whatman Nuclepore Track-Etched Membranes) przemywając przy tym dużą ilością wody i acetonu.
- Odfiltrowaną frakcję-DOC zdyspergowano za pomocą łaźni ultradźwiękowej w 6 M kwasie chlorowodorowym. Podczas reakcji HCl z surfaktantem powstaje łatwo rozpuszczalny chlorek sodu oraz słabo rozpuszczalny kwas deoksyholowy.
- Z uwagi na słabszą adsorpcję kwasu deoksyholowego do nanorurek, został on usunięty podczas filtracji i przemywania etanolem (kwas deoksyholowy doskonale rozpuszcza się w etanolu).
- Po wysuszeniu otrzymano materiał końcowy, który następnie przeanalizowano za pomocą spektroskopii OAS i spektroskopii ramanowskiej.

Skuteczność metody oczyszczania zbadano na próbce referencyjnej zdyspergowanej w roztworze DOC. Próbkę poddano analizie za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz termogravimetrii. Na rysunku 39 przedstawiono zdjęcia TEM próbki pokrytej surfaktantem przed oczyszczaniem (próbka referencyjna) oraz po oczyszczaniu. Do analizy termogravimetrycznej użyto materiału startowego, próbki referencyjnej, próbki referencyjnej po oczyszczeniu oraz czystego deoksyholanu sodu. Wyniki analizy zostały przedstawione na rysunku 40, gdzie widoczny jest wzrost czystości próbki oraz odmienny przebieg spalania materiału.



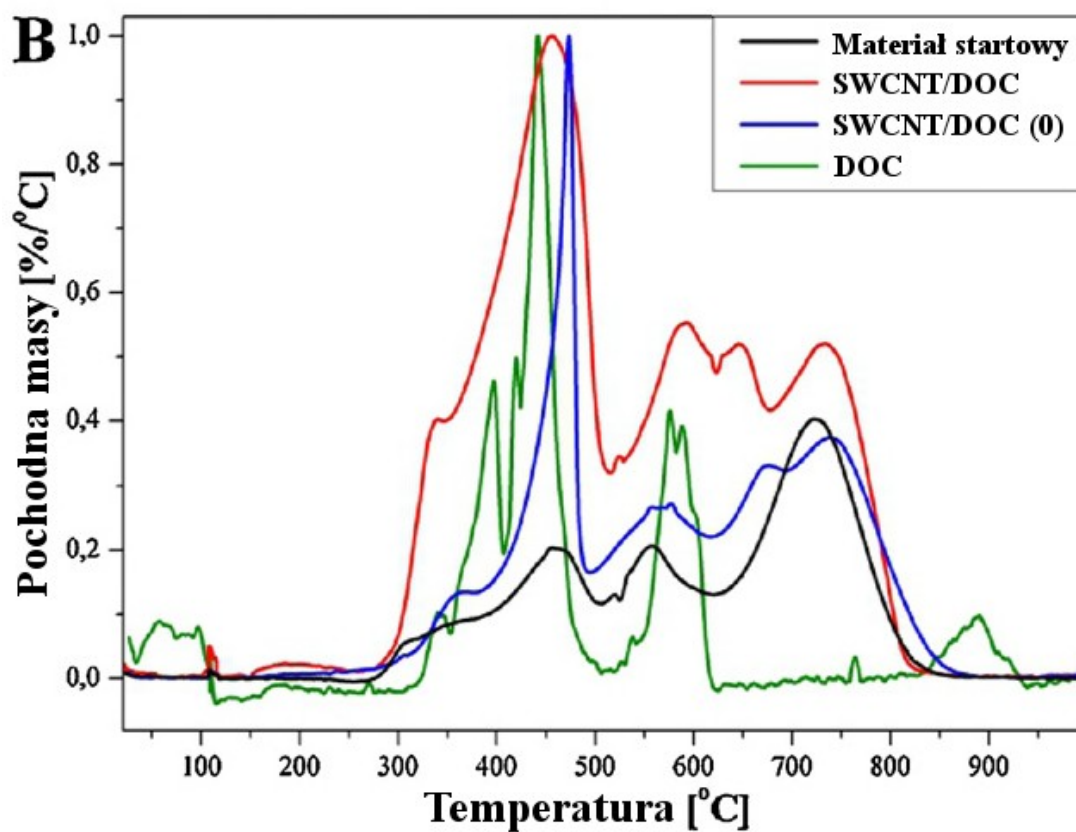
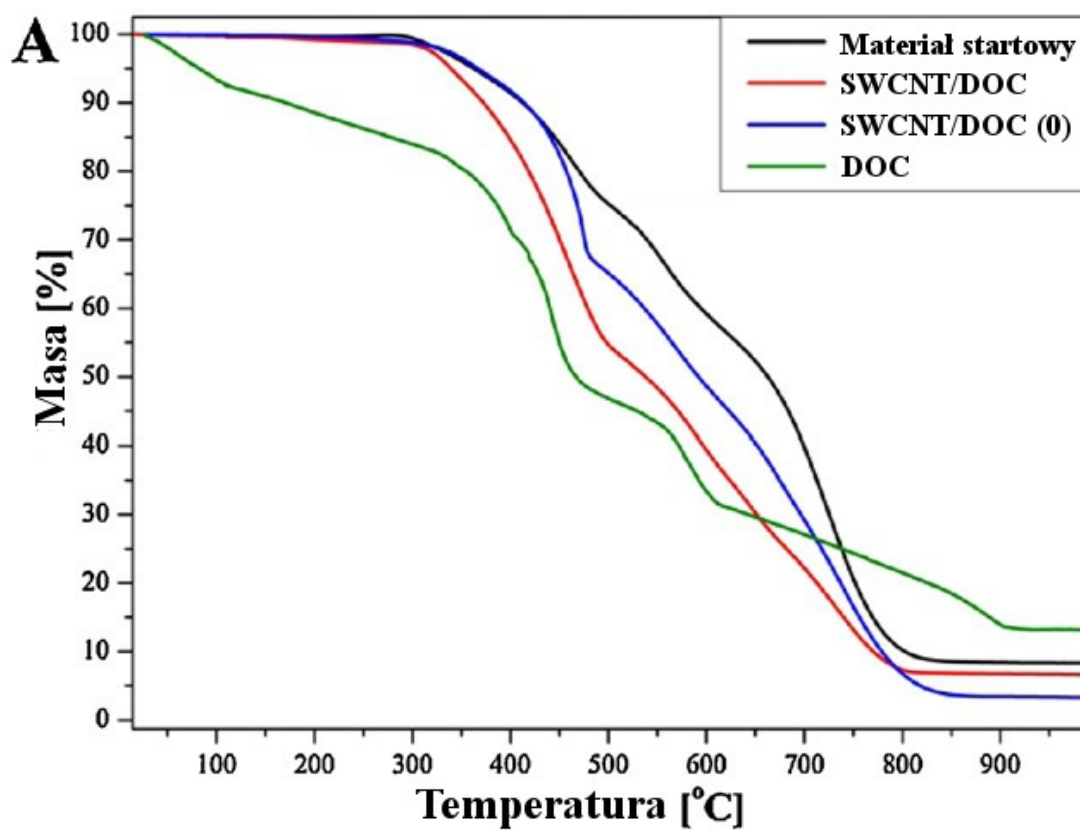
Rysunek 39. Zdjęcia TEM próbki referencyjnej (góra) oraz próbki po oczyszczeniu (dół). Zdjęcia we wstawce pokazują materiał w mniejszym powiększeniu (skala 100 nm).

9.3 Wydajność separacji

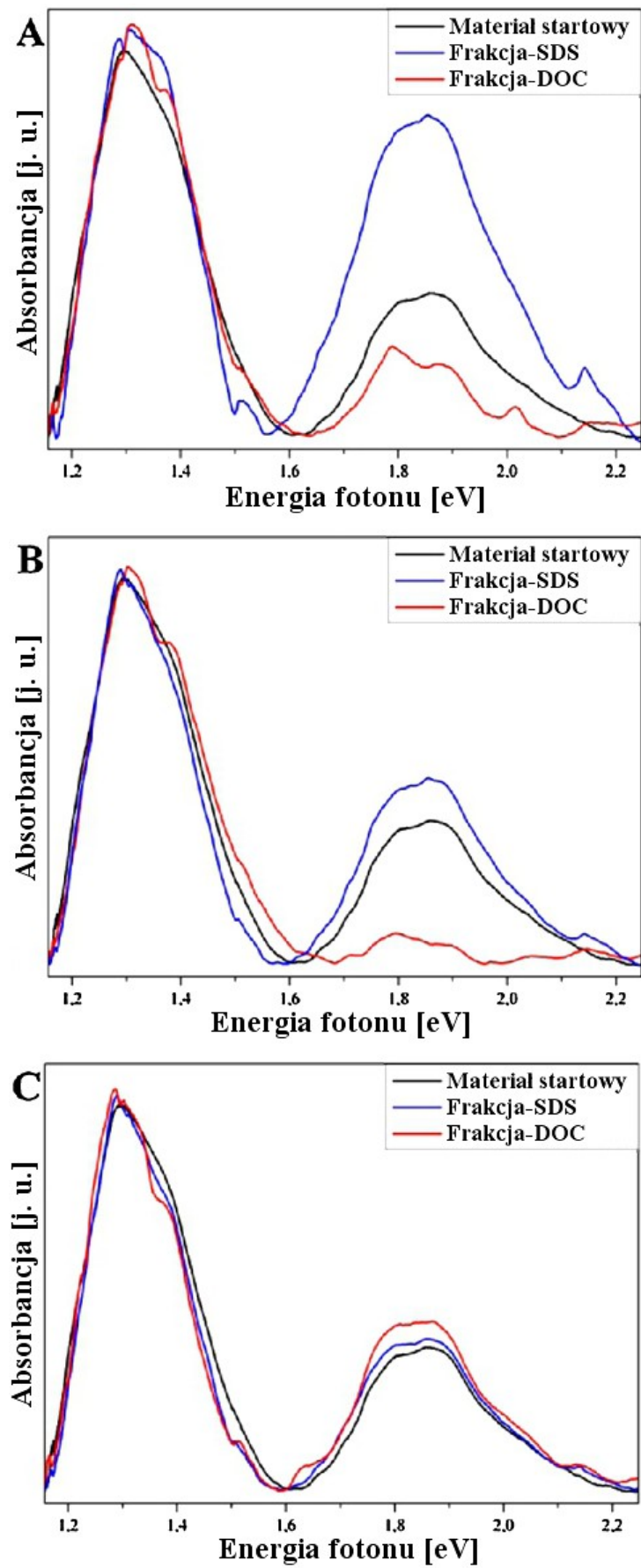
Oczyszczone frakcje z trzech serii separacji (z użyciem różnego stężenia żelu) zdyspergowano w 1% (mas.) roztworze DOC i poddano analizie OAS. Na podstawie pola powierzchni pików E_{22}^S i E_{11}^M (rys. 41) obliczono zawartość nanorurek metalicznych w poszczególnych frakcjach. Wyniki obliczeń wraz z czasem separacji (przepływem eluentu przez kolumnę) podano w tabeli 3. Czas separacji był zależny tylko od stężenia żelu i skracał się wraz z jego wzrostem. Wyższe stężenie agarozy zwiększało sztywność żelu, co za tym idzie drożność wypełnienia kolumny. Spektroskopia ramanowska wskazuje na selektywny charakter procesu, co widoczne jest na pikach RBM. Na rysunku 42 przerywaną linią oddzielono sygnał pochodzący od nanorurek metalicznych od półprzewodnikowych (w oparciu o wykres Kataury). Jak wynika z analizy, wyższe stężenie agarozy wpływa korzystnie na stopień separacji w odniesieniu do nanorurek półprzewodnikowych oraz długość trwania procesu. Jednak przy stężeniu 2% (mas.) adsorpcja staje się na tyle silna, że roztwór DOC nie jest w stanie wyplukać nanorurek półprzewodnikowych (stąd zwiększona zawartość SWCNT-M we frakcji DOC).

Tabela 3. Zawartość nanorurek metalicznych w poszczególnych frakcjach.

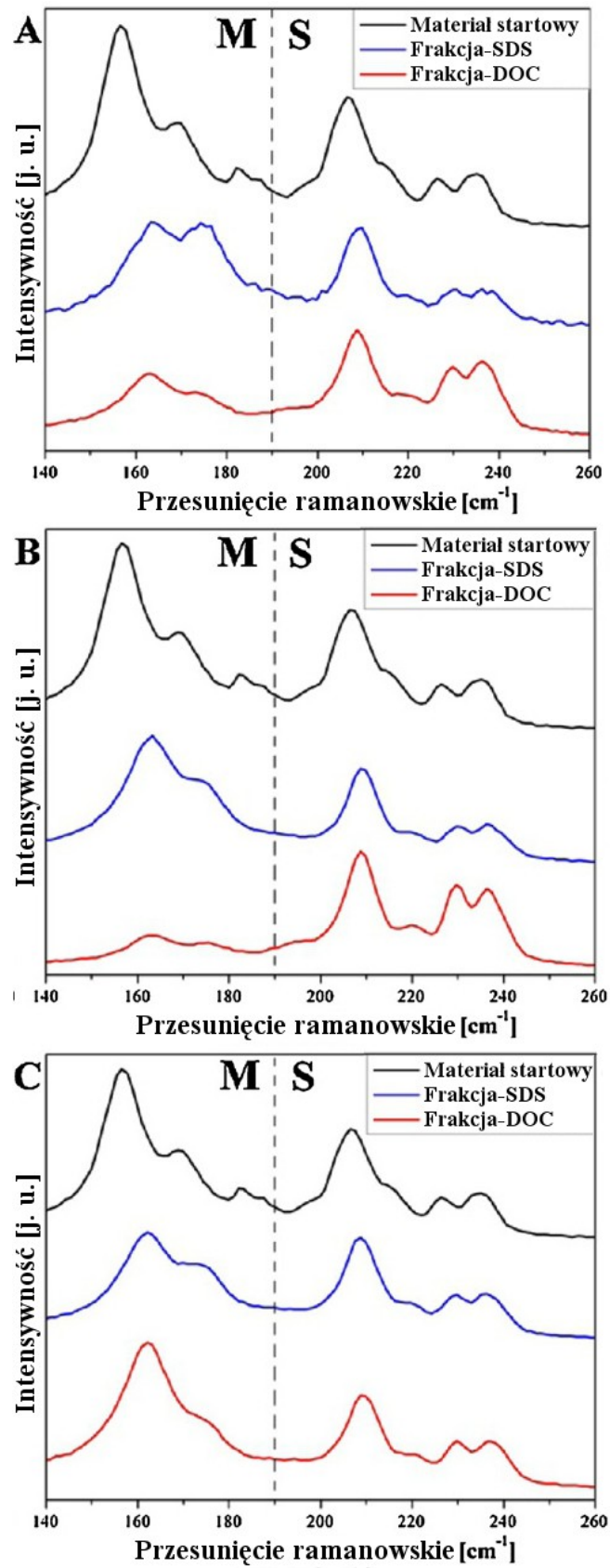
	Stężenie agarozy [% wag.]						Materiał startowy
	0,5%		1%		2%		
Frakcja	SDS	DOC	SDS	DOC	SDS	DOC	
Czas	10 min.	12 min.	1,5 min.	2 min.	30 s	40 s	
Zawartość SWCNT-M [%]	50,4	14,7	32,7	3,8	31,9	33,9	27,8
Zawartość SWCNT-S [%]	49,6	85,3	67,3	96,2	68,1	66,1	72,2



Rysunek 40. A - termogram materiału startowego, próbki referencyjnej, próbki referencyjnej po oczyszczeniu oraz czystego DOC. B - pochodne masy.



Rysunek 41. Widma OAS frakcji uzyskanych przy użyciu 0,5% (A), 1% (B), 2% (C).



Rysunek 42. Widma ramanowskie w zakresie RBM frakcji uzyskanych przy pomocy żelu 0,5% (A), 1% (B) oraz 2% (C).

Rozdział 10

Selektywna destrukcja poprzez powolne wypalanie

Odmiennym podejściem do problemu separacji jednościennych nanorurek węglowych jest ich selektywna destrukcja. Znane są sposoby mokrego utleniania nanorurek za pomocą mieszanin silnie utleniających zawierających w swoim składzie takie substancje jak H_2O_2 , H_2SO_4 , HNO_3 i inne. Mieszaninę złożoną z nanorurek i cieczy utleniającej poddaje się działaniu ultradźwięków, mikrofal lub ogrzewa do temperatury wrzenia. Po przeprowadzonym procesie produkty należy rozdzielić i oczyścić, co dodatkowo komplikuje proces. Wadami tej metody jest mała selektywność jak i znaczne uszkodzenie struktury nanorurek oraz ich częściowa funkcjonalizacja. W tym rozdziale zostanie przedstawiona nowa metoda selektywnej destrukcji oparta na powolnym utlenianiu nanorurek w atmosferze powietrza.

10.1 Przygotowanie materiału do separacji

Proces utleniania jednego typu nanorurek bazuje na różnicy w poziomach energetycznych nanorurek. Ponieważ nanorurki metaliczne nie posiadają przerwy pomiędzy energetycznej, łatwiej ulegają reakcjom chemicznym, o czym świadczy np. reakcja z solami diazoniowymi prowadząca do funkcjonalizacji tylko nanorurek metalicznych. Z uwagi na małą różnicę w reaktywność obu typów bardzo ważnym etapem jest odpowiednie przygotowanie materiału użytego do procesu. W pozostałych metodach separacji ważnym czynnikiem było usunięcie węgla amorficznego, który obniżał wydajność procesu separacji. W przypadku selektywnego wypalania, węgiel amorficzny nie stanowi żadnej przeszkody, ponieważ zostaje samoistnie usunięty (utleniony) podczas początkowego etapu procesu. Jednak w przypadku selektywnego wypalania kluczowe jest usunięcie obecnego w materiale startowym katalizatora, który podczas procesu ulega reaktywacji i prowadzi do zniszczenia nanorurek pozostawiając amorficzne struktury węglowe. W takim przypadku oczyszczanie przedstawione w rozdziale 7.1 jest niewystarczające i zostało rozszerzone o dodatkowy etap ekstrakcji katalizatora. Ekstrakcja 6 M kwasem chlorowodorowym zostaje przeprowadzona po wstępnym utlenieniu materiału w 300°C przez 1 godzinę w atmosferze powietrza. Wstępne

utlenianie ma na celu usunięcie warstwy amorficznego węgla otaczającego ziarna katalizatora, co ułatwia dostęp kwasu do metalu. Po wstępnym utlenianiu, materiał nanorurkowy utrzymuje się w stanie wrzenia z HCl przez 24 godziny (reflux). Następnie, nanorurki filtruje się, przemywa i postępuje dalej zgodnie z opisem w rozdziale 7.1, otrzymując materiał gotowy do dalszej obróbki.

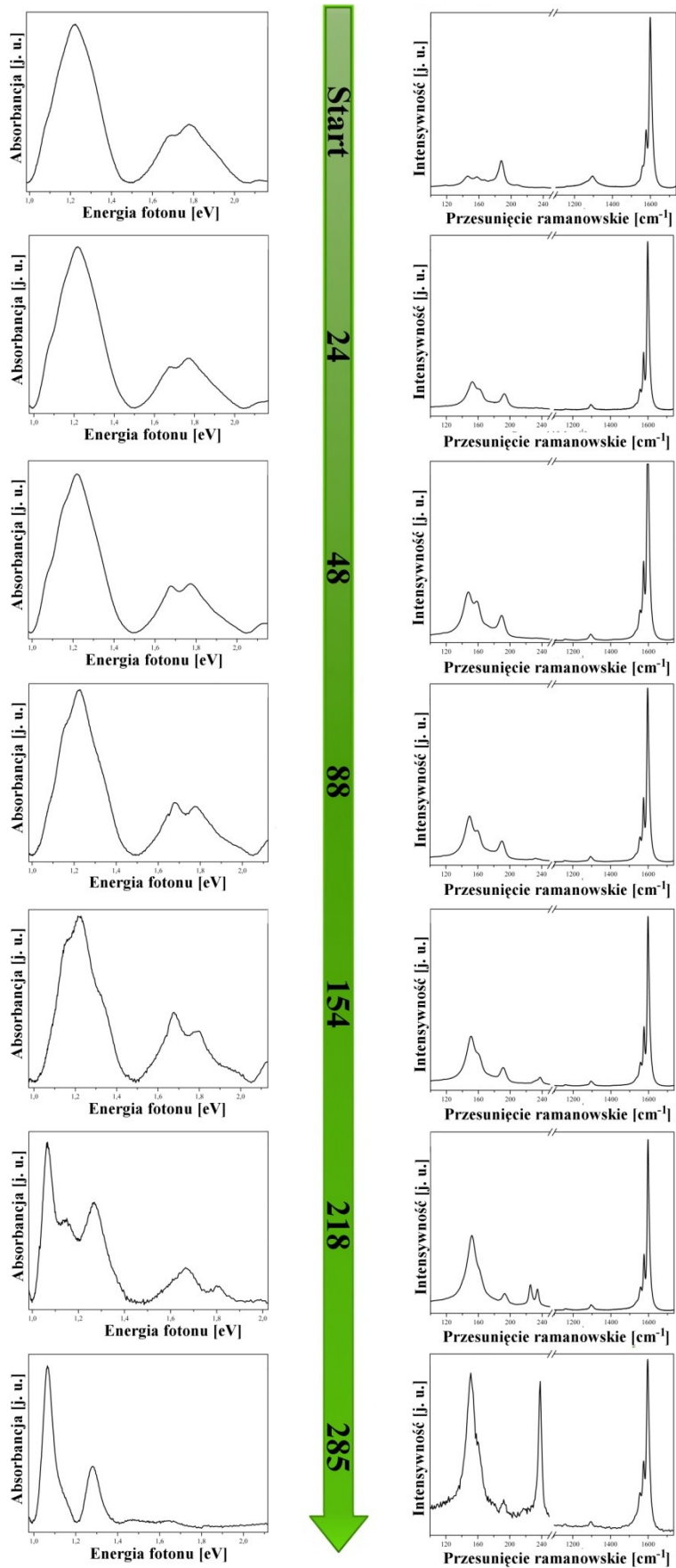
10.2 Selektywne wypalanie

Proces selektywnego wypalania odznacza się dużą prostotą, jak i możliwością operowania większą ilością materiału. W celu utlenienia nanorurek metalicznych należy ustalić na podstawie analizy termogravimetrycznej materiału startowego optymalną temperaturę procesu. Temperatura optymalna nakłada się dokładnie z temperaturą wyznaczoną do usunięcia węgla amorficznego (rozdział 7.1). Proces został przeprowadzony w dwóch aparatach: (i) termowaga (TA Instruments SDT Q600), gdzie został zbadany czas konieczny do utlenienia większości nanorurek metalicznych oraz został określony ubytek masy; (ii) piec rurowy zaopatrzony w pompę próżniową. Proces przeprowadzony w piecu rurowym potwierdził skuteczność metody w większej skali, gdzie dostęp powietrza do głębszych warstw materiału jest utrudniony. Do procesu zostało użyte: (i) 6 mg SWCNT w przypadku termowagi; (ii) około 100 mg SWCNT w przypadku pieca rurowego. Wypełniona materiałem kuweta ceramiczna zostaje umieszczona w piecu rurowym z przepływem powietrza 100 [cm³/min] (w przypadku pieca przepływ wymuszony był przez pompę próżniową (rys. 28C)). Proces utleniania był przerywany w odstępach czasu pokazanych na rysunku 46 w celu pobrania próbki do analizy za pomocą spektroskopii ramanowskiej oraz OAS. Po zakończeniu utleniania, materiał końcowy został zbadany przy pomocy analizy termogravimetrycznej.

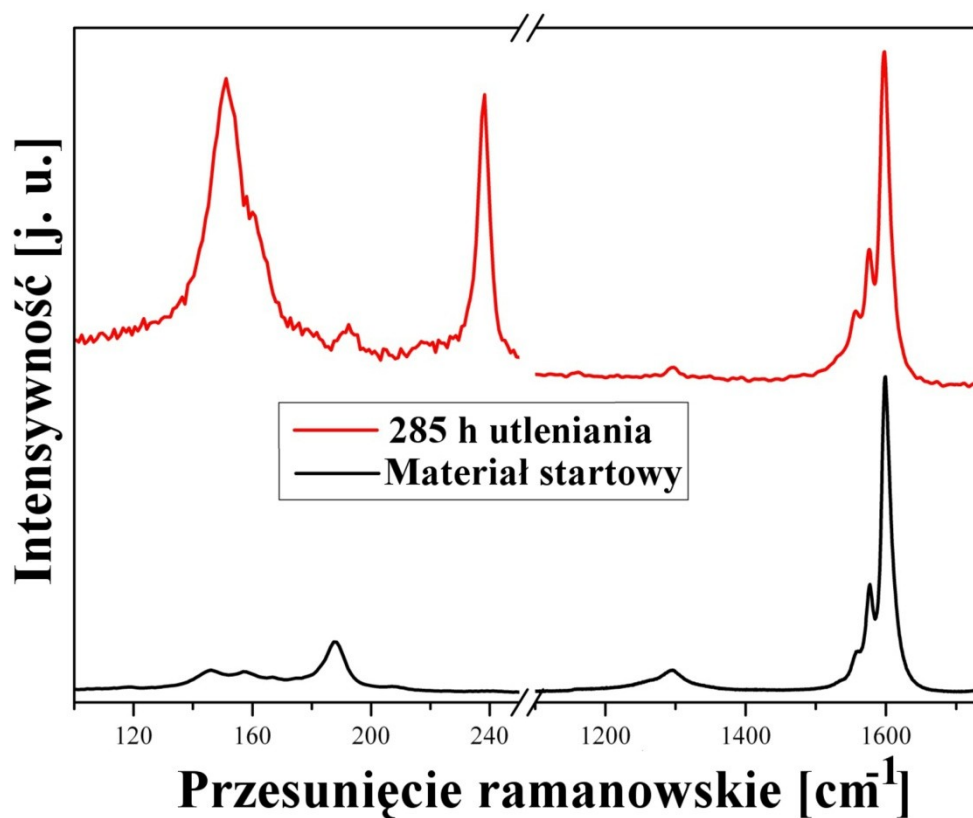
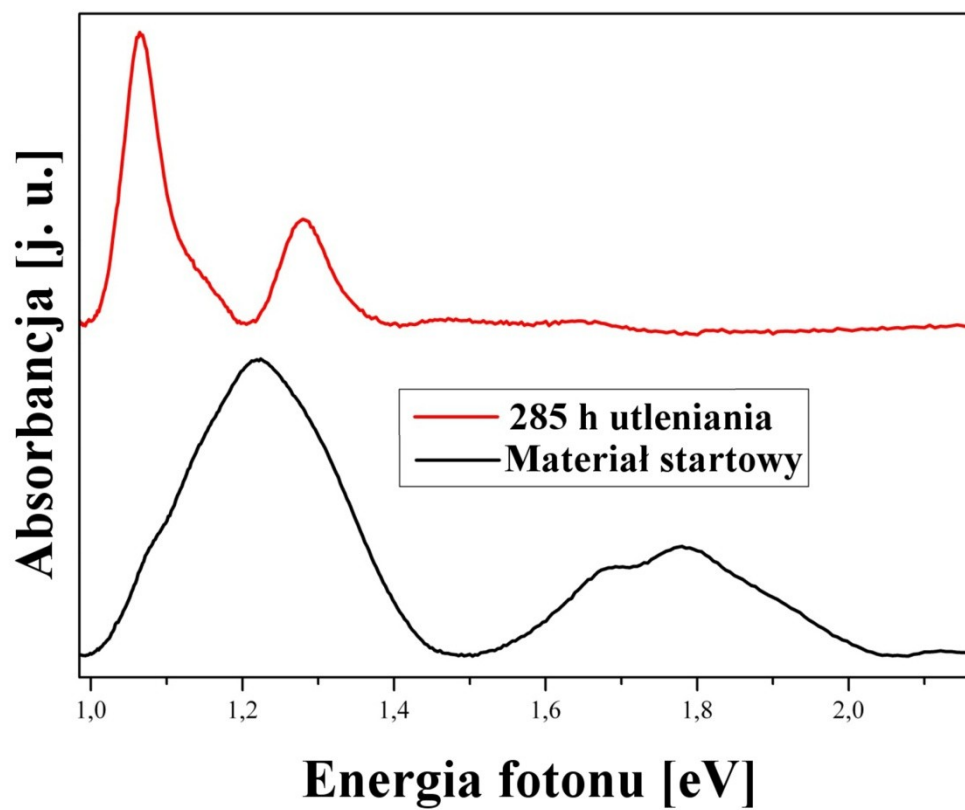
10.3 Wydajność separacji

Na rysunku 43 przedstawiono zmiany w widmie OAS oraz widmie ramanowskim w trakcie trwania procesu. Na wykresie OAS widoczny jest zanik części piku E^S₂₂, co wskazuje na selektywność procesu w stosunku do średnicy oraz chiralności. Selektowność w odniesieniu do średnicy widoczna jest także na widmie ramanowskim, gdzie pik (~170

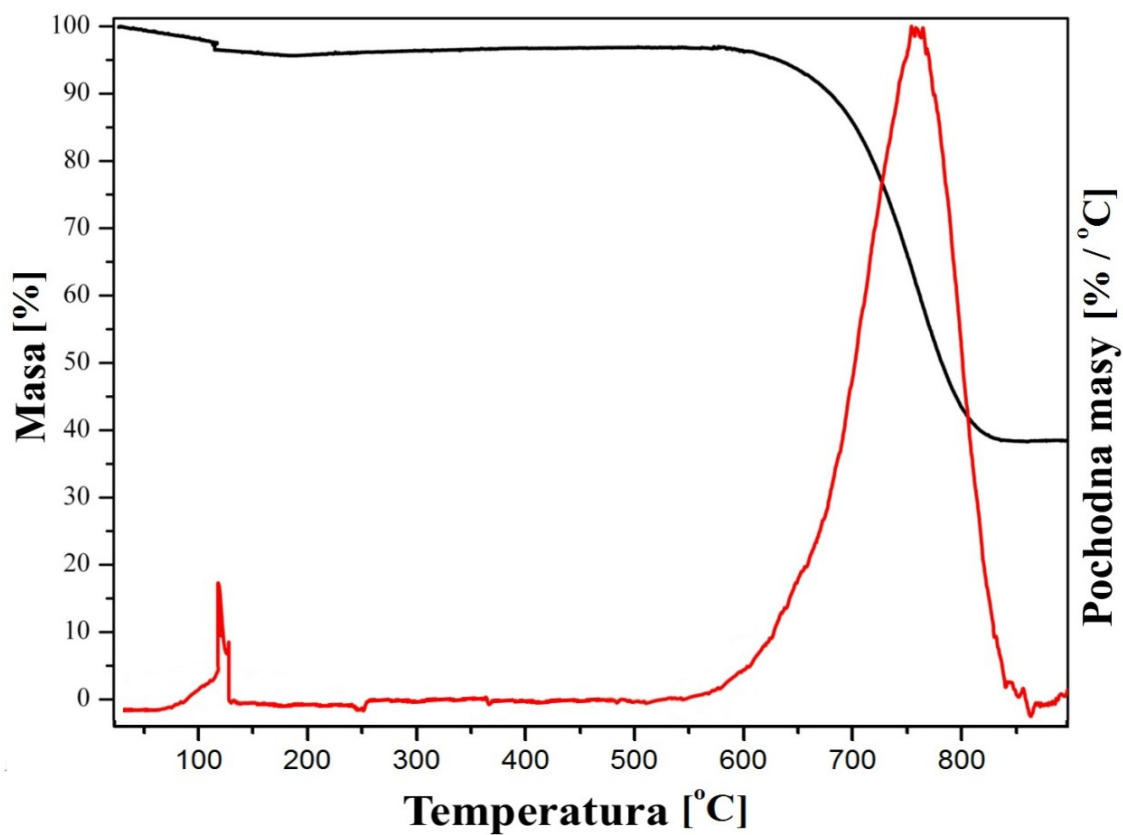
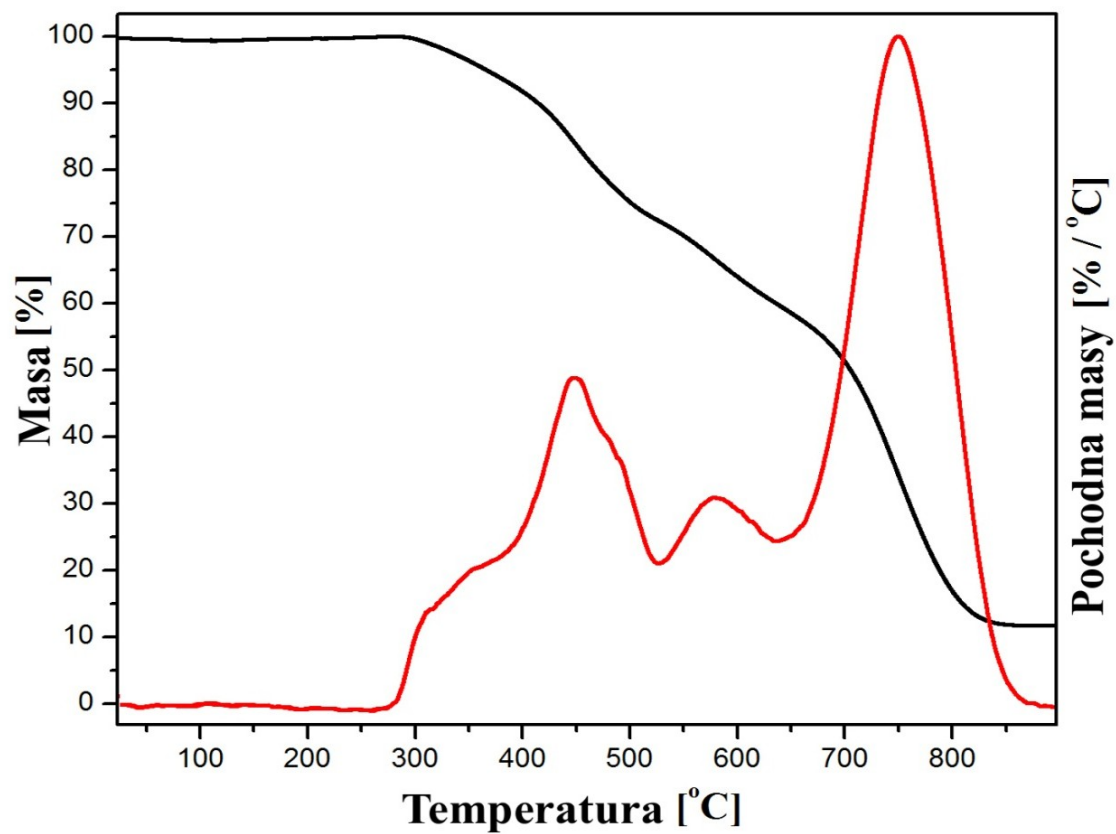
cm^{-1}) odpowiadający dominującej w materiale startowym średnicy ($\sim 1,46$ nm) zanika wraz z postępem utleniania. Takie zachowanie jest często tłumaczone małą średnicą nanorurek, co odbija się na kątach wiązań, a co za tym idzie, reaktywności nanorurek. Jednak w trakcie trwania procesu w regionie $210\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ zaczynają pojawiać się nowe piki pochodzące od jeszcze mniejszych nanorurek ($1\text{-}1,2$ nm). Nie jest to związane z pojawieniem się nowych nanorurek, a ze zwiększeniem ich udziału w całej mieszaninie (nanorurki o tej średnicy występowały w materiale startowym). Widmo OAS potwierdza zwiększenie zawartości nanorurek o małej średnicy, gdzie składowa piku E_{22}^S ($\sim 1,25$ eV) po procesie zyskuje na intensywności. Analiza termogravimetryczna wskazuje na znaczny wzrost zawartości katalizatora po utlenianiu. Jest to związane z usunięciem materiału węglowego (nanorurek i węgla amorficznego) podczas procesu, przez co zawartość popiołu rośnie w stosunku do masy próbki. Na wykresie pochodnej masy próbki po procesie (rys. 45, dolny wykres) widoczny jest jeden wyraźny pik ($600\text{-}850^\circ\text{C}$) obrazujący spadek masy wywołany spalaniem półprzewodnikowych nanorurek oraz grafitowych cząstek. Na podstawie danych pochodzących z procesu prowadzonego w termowadze uzyskano informację na temat całkowitego ubytku masy w trakcie procesu. Rysunek 46 przedstawia szybkość spalania materiału w czasie. Na wykresie wyraźnie widać znaczny spadek szybkości spalania po 24 godzinach, który odpowiada wypaleniu większości węgla amorficznego. Dalszy spadek szybkości związany jest ze zmniejszeniem liczby metalicznych nanorurek (bardziej reaktywnych). Po zakończeniu procesu pozostaje 40% masy materiału użytego do separacji (w przeliczeniu na węgiel).



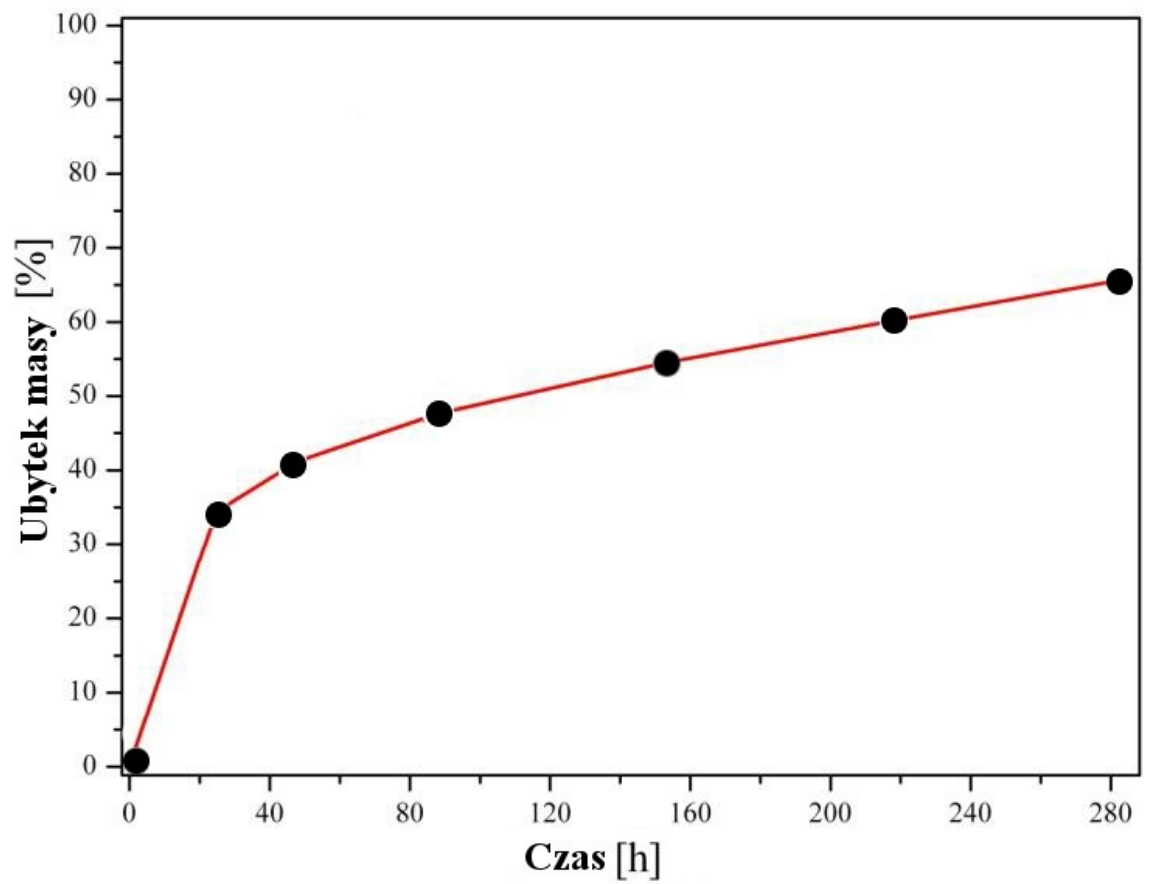
Rysunek 43. Zmiany widma OAS i ramanowskiego w czasie utleniania.



Rysunek 44. Widmo OAS materiału startowego oraz próbki po utlenianiu (górze), widmo ramanowskie materiału startowego oraz próbki po utlenianiu (dół).



Rysunek 45. Termogram materiału startowego (górną) i próbki po utlenianiu (dół).



Rysunek 46. Ubytek masy w czasie wypalania (w przeliczeniu na węgiel).

Rozdział 11

Separacja nanorurek węglowych metodą ultrawirowania w gradiencie gęstości

Separacja nanorurek metodą ultrawirowania w gradiencie gęstości (DGU) lub inaczej wirowania frakcjonującego bazuje na technice używanej w biologii molekularnej służącej do rozdzielania poszczególnych organelli komórkowych, fragmentów DNA lub błon komórkowych. Metoda ta służy także do rozdzielania i frakcjonowania polimerów w celu otrzymania określonych ciężarów cząsteczkowych, a także, jako metoda wzbogacania uranu. W ultrawirowaniu stosuje się duże prędkości obrotowe rzędu 100 000 obr./min. (RPM) skutkujące siłą odśrodkową rzędu 500 000 g . Tak duża siła powoduje przemieszczenie się danej substancji w kierunku jej działania aż do momentu, kiedy zostaje ona zniwelowana przez siłę wyporu. Z tego powodu w wirowaniu frakcjonującym używane jest medium gradientowe, charakteryzujące się rosnącą gęstością wzdłuż osi probówki. Gradient gęstości może być ustalony przed wirowaniem poprzez nalewanie do probówki kolejno coraz to mniej stężonych roztworów (np. sacharozy) lub może ustalić się w trakcie wirowania (np. roztwór CsCl). Próbkę poddana działaniu ogromnej siły odśrodkowej dzieli się na frakcje różniące się gęstością, które zatrzymują się na danej wysokości gradientu, dzięki czemu po zakończeniu separacji, frakcje mogą zostać zebrane.

11.1 Przygotowanie materiału do separacji

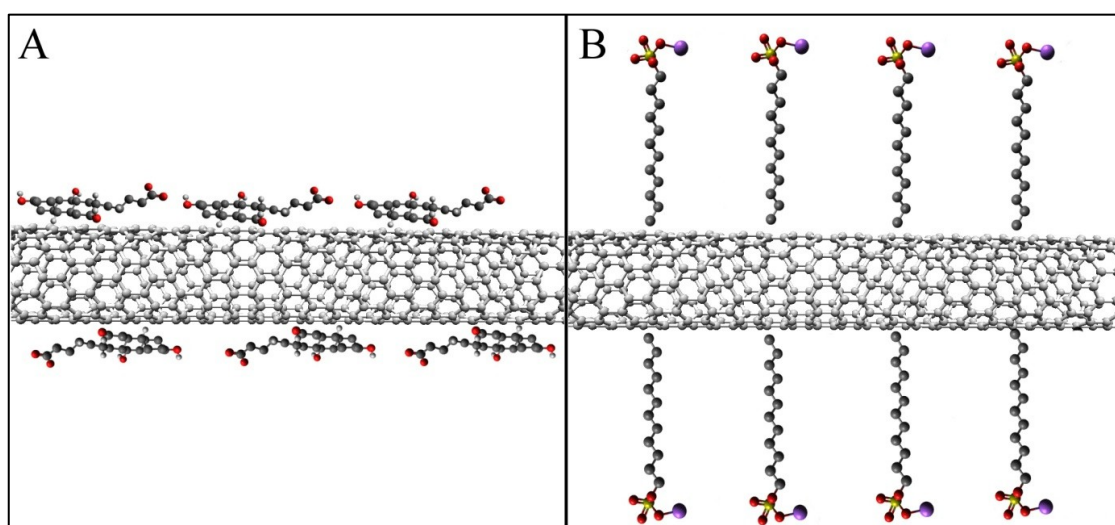
Separacja nanorurek metodą DGU wymaga wieloetapowego przygotowania próbki. W pierwszym etapie surowy materiał zostaje oczyszczony w sposób przedstawiony w rozdziale 7.1. Następnie, oczyszczone nanorurki zostają zdyspergowane za pomocą ultradźwięków w roztworze surfaktantów. Ponieważ nanorurki różnych typów (metaliczne i półprzewodnikowe) nie różnią się znacząco gęstością, należy sfunkcjonalizować ich powierzchnię w taki sposób, aby różnice gęstości stały się wystarczające do separacji. Do tego celu służy funkcjonalizacja surfaktantami, których adsorpcja różni się w zależności od typu nanorurki. Aby otrzymać wystarczająco dużą różnicę gęstości zastosowano mieszaninę

dwóch surfaktantów SDS i SC (cholan sodu - pochodna DOC), których selektywna adsorpcja została wykazana w rozdziale 7.3.

Gęstość otrzymanej hybrydy nanorurka/surfaktant zależy od kilku czynników:

- ilości zaadsorbowanych cząsteczek surfaktantów,
- rodzaju zaadsorbowanego surfaktantu.

Z powodu swojej budowy, SDS adsorbuje się na powierzchni nanorurek w postaci nitki, której jeden koniec połączony jest z nanorurką, a drugi, prostopadłe do ściany nanorurki, znajduje się w ośrodku (wodzie). Przykład adsorpcji SDS na powierzchni nanorurki pokazany jest na rysunku 47. Budowa cholanu sodu nie jest liniowa (cholan sodu posiada szkielet cholesterolowy), a jego miejsce adsorpcji zajmuje większą powierzchnię. Z tego powodu cholan sodu rozmieszcza się na powierzchni nanorurki w postaci „łat” (rys. 47A), a jego gęstość upakowania jest inna niż SDSu. Do badań został użyty roztwór SDS i SC o stężeniu 2% (mas.) i 0,85% (mas). Stężenie dobrano w taki sposób, aby zawartość SDS odpowiadała procentowej zawartości nanorurek metalicznych w mieszaninie (~30%). Oczyszczony materiał został zdyspergowany za pomocą homogenizatora ultradźwiękowego w czasie 20 godzin. Podczas działania ultradźwięków, mieszanina chłodzona była lodem w celu uniknięcia przegrzania, które mogłoby spowodować rozkład surfaktantów. Zdyspergowany materiał został następnie odwirowany (69000 RPM) aby oddzielić pozostałe wiązki od izolowanych nanorurek. Zebrany supernatant został użyty w procesie DGU.



Rysunek 47. Uproszczony model przyłączenia surfaktantu do ściany nanorurki. A - SC, B - SDS.

11.2 Wirowanie w gradiencie gęstości

Jako medium gradientowe w procesie separacji posłużył stężony roztwór sacharozy. Separacja zdyspergowanych nanorurek prowadzona była w trzech ustalonych gradientach, których konfiguracja została przedstawiona na rysunku 48. Gęstość poszczególnych warstw gradientu została dostosowana do przybliżonej gęstości supernatantu ($\sim 1,01 \text{ g/cm}^3$). Gęstość roztworów została określona poprzez zważenie 1 cm^3 mieszaniny. Skład poszczególnych warstw został zawarty w tabeli 4. Wirowanie A i B prowadzone było w temperaturze 20°C przy szybkości 88 000 RPM przez 20 h, podczas gdy wirowanie C przy szybkości 100 000 RPM przez 44 h (również w 20°C). Po zakończeniu wirowania, próbki zostały ostrożnie wyjęte z rotora i umieszczone w stojaku. Wygląd próbek przed i po wirowaniu przedstawiony jest na rysunku 49. Poszczególne warstwy pobierane były za pomocą pipety automatycznej i przenoszone do zakręcanych pojemników z polipropylenu (15 cm^3).

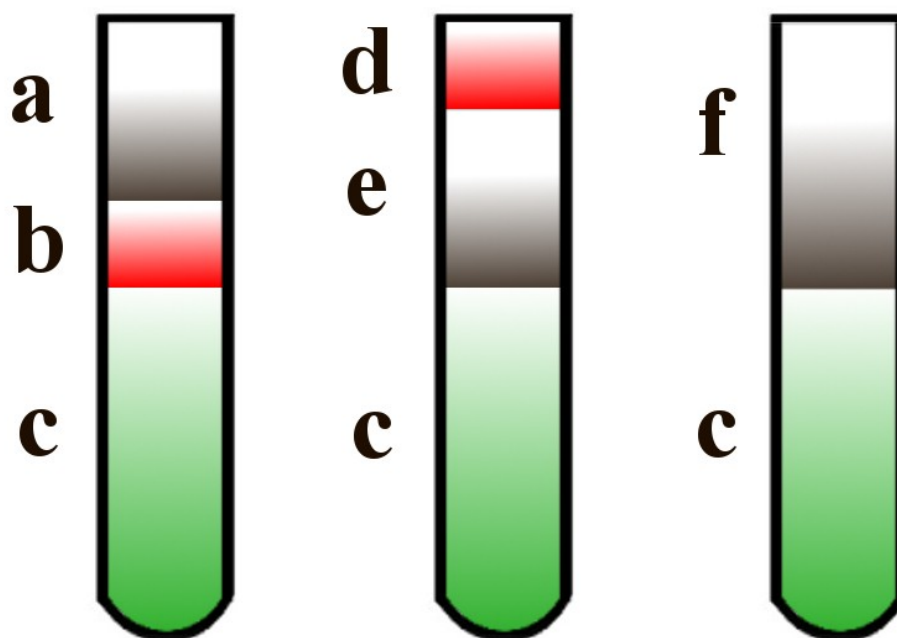
11.3 Oczyszczanie frakcji

Próbki otrzymane metodą DGU zawierają znaczną ilość sacharozy zaadsorbowanej na powierzchni nanorurek. Nadmiarowy cukier znajdujący się w roztworze może być usunięty poprzez przemywanie podczas filtracji. Sacharoza, zaadsorbowana na ścianach SWCNT, nie jest usuwana podczas takiej operacji, dlatego jej obecność wymaga dodatkowego etapu oczyszczania. Aby usunąć sacharozę, należy przeprowadzić jej hydrolizę do cukrów prostych, które łatwiej ulegają desorpcji. Hydrolizę sacharozy przeprowadzono w następujący sposób: do pojemników z próbkami, dodano po $1 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$ i uzupełniono wodą destylowaną. Tak przygotowane próbki, ogrzewane były w łaźni olejowej przez 24 h w temperaturze $\sim 95^\circ\text{C}$. Po tym czasie, frakcje zawierające większą zawartość cukru zmieniły barwę na słomkową świadczącą o częściowej karmelizacji sacharozy. Próbki po hydrolizie, oczyszczane były poprzez filtrację membranową (średnica porów $0,2 \mu\text{m}$) i wielokrotne przemywanie wodą, alkoholem etylowym i acetonem. Zebrany materiał z poszczególnych frakcji został następnie zdyspergowany w acetonie i naniesiony w postaci cienkiej warstwy na szkło kwarcowe. Tak przygotowane próbki zostały zanalizowane przy pomocy spektroskopii OAS i ramanowskiej.

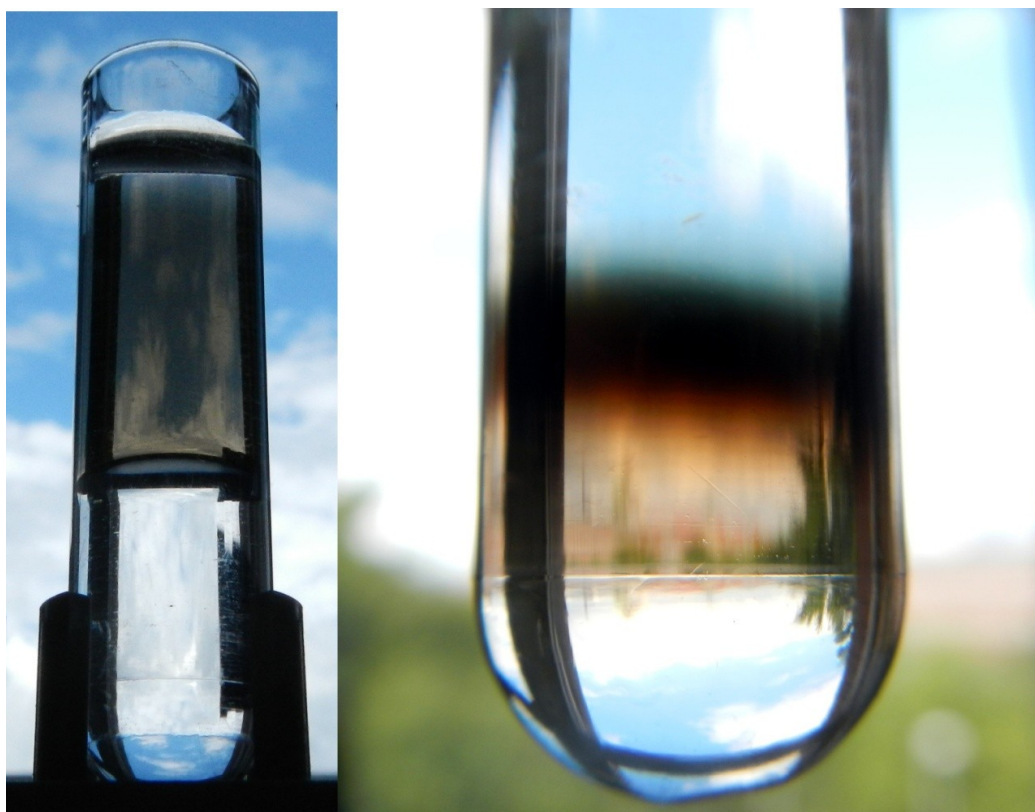
Tabela 4. Skład poszczególnych warstw gradientu.

Warstwa gradientu	Stosunek objętościowy mieszaniny (C ₁₂ H ₂₂ O _{11(aq.)} : H ₂ O)	Przybliżona gęstość [g/cm ³]	Objętość [cm ³]
a	S	1,01	1
b	1:2	1,1	0,5
c	1:0	1,23	2
d	1:4	1,05	0,5
e	2S:1	1,1	1
f	S	1,01	1,5

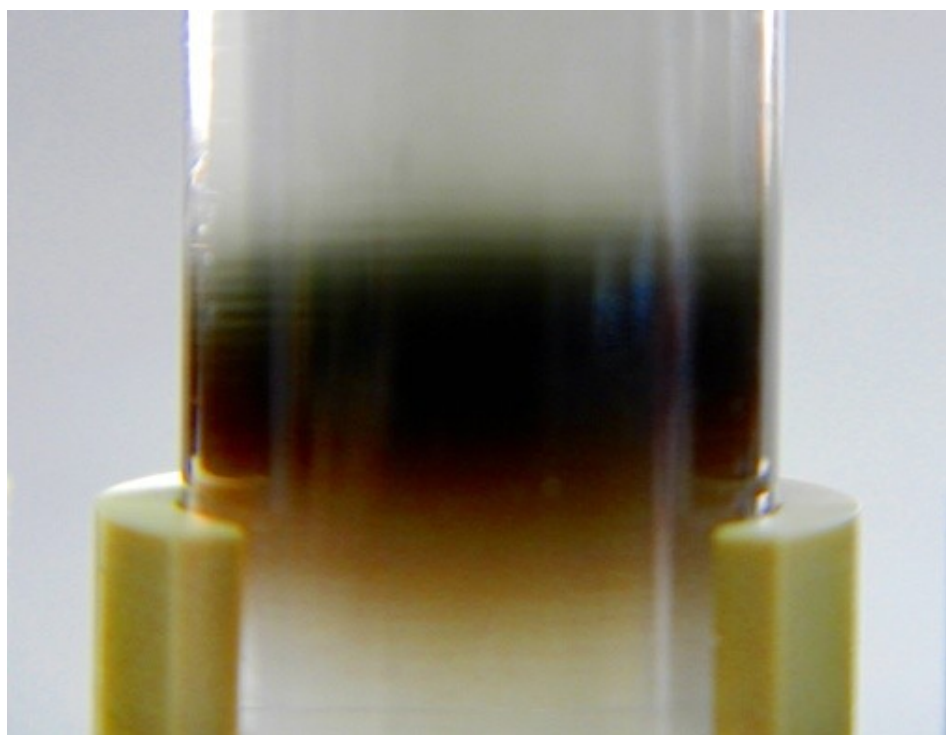
S - czysty supernatant, C₁₂H₂₂O_{11(aq.)} – stężony roztwór sacharozy.



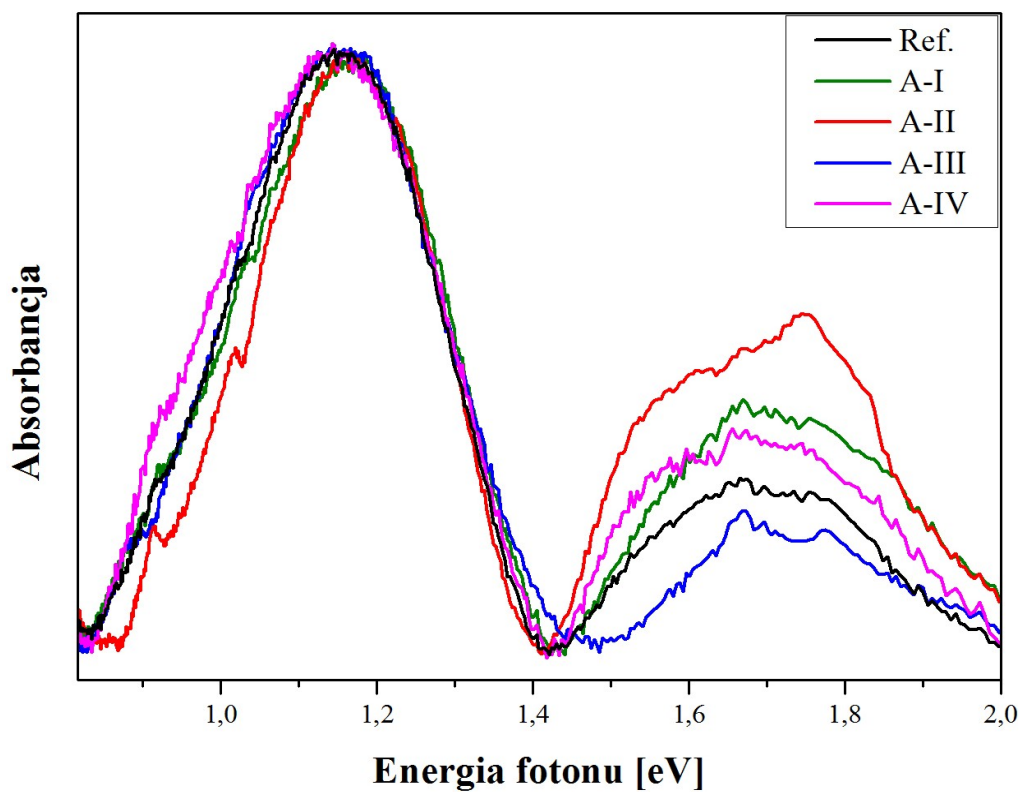
Rysunek 48. Rozkład warstw gradientu gęstości..



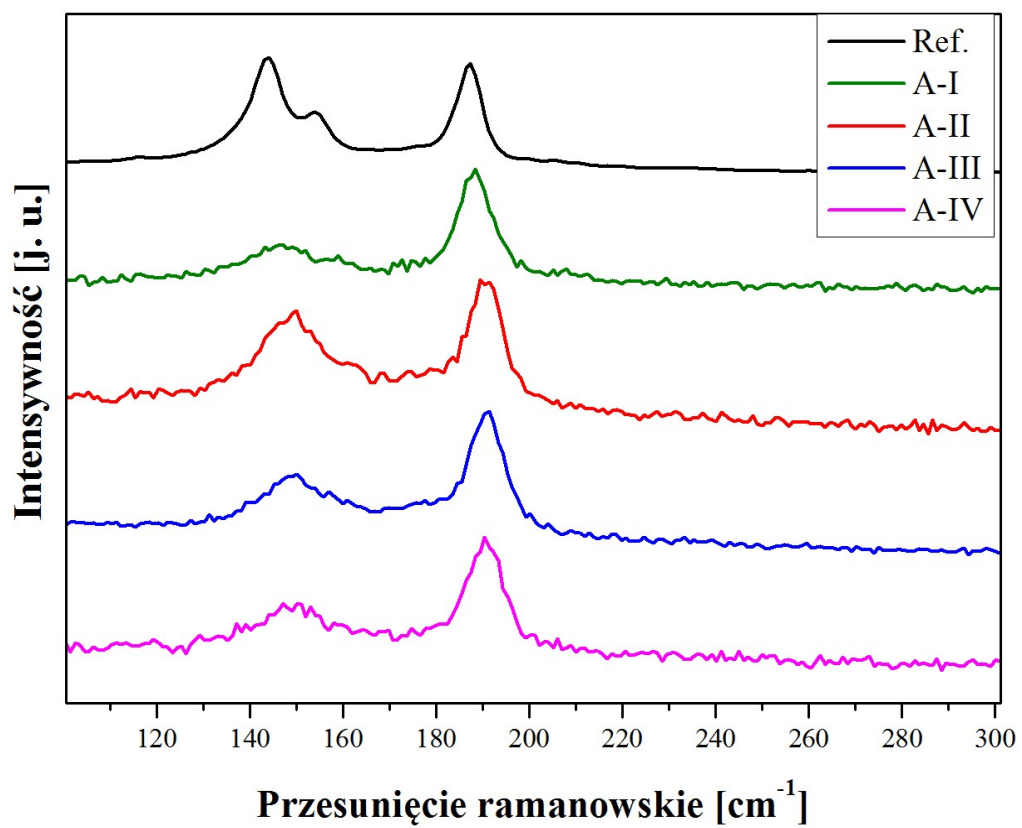
Rysunek 49. Materiał przed wirowaniem (lewa strona) oraz materiał po wirowaniu (prawa strona).



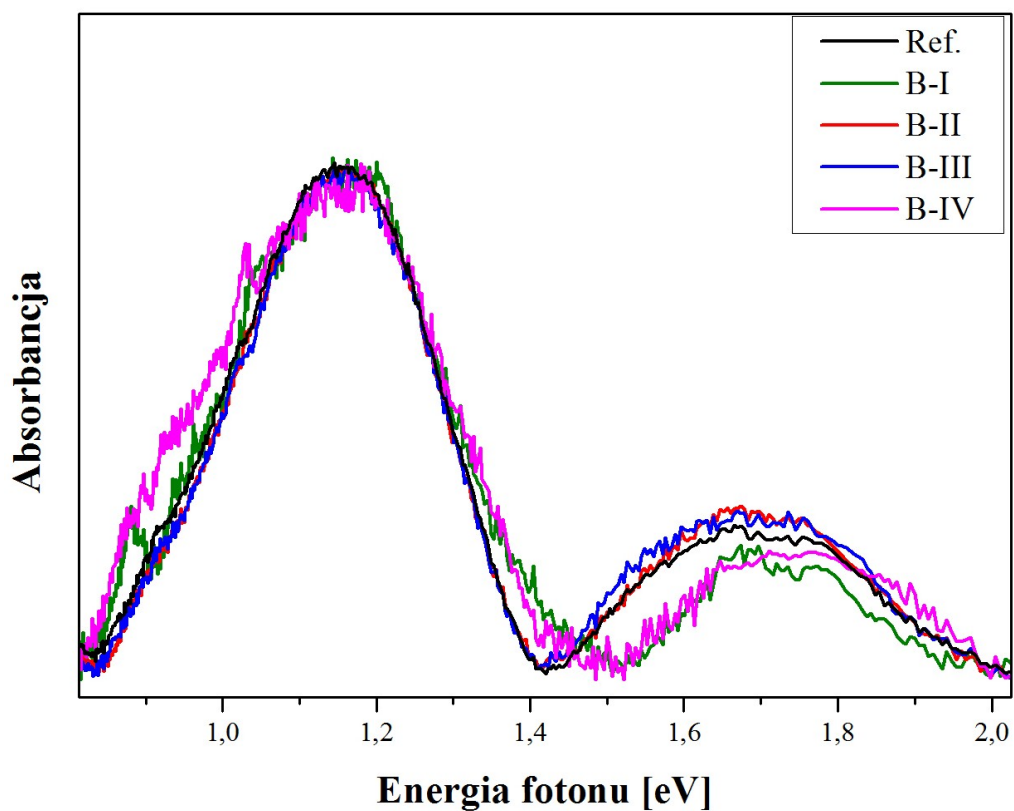
Rysunek 50. Materiał po wirowaniu, gdzie widoczne są kolorowe warstwy złożone z nanorurek o różnym przewodnictwie.



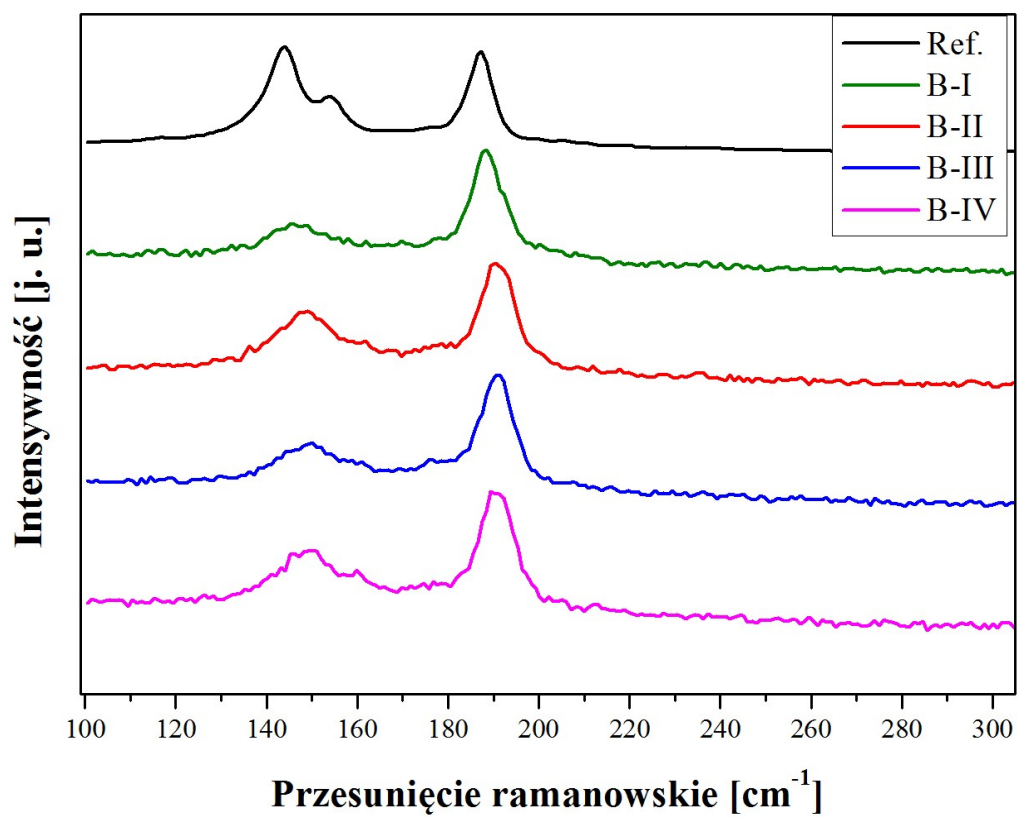
Rysunek 51. Widma OAS próbek z serii A.



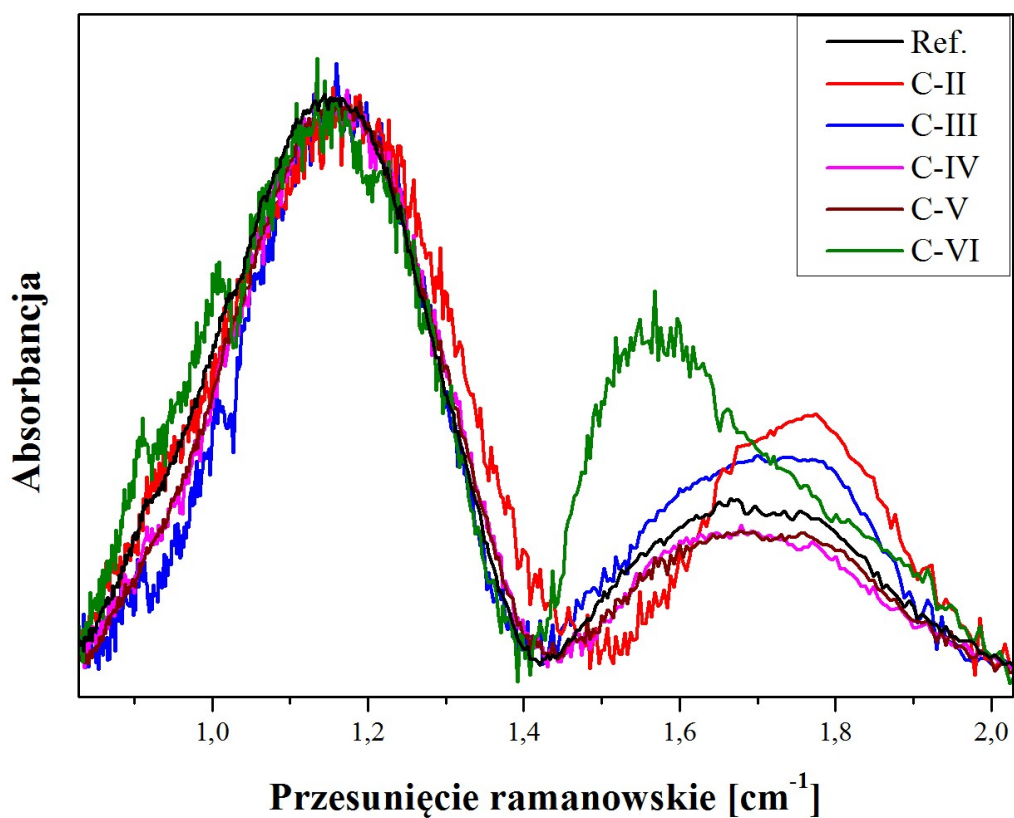
Rysunek 52. Widma ramanowskie próbek z serii A w zakresie RBM.



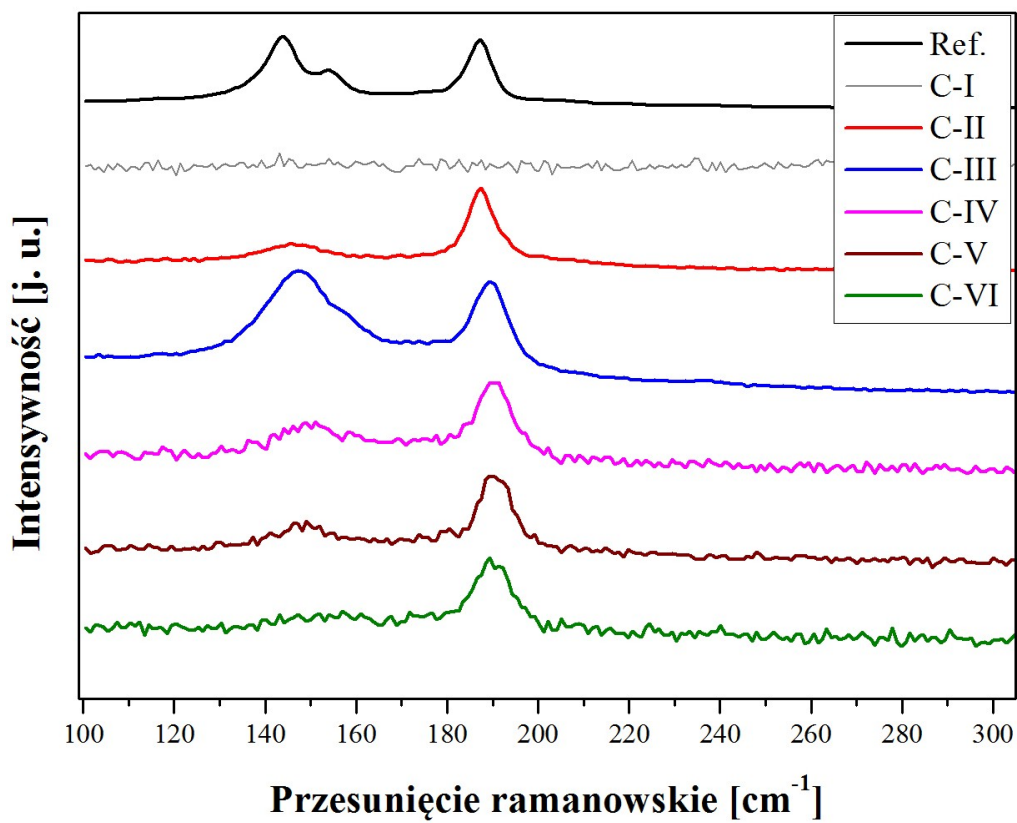
Rysunek 53. Widma OAS próbek z serii B.



Rysunek 54. Widma ramanowskie próbek z serii B w zakresie RBM.



Rysunek 55. Widma OAS próbek z serii C.



Rysunek 56. Widma ramanowskie próbek z serii C w zakresie RBM.

11.4 Wydajność separacji

Jak wynika z tabeli 5, 6, 7 oraz rysunków 51, 53, 55 zawartość nanorurek metalicznych we frakcjach zmienia się z różnym natężeniem w zależności od sposobu wirowania. Zawartość SWCNT-M w supernatancie wynosiła tylko 20,36%, ponieważ roztwór poddany był wirowaniu w celu oddzielenia niezdyspergowanych wiązek. W wyniku dekantacji wiązek zawierających większą ilość nanorurek metalicznych (w stosunku do materiału startowego) otrzymany roztwór zawierał mniej nanorurek typu metalicznego. Tym sposobem, etap wstępnego wirowania pozwala na częściową separację nanorurek. Biorąc pod uwagę zawartość SWCNT-M w użytym do procesu supernatancie, najlepszy wynik separacji otrzymano w serii A, gdzie maksymalna zawartość SWCNT-M wynosiła 37,81% we frakcji A-2. Pod względem zawartości nanorurek półprzewodnikowych, najbardziej wydajna separacja została osiągnięta w serii B, gdzie frakcja B-1 zawierała 87,33% SWCNT-S. W serii C najlepsze wyniki pod względem zawartości SWCNT-M osiągnięto we frakcji C-6, a największą zawartość nanorurek półprzewodnikowych odnotowano we frakcji C-4. Frakcja C-1 nie zawierała żadnych nanorurek (na co wskazuje widmo ramanowskie - rys 56), dlatego ta frakcja nie była brana pod uwagę. Nanorurki zebrane z dna probówki (A-4, B-4, C-6) wykazały się największą gęstością, co można tłumaczyć słabą dyspersją materiału skutkującą pozostałością wiązek nanorurek pokrytych surfaktantami. W serii A i C na dnie probówki znalazły się wiązki nanorurek o zwiększonej zawartości SWCNT-M. Wyjątkiem jest seria B, gdzie we frakcji B-4 wiązki zawierały mniej SWCNT-M niż użyty supernatant. Rozbieżności w otrzymanych wynikach wynikają ze sposobu zbierania frakcji. Ręczne pipetowanie nie jest wystarczająco dokładne, aby oddzielić od siebie tak cienkie warstwy płynu (~0,5 mm grubości), przez co zebrane frakcje są częściowo mieszaniną. Z tego samego powodu nie odnotowano koloru nanorurek w zebranych frakcjach, który widoczny był po procesie wirowania (rys 50). Wyniki spektroskopii ramanowskiej nie do końca pokrywają się z wynikami OAS. Niektóre frakcje (np. C-3) wykazują duże zmiany w zawartości danej średnicy (na co wskazuje RBM na widmach ramanowskich), jednak nie jest widoczne to na widmach OAS, gdzie zwiększenie udziału danej średnicy powinno skutkować wzrostem zawartości nanorurek danego typu. Brak tej zależności może być spowodowany zwiększonym udziałem innej średnicy (nanorurki innego typu), która nie jest widoczna przy zastosowanej długości fali lasera (830 nm).

Tabela 5. Zawartość nanorurek danego typu w poszczególnych frakcjach serii A.

Frakcja	Zawartość SWCNT-M [%]	Zawartość SWCNT-S [%]
Supernatant	20,36%	79,64
A-1	28,64%	71,36
A-2	<u>37,81%</u>	62,19
A-3	14,66%	<u>85,33</u>
A-4	24,94%	75,05

Tabela 6. Zawartość nanorurek danego typu w poszczególnych frakcjach serii B.

Frakcja	Zawartość SWCNT-M [%]	Zawartość SWCNT-S [%]
Supernatant	20,36%	79,64
B-1	12,67%	<u>87,33</u>
B-2	22,4%	77,6
B-3	<u>23,29%</u>	76,71
B-4	15,06%	84,94

Tabela 7. Zawartość nanorurek danego typu w poszczególnych frakcjach serii C.

Frakcja	Zawartość SWCNT-M [%]	Zawartość SWCNT-S [%]
Supernatant	20,36%	79,64
C-1	-	-
C-2	22,61%	77,39
C-3	27,29%	72,71
C-4	17,53%	<u>82,47</u>
C-5	17,91%	82,09
C-6	<u>32,67%</u>	67,33

Separacja nanorurek poprzez DGU jest skuteczną metodą pozwalającą oddzielić nanorurki metaliczne od półprzewodnikowych. Stopień separacji jest wystarczająco duży, aby w otrzymanym produkcie zaobserwować kolorowe frakcje (rys. 50). Pomimo tego, metoda DGU jest jedną z trudniejszych technik separacji SWCNT. Do jej zastosowania potrzebny jest specjalistyczny sprzęt (ultrawirówka) oraz długi czas działania ultradźwięków, skutkujący znacznym zwiększeniem ilości defektów w strukturze nanorurek. Dodatkową wadą procesu jest użycie medium gradientowego, które w tym przypadku stanowił roztwór sacharozy. Cukry posiadają silne powinowactwo do ścian nanorurek, przez co trudno je usunąć z ich powierzchni. Ponadto, ilość produktu otrzymanego w jednym procesie jest niewielka, co znacząco utrudnia analizę oraz oddzielenie otrzymanych frakcji. Metoda DGU może być znakomitym narzędziem analitycznym do kontroli jakości materiału otrzymywanego innymi metodami, ponieważ, przy zastosowaniu odpowiednio dokładnego kolektora frakcji, może pozwolić na analizę jakościową oraz ilościową. Innym rozwiązaniem może być zwiększenie ilości wirowanego roztworu, jednak z powodu ogromnego przeciążenia działającego na rotor, istnieje granica (podyktowana wytrzymałością materiału) możliwej do jednorazowego przetwarzania objętości.

Rozdział 12

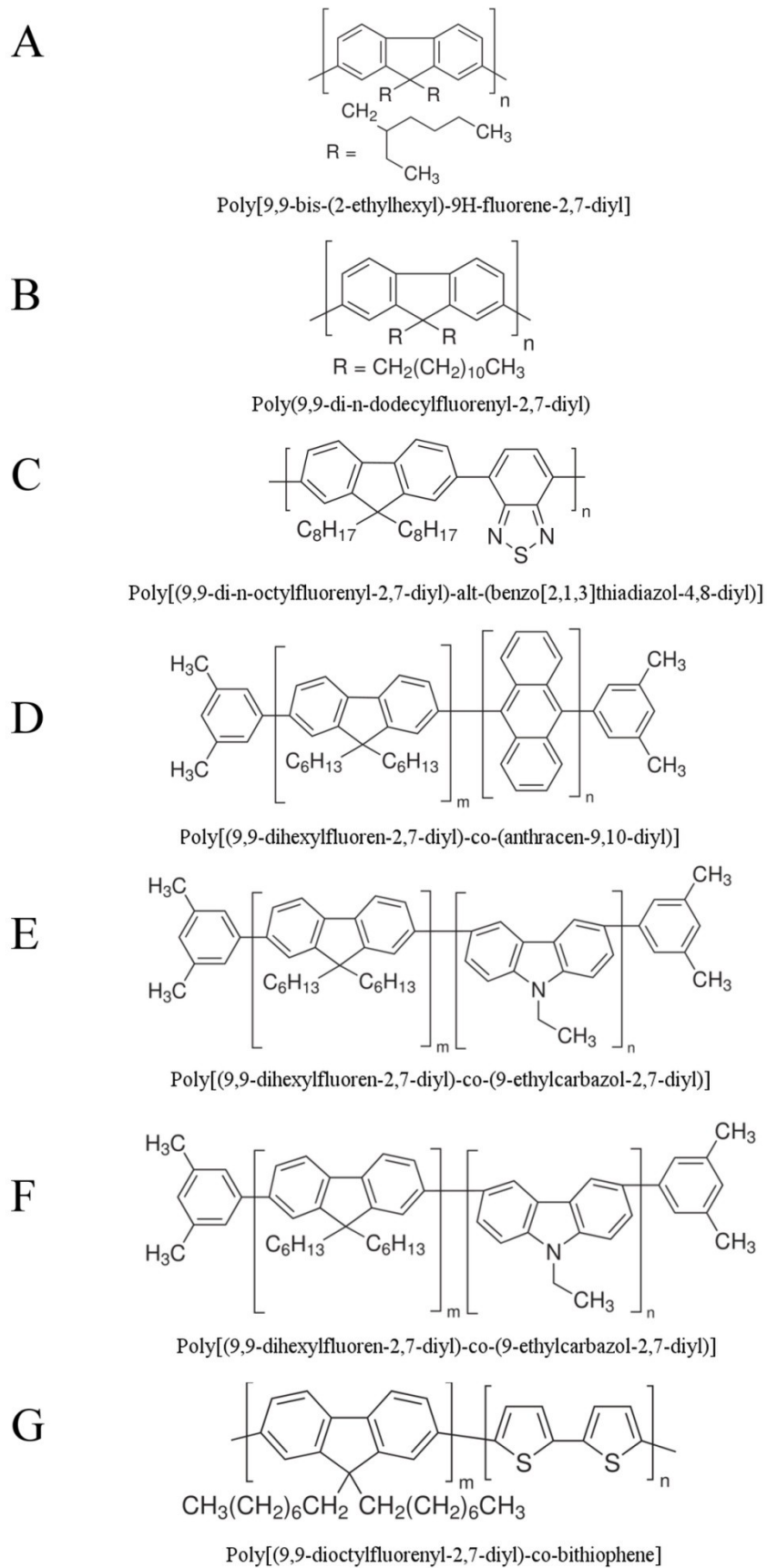
Separacja nanorurek węglowych przez funkcjonalizację polifluorenem

Kopolimery PFO (polifluoren) wykazują selektywną adsorpcję do jednościennych nanorurek węglowych. Dzięki tej właściwości, możliwe jest rozdzielenie nanorurek na poszczególne chiralności [69]. Istnieje wiele typów polimerów i kopolimerów PFO różniących się budową merów (rysunek 57). Polimery i kopolimery PFO charakteryzują się dobrymi właściwościami fluorescencyjnymi, dzięki czemu znalazły zastosowanie przy produkcji wyświetlaczy OLED. Do badań został użyty (Poly((9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-bithiophene), $C_{37}H_{44}S_2$) (rys. 57-G), którego podstawowe właściwości przedstawione są w tabeli 8.

Tabela 8. Właściwości kopolimeru poly((9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-bithiophene).

Wzór sumaryczny	$C_{37}H_{44}S_2$
Czystość	99,9%
Ciężar cząsteczkowy	$M_n > 20\ 000$
Fluorescencja (w chloroformie)	$\lambda_{ex} = 400\ \text{nm}$ $\lambda_{em} = 497\ \text{nm}$
Właściwości półprzewodnikowe	typ-P ruchliwość nośników = $5 \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

Wybrany do badań kopolimer PFO wykazuje słabą rozpuszczalność w etanolu i acetonie, natomiast bardzo dobrze rozpuszcza się w benzenie, toluenie, ksylenie, chloroformie i THF. Zbadano zdolność dyspersji roztworów PFO na bazie wyżej wymienionych rozpuszczalników, jednak z uwagi na wysoką toksyczność benzenu oraz jego pochodnych, do badań użyto roztworu PFO w THF. Roztwór PFO w chloroformie nie wykazywał selektywnej dyspersji, a otrzymana mieszanina okazała się niestabilna (hybryda PFO/CNT dekantowała w krótkim czasie).



Rysunek 57. Budowa wybranych polimerów i kopolimerów PFO.

Do separacji użyto jednościennych nanorurek węglowych otrzymanych metodą laserową przy użyciu katalizatora Pt/Re/Rh. Materiał startowy oczyszczony był według procedury opisanej w rozdziale 7.1 jednak z użyciem 20% roztworu wody królewskiej zamiast kwasu azotowego (V). Oczyszczony materiał został następnie poddany działaniu homogenizatora ultradźwiękowego w środowisku THF. W trakcie działania ultradźwięków, mieszanina chłodzona była lodem. Po 15 minutach homogenizacji, do dyspersji dodawany był małymi porcjami roztwór PFO, aż do zaobserwowania zmiany koloru na charakterystyczny dla polimeru (żółto-zielony). Następnie, roztwór był homogenizowany przez godzinę. Tak otrzymaną dyspersję odwirowano z prędkością 9000 RPM przez godzinę, a następnie oddzielono supernatant od osadu. Obie frakcje poddano oczyszczaniu i analizie.

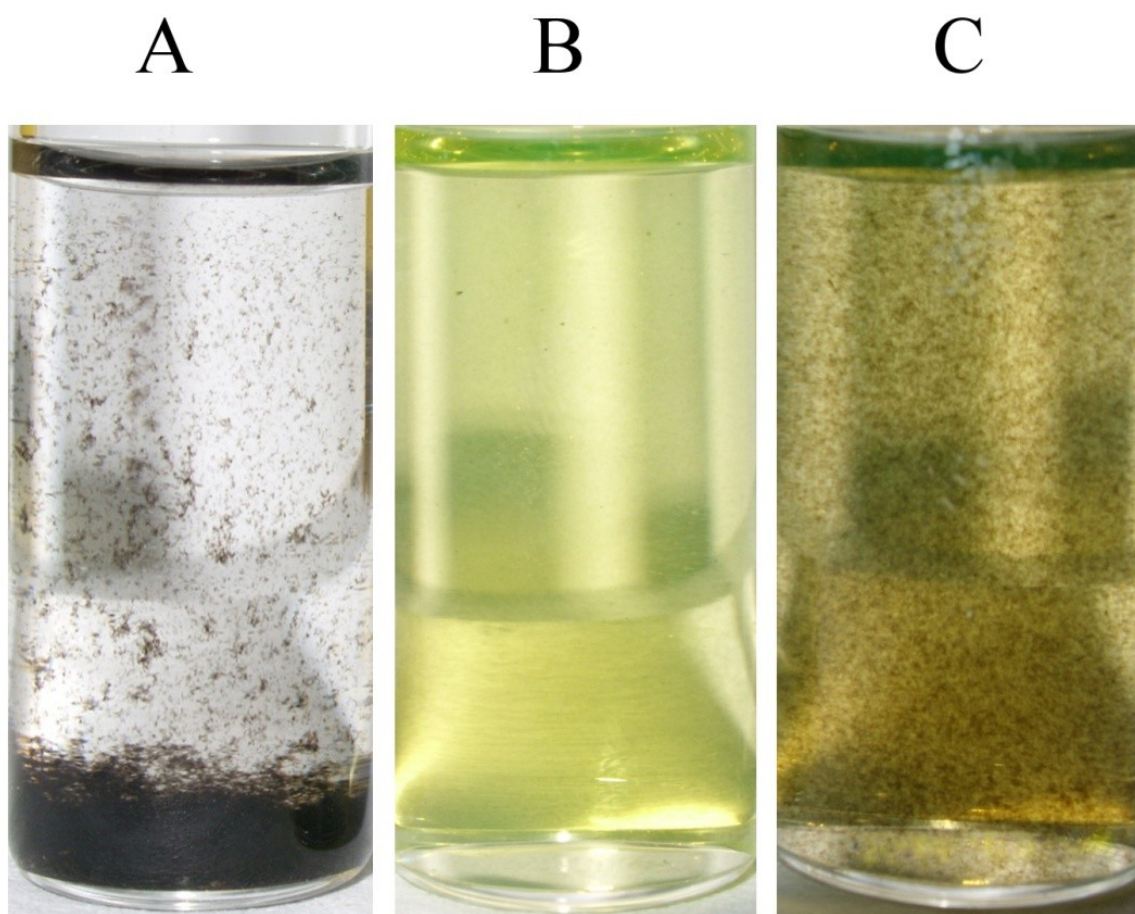
12.1 Oczyszczanie próbek do analizy

Z uwagi na silne właściwości fluorescencyjne PFO, otrzymane próbki poddano starannemu oczyszczaniu przed analizą spektroskopową. Pierwszym etapem oczyszczania było wielokrotne przemywanie próbki THF połączone z wirowaniem. Miało to na celu usunięcie nadmiaru kopolimeru PFO z próbki. Następnie, próbki były wygrzewane w temperaturze 600°C pod próżnią ($\sim 6 \cdot 10^{-6}$ mbar), dzięki czemu pozostały na powierzchni nanorurek kopolimer ulegał rozkładowi. Tak oczyszczone próbki zostały następnie zdyspergowane w acetonie i naniesione w postaci cienkiej warstwy na szkło kwarcowe. Próbki zostały zanalizowane przy pomocy OAS i spektroskopii ramanowskiej (laser 514 i 785 nm). Część nieoczyszczonego materiału pozostawiono w celu weryfikacji stabilności dyspersji. Po upływie 2 miesięcy, supernatant nadal zachował klarowność. Nie zaobserwowano żadnych aglomeratów SWCNT, co świadczy o dużej stabilności otrzymanej dyspersji (rys. 58B).

12.2 Wydajność separacji

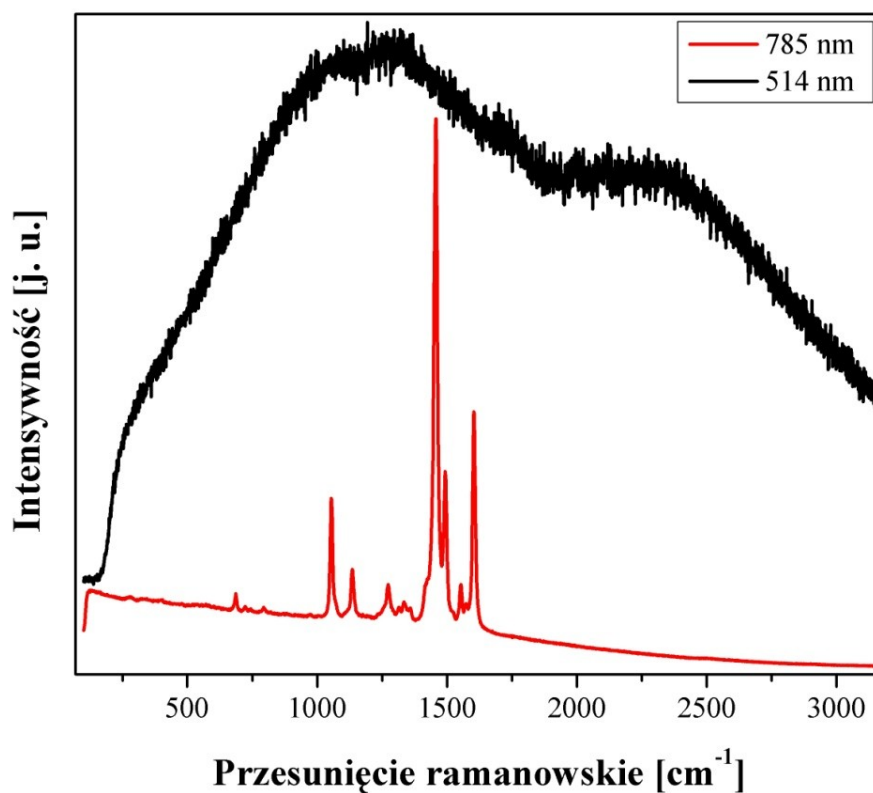
Analizie ramanowskiej poddano próbki po oczyszczaniu oraz świeżo po procesie separacji. Na widmie ramanowskim PFO (rys. 59) widoczne są silne sygnały pochodzące od materiału wzbudzonego laserem o długości fali 785 nm. Przy użyciu lasera 514 nm

takie zachowanie nie zostało odnotowane, co może wynikać z dużego odstępu pomiędzy długością fali lasera a częstotliwością rezonansową polimeru. Widmo PFO wykonane przy pomocy lasera 514 nm zawiera szerokie piki świadczące o częściowej fluorescencji wzbudzonej światłem lasera. W przypadku próbki po procesie, gdzie PFO nadal pokrywało ściany nanorurek, sytuacja jest odwrotna (rys. 60). Silne sygnały pochodzące od wprowadzonych w rezonans fononów rejestrowane są przy użyciu lasera 514 nm, natomiast laser 785 nm nie wzbudza rezonansu PFO.

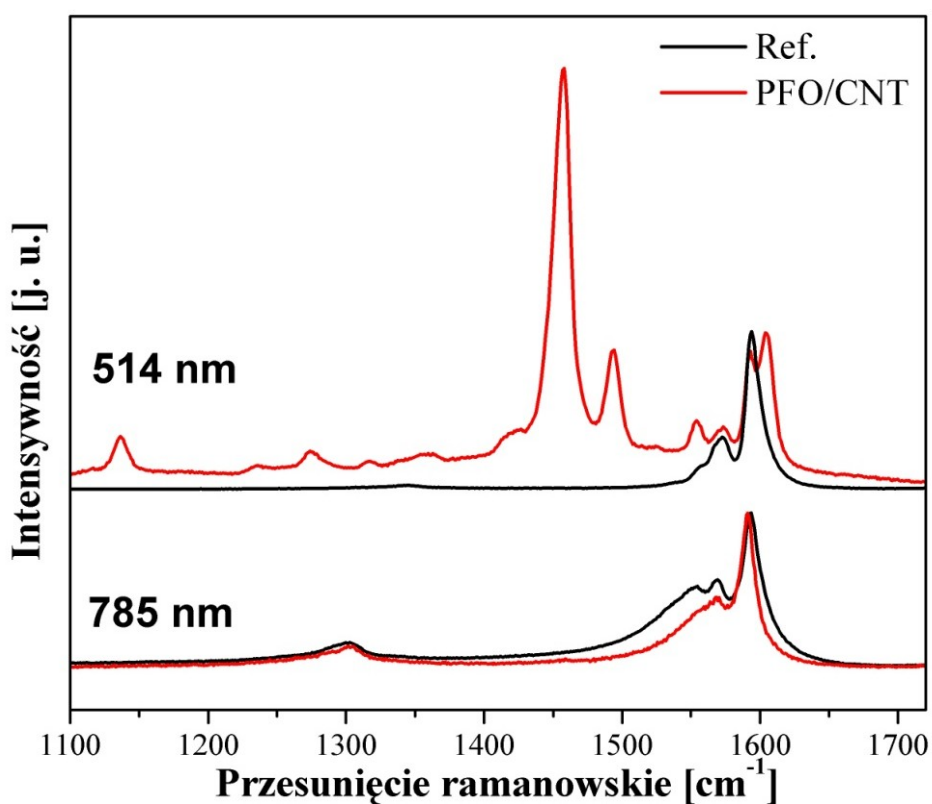


Rysunek 58. A- SWCNT w czystym THF, B- supernatant (po 2 miesiącach), C- sedyment (po 2 miesiącach).

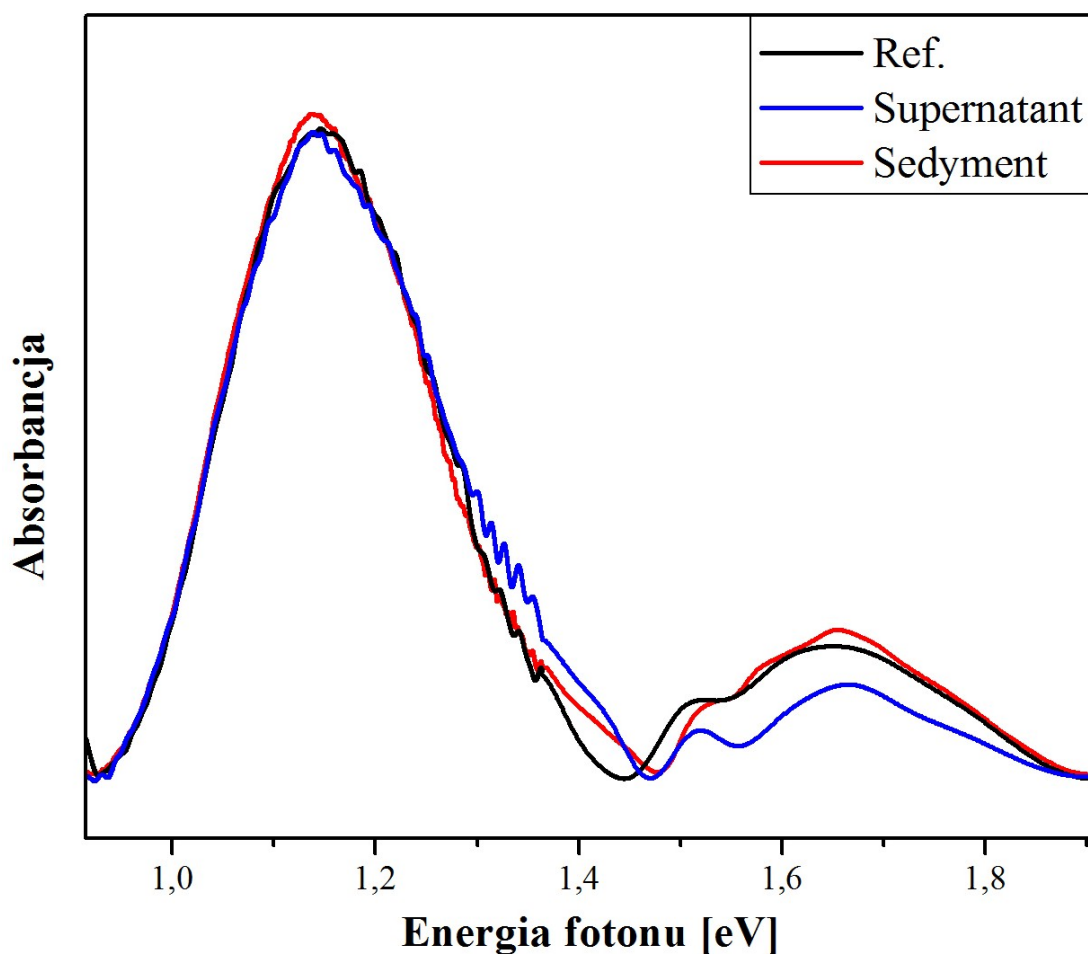
Zachowanie to można wytłumaczyć wymianą energii pomiędzy nanorurkami a polimerem, przez co wzbudzenie fononów zachodzi przy krótszej fali. Jednocześnie na widmie ramanowskim PFO/CNT, wykonanym za pomocą lasera 785 nm (rys. 60), widoczne jest zwężenie piku G, czego przyczyną jest rozbitcie wiązek i izolacja nanorurek.



Rysunek 59. Widmo ramanowskie PFO wykonane przy pomocy lasera 514 nm i 785 nm.



Rysunek 60. Widmo ramanowskie hybrydy PFO/CNT wykonane przy pomocy lasera 514 i 785 nm.



Rysunek 61. Widmo OAS próbek po oczyszczeniu.

Spektroskopia absorpcyjna w zakresie UV-Vis-NIR wykazała zmniejszoną zawartość nanorurek metalicznych w supernatancie. Na podstawie widma OAS próbek po oczyszczeniu, obliczono zawartość nanorurek poszczególnych typów. Zawartość nanorurek metalicznych w supernatancie spadła z 22% (materiał startowy) do około 9%. Zawartość nanorurek metalicznych w sedymencie utrzymała się na tym samym poziomie (~20%), ponieważ nieznaczna część materiału przeszła do supernatantu (mała wydajność dyspersji). Różnica w zawartości SWCNT-M w próbce referencyjnej (22%) i sedymencie wynika z niedoskonałości techniki służącej do pomiaru zawartości nanorurek danego typu. Badanie zawartości metodami spektroskopowymi na podkładzie ze szkła kwarcowego może być obarczone dużym błędem ($\pm 5\%$). Błąd pomiarowy wynika z niejednorodności cienkiego filmu z nanorurek, który osadza się na powierzchni szkła, początkowo łącząc się w wysepki, stopniowo zapełniające powierzchnię. Dodatkowo,

użyte do pomiarów szkło kwarcowe nie jest w 100% amorficzne i z tego powodu wykazuje anizotropię. Kryształy SiO₂ powodują polaryzację i ugięcie światła przechodzącego przez próbkę. W efekcie otrzymane widmo może się znacząco różnić, w zależności od ułożenia szklanej płytki. W przypadku stosowania kwarcowych kuwet, których orientacja przestrzenna nie zmienia się podczas analizy, efekt ten jest rekompensowany poprzez odcięcie tła. Ilość materiału otrzymana tą metodą separacji była niewystarczająca, aby przeprowadzić analizę w roztworze. Podczas badania materiału za pomocą OAS wykonano szereg pomiarów, zmieniając orientację szklanego podkładu. Do obliczenia zawartości nanorurek, wybrano widma najczęściej powtarzające się. Zawartość nanorurek poszczególnych typów przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Zawartość nanorurek poszczególnych typów w otrzymanych frakcjach.

	Materiał startowy	Supernatant	Sedyment
Zawartość SWCNT-M [%]	22,2	9,5	20,4
Zawartość SWCNT-S [%]	77,8	90,5	79,6

Rozdział 13

Podsumowanie i wnioski

W trakcie prowadzenia badań w ramach pracy doktorskiej opracowano efektywne metody separacji oraz selektywnej destrukcji nanorurek węglowych. Z uwagi na charakter procesów separacji nanorurek węglowych, konieczne było:

- opracowanie efektywnej metody oczyszczania nanorurek,
- opracowanie efektywnej metody dyspersji nanorurek w roztworach wodnych,
- określenie najbardziej selektywnego surfaktantu.

Opracowane procesy separacji opierają się na konkurencji oddziaływań pomiędzy nanorurkami a agarozą i surfaktantami. Jednostopniowy proces separacji metodą freeze-squeeze pozwala na:

- uzyskanie do 50% SWNCT-M we frakcji metalicznej,
- uzyskanie do 81,5% SWNCT-S we frakcji półprzewodnikowej,
- wydajność separacji może być łatwo zwiększona przez zwielokrotnienie liczby stopni tj. powtórna separację otrzymanego produktu.

Używana w procesie separacji agarozą, wymusiła opracowanie efektywnego sposobu jej usunięcia z powierzchni nanorurek. Dwuetapowy proces usuwania agarozy polegał na:

- strącaniu kwasu deoksyholowego kwasem chlorowodorowym,
- rozpuszczeniu osadu za pomocą alkoholu etylowego.

Proces został zbadany pod względem:

- skuteczności usunięcia agarozy z powierzchni nanorurek,
- niedestruktywności w stosunku do nanorurek.

Procesem mającym największe perspektywy zastosowania w przemysłowej separacji nanorurek okazała się chromatografia cieczowa (żelowo-permeacyjna). Dzięki zastosowaniu dwóch rodzajów eluentu (roztworu SDS i DOC) możliwe było oddzielenie nanorurek i otrzymywanie frakcji nanorurek metalicznych i półprzewodnikowych w jednym procesie.

Opracowano preparatykę wypełnienia kolumny chromatograficznej odznaczającą się:

- wysoką selektywnością,
- sztywnością pozwalającą na stosunkowo duży przepływ fazy nośnej (skrząc czas procesu).

Stosując chromatografię cieczową otrzymano frakcje zawierające:

- 50,4% SWCNT-M we frakcji metalicznej (frakcja-SDS),
- 96,2% SWCNT-S we frakcji półprzewodnikowej (frakcja-DOC).

Zwiększając liczbę kolumn chromatograficznych możliwe jest:

- prowadzenie procesu w skali przemysłowej,
- uzyskanie większej selektywności.

Proces selektywnej destrukcji opartej na powolnym utlenianiu nanorurek metalicznych charakteryzował się:

- otrzymaniem materiału o zawartości nanorurek półprzewodnikowych 92,7%,
- bardzo wysokim stopniem grafityzacji próbki końcowej (stosunek $G/D=17,2$),
- selektywnością w odniesieniu do średnicy jak i chiralności nanorurek,
- możliwością przeprowadzenia w bardzo dużej skali przy użyciu podstawowych aparatów (piec rurowy),
- brakiem substancji pomocniczych, które należy usunąć przed dalszym użyciem.

Separacja SWCNT przy pomocy DGU pozwoliła na rozdzielenie nanorurek w stopniu pozwalającym na zaobserwowanie kolorów frakcji. Metoda jest mało wydajna pod względem ilości materiału, jednak pozwala na dokładne zbadanie składu próbki.

Funkcjonalizacja nanorurek kopolimerem PFO pozwoliła na otrzymanie materiału:

- zawierającego około 90,5% nanorurek półprzewodnikowych,
- posiadającego dużą stabilność dyspersji.

Bibliografia

- [1] R. Feynman, "There's Plenty of Room at the Bottom", Caltech Engineering and Science, Volume 23:5, 22-36 (1960)
- [2] J.D. Watson, F.H.C. Crick, "Molecular structure of nucleic acids: a structure for deoxyribose nucleic acid.", Nature 171, 737-738 (1953)
- [3] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, „Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope”, Nature 344, 524 - 526 (1990)
- [4] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes", Elsevier Inc. (1996)
- [5] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon" Nature 354, 56-58 (1991)
- [6] Л. В. Радущкевич, "О Структуре Углерода, Образующегося При Термическом Разложении Окиси Углерода На Железном Контакте", Журнал Физической Химии 26, 88–95 (1952).
- [7] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, "Are fullerene tubules metallic?", Physical Review Letters 68, 631–634 (1992)
- [8] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", Nature 363, 605 - 607 (1993)
- [9] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", Nature 363, 603 - 605 (1993).
- [10] G. Binnig, H. Rohrer, "Scanning tunneling microscopy- from birth to adolescence", Nobel Lecture Physics, 389-409 (1986)
- [11] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene", Nature 318, 162 - 163 (1985)
- [12] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", Science 306, 5696 pp. 666-669 (2004)

- [13] M. T. Pettes, L. Shi, “Thermal and Structural Characterizations of Individual Single-, Double-, and Multi-Walled Carbon Nanotubes”, *Advanced Functional Materials* 19, 24, 3918–3925 (2009)
- [14] T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, “Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes”, *Nature* 391, 1, 62-64 (1998)
- [15] I. Kuryliszyn-Kudelska, A. Małolepszy, M. Mazurkiewicz, L. Stobinski, W. Dobrowolski, “Magnetic Properties of “As-Prepared” and Chemically Modified Multiwalled Carbon Nanotubes”, *Acta Physica Polonica A* 119, 5, 597-599 (2011)
- [16] R. R. Bacsa, C. Laurent, A. Peigney, P. Puech, H. Hubel, D. Dunstan, W. S. Bacsa, “Structural and mechanical properties of double wall carbon nanotubes”, *NSTI-Nanotech* 3, 214-217 (2004)
- [17] Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, R. Hatakeyama, “Narrow-Chirality Distributed Single-Walled Carbon Nanotube Growth from Nonmagnetic Catalyst”, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (28), 9570–9572 (2010)
- [18] Y. Sato, K. Yanagi, Y. Miyata, K. Suenaga, H. Kataura, S. Iijima, “Chiral-Angle Distribution for Separated Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Nano Letters*, 8 (10), 3151–3154 (2008)
- [19] B. Chandra, “Synthesis and Electronic Transport in Known Chirality Single Wall Carbon Nanotubes”, *Columbia University, PhD*, 1-139 (2009)
- [20] P. G. Collins, P. Avouris, “Nanotubes for Electronics”, *Scientific American*, 62-69 (2000)
- [21] S. S. Wijeratne, N. C. Harris, C. H. Kiang, “Helicity Distributions of Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Implication on the Growth Mechanism”, *Materials* 3, 2725-2734 (2010)
- [22] Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan, P. Sheng, “Superconductivity in 4 Angstrom Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Science*, 292, 5526, 2462-2465 (2001)
- [23] G. Zhou, W. Duan, B. Gu, “Single electron emission from the closed-tips of single-walled carbon nanotubes”, *Journal of Chemical Physics* 121, 12600 (2004)

- [24] P. M. Rafailov, J. Maultzsch, C. Thomsen, “Electrochemical switching of the Peierls-like transition in metallic single-walled carbon nanotubes”, *Physical Review B* 72, 045411 (2005)
- [25] S. Tretiak, S. Kilina, A. Piryatinski, A. Saxena, R. L. Martin, A. R. Bishop, “Excitons and Peierls Distortion in Conjugated Carbon Nanotubes”, *Nano Letters* 7, 1, 86-92 (2007)
- [26] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H. Dai, “Ballistic carbon nanotube field-effect transistors”, *Nature* 424, 654-657 (2003)
- [27] M. S. Fuhrer, M. Forero, A. Zettl, P. L. McEuen, “Ballistic Transport in Semiconducting Carbon Nanotubes”, *Electronic Properties of Molecular Nanostructures*, American Institute of Physics (2001)
- [28] Z. Xu, W. Lu, W. Wang, C. Gu, K. Liu, X. Bai, E Wang, H. Dai, “Converting Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes into Semiconductors by Boron/Nitrogen Co-Doping”, *Advanced Materials* 20, 19, 3615–3619 (2008)
- [29] T. Mühl, M. Ritschel, R. Kozhuharova, D. Elefant, A. Graff, A. Leonhardt, I. Mönch, C. M. Schneider, S. Groudeva-Zotova, “Magnetic properties of aligned ferromagnetically filled carbon nanotubes”, *Highlights*, 27-30 (2002)
- [30] M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, R. S. Ruoff, “Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load”, *Science* 287, 5453, 637-640 (2000)
- [31] B.G. Demczyk, Y.M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, R.O. Ritchie, “Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes”, *Materials Science and Engineering A* 334, 173–178 (2002)
- [32] M. Meo, M. Rossi, “Prediction of Young’s modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling”, *Composites Science and Technology* 66, 1597–1605 (2006)
- [33] Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura, “Optical Evaluation of the Metal-to-Semiconductor Ratio of Single-Wall Carbon Nanotubes”, *Journal of Physical Chemistry C* 112, 13187–13191 (2008)

- [34] Y. Miyauchi, M. Oba, S. Maruyama, "Cross-polarized optical absorption of single-walled nanotubes by polarized photoluminescence excitation spectroscopy" *Physical Review B* 74, 205440-1 - 205440-6 (2006)
- [35] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, "Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes", *Synthetic Metals* 103, 2555-2558 (1999)
- [36] S. Piscanec, M. Lazzeri, J. Robertson, A. C. Ferrari, F. Mauri, "Optical Phonons in Carbon Nanotubes: Kohn Anomalies, Peierls Distortions and Dynamic Effects", *Physical Review B* 75 (3), 1-24 (2007)
- [37] A. Sapota, „Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (substancje smołowe rozpuszczalne w cykloheksanie) Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego”, *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*, R. 18, nr 2(32), 179-208 (2002)
- [38] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon, "Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Accounts of Chemical Research* 35, 1105-1113 (2002)
- [39] C.Y. Du, T.S. Zhao, Z.X. Liang, "Sulfonation of carbon-nanotube supported platinum catalysts for polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Power Sources* 176, 9–15 (2008)
- [40] Y. Wang, S. V. Malhotra, F. J. Owens, Z. Iqbal, "Electrochemical nitration of single-wall carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters* 407, 1–3, 17, 68–72 (2005)
- [41] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, "Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes", *Carbon* 46, 833 –840 (2008)
- [42] R. Brukh, S. Mitra, "Kinetics of carbon nanotube oxidation", *Journal of Materials Chemistry* 17, 619-623 (2007)
- [43] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, "Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode", *Journal of the American Chemical Society* 123, 6536-6542 (2001)

- [44] A. Bianco, K. Kostarelos, M. Prato, “Applications of carbon nanotubes in drug delivery”, *Current Opinion in Chemical Biology* 9, 6, 674–679 (2005)
- [45] Z. Liu, K. Chen, C. Davis, S. Sherlock, Q. Cao, X. Chen, H. Dai, “Drug delivery with carbon nanotubes for in vivo cancer treatment”, *Cancer Research* 68(16), 6652-6660 (2008)
- [46] J. Wang, “Carbon-Nanotube Based Electrochemical Biosensors: A Review“, *Electroanalysis* 17, 1, 7-14 (2004)
- [47] J. Chaste, L. Lechner, P. Morfin, G. Fève, T. Kontos, J. M., Berroir, D. C. Glattli, H. Happy, P. Hakonen, B. Placüais, “Single Carbon Nanotube Transistor at GHz Frequency”, *Nano Letters* 8, 2, 525-528 (2008)
- [48] J. M. Bonard, J.-P. Salvetat, T. Stöckli, L. Forró, A. Châtelain, “Field emission from carbon nanotubes: perspectives for applications and clues to the emission mechanism”, *Applied Physics A* 69, 245–254 (1999)
- [49] J. M. Bonard, F. Maier, T. Stöckli, A. Châtelain, W. A. de Heer, J. P. Salvetat, L. Forró, “Field emission properties of multiwalled carbon nanotubes”, *Ultramicroscopy* 73, 7-15 (1998)
- [50] X. S. Yang, “Modelling heat transfer of carbon nanotubes”, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 13, 893 (2005)
- [51] J. Hone, “Carbon Nanotubes: Thermal Properties”, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 603-610 (2004)
- [52] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G. Meyer, “The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy”, *Science* 325, 1110-1114 (2009)
- [53] P. J. F. Harris, “Carbon nanotube composites”, *International Materials Reviews* 49, 1, 31-43 (2004)
- [54] R. Khare, S. Bose, “Carbon Nanotube Based Composites- A Review”, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering* 4, 1, 31-46 (2005)
- [55] S. K. Young, F. L. Beyer, M. S. Bratcher, “Exploiting Polymer Nanomaterials Technology for the U.S. Army’s Objective Force”, *Army Research Laboratory*, 1-21 (2002)

- [56] W. Feng, "Hydrogen Sulfide Adsorption/Oxidation On Carbonaceous Surfaces And Its Application In Vapor Phase Mercury Control", University of Pittsburgh, PhD, 1-158 (2005)
- [57] G. E. Fryxell, G. Cao, "Environmental Applications of Nanomaterials Synthesis Sorbents and Sensors", Imperial College Press London, 1-507 (2007)
- [58] Q. H. Yang, P. X. Hou, S. Bai, M. Z. Wang, H. M. Chen, "Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes, Chemical Physics Letters 345, 18-24 (2001)
- [59] Y. Ando, X. Zhao, "Synthesis of Carbon Nanotubes by Arc-Discharge Method", New Diamon and Frontier Carbon Technology 16, 3, 123-137 (2006)
- [60] G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, "Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method", Chemistry of Materials 10, 260-267 (1998)
- [61] T. Gökçen, C. E. Dateo, M. Meyyappan, "Modeling of the HiPco process for carbon nanotube production. II. Reactor-scale analysis.", Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2(5), 535-44 (2002)
- [62] M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, "Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study", Journal of Vacuum Science & Technology A 19, 4, 1800-1805 (2001)
- [63] A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, X. Fan, S. J. Pennycook, "In situ imaging and spectroscopy of single-wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization", Applied Physics Letters 76, 2, 182-184 (2000)
- [64] M. H. Rummeli, C. Kramberger, M. Loeffler, O. Jost, M. Bystrzejewski, A. Gruneis, T. Gemming, W. Pompe, B. Buechner, T. Pichler, "Catalyst volume to surface area constraints for nucleating carbon nanotubes", Journal of Physical Chemistry B, 11,1, 8234-8241 (2007)
- [65] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, "Raman spectroscopy of carbon nanotubes", Physics Reports 409, 2, 47-99 (2005)

- [66] E. H. Háróz, W. D. Rice, B. Y. Lu, S. Ghosh, R. H. Hauge, R. B. Weisman, S. K. Doorn, J. Kono, “Enrichment of Armchair Carbon Nanotubes via Density Gradient Ultracentrifugation: Raman Spectroscopy Evidence”, *ACS Nano* 4, 4, 1955–1962 (2010)
- [67] M. S. Strano, M. Zheng, A. Jagota, G. B. Onoa, D. A. Heller, P. W. Barone, M. L. Usrey, “Understanding the Nature of the DNA-Assisted Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Fluorescence and Raman Spectroscopy”, *Nano Letters* 4, 4, 543-550 (2004)
- [68] E. Ruska, “The Development Of The Electron Microscope And Of Electron Microscopy”, Nobel lecture, December 8, (1986)
- [69] F. CHEN, B. WANG, Y. CHEN, L. J. LI, “Toward the Extraction of Single Species of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Fluorene-Based Polymers”, *Nano Letters* 7, 10, 3013–3017 (2007)

Spis rysunków i tabel

Rysunek 1. Zdjęcia wykonane przy pomocy mikroskopu sił atomowych AFM. A- chromosom X, B- pojedynczy bit na dysku twardym.

Rysunek 2. Obraz pierwszej nanoczcionki wykonany przy pomocy skaningowego mikroskopu tunelowego STM. Litery zbudowane są z pojedynczych atomów ksenonu.

Rysunek 3. Pierwsze zdjęcia nanorurek węglowych. A - L. Radushkevich (1952 r.), B - S. Ijima (1991 r.)

Rysunek 4. Modele trzech podstawowych typów nanorurek. A- jednościenne nanorurki węglowe, B- dwuścienne nanorurki węglowe, C- wielościenne nanorurki węglowe.

Rysunek 5. Budowa jednościennych nanorurek węglowych i ich podział ze względu na chiralność. Modele przedstawiają nanorurki typu: A- armchair, B- chiral, C-zigzag.

Rysunek 6. A- Wektor chiralny \vec{OA} zdefiniowany przez wektory jednostkowe a_1, a_2 oraz kąt chiralny θ (względem osi zig-zag, gdzie $\theta=0^\circ$). Diagram przedstawia konstrukcję nanorurki o indeksach $(n, m)=(4, 2)$ i $\theta=20^\circ$. B- Zestawienie możliwych wektorów chiralnych określonych przez pary indeksów (n, m) . Niebieskie kropki wskazują nanorurki metaliczne, czerwone kropki wskazują nanorurki półprzewodnikowe.

Rysunek 7. A-Model zwoju grafitowego, B- Model wielościennej nanorurki węglowej.

Rysunek 8. Analogia pomiędzy budową lalki Matrioszki (A, B) i wielościennej nanorurki węglowej (C).

Rysunek 9. Wiązka jednościennych nanorurek węglowych. A- zdjęcie wykonane przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM, B- model budowy wiązki nanorurek.

Rysunek 10. Budowa urządzenia do badania właściwości elektrycznych pojedynczej nanorurki węglowej. A - schemat urządzenia, B - zdjęcie gotowego urządzenia wykonane przy pomocy mikroskopu sił atomowych AFM.

Rysunek 11. Wykres podatności magnetycznej podstawowych form węgla.

Rysunek 12. A- struktura pasmowa przewodzącej nanorurki fotelowej (5,5). B- gęstość stanów energetycznych (DoS) nanorurki (5, 5). C- struktura pasmowa półprzewodnikowej nanorurki chiralnej (5, 4). D- gęstość stanów energetycznych (DoS) nanorurki (5, 4).

Rysunek 13. Wykres Kataury obrazujący zależność pomiędzy średnicą nanorurki a energią pasma wzbronionego (wartość energii pomiędzy osobliwościami Van Hove'a).

- Rysunek 14.** Schemat nanokontenera do przenoszenia leków w chemioterapii kierowanej.
- Rysunek 15.** A-Schemat ideowy biosensora na bazie SWCNT. B- Działający prototyp soczewki monitorującej poziom cukru.
- Rysunek 16.** Elastyczny układ elektroniczny wydrukowany przy pomocy tuszu na bazie jednościennych nanorurek węglowych.
- Rysunek 17.** A- Prototypowy wyświetlacz FED (1999 r.), B- Ekran wykonany w technologii FED o częstotliwości odświeżania 240 fps (2008 r.).
- Rysunek 18.** A-Sonda mikroskopu sił atomowych AFM zbudowana z pojedynczej nanorurki węglowej, B- Obraz cząsteczki pentacenu wykonany przy pomocy mikroskopu AFM z sondą na bazie CNT, C-Model cząsteczki pentacenu.
- Rysunek 19.** Rower firmy BMC o masie 1 kg wyprodukowany z kompozytu na bazie nanorurek węglowych.
- Rysunek 20.** A- Schemat aparatury do syntezy CNT w łuku elektrycznym, B- Depozyt węglowy otrzymany podczas wyładowania, C- Łuk węglowy podczas procesu.
- Rysunek 21.** A- widmo absorpcyjne jednościennych nanorurek węglowych w zakresie UV-Vis-NIR. B- przejścia energetyczne pomiędzy osobliwościami Van Hove'a nanorurek półprzewodnikowych, C- przejścia energetyczne pomiędzy osobliwościami Van Hove'a nanorurek metalicznych.
- Rysunek 22.** Widmo ramanowskie jednościennych nanorurek węglowych otrzymane przy pomocy lasera 830 nm.
- Rysunek 23** A- budowa transmisyjnego mikroskopu elektronowego, B- sitko z próbką nanorurek węglowych, C- zdjęcie próbki.
- Rysunek 24.** Termogram jednościennych nanorurek węglowych. I- spalanie węgla amorficznego, II, III- spalanie SWCNT, IV- spalanie grafitu.
- Rysunek 25.** A- termogram surowego materiału nanorurkowego, B- termogram materiału po oczyszczeniu.
- Rysunek 26.** Widmo ramanowskie materiału startowego i materiału po oczyszczeniu.
- Rysunek 27.** Zdjęcia TEM materiału startowego (górze) i materiału po oczyszczeniu (dół). Zdjęcie we wstawce pokazuje materiał w mniejszym powiększeniu (skala 100 nm).

Rysunek 28. A- wyplukiwanie resztek węgla amorficznego roztworem NaOH, B- zestaw do ekstrakcji katalizatora (1- czasza grzejna, 2- kolba z materiałem, 3- chłodnica zwrotna), C- piec do utleniania materiału nanorurkowego (4- przepływomierz, 5- piec rurowy, 6- pompa próżniowa), D- zestaw do filtracji (7- kolba z filtrem membranowym, 8- pompa próżniowa, 9- płuczka).

Rysunek 29. Wzory strukturalne surfaktantów. A- SDS, B- CPC, C- CTAB, D- CAPB, E- DOC, F- X100.

Rysunek 30. Postęp dyspersji w czasie sonikacji. I – X100, II – CAPB, III – CTAB, IV – CPC, V- SDS, VI – DOC.

Rysunek 31. Widma OAS próbek po 8 godzinach sonikacji (górny wykres) oraz widma po wirowaniu (dolny wykres). I – X100, II – CAPB, III – CTAB, IV – CPC, V- SDS, VI – DOC.

Rysunek 32. Zdjęcia próbek przed (górze) i po wirowaniu (dół). Roztwory surfaktantów: I – X100, II – CAPB, III – CTAB, IV – CPC, V- SDS, VI – DOC.

Rysunek 33. Widma dyspersji nanorurek przed (czarna linia) i po wirowaniu (czerwona linia). Roztwory surfaktantów: I – X100, II – CAPB, III – CTAB, IV – CPC, V- SDS, VI – DOC.

Rysunek 34. Aparatura do dyspersji nanorurek. 1- próbka, 2- termopara, 3- termometr elektroniczny, 4- sonda ultradźwiękowa, 5- płaszcz wodny, 6- procesor ultradźwiękowy.

Rysunek 35. Żel agarozowy zawierający nanorurki A- przed zamrożeniem, B- po zamrożeniu. C- wyciskanie żelu.

Rysunek 36. A- widmo OAS frakcji S (linia czerwona), frakcji S (o) (linia purpurowa), frakcji M (linia niebieska) oraz materiału startowego (linia czarna). B- zdjęcie TEM frakcji S, C- zdjęcie TEM frakcji S (o).

Rysunek 37. Widma ramanowskie frakcji S (linia czerwona), frakcji S (o) (linia purpurowa), frakcji M (linia niebieska), materiału startowego (linia czarna), oraz żelu agarozowego (linia zielona). A- widmo w zakresie RBM. Linia przerywana oddziela sygnał nanorurek metalicznych i nanorurek półprzewodnikowych. B- widma w pełnym zakresie obrazujące sygnały pochodzące od agarozy.

Rysunek 38. Kolumna chromatograficzna wypełniona żelem agarozowym (lewa strona). Kolumna po separacji (prawa strona).

Rysunek 39. Zdjęcia TEM próbki referencyjnej (góra) oraz próbki po oczyszczeniu (dół). Zdjęcia we wstawce pokazują materiał w mniejszym powiększeniu (skala 100 nm).

Rysunek 40. A- termogram materiału startowego, próbki referencyjnej, próbki referencyjnej po oczyszczeniu oraz czystego DOC. B- pochodne masy.

Rysunek 41. Widma OAS frakcji uzyskanych przy użyciu 0,5 % (A), 1 % (B), 2 % (C).

Rysunek 42. Widma ramanowskie w zakresie RBM frakcji uzyskanych przy pomocy żelu 0,5 % (A), 1 % (B) oraz 2 % (C).

Rysunek 43. Zmiany widma OAS i ramanowskiego w czasie utleniania.

Rysunek 44. Widmo OAS materiału startowego (czarna linia) oraz próbki po utlenianiu (góra), widmo ramanowskie materiału startowego (czarna linia) oraz próbki po utlenianiu (dół).

Rysunek 45. Termogram materiału startowego (lewa strona) i próbki po utlenianiu (prawa strona).

Rysunek 46. Ubytek masy w czasie wypalania (w przeliczeniu na węgiel).

Rysunek 47. Uproszczony model przyłączania surfaktantu do ściany nanorurki. A- SC, B- SDS.

Rysunek 48. Rozkład warstw gradientu gęstości..

Rysunek 49. Materiał przed wirowaniem (lewa strona) oraz materiał po wirowaniu (prawa strona).

Rysunek 50. Materiał po wirowaniu, gdzie widoczne są kolorowe warstwy złożone z nanorurek o różnym przewodnictwie.

Rysunek 51. Widma OAS próbek z serii A.

Rysunek 52. Widma ramanowskie próbek z serii A w zakresie RBM.

Rysunek 53. Widma OAS próbek z serii B.

Rysunek 54. *Widma ramanowskie próbek z serii B w zakresie RBM.*

Rysunek 55. *Widma OAS próbek z serii C.*

Rysunek 56. *Widma ramanowskie próbek z serii C w zakresie RBM.*

Rysunek 57. *Budowa wybranych polimerów i kopolimerów PFO.*

Rysunek 58. *A- SWCNT w czystym THF, B- seupernatant (po 2 miesiącach), C- sedyment (po 2 miesiącach).*

Rysunek 59. *Widmo ramanowskie PFO wykonane przy pomocy lasera 514 nm i 785 nm.*

Rysunek 60. *Widmo ramanowskie hybrydy PFO/CNT wykonane przy pomocy lasera 514 i 785 nm.*

Rysunek 61. *Widmo OAS próbek po oczyszczeniu.*

Tabela 1. *Właściwości mechaniczne CNT oraz wybranych materiałów.*

Tabela 2. *Zawartość nanorurek metalicznych w poszczególnych frakcjach.*

Tabela 3. *Zawartość nanorurek metalicznych w poszczególnych frakcjach.*

Tabela 4. *Skład poszczególnych warstw gradientu.*

Tabela 5. *Zawartość nanorurek danego typu w poszczególnych frakcja serii A.*

Tabela 6. *Zawartość nanorurek danego typu w poszczególnych frakcja serii B.*

Tabela 7. *Zawartość nanorurek danego typu w poszczególnych frakcja serii C.*

Tabela 8. *Właściwości kopolimeru poly((9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-bithiophene).*

Tabela 9. *Zawartość nanorurek poszczególnych typów w otrzymanych frakcjach.*

Spis artykułów opublikowanych w trakcie trwania doktoratu

- [1] P. Lukaszczuk, E. Borowiak-Palen, M. H. Rummeli, R. J. Kalenczuk, „Single-walled carbon nanotubes modified by PFO: An optical absorption and Raman spectroscopic investigation”, *Physica Status Solidi B* 246, 11–12, 2699–2703 (2009)
- [2] X. Chen, P. Lukaszczuk, C. Tripisciano, M. H. Rummeli, J. Srenscek-Nazzal, I. Pelech, R. J. Kalenczuk, E. Borowiak-Palen, „Enhancement of the structure stability of MOF-5 confined to multiwalled carbon nanotubes” *Physica Status Solidi B* 247, 2664–2668 (2010)
- [3] P. Lukaszczuk, E. Borowiak-Palen, M. H. Rummeli, R. J. Kalenczuk, „On the efficiency of bile salt for stable suspension and isolation of single-walled carbon nanotubes -spectroscopic and microscopic investigations”, *Applied Physics A* 100, 505–510 (2010)
- [4] P. Łukaszczuk, E. Borowiak-Palen, M. H. Rummeli, R. J. Kalenczuk, „Gel-based separation of single-walled carbon nanotubes for metallic and semiconducting fractions” *Materials Research Bulletin* 46, 1535–1539 (2011)
- [5] B. Scheibe, P. Lukaszczuk, M. H. Rummeli, R. J. Kalenczuk, E. Borowiak-Palen, „Single-walled carbon nanotubes fractionation via electrophoresis”, *Polish Journal of Chemical Technology*, 13, 3, 1 — 4, (2011)
- [6] P. Lukaszczuk, M. H. Rummeli, M. Knupfer, R. J. Kalenczuk, E. Borowiak-Palen, „Surfactant free fractions of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes via optimised gel chromatography”, *Materials Research Bulletin* 47, 687–691 (2012)
- [7] P. Łukaszczuk, E. Mijowska, R. Kalenczuk, „Selective oxidation of metallic single-walled carbon nanotubes”, *Chemical Papers* 67 (9), 1250–1254 (2013)