

Nowe nanostruktury węglowe

Fulereny i nanorurki



ANDRZEJ HUCZKO

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski,
Komisja Chemii Plazmy Niskotemperaturowej
Oddziału PAN w Lublinie
ahuczko@chem.uw.edu.pl

Dr hab. inż. Andrzej Huczko jest chemikiem, od 1993 roku pełni funkcję kierownika Pracowni Fizykochemii Nanomateriałów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, zajmuje się fizykochemią plazmy i nanomateriałami

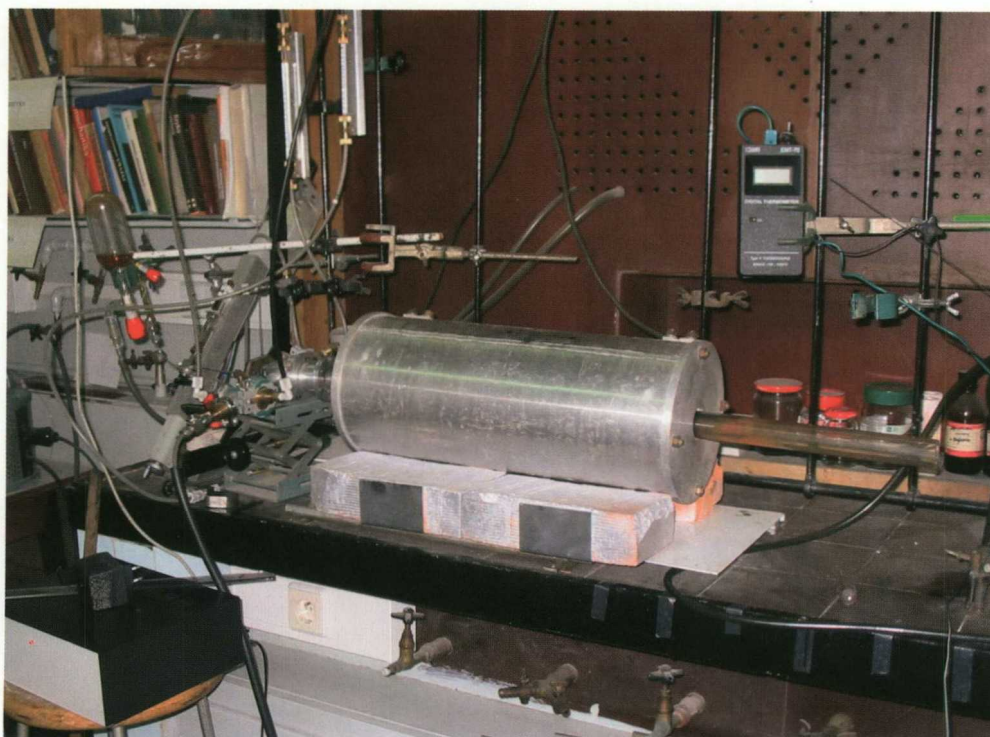
Nanotechnologia wysuwa się obecnie na prowadzenie wśród najintensywniej rozwijających się kierunków badań. Przyczyn jest kilka. Nanomateriał przejawia częstokroć nowe właściwości, inne niż przy rozmiarach charakterystycznych dla morfologii ciągłego ciała stałego. W nanoskali pojawiają się również nowe zjawiska, nieznane w przypadku obiektów mikrokrystalicznych

Pod pojęciem nanotechnologii rozumiemy materiały, techniki i urządzenia funkcjonujące na poziomie „nano” (od greckiego *nanos*, czyli karzeł) – przykładowo nanometr

(nm) to miliardowa część metra, czyli 10^{-9} m. Umownie obiekty o wymiarze poniżej 100 nm przyjęto zaliczać do świata „nano”.

Nanostruktury to układy trójwymiarowe (3D), których przynajmniej jeden wymiar jest w obszarze poniżej 100 nm. Przy redukcji dwóch wymiarów (2D) materii w skali „makro” do skali nanometrowej otrzymujemy obiekty jednowymiarowe (1D), czyli nanodruty bądź nanorurki. Struktury takie mogą mieć makroskopowe długości w obszarze mikronowym (10^{-6} m), ale w dwóch pozostałych kierunkach są nanoobjektami. Wreszcie istnieją obiekty zerowymiarowe (0D), np. tzw. kropki kwantowe (ang. *quantum dots*).

Materia na poziomie „nano” może wykazywać specyficzne właściwości fizykochemiczne, np. temperatura topnienia nanocząstek może być znacznie niższa niż punkt topnienia fazy stałej. Również struktura elektronowa nanocząstek zależy od ich rozmiarów; stąd duże zainteresowanie kropkami kwantowymi.



Prof. H. Lange

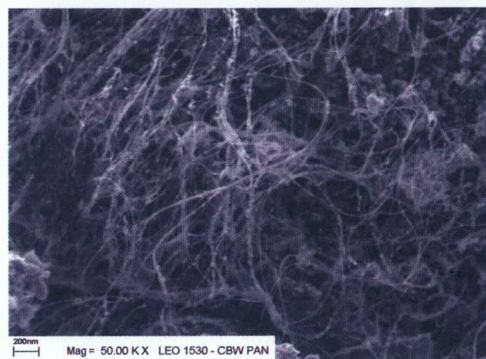
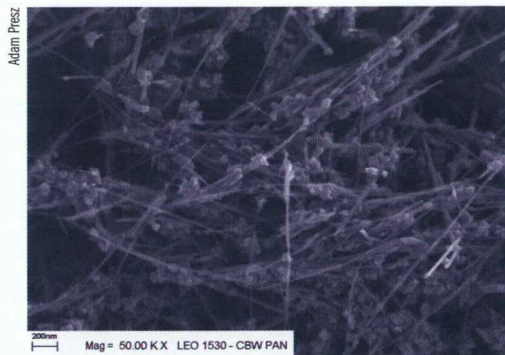
Katalityczne osadzanie z fazy gazowej CVD (Chemical Vapor Deposition) jest jedną z podstawowych technik generacji par węglowych, inicjujących wzrost nanorurek węglowych

Znaczna część aktualnych światowych badań w dziedzinie nanotechnologii dotyczy węgla, a zwłaszcza jego dwóch podstawowych nowo odkrytych odmian nanostrukturalnych, tj. fulerenów i nanorurek węglowych (NRW).

Nowe nanostruktury węglowe

Węgiel i jego związki należą do najlepiej poznanych indywidualności chemicznych. Od wielu dziesięcioleci wydawało się, że wiemy o nim już wszystko. W połowie 1985 r. prof. Harold Kroto (którego polskie korzenie sięgają wielkopolskiego Bojanowa, koło Krotoszyna) z Sussex University (Wielka Brytania) przeprowadził w ciągu kilku dni w laboratorium prof. Richarda Smalley'a (Rice University, USA) eksperymenty, które nie tylko w 10 lat później (1996) przyniosły im Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii, ale przede wszystkim zrewolucjonizowały naszą wiedzę o różnorodnych formach morfologicznych węgla.

Fulereny są ciekawym, a jednocześnie rzadkim przypadkiem, gdy nie tylko docieklivość badacza, ale też przypadek oraz... sztuka i architektura wniosły swój udział w doniosłe odkrycie naukowe. Sir Kroto – poza naukami ścisłymi – pasjonował się bowiem grafiką i sztuką przestrzenną. Przedmiotem jego specjalizacji zawodowej stała się ostatecznie spektroskopia – technika identyfikacji różnorodnych indywidualności chemicznych za pomocą emisji bądź absorpcji promieniowania. Kroto poszukiwał m.in. źródeł tzw. rozmytych pasm międzygwiazdnych DIBs (ang. *Diffuse Interstellar Bands*) – jedna z teorii przypisuje pochodzenie tych pasm absorpcji mikrocząstkom węglowym (pył międzygwiazdny). Z pomocą Smalley'a dokonał generacji klasterów węgla, symulując gaz węglowy, występujący w Kosmosie. Otrzymane widma okazały się zdominowane przez pik odpowiadający 60 atomom. Intrygujące wyniki doświadczeń zainicjowały burzę mózgów wśród wykonawców pomiarów: jaką strukturę przypisać sześćdziesięciu atomom, tworzącym klaster węglowy, którego istnienie i trwałość nie podlegały najmniejszej wątpliwości? Wszak sposobów, na jakie można połączyć ze sobą 60 atomów węgla, jest aż 12 688! Zaproponowano „nanopiłkę” futbolową, zawierającą 20 pierścieni heksagonalnych oraz 12 pentagonal-



Zdjęcia mikroskopowe nanorurek węglowych otrzymanych metodą elektrochemiczną (na górze) oraz metodą katalityczną (na dole)

nych, odizolowanych od siebie, których obecność umożliwia zakrzywienie powierzchni. Symetryczna bryła ma też 60 wierzchołków. Z matematycznego punktu widzenia bryła ta to ścięty dwudziestościan foremny – ikosaedr. Już pierwsze eksperymenty wykazały istnienie całej „rodziny” fulerenów, m.in. cząsteczek C_{70} i większych.

Można wymienić wiele perspektywicznych zastosowań fulerenów, wynikających z ich unikatowych właściwości fizykochemicznych: biomedyczne (chemia i terapia medyczna), optyczne (domieszkowane C_{60} kompozyty polimerowe, filtry optyczne), elektroniczne i elektryczne (tranzystory, diody, heterozłącza, urządzenia fotowoltaiczne, fotorezystory), elektrochemiczne (magazynowanie wodoru, ogniwa odwracalne i nieodwracalne), materiałowe (synteza diamentów, promotory wzrostu cienkich warstw, katalizatory, monowarstwy, nowe reagenty chemiczne) i inne (czujniki, trybologia, membrany, pokrycia końcówek sond w mikroskopii elektronowej, *etc.*).

Fulereny stosuje się dziś m.in. w produkcji naciągów do rakiet tenisowych, fotoogniw polimerowych, rakiet do tenisa i badmintona, systemów klimatyzacyjnych samochodów, oprawek okularów, kijów do gry w golfa, układów mikroelektronicznych, smarów do

Nowe nanostruktury węglowe

ślizgów desek snowboardowych, płytek półprzewodnikowych, kul do gry w kręgle czy kremów kosmetycznych.

„Młodszym rodzeństwem” fulerenów są nanorurki węglowe (NRW) – zwinięte współosiowo płaszczyzny grafitowe (zwane grafenowymi) o średnicy od ułamka do kilkudziesięciu nanometrów i długości sięgającej nawet wielu mikronów. Zostały one odkryte w 1991 r. przez Japończyka Iijimę (nanorurki wielościennie WNRW). W następnym roku udało się syntezę katalityczną jednościennej nanorurki węglowej (JNRW).

Nanorurki węglowe cechuje duża różnorodność. W odróżnieniu od fulerenów – wydzielenie czystych NRW nie jest prostym zadaniem. Produkt reakcji zawiera dodatkowo wiele innych indywiduali: węgiel amorficzny, grafit, „nanocebulki” węglowe, katalizator, jego związki i nanokapsułki węglowe. Usunięcie każdego z tych zanieczysz-

czeń wymaga nieraz zastosowania odmiennych procedur.

Podstawowe właściwości nanorurek, które mają fundamentalne znaczenie dla ich potencjalnych zastosowań technologicznych, to nowe i mogące się zmieniać właściwości elektronowe (balistyczny transport elektronów i wysoka emisja polowa), bardzo wysoki współczynnik sprężystości podłużnej (moduł Young’a zbliżony do diamentu) i wytrzymałość mechaniczna na rozciąganie (kilkusetkrotnie wyższa od najlepszej stali), najwyższa przewodność cieplna ze wszystkich materiałów, specyficzna morfologia (wysoka wartość stosunku długości do średnicy), wysoka zdolność magazynowania (np. litu), wysoka powierzchnia właściwa.

Obszary potencjalnych zastosowań nanorurek to m.in.: technologia elektronowa (komputery nowej generacji), telekomunikacja (m.in. telefonia komórkowa), wielofunkcjonalne materiały kompozytowe, doładowywane baterie litowe, medyczna inżynieria materiałowa i technologie obrazujące (ang. *image equipment*) i wiele innych.

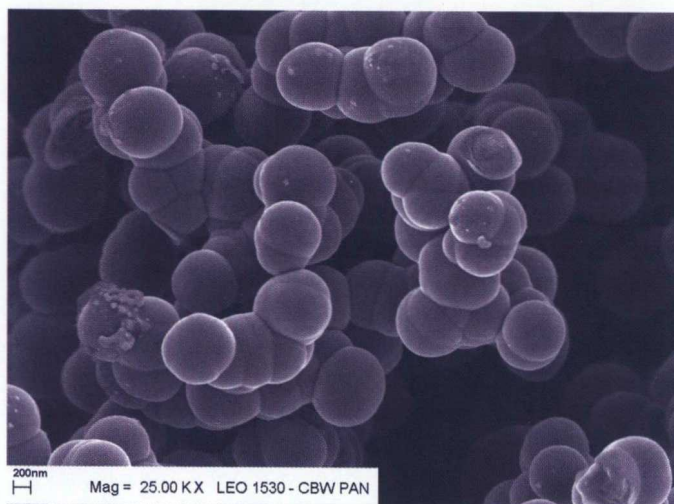
Nasze badania

W Polsce badania eksperymentalne nowych nanostruktur węglowych rozpoczęły na początku lat 90. prof. Przemysław Byszewski z Instytutu Fizyki PAN. Badania nad powstawaniem i otrzymywaniem nanostruktur węglowych przy pomocy metody elektrołukowej od wielu lat stanowią wiodący temat w Pracowni Fizykochemii Nanomateriałów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Mają one zarówno charakter optymalizacyjny, związany z wpływem parametrów procesowych na efektywność syntezy, jak i podstawowy – ukierunkowany na badania środowiska reakcyjnego, w którym powstają fulereny czy nanorurki węglowe, w celu prób wyjaśnienia mechanizmu(ów?) ich powstawania. Stosowana jest w tym celu emisyjna diagnostyka spektralna, która umożliwi określenie pól temperaturowych oraz rozkładu przestrzennego indywiduali węglowych w strefie wyładowania łukowego.

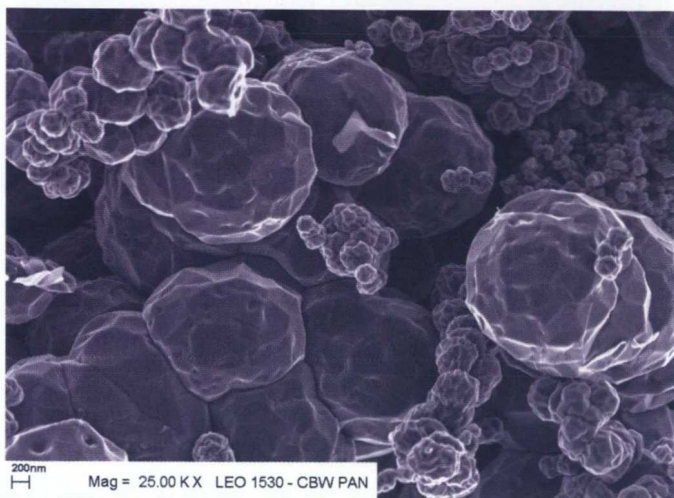
Otrzymywanie fulerenów i nanorurek

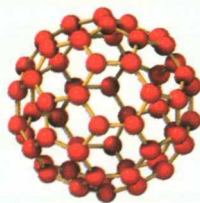
Na wydajność procesu elektrołukowej syntezy fulerenów wpływa wiele parametrów, m.in. rodzaj, czystość i ciśnienie tzw.

Zdjęcia mikroskopowe nanokulek węglowych, otrzymanych poprzez pirolizę węglowodorów (na górze) oraz poddanych grafityzacji (na dole)



Adam Prez





gazu buforowego, wielkość przerwy międzyelektrodowej, charakterystyka systemu reakcyjnego, wielkość reaktora, sposób chłodzenia produktów reakcji, konfiguracja elektrod, ich charakterystyka oraz natężenie prądu łuku. Wydajność procesu syntezy C_{60} sięga nawet kilkunastu procent; wydziela się je z otrzymywanej sadzy metodą ekstrakcji.

Nanostruktury węglowe należą do nowych materiałów. Stąd w ostatnich latach podejmowane są na świecie badania hipotetycznych zagrożeń dla zdrowia, szczególnie ze strony nanorurek węglowych, których morfologia przypomina włókna azbestowe. Nasze badania nie wykazały uczulającego bądź drażniącego oddziaływania fulerenów i nanorurek węglowych na skórę ludzką. Jednakże, jeśli chodzi o wpływ nanorurek na układ oddechowy organizmów żywych (we współpracy z prof. Grubek ze stołecznej Akademii Medycznej wykonano badania na świnkach morskich), to przy wyższych stężeniach można spodziewać się wystąpienia stanów zapalnych, stąd konieczność stosowania podstawowych środków ochronnych (maski, rękawice) przy pracy z tymi materiałami.

Doświadczenia nad otrzymywaniem NRW wykonujemy w reaktorze elektrołukowym w atmosferze gazowej bądź w dejonizowanej wodzie. Nanorurki otrzymujemy również z węglowodorów metodą katalityczną (CVD).

Inne nanostruktury węglowe

Kondensujący gaz węglowy może być też źródłem innych „egzotycznych” nanostruktur – nanokapsulek. W wyniku współodparowania elektrołukowego węgla, np. z materiałami magnetycznymi lub żelazowcami, na etapie schładzania i koalescencji tworzące się płaszczyzny grafenowe ulegają zakrzywianiu i „zasklepianiu”; dochodzi wówczas do zamknięcia we wnętrzu powstającej „nanocelbulki” węglowej innego pierwiastka lub związku i powstaje nanokapsułka. Są to interesujące układy, przede wszystkim z uwagi na możliwości aplikacyjne, na przykład w inżynierii materiałowej czy biomedycynie. Zakapsułkowany element w pełni zachowuje swoje właściwości fizykochemiczne, a jednocześnie odizolowany jest od otoczenia niezwykle trwałą „otoczką” węglową.

Szybka piroliza węglowodorów aromatycznych może być też źródłem innych nowych nanostruktur węglowych. Przykładowo w wy-



niku rozkładu termicznego par styrenu w temperaturze kilkuset stopni Celsjusza w atmosferze redukującej w piecu rurowym kondensujący stały produkt stanowi... nanokulki węglowe o średnicy od kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów. Aktualnie badane są właściwości katalityczne oraz elektrochemiczne tych nanowęgli pod kątem ich ewentualnych zastosowań.

Fulereny stosuje się dziś w produkcji raket do tenisa i badmintona i wielu innych produktów życia codziennego

Odkrycie fulerenów, a następnie nanorurek węglowych, bez wątpienia przyspieszyło rozwój badań nanotechnologicznych w ostatnim dwudziestolecu. Choć tych nanostruktur wciąż nie stosuje się masowo w skali technologicznej, przy licznych spektakularnych aplikacjach w mniejszej skali, to badania nad możliwościami ich innych zastosowań są wciąż w toku. Już dziś można jednak śmiało powiedzieć, że wspomniane odkrycia stanowiły niezwykle silny bodziec w rozwoju nowej dziedziny – fizykochemii i nanotechnologii nowych odmian węgla, która wciąż dostarcza nam nowych odkryć. ■

Chcesz wiedzieć więcej?

- Huczko A., Byszewski P. (1998). *Fulereny i Nanorurki Węglowe*. Biblioteka Wiadomości Chemicznych, Wydawnictwa Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław.
- Huczko A., (2000). *Fulereny*. PWN, Warszawa.
- Przygocki W., Włochowicz A., (2001). *Fulereny i Nanorurki*. WNT, Warszawa.
- Huczko A. (2004). *Nanorurki Węglowe. Czarne diamenty XXI wieku*. Wyd. BEL Studio, Warszawa.
- Huczko A., Bystrzejewski M., (w druku). *Fulereny. W 20 lat po odkryciu*. Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa.