

Sposób modyfikowania nanorurek węglowych, zwłaszcza wielościennych

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikowania nanorurek węglowych (CNTs), zwłaszcza wielościennych, mogących znaleźć zastosowanie jako materiały w mikro- i nanoelektronice, w elementach nanomaszyn, markerów i sensorów.

Nanorurki węglowe są tubularnymi formami pierwiastkowego węgla. Ze względu na swe właściwości elektryczne i magnetyczne upatruje się w nich materiały do zastosowań w mikro- i nanoelektronice, w elementach nanomaszyn i sensorów. Ze względu na swe właściwości elektryczne, magnetyczne (po interkalowaniu np. żelazem) i mechaniczne są one dodawane do materiałów kompozytowych pochodzenia nieorganicznego jak i organicznego, na przykład do tworzyw sztucznych. Dodatek nanorurek do materiałów kompozytowych zmienia właściwości kompozytów, np. zmniejsza ich oporność elektryczną oraz zwiększa ich wytrzymałość mechaniczną. Znanych jest szereg metod otrzymywania nanorurek węglowych. Z reguły metody te polegają na pirolizie węglowodorów, najchętniej alkenów oraz alkinów i kondensację uzyskanych par na podłożu pokrytym zaszczepiającymi tworzenie nanorurek atomami lub nanometrycznymi klasterami metali i/lub ich tlenków. W konsekwencji, tak uzyskiwane nanorurki węglowe są zanieczyszczone użytymi do ich wzrostu metalami, ich nośnikami i węglnikami metali. Najczęściej, stosuje się zaszczepianie manometrycznym żelazem. Oferowane na rynku handlowe (surowe) nanorurki są znacznie zanieczyszczone materiałem zaszczepiającym, a także amorficznym węglem pierwiastkowym. Zanieczyszczenia te w wielu przypadkach obniżają jakość wyrobu i ograniczają jego stosowanie. Z tego względu surowe nanorurki węglowe poddaje się oczyszczaniu z węgla amorficznego, resztek katalizatora i jego nośników.

Zwykle oczyszcza się nanorurki węglowe metodami chemicznymi przez ich utlenianie różnymi czynnikami utleniającymi. Podczas ich utleniania w pierwszej kolejności spala się węgiel amorficzny oraz powłoki grafitowe otaczające resztki katalizatora. W konsekwencji usuwa się z nanorurek

amorficzny węgiel, a poprzez traktowanie różnymi kwasami usuwa się znaczną ilość resztek katalizatorów oraz ich nośników użytych do zaszczipiania wzrostu nanorurek w czasie ich syntezy. Takiemu oczyszczaniu towarzyszy też funkcjonalizacja nanorurek, zazwyczaj powstają nanorurki z grupami karboksylowymi i hydroksylowymi, głównie na ich zakończeniach oraz na ścianach w miejscach ich defektów. W zależności od ilości grup funkcyjnych, tak zmodyfikowane nanorurki dyspergują się w rozpuszczalnikach polarnych, takich jak woda, aceton lub alkohol. Przykład wykorzystania tej cechy ujawniono w zgłoszeniu EP1439248, gdzie pokazany jest sposób wytwarzania cieczy (zawiesiny), w której nanorurki węglowe zmodyfikowane grupami funkcyjnymi zasadowymi lub kwasowymi zdyspergowane są w rozpuszczalniku polarnym o polaryzacji przeciwnej do polaryzacji grupy funkcjonalnej. Zawiesinę tę miesza się z roztworem polimeru, a po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się tworzywo kompozytowe, w którym równomiernie rozproszone są nanorurki węglowe.

Procesy funkcjonalizacji nanorurek są znane i opisane w wielu publikacjach, np.: w książce Andrzeja Huczko, BEL Studio Sp. z o.o. w Warszawie, 2004, „Nanorurki węglowe” w rozdziale VI na stronach 318 do 323, oraz w artykule M. N. Kirikova, A. S. Ivanov, S. V. Savilov i V. V. Lunin pod tytułem „Modification of multiwalled carbon nanotubes by carboxy groups and determination of the degree of functionalization”, opublikowanym w czasopiśmie Russian Chemical Bulletin, International Edition, w tomie 57 z roku 2008 na stronach 298 do 303.

Znane jest z koreańskiego opisu zgłoszeniowego KR20010027422 oczyszczanie wielościennych rurek poprzez tradycyjne ogrzewanie rurek pod chłodnicą zwrotną w temperaturze od 600°C do 800°C i utlenianie węgla amorficznego w strumieniu powietrza lub tlenu. W tym przypadku nie utlenia się samych nanorurek, co oznacza, że nanorurki nie zostają sfunkcjonalizowane chemicznie.

Znane jest także oczyszczanie nanorurek węglowych poprzez wypalanie amorficznego węgla w polu mikrofalowym, co opisano m.in. w dwu niżej powołanych pracach. W pierwszej pracy Chu-Jung Ko, Chung-Yang Lee, Fu-

Hsiang Ko, Hsuen-Li Chen oraz Tieh-Chi Chu pod tytułem " Highly efficient microwave-assisted purification of multiwalled carbon nanotubes", opublikowanej w czasopiśmie *Microelectronic Engineering* w tomie 73–74 z roku 2004 na stronach 570 do 577, wypalanie handlowych CNTs prowadzono w zamkniętym naczyniu ciśnieniowym przy ciśnieniu 24,6 at w temperaturze do 300 °C. Korzystano z mocy pieca mikrofalowego do 1200 W.

W drugiej pracy Chien-Chung Chen, Chia-Fu Chen, Chieng-Ming Chen i Fang-Tzu Chuang pod tytułem „Modification of multi-walled carbon nanotubes by microwave digestion method as electrocatalyst supports for direct methanol fuel cell applications”, opublikowanej w czasopiśmie *Electrochemistry Communications* w tomie 9 z roku 2007 na stronach 159 do 163, wypalanie surowych CNTs prowadzono w dwu etapach ogrzewania. W pierwszym etapie przez 20 minut rozgrzewano nanorurki aż do 210°C w 5 M kwasie azotowym w piecu mikrofalowym o mocy nastawionej na 100 W, a w drugim etapie kontynuowano to ogrzewanie przez 30 minut.

W stanie techniki znany jest z kolei amerykański patent nr US7014737 dotyczący oczyszczania jednościennych nanorurek węglowych, polegający na łagodnym ogrzewaniu suchych nanorurek w polu mikrofalowym o częstotliwości 2,45 GHz i mocy 150 W do temperatury około 500°C i ich omywaniu suchym powietrzem, a następnie około sześciogodzinnym ogrzewaniu ich pod chłodnicą zwrotną w rozcieńczonych wodnych roztworach kwasów mineralnych. Twórcy patentu podkreślają, że taki proces nie narusza struktury nanorurek, a jedynie w pewnym stopniu usuwa zanieczyszczenia, którymi są węgiel amorficzny i katalizator zaszczepiający wzrost nanorurek.

W amerykańskim rozwiązaniu znanym z opisu zgłoszeniowego WO2008066683 opisano oczyszczanie jednościennych i wielościennych nanorurek węglowych przez ogrzewanie ich w polu mikrofalowym pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym w zawiesinie kwasów mineralnych, organicznych lub czynników chelatujących. Również i w tym rozwiązaniu zgłaszający podają, że w trakcie oczyszczania nie zostaje naruszona struktura nanorurek, czyli nie zostają one zmodyfikowane na sposób chemiczny.

Zastosowanie promieniowania mikrofalowego zamiast tradycyjnego ogrzewania pod chłodnicą wodną zwykle skraca kilkakrotnie czas reakcji i pozwala otrzymać czystsze produkty.

W wyniku przeprowadzonych badań z wielościennymi nanorurkami węglowymi nieoczekiwanie okazało się, że rozżarzone mikrofalowo w atmosferze powietrza nanorurki podlegają procesowi chemicznego utleniania ze zmianami jej struktury polegającymi na pocięciu na mniejsze fragmenty i wprowadzeniu w miejscu zdefektowania grup karboksylowych lub karbonylowych i hydroksylowych.

Istota sposobu charakteryzuje się tym, że dokonuje się zabiegu wstępnego utlenienia przez rozżarzanie nanorurek w fazie stałej w atmosferze powietrza w naczyniu o regulowanej objętości do czerwonego żaru o temperaturze 500-700°C poprzez ogrzewanie ich w polu mikrofalowym w czasie 2-15 min. Następnie rozżarzone nanorurki dodatkowo utlenia się przez wprowadzenie ich do ciekłego medium schładzającego lub schładzająco-utleniającego, po czym umieszcza się zawiesinę na okres do 10 minut w łaźni ultradźwiękowej. Po dokładnym zdyspergowaniu zawiesiny utlenione nanorurki węglowe odsączają się lub odwirowują, następnie przemywa się je, a na koniec suszy aż do uzyskania sypkiego produktu finalnego.

Korzystnie ogrzewanie prowadzi się w polu mikrofalowym o częstotliwości 2,45 GHz i o mocy ok. 400 W. Jako medium utleniające w formie ciekłej korzystnie stosuje się perhydrol, mineralne kwasy utleniające i organiczne nadkwasy karbonylowe w stanie czystym i mieszaninach. Jako mineralne kwasy utleniające korzystnie stosuje się: kwas azotowy, siarkowy, perchlorowy, Caro, perjodowy, perbromowy, fosforowy, mieszaniny tych kwasów, tlenki gazów szlachetnych jak kwas ksenonowy, perksonowy i tritlenek ksenonu.

Jako organiczne nadkwasy karbonylowe korzystnie stosuje się kwas peroctowy, perbenzoesowy, pertrifluoroctowy.

Jako medium schładzające korzystnie stosuje się wodę, ciekły amoniak, niepalne ciecze organiczne.

Niepalne ciecze organiczne korzystnie wybiera się z grupy fluorowcowanych węglowodorów jak chloroform, tetrachlorek węgla, freony.

Po wprowadzeniu rozżarzonych nanorurek do ciekłego medium utleniającego zawiesinę można poddać dodatkowemu ogrzewaniu działaniem pola mikrofalowego o częstotliwości od 50 MHz do 200 GHz i o mocy od 100 W do 2000 W przez okres 10 min.

Po odsączeniu zawiesiny utlenionych nanorurek, ewentualnie płucze się je amoniakiem, a następnie przemywa się wodą zdejonizowaną lub destylowaną.

Po przemyciu wodą zdejonizowaną lub destylowaną korzystnie dodaje się do nanorurek perhydrol, po czym poddaje się je drugiemu, dodatkowemu, ogrzewaniu działaniem pola mikrofalowego o częstotliwości od 50 MHz do 200 GHz i o mocy od 100 W do 2000 W przez okres do 3 min., a następnie odsącza się lub odwirowuje, a na koniec suszy.

Po odsączeniu zawiesiny utlenionych nanorurek z medium schładzającego płucze się je rozpuszczalnikiem organicznym mieszającym się z wodą, korzystnie acetonem lub 96% etanolem, a na koniec suszy.

Zaletą przedmiotowego rozwiązania jest proste i szybkie otrzymywanie karboksylowanych lub karboksylowanych i hydroksylowanych nanorurek węglowych bez zanieczyszczeń trudno usuwalnymi utleniaczami. Z procesu technologicznego łatwo usuwa się ciekłe medium schładzające i utleniające. Proces charakteryzuje się krótkim czasem ogrzewania mikrofalowego, łącznie poniżej 40 min. Technologia utleniania umożliwia otwieranie i cięcie nanorurek węglowych oraz pozwala na wprowadzenie do ich struktury grup karboksylowych i hydroksylowych. Zawartość grup karboksylowych i hydroksylowych w utlenionym produkcie może wynosić do 3% wagowych. Sposób pozwala na całkowite usunięcie węgla amorficznego oraz daje możliwości znaczącego obniżenia zawartości katalizatora oraz jego nośników.

Przedmiot wynalazku zilustrowano przykładami:

Przykład 1

Próbkę 1 g handlowych, surowych wielościennych nanorurek węglowych (suche, sypkie nanorurki) umieszczono w polu mikrofalowym, o częstotliwości 2,45 GHz, o mocy 400 W i ogrzewano wstępnie przez okres 10 min w

atmosferze powietrza w naczyniu o dobranej objętości do temperatury czerwonego żaru wynoszącą 500-700°C. Następnie rozżarzone nanorurki wprowadzono do stężonego kwasu azotowego. Tak sporządzoną zawiesinę umieszczono na okres 10 minut w łaźni ultradźwiękowej, a następnie zawiesinę umieszczono ponownie w polu mikrofalowym na okres 10 min. Otrzymaną zawiesinę odsączono na lejku Buchnera, po czym przemywano wodą zdejonizowaną lub roztworem amoniaku, a następnie wodą zdejonizowaną. Otrzymane próbki wysuszono w eksykatorze próżniowym napełnionym bezwodnym CaCl_2 i NaOH w temperaturze 130 – 140 °C.

Otrzymano sypki produkt. Procesowi temu towarzyszy znaczne, choć niezupełne oczyszczenie nanorurek z resztek katalizatora (głównie żelaza), jego nośnika oraz niemal zupełne usunięcie amorficznego węgla.

Przykład 2

Próbkę ogrzewano wstępnie jak w przykładzie 1. Następnie rozżarzone nanorurki wprowadzono do 30% perhydrolu. Tak sporządzoną zawiesinę umieszczono na okres 9 minut w łaźni ultradźwiękowej, po czym zawiesinę przemyto kwasem azotowym, a następnie 5% wodnym roztworem amoniaku. Otrzymaną zawiesinę odsączono na lejku Buchnera, po czym przemywano osad wodą zdejonizowaną lub roztworem amoniaku, a następnie wodą zdejonizowaną. Otrzymane próbki wysuszono w eksykatorze próżniowym napełnionym bezwodnym CaCl_2 i NaOH w temperaturze 130 – 140 °C.

Otrzymano sypki produkt. Procesowi temu towarzyszy znaczne, choć niezupełne oczyszczenie nanorurek z resztek katalizatora (głównie żelaza), jego nośnika oraz niemal zupełne usunięcie amorficznego węgla.

Przykład 3

Próbkę ogrzewano wstępnie jak w przykładzie 1. Następnie rozżarzone nanorurki wprowadzono do stężonego kwasu azotowego. Tak sporządzoną zawiesinę umieszczono na okres 7 minut w łaźni ultradźwiękowej, a następnie zawiesinę umieszczono ponownie w polu mikrofalowym na okres 8 min. Otrzymaną zawiesinę przemyto 10% wodnym roztworem amoniaku, odsączono

na lejku Buchnera i osad przemyto wodą zdejonizowaną. Po przemyciu dodano do nanorurek 20 mL 30% perhydrolu i poddano je dodatkowo działaniu pola mikrofalowego o częstotliwości 2,45 GHz i o mocy 400 W przez okres 3 min., a następnie odsączono na lejku Buchnera. Otrzymane próbki wysuszono w eksykatorze próżniowym napełnionym bezwodnym CaCl_2 i NaOH w temperaturze 130 – 140 °C.

Otrzymano sypki produkt. Procesowi temu towarzyszy znaczne, choć niezupełne oczyszczenie nanorurek z resztek katalizatora (głównie żelaza), jego nośnika oraz niemal zupełne usunięcie amorficznego węgla.

Przykład 4

Próbkę ogrzewano wstępnie jak w przykładzie 1. Następnie rozżarzone nanorurki wprowadzono do tetrachlorku węgla. Tak sporządzoną zawiesinę umieszczono na okres 10 minut w łaźni ultradźwiękowej, a następnie odsączono na lejku Buchnera i przemyto 96% etanolem. Otrzymane próbki wysuszono w eksykatorze próżniowym napełnionym bezwodnym CaCl_2 i NaOH w temperaturze 130 – 140 °C.

Otrzymano sypki produkt. Procesowi temu towarzyszy znaczne, choć niezupełne oczyszczenie nanorurek z resztek katalizatora (głównie żelaza), jego nośnika oraz niemal zupełne usunięcie amorficznego węgla. Produkt nie zawiera dysocjujących w wodzie związków żelaza.

Analizę produktów zobrazowano na rysunkach wykresami, na których:

Rys.1 przedstawia przebieg stabilizacji elektrody kalomelowej i wskazania pH w funkcji czasu.

Rys.2 przedstawia przebieg miareczkowania karboksylowanych nanorurek za pomocą 0,1 M wodnego roztworu wodorotlenku sodu pod azotem i miareczkowanie zwrotne 0,1 M kwasem solnym wykonane po dwu godzinach od zakończenia miareczkowania bezpośredniego 0,1 M wodnym roztworem wodorotlenku sodu.

Rys.3 przedstawia przebieg miareczkowania karboksylowanych nanorurek 0,1 M wodnym roztworem wodorotlenku sodu i miareczkowanie zwrotne 0,1 M

kwasem solnym wykonane natychmiast po zakończeniu miareczkowania bezpośredniego 0,1 M wodnym roztworem wodorotlenku sodu.

Rys.4 przedstawia widma Ramana surowych i karboksylowanych (utlenionych) nanorurek węglowych.

100 mg otrzymanego produktu dyspergowano przez 5 minut w 10 ml H₂O przy pomocy ultradźwięków. Po tym procesie otrzymano trwałą, czarną zawiesinę. Przebieg stabilizacji elektrody kalomelowej i pH w funkcji czasu przedstawiono na wykresie Rys. 1. Z wykresu tego wynika, że po ustabilizowaniu elektrody następuje stabilizacja pH na poziomie ok. 5 i nie obserwujemy zmiany pH w czasie. Świadczy to o braku kwaśnych zanieczyszczeń inkludowanych w kanałach nanorurek.

Zawartość grup karboksylowych i hydroksylowych wyznaczono przez miareczkowanie bezpośrednie rozcieńczonym wodnym roztworem wodorotlenku sodu i zwrotne przy pomocy rozcieńczonego kwasu solnego. Próbkę miareczkowano 0,1 M NaOH pod azotem (miareczkowania bezpośrednie). Po 2 godzinach roztwór po miareczkowaniu bezpośrednim za pomocą NaOH miareczkowano 0,1 M kwasem solnym (miareczkowanie zwrotne). Z wykresu tego badania na Rys.2 wynika, że miareczkowanie zachodzi dwuetapowo (nie uwzględniając w początkowym etapie miareczkowania śladowych ilości kwasu azotowego). Pierwszy etap można uznać za miareczkowanie grup karboksylowych, natomiast drugi za miareczkowanie grup hydroksylowych. Zawartość grup karboksylowych wynosi 0,36%, natomiast zawartość grup hydroksylowych 0,41% wagowych. Ponieważ miareczkowanie odbywało się pod azotem możemy wyeliminować wpływ CO₂ z powietrza. Po 2 dniach od miareczkowania za pomocą NaOH wartość pH zmniejszyła się z 12 do 9,5, co może wynikać z zaabsorbowania NaOH przez nanorurki.

W celu wyeliminowania tego zjawiska miareczkowanie zwrotne kolejnej (takiej samej) próbki wykonano od razu po miareczkowaniu za pomocą kwasu solnego. Z wykresu tego badania na Rys.3 wynika, że miareczkowanie zwrotne należy wykonać od razu po pierwszym miareczkowaniu. Pierwszy etap

miareczkowania zwrotnego odpowiada za miareczkowanie nadmiaru NaOH, a drugi za grupy kwasowe ($-\text{COOH}$ i $-\text{OH}$).

W przesączach po oddzieleniu utlenionych nanorurek, o ile zostały one potraktowane tylko kwasem azotowym albo kolejno kwasem azotowym, amoniakiem i kwasem solnym, wykrywa się obecność jonów Fe(III) metodą rodankową. Po reakcji, według przykładu 4, nie znaleziono jonów Fe(III) . Widma Ramana surowych nanorurek (surowe CNTs) i karboksylowanych nanorurek węglowych (CNTs-COOH) pokazano na Rys. 4. Utlenianie nanorurek węglowych według opisanej metody znajduje swoje odbicie w niewielkich zmianach w ich widmach ramanowskich, jak pokazano na Rys.4. Po utlenieniu pasmo D ok. 1350 cm^{-1} nie przesunęło się, podczas gdy pasmo G z maksimum leżącym ok. 1580 cm^{-1} przesunęło się w stronę niższych liczb falowych o ok. 20 cm^{-1} . Z powodu utlenienia CNTs stosunek intensywności pasm D/G zmienił się z mniejszego od jedności na większy od jedności.