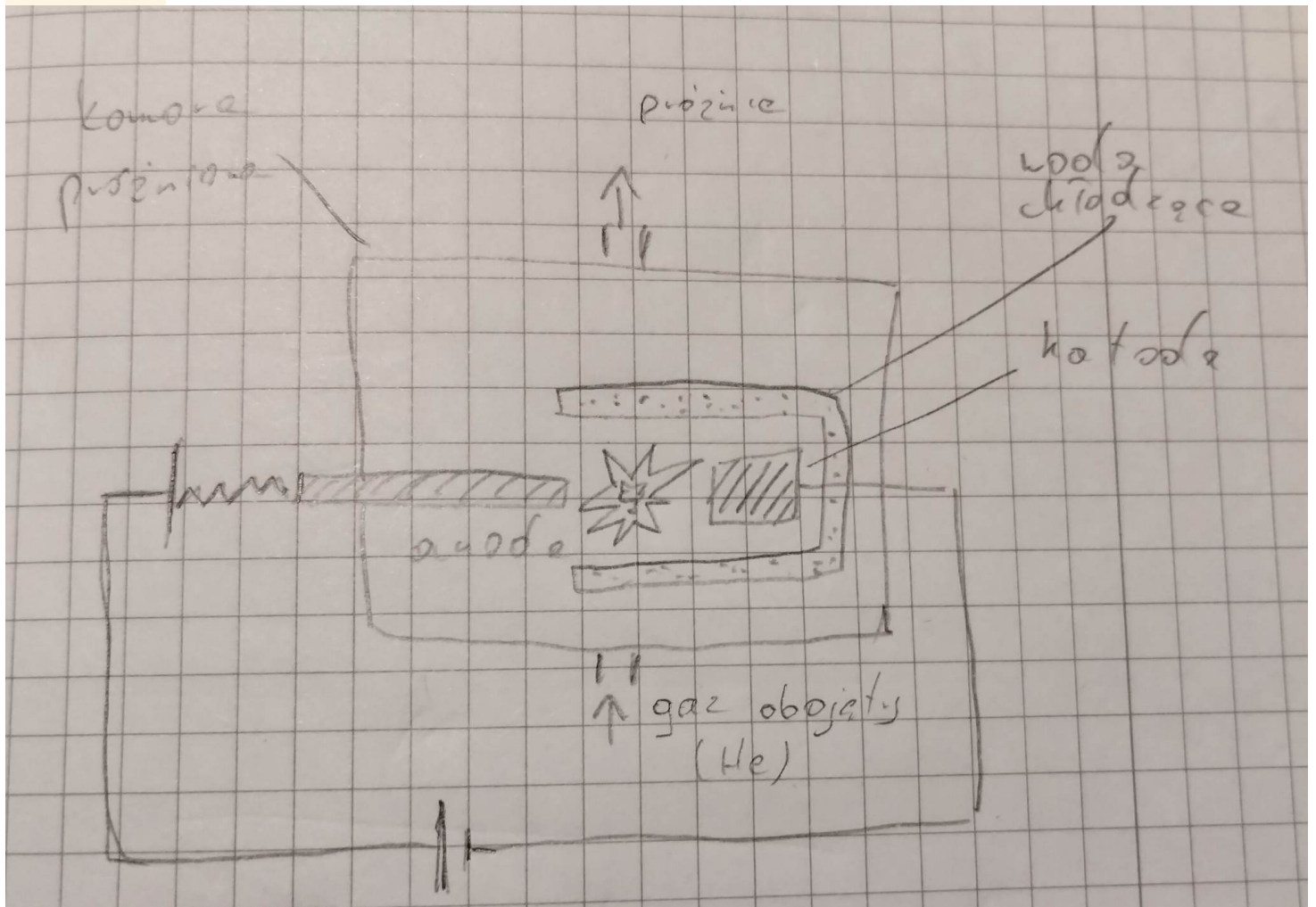


MW 23.01.10

Schemat metody syntezy nanorurek węglowych metodą elektrołukową w zeszyście



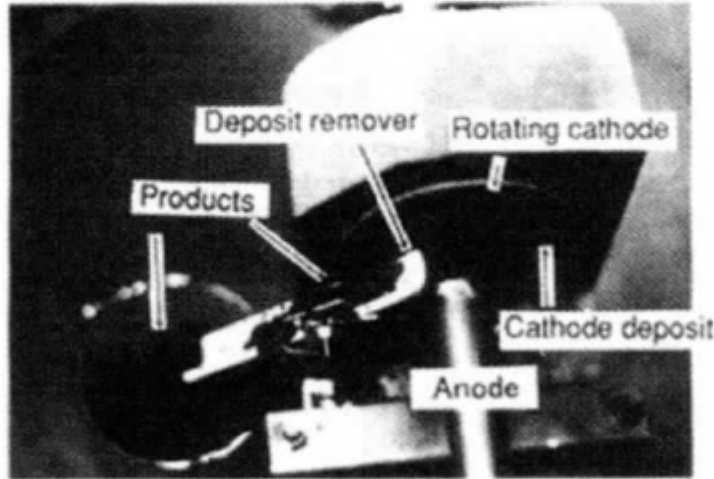
Metody otrzymywania nanorurek węglowych

❖ W łuku elektrycznym między elektrodami węglowymi

Typowe warunki: 50-100 A, 20-25V, ciśnienie helu ok. 50 kPa.

Temperatura ~4000 K - odparowanie materiału elektrody dodatniej (anody), na katodzie osadzają się wiązki nanorurek zamkniętych o długości ~1 μm i średnicy wewnętrznej 1-3 nm a zewnętrznej 2-25 nm.

Jednościenne nanorurki - gdy rdzeń elektrody dodatniej wypełniony metalem (Fe, Co).



Podczas elektrołukowego odparowania grafitu na katodzie osadzają się nanorurki (zanieczyszczenia węgiel turbostratyczny i węgiel amorficzny)

MWCNT $d_{wew} = 1 - 3nm$, $d_{zew} < 25nm$

SWCNT katalizator Fe, Co

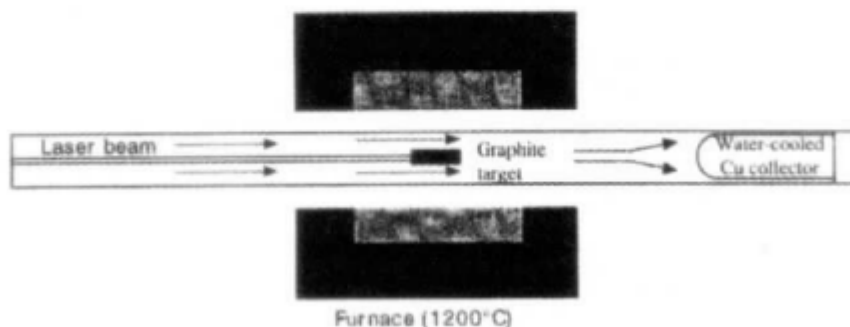
Na kolokwium zwrócić uwagę na

- **tabelka charakterystyki rurek węglowych i włókien węglowych**
- **kształt izoterm**
- **schematy aktywacji**
- **model materiału węglowego o strukturze turbostratycznej**
- **struktura grafitu z wartościami**

❖ Odparowanie laserowe grafitu (laser ablation) w obecności katalizatorów. Metoda preferowana dla SWCN.

Odparowanie w atmosferze obojętnej laserowe kompozytowej elektrody 1,2% Co lub Ni w graficie w piecu ogrzanym do 1200°C pozwala otrzymać zamknięte SWCNT z wydajnością 70-90% odparowanego grafitu.

MWCNT otrzymywane przez odparowanie grafitu bez katalizatora są znacznie krótsze niż w metodzie łukowej.



Proces w piecu pod argonem (do schematu dorysować strzałki argonu tam gdzie wchodzi wiązka lasera). Na elemencie chłodzącym osadzają się nanorurki

Metoda CCVD - catalytic chemical vapour deposition

Prekursor węgla: benzen, toluen, acetylen, etylen, metan, propan w gazie obojętnym lub w wodorze

Katalizator: Fe, Co, **Ni**, Mo na Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, Ni-Cu, Ni-Fe, folie metalowe

Temperatura syntezy 400-1000 °C

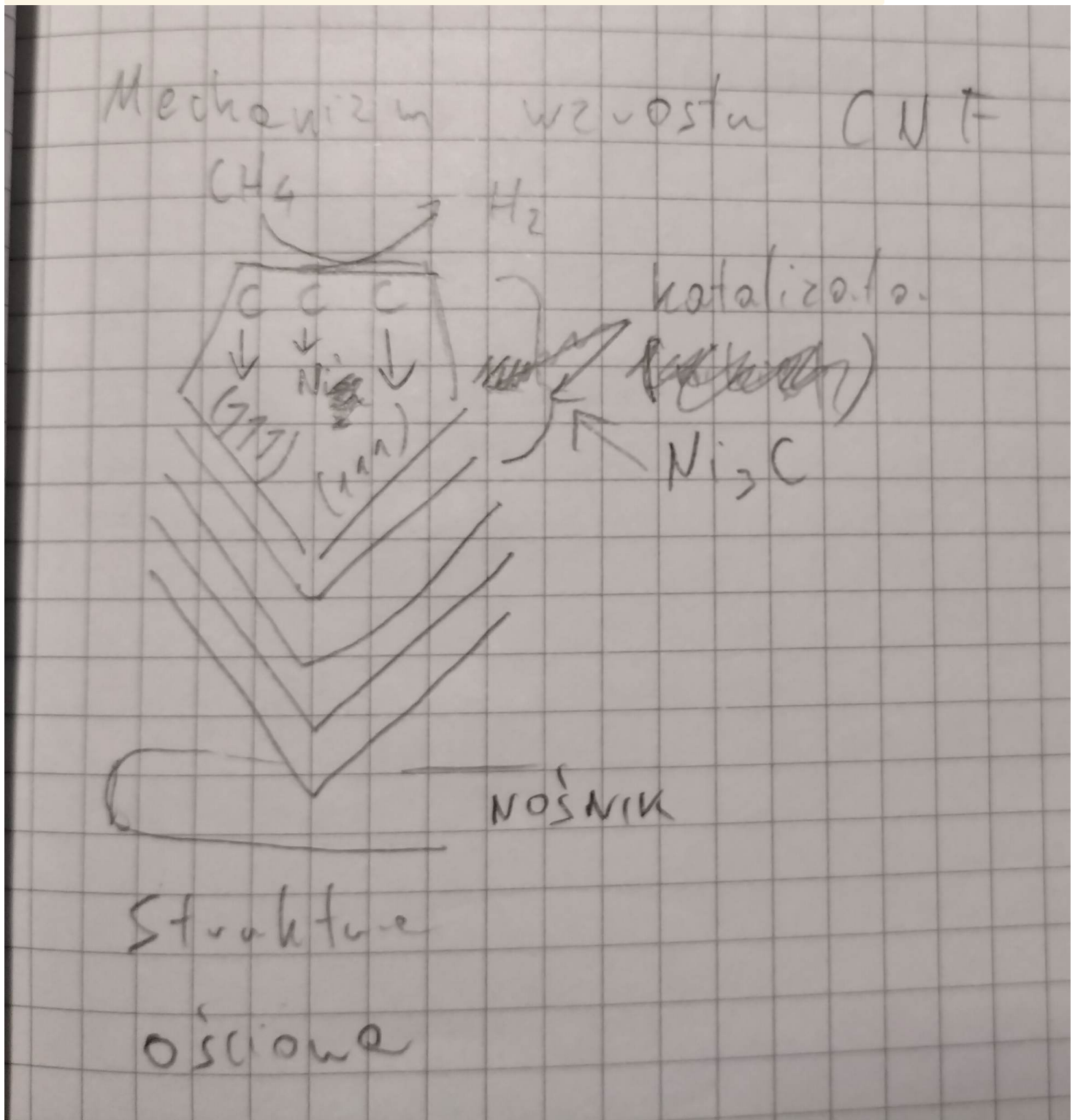
Etapy procesu syntezy nanorurek i nanowłókien węglowych w procesie CVD

- Preparatyka katalizatora w formie nanocząstek osadzonych nośniku
 - dyspersja katalizatora (współstrącanie, impregnacja sucha lub mokra)
 - obróbka termiczna katalizatora w atmosferze inertej: N_2 , He
 - redukcja katalizatora – obróbka termiczna w atmosferze H_2
- Zastosowanie folii z odpowiedniego metalu
- Proces katalitycznego chemicznego osadzania warstw grafenowych z fazy gazowej
- Oczyszczanie nanorurek/nanowłókien węglowych
- Funkcjonalizacja nanorurek/nanowłókien

(redukcja katalizatora - świeży katalizator jest w formie tlenkowej, trzeba go zredukować do formy metalicznej)

Mechanizm syntezy CNF metodą CCVD

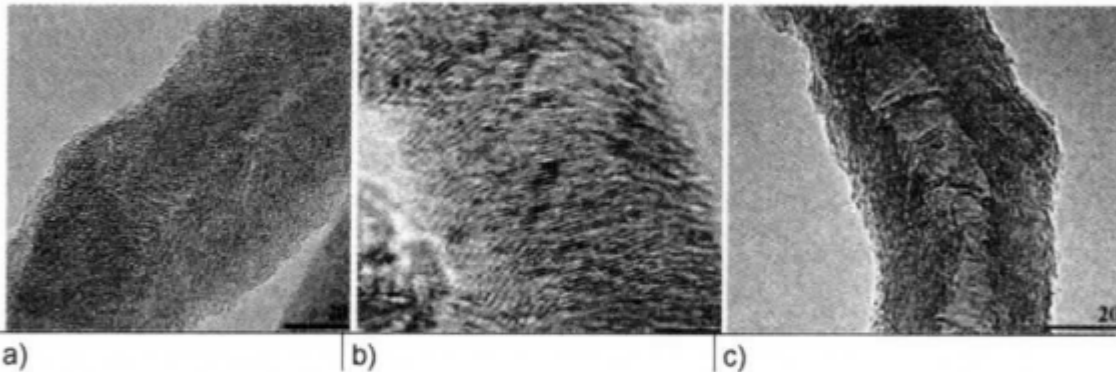
- dysocjacja prekursora węgla na powierzchni katalizatora
 $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$
- atomy węgla dyfundują przez cząstki metalu
- proces osadzania warstw grafenowych syntezy z fazy gazowej prekursora węglowego



Czynniki wpływające na strukturę i morfologię nanowłókien węglowych:

- katalizator
 - metal aktywny
 - nośnik
- prekursor węgla
- gaz nośny
- obecność wodoru
- szybkość przepływu gazów
- temperatura
- czas syntezy

Wpływ temperatury syntezy na strukturę nanowłókien węglowych



CNFs zsyntezowanych metodą CVD na katalizatorze Ni/Y-zeolit w temperaturze : a) 450° C, b) 550° C, c) 650° C (SEM).

Amaya Romero et al., Applied Catalysis A: General 319 (2007) 246–258

Metody oczyszczania nanorurek węglowych

- usunięcie katalizatora i nośnika
 - ekstrakcja kwasami i zasadami (HCL, HF, NaOH)
- usunięcie węgla amorficznego, sadzy i fulerenów
 - obróbka termiczna pod obniżonym ciśnieniem
 - kontrolowane zgazowanie powietrzem
 - hydrozgazowanie (obróbka termiczna w wodorze)

Handlowe MWCNT

(Hyperion Catalyst International Inc., Cambridge, USA)

Katalizator $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na Al_2O_3 w ceramicznej łódce jest ogrzewany w wodorze do 900°C . Po osiągnięciu tej temperatury wprowadzana mieszanina benzen/wodór 1:9 przez 2 h.

Po ochłodzeniu w łódce splecione nanorurki bez produktów ubocznych.

- $\varnothing 10\text{-}20\text{ nm}$, długość $10\text{-}12\text{ }\mu\text{m}$
- przeciętnie 10 warstw w rurce, pusty środek $\varnothing 3\text{ nm}$
- powierzchnia wewnętrzna BET $250\text{ m}^2/\text{g}$
- gęstość rzeczywista $2,0\text{ g/cm}^3$
- gęstość pozorna $0,1\text{ g/cm}^3$

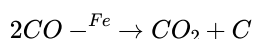
Inne właściwości

Moduł Younga $4000\text{-}5500\text{ MPa}$

Odkształcenie przy zerwaniu $\sim 40\%$

Metoda HiPCO (high-pressure carbon monoxide)

Polega na reakcji CO na powierzchni tworzącego się in-situ katalizatora metalicznego w wyniku termicznego rozkładu związków metaloorganicznych



Prekursor katalizatora pentakarbonyl żelaza $\text{Fe}(\text{CO})_5$

temperatura syntezy $800\text{-}1200\text{ }^\circ\text{C}$

proces ciągły

SWCT $d=1.0\text{-}1.4\text{ nm}$, długość $1\text{ }\mu\text{m}$

Właściwości teoretyczne grafenu

parametr	wartość
powierzchnia właściwa m^2g^{-1}	2630
ruchliwość ładunku $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	2e5
moduł Younga GPa	1000
wytrzymałość na rozerwanie GPa	130
przewodnictwo cieplne $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	5000
przezroczystość %	97.7

Metody otrzymywania grafenu:

- eksfoliacja grafitu
 - fizyczno-mechaniczna
 - chemiczna (po utlenieniu)
 - rozpuszczalnikowa - dyspersja pyłowego grafitu w DMF lub NMP przy zastosowaniu wysokiej intensywności ultradźwięków

- katalityczny in situ wzrost grafenu na podłożu (osadzenie z fazy gazowej [CVD])
- powierzchniowy rozkład węgla krzemu (grafen epitaksjalny)
- rozszczepienie nanorurek, metoda elektrochemiczne, chemiczne lub fizyczne
- bezpośrednia synteza grafenu z prekursorów organicznych