

Agnieszka DĄBROWSKA^{a)}, Rafał KONOPKA^{a)}

^{a)}Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pracownia Fizykochemii Nanomateriałów,
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: adabrowska@chem.uw.edu.pl

Nanokompozyty z napełniaczami węglowymi otrzymywanymi metodą syntezy spaliwowej

Streszczenie: Artykuł przedstawia podstawowe założenia i koncepcje dotyczące możliwości wykorzystania produktów syntezy spaliwowej (SSW – samopodtrzymująca się synteza wysokotemperaturowa) jako napełniaczy matrycy polimerowych. Omówiono krótko metodę syntezy wraz z kilkoma przykładami otrzymanych materiałów w wybranych układach eksperymentalnych (Ti/tlenek grafenu). Mimo, iż skoncentrowano się na węglowych napełniaczach nanokompozytów (o różnym stopniu rozwarstwienia), SSW umożliwia syntezę różnorodnych struktur, dobranych w zależności od stosowanego polimeru. Otrzymane materiały zostały scharakteryzowane pod względem właściwości fizykochemicznych przy pomocy metod SEM oraz XRD.

Słowa kluczowe: SSW, synteza spaliwowa, nanokompozyty, grafen, nanomateriały węglowe

NANOCOMPOSITES MATERIALS WITH CARBON FILLERS FROM COMBUSTION SYNTHESIS

Abstract: The aim of this article is to present the products of SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) as fillers for nanocomposites materials. Although the method is explained in Ti/GO (graphene oxide) reagents mixture leading to carbon nanostructures, one main point out its versatility that enables proper material design for a particular polymer matrix. Obtained nanofillers have been characterized by SEM and XRD.

Keywords: SHS, combustion synthesis, nanocomposites, graphene, carbon nanomaterials

1. WPROWADZENIE

Na przestrzeni ostatnich lat przy projektowaniu materiałów konstrukcyjnych zaczęto co raz liczniej wykorzystywać osiągnięcia nanotechnologii. Obiecująca perspektywa tworzenia oraz modyfikacji materiałów w skali zarówno cząsteczkowej jak i atomowej doprowadziła do znacznego zwiększenia możliwości projektowych. Głównym wyzwaniem okazała się jednak konieczność przeniesienia ponadprzeciętnych właściwości nanostruktur do makroskali. Jednym z rozwiązań tego problemu są nanokompozyty [1], które dodatkowo charakteryzują się małą zawartością napełniacza w osnowie (zwykle już <1 phr obserwuje się znaczącą zmianę parametrów chemicznych, mechanicznych, elektrycznych i termicznych

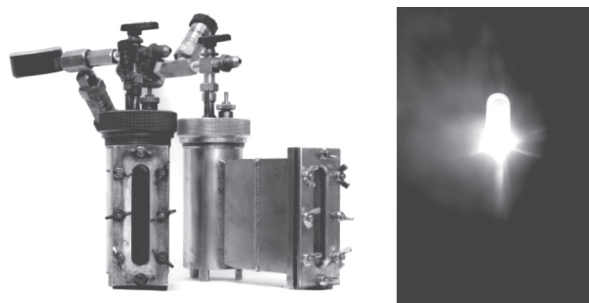
tworzywa polimerowego w stosunku do niemodyfikowanego polimeru). Wśród licznych materiałów złożonych dominują te zawierające struktury węglowe. Nanorurki, a obecnie płatki węglowe, rozwarstwiony grafit, grafen, tlenek grafenu, z powodzeniem zastępują nie tylko popularne włókna węglowe i szklane. Dla całej grupy materiałów grafeno-pochodnych charakterystyczny jest wpływ metody otrzymywania na końcowe właściwości produktu. O ile grafen [2], jako jednowarstwowa nieskończona płaszczyzna węglowa, pozostaje akademickim ideałem, o tyle możemy mówić o całej rodzinie struktur grafenowych, które w mniejszym lub większym stopniu przypominają pierwowzór. Z tego względu wybór metody syntezy okazuje się kluczowy pod względem kontroli właściwości.

W prezentowanych badaniach skoncentrowano się na syntezie spaleniowej (SSW, *samopodtrzymująca się synteza wysokotemperaturowa*), zwanej niekiedy również SHS (ze względu na angielski akronim nazwy *Self-propagating High-temperature Synthesis*) [3]. Jest to egzotermiczny proces zachodzący w mieszaninie reduktora i utleniacza. Substraty w formie proszków¹ umieszczone zostają w tyglu kwarcowym lub grafitowym. Reakcja zostaje zainicjowana grzaniem elementu oporowego (zwykle jest to nić węglowa, drut wolframowy lub kanthalowy), a dalej rozwija się samorzutnie trwając od kilku setnych sekundy do kilku sekund. Procesy przeprowadza się w wysokotemperaturowo-wysokociśnieniowych reaktorach, których przykład można znaleźć na rysunku nr 1. Reakcja przebiega w ograniczonym obszarze w obrębie frontu fali spalania.

rametry wpływają na charakter i strukturę powstałych nanomateriałów. Z jednej strony daje to duża dowolność przy projektowaniu struktury, z drugiej znacznie utrudnia optymalizację i kontrolę procesu. Rozwiązaniem tego ostatniego problemu są co raz bardziej zaawansowane modele teoretyczne [4] i diagnostyka *in situ* [5].

2. OPIS BADAŃ

W ramach prezentowanych badań zdecydowano się na zaprojektowanie i syntezę struktur węglowych z mieszaniny substratów Ti/GO (tlenek grafenu). Zastosowany jako utleniacz tlenek grafenu jest tanim prekursorem struktur grafenowych, natomiast użycie tytanu pozwala z jednej strony na szybką, jednoetapową redukcję, z drugiej daje możliwość syntezy korzystnych



Rys. 1. Reaktory do syntezy spaleniowej z możliwością obserwacji i rejestracji sygnału świetlnego.

Fig. 1. Reaction chambers in which the combustion synthesis is carried on; the light emitted might be observed due to the presence of polycarbonate observation port.

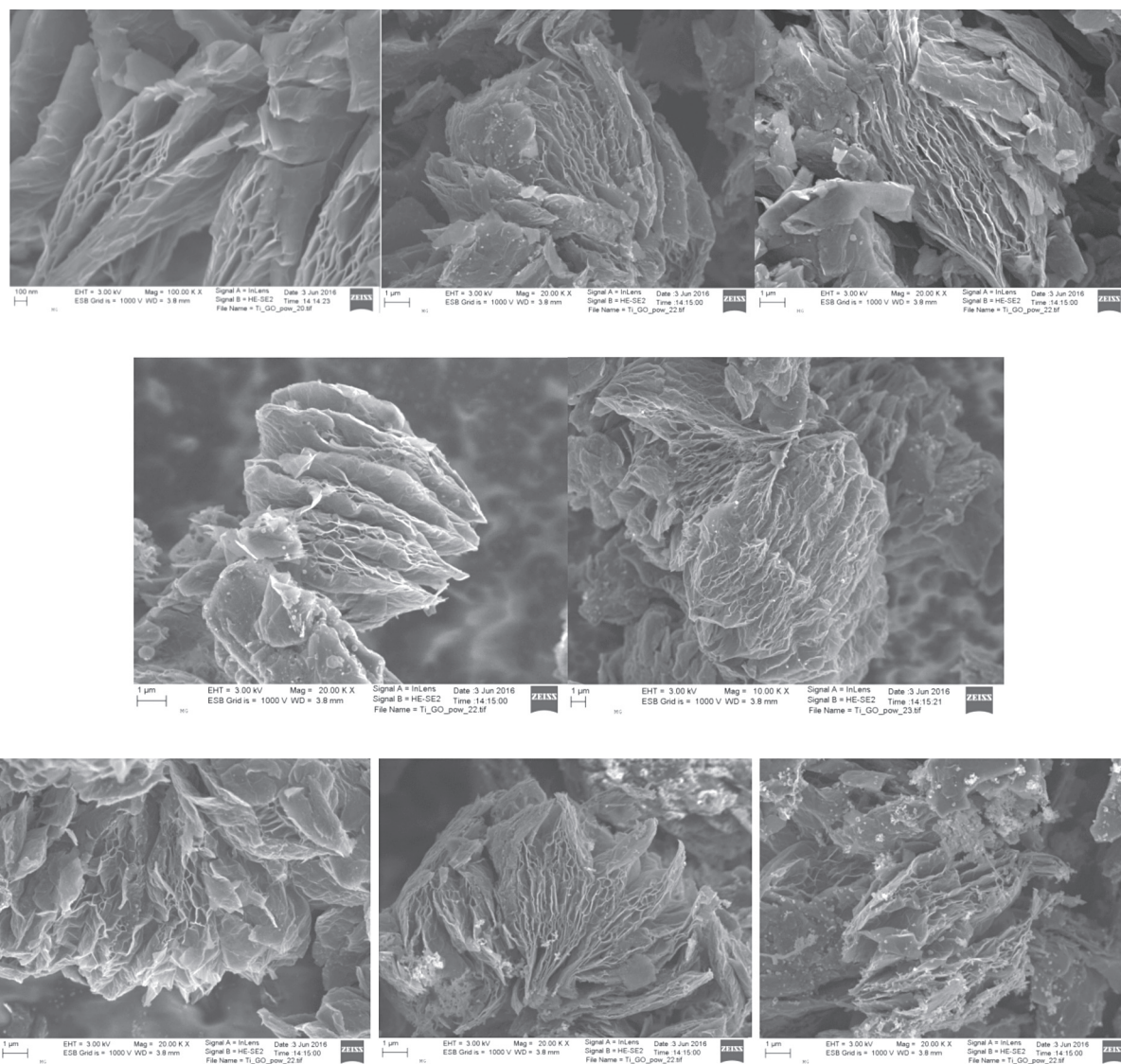
W zależności od zastosowanych parametrów początkowych takich jak:

- ciśnienie (najczęściej zmieniane w zakresie 0.1-2 MPa),
- rodzaj atmosfery gazowej (najczęściej inertny argon, powietrze, tlenki węgla lub azot),
- rodzaj, uziarnienie, czystość i stechiometria mieszaniny reakcyjnej,
- konfiguracja reaktora (rodzaj elementu oporowego, położenie i materiał tygla, wielkość komory spalania)

można otrzymać różnorodne produkty o pożądanej morfologii. Wszystkie wymienione pa-

produktów ubocznych takich jak twarda ceramika i nanocząstki tlenków tytanu. Wykorzystano tytan od różnych producentów (Sigma Aldrich, Alfa Aesar, Merc) oraz trzy różne tlenki grafenu (ITME, Nanomaterials, Hubei CSW Chemistry). Zaobserwowano różnice w wydajności syntezy i morfologii produktów. Otrzymany materiał został scharakteryzowany przy pomocy mikroskopii SEM (Merlin Zeiss; Rys. 2) z przystawką EDX, a skład fazowy określono na podstawie dyfraktogramów proszkowych otrzymanych metodą XRD (Rys. 3). Stwierdzono obecność tlenków i węglików tytanu, również niestechiometrycznych, co jest zgodne z zakładanym mechanizmem reakcji prowadzonej w reżimie kinetycznym z dala od równowagi termodynamicznej.

¹Synteza spaleniowa nie musi dotyczyć tylko substratów w fazie stałej, jednakże w tym przypadku ograniczymy się do układów proszkowych.



Rys. 2. Zdjęcia SEM badanego układu dla różnych ciśnień i atmosfer początkowych; fotografie odnoszą się kolejno do ciśnienia 0,1 MPa, 0,5 MPa, 2 MPa w atmosferze argonu (górny rząd), 0,1 MPa, 1 MPa w atmosferze powietrza syntetycznego (środkowy rząd), 0,1 MPa, 0,5 MPa, 1 MPa w atmosferze tlenku węgla (dolny rząd).

Fig. 2. SEM analysis of products obtained under different initial pressures in various gas atmospheres; images present respectively: initial pressure of 0,1 MPa, 0,5 MPa, 2 MPa in argon (upper row), 0,1 MPa, 1 MPa in air (middle row), 0,1 MPa, 0,5 MPa, 1 MPa in carbon monoxide (bottom row).

Podczas procesu zmieniano ciśnienie początkowe w przedziale od 0,1 MPa od 2 MPa oraz stosowano różnorodne gazy jako środowiska reakcji, między innymi argon, tlenek węgla oraz powietrze syntetyczne. Parametry te miały też znaczny wpływ na przebieg spalań. W zależności od zastosowanej atmosfery czy ciśnienia zmienny był też sposób zapłonu mieszaniny i zajęcie reakcji. Niekiedy następował w wyniku

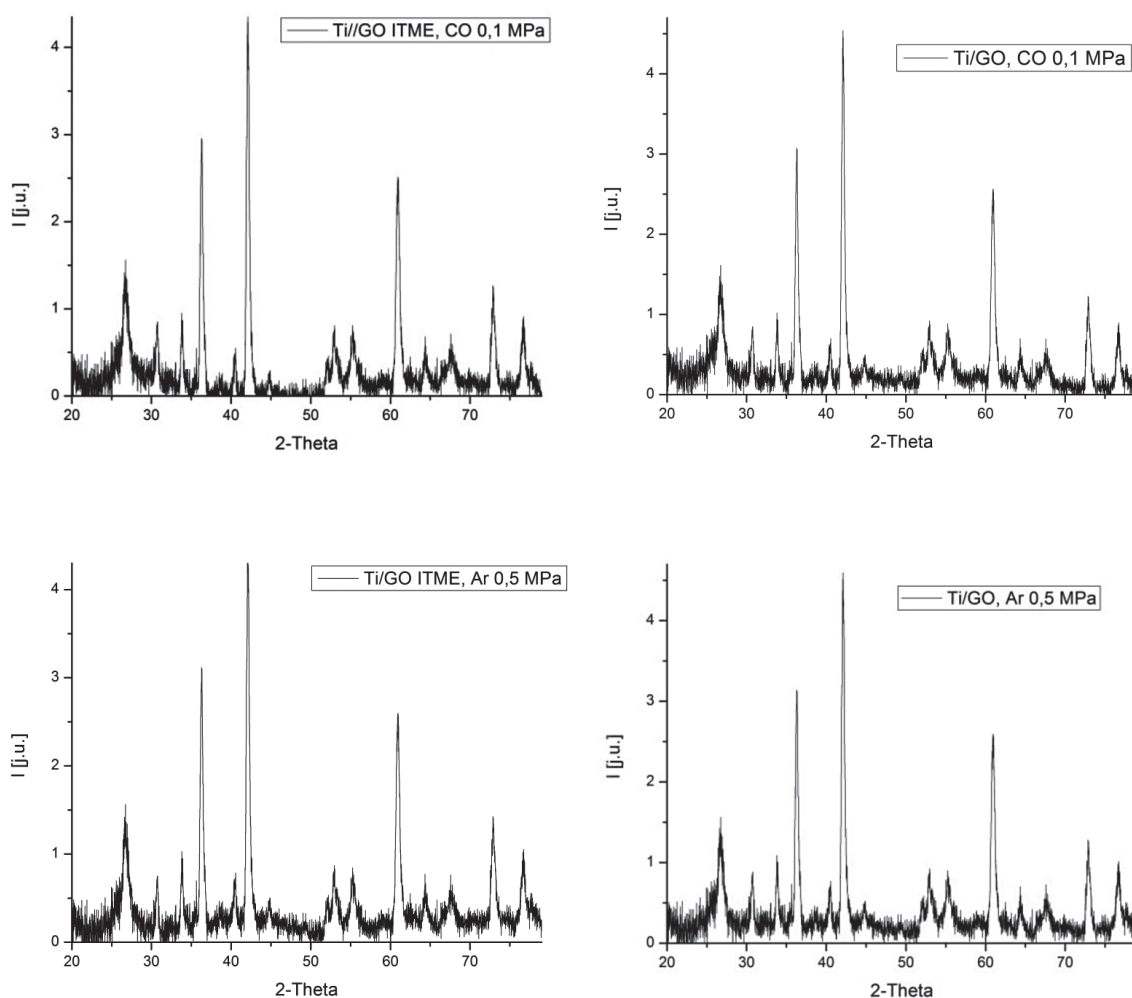
jednorazowej inicjacji, a często w wyniku kilkukrotnego grzania oporowego taśmy węglowej, co prowadziło do wstępnego ogrzania reagentów. Wszystkie syntezy można zaklasyfikować jako egzotermiczne, ponieważ procesom towarzyszyło wydzielanie się energii w postaci ciepła, obserwowane przez rozgrzanie się ścianek reaktora, oraz wzrost ciśnienia w kluczowym momencie reakcji, świadczące o wydzielaniu się

gazowych produktów. Szczegółowe porównanie otrzymanych danych pozwalają zaobserwować różnorodność rozwarstwień struktur grafenowych oraz zmienne morfologie produktów ubocznych. Istotne jest pojawienie się znacznej ilości tytanu w próbkach z syntezy prowadzonej w ciśnieniu atmosferycznym, którego zawartość zmniejsza się wraz z podwyższeniem ciśnienia początkowego, co świadczy o stopniu przereagowania mieszaniny. Analiza wykazała również występowanie węglików oraz tlenków tytanu we wszystkich badanych próbkach. Wzrost zawartości tlenu w środowisku reakcyjnym sprzyja powstawaniu tlenków tytanu również w ich niestechiometrycznych formach.

3. NANOKOMPOZYTY

Produkowane nanomateriały na drodze syntezy spaleniowej, o dużej zmienności strukturalnej wpływającej na zmianę właściwości, mogą stanowić dogodny materiał tworzenia nanokompozytów. Jak powszechnie wiadomo, właściwości polimerów nie stanowią sumy czy średniej właściwości jego komponentów, ale możliwa jest ich synergia. Metodą syntezy spaleniowej otrzymano do tej pory kilka przetestowanych napełniaczy nanokompozytów. Są to m.in.:

- nanowłókna węgla krzemu (NWSiC) ze spalania mieszaniny Si/PTFE,



Rys. 3. Jakościowa analiza metodą XRD faz występujących w produktach otrzymanych przy różnych warunkach początkowych dla GO od różnych dostawców.

Fig. 3. XRD qualitative analysis of obtained products under different initial conditions with GO from different sources.

- wiązki NWSiC powstałe z mieszaniny Si/PTFE/ NaN_3
- nanokulki SiO_2 zapobiegające aglomeracji płatków węglowych wewnątrz osnowy z żywicy epoksydowej.

Wszystkie wymienione materiały sprawdziły się jako dodatki do tworzyw poprawiając właściwości mechaniczne lub elektryczne żywic epoksydowych. Przykładowe właściwości omówiono w pracy dotyczącej ekranowania promieniowania elektromagnetycznego [6]. Zastosowano zawartości 0,1-6 phr. Obecnie jednym z najciekawszych napełniaczy ze względu na właściwości jest grafen oraz węglowe materiały grafenopochodne [7-9]. Jest to jedna z odmian alotropowych węgla stanowiąca warstwę zbudowaną z pierścieni węglowych, tak zwanych plastrów miodu, o grubości jednego atomu. Materiał wykazuje szereg różnorodnych właściwości mechanicznych, optycznych, termicznych i elektrycznych. Jednowarstwowa struktura związku charakteryzuje się liniową zależnością rozpraszania pasm elektronowych, z czego pasma walencyjne i przewodzenia zachodzą na siebie, co w zakresie niskich energii przypomina bezmasowe cząstki. Unikalna struktura pasm elektronowych oraz silne wiązania σ w grafenie mają wpływ na wysoką częstotliwość fononów optycznych, przez co nośniki ładunku ulegają znacznie mniejszemu rozproszeniu. Wykazano, że nanotaśmy grafenowe o średnicy 40 nm są jednokanałowym, balistycznym przewodnikiem. Grafen jest ambipolarny, co oznacza, że za przewodnictwo odpowiadają dziury oraz elektrony, a dominujący rodzaj nośnika może być regulowany. W związku z tym kompozyty z nim mogą znaleźć zastosowania w tych wszystkich dziedzinach, gdzie dotychczas izolacyjny charakter większości żywic stanowił istotny problem. W tym kontekście produkty SSW w układzie Ti/GO (tlenek grafenu) mogą znaleźć zastosowanie jako dobry zamiennik komercyjnych grafenowych materiałów węglowych (większa dostępność GO niż grafenu) dodatkowo, dzięki obecności nanocząstek tlenków i węglików, roz-

wiązując problem aglomeracji płatków grafenowych i tym samym zapewniając homogeniczne rozproszanie nanomateriałów w matrycy.

4. WNIOSKI

Materiały grafenowe oraz wszelkiego rodzaju materiały nanostrukturalne otrzymane na drodze syntezy spaleniwowej mogą być dobrymi napełniaczami nanokompozytów. Właściwości oraz różnorodność morfologiczna otrzymywanych związków pozwalają na zaprojektowanie struktur optymalnych dla zakładanej matrycy polimerowej. Tego typu modyfikacja pozwala znacząco poprawić parametry mechaniczne, termiczne i elektromagnetyczne tworzyw sztucznych. Intensywnie rozwijany autorski ilościowy opis nanostruktur metodami analizy fraktalne pozwala na precyzyjne zaprojektowanie napełniacza do konkretnej osnowy polimerowej.

BIBLIOGRAFIA

1. Mittal V., *Nanocomposites with engineering polymers: A review*, Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plastics, 2015, p. 15-29
2. Ferrari A. i inni, *Roadmap for graphene*, Nanoscale, 7, 2015, p. 4587
3. Huczko A., Szala M., Dąbrowska A., *Synteza spaleniwowa materiałów nanostrukturalnych*, Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 2011
4. Lis J., *SHS in Poland, Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2017, p. 306-308
5. Dąbrowska A., Bzymek A., Huczko A., *In situ diagnostics of the SiC nanostructures growth process*, Journal of Crystal Growth, vol. 401, 2014, p. 376-380
6. Dąbrowska A. i inni, *Nanocomposites of epoxy resin with graphene nanoplates and exfoliated graphite: Synthesis and electrical properties*, Phys. Status Solidi B, 2014, p. 1-4
7. Dimitrios G. i inni, *Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites*, Progress in Materials Science, vol 90, 2017, p. 75-127
8. Young R.J. i inni, *The mechanics of graphene nanocomposites: A review*, Composites Science and Technology, vol. 72, 2012, p. 1459-1476
9. Potts J.R. i inni, *Graphene-based polymer nanocomposites*, Polymer, vol. 52, 1, 2011, p. 5-25

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 01-08-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 27-09-2017