

Artur P. TERZYK^{1*}, Sylwester FURMANIAK¹, Katsumi KANEKO², Piotr A. GAUDEN¹
Piotr KOWALCZYK³, Tsutomu ITOH⁴

¹ Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Zespół Fizykochemii Materiałów Węglowych, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

² Centrum Badań Nanowęgli Egzotycznych, Uniwersytet Shinshu, Nagano Wakasako 4-17-1, Japonia

³ Uniwersytet Technologiczny w Curtin, Wydział Chemii, Instytut Nanotechnologii P.O. Box U1987, Perth, WA 6845, Australia

⁴ Centrum Analiz Chemicznych, Uniwersytet Chiba, 263-8522 Chiba, Japonia

*e-mail: aterzyk@chem.umk.pl

Nanorogi węglowe - modelowanie i właściwości adsorpcyjne

Nanorogi węglowe są obecnie jedną z najbardziej interesujących form węgla. W pracy przedstawiono pierwszy atomowy model nanorogów węglowych. Omówiono wyniki symulacji komputerowych adsorpcji Ar i ich porównanie z danymi doświadczalnymi. W dalszej części skonfrontowano teoretyczne i eksperymentalne wyniki rozdziału mieszaniny CH₄/CO₂. Uzyskane wyniki prowadzą do wniosku, że o ile podczas określania krzywej dystrybucji średnic nanorogów za pomocą badań adsorpcji Ar nanorogi można przybliżyć modelem nieskończonej rurki (część stożkowa nie gra roli), o tyle w przypadku rozdziału mieszaniny CH₄/CO₂ obecność części stożkowej ma kluczowe znaczenie i decyduje o przewadze nanorogów nad nanorurkami węglowymi o tej samej średnicy.

Słowa kluczowe: nanorogi węglowe, symulacje komputerowe, krzywa dystrybucji porów, adsorpcja, rozdział

Wstęp

Jednościenne nanorogi węglowe (SWNHs) to nowe materiały charakteryzujące się podobnymi, lecz innymi właściwościami niż nanorurki węglowe. Jedną z głównych i ważnych właściwości nanorogów jest ich niewątpliwy brak toksyczności [1]. Z tego powodu mają one zastosowanie w badaniach z obszaru tzw. nanomedycyny [2], głównie jako perspektywiczne nośniki leków. Co ciekawe, same nanorogi po utlenieniu wykazują właściwości antynowotworowe [3].

Materiały te znajdują zastosowania nie tylko w obszarze nanomedycyny. Udowodniono, że mogą być stosowane w nowoczesnych materiałach kompozytowych z żelami organicznymi [4]. Kompozyty tego rodzaju wykazują interesujące własności przewodnikowe (przewodnictwo rzędu 10⁻⁴ S/m), co dobrze wróży na przyszłość, jeśli chodzi o zastosowania w elektronice. Nanorogi mogą również znaleźć zastosowanie w procesach syntezy metanu w reakcjach konwersji metanu z parą wodną [5]. Nanorogi wypełnione metalami mogą być również z powodzeniem zastosowane jako elektrody w ogniwach paliwowych. Napelnianie nanorogów jest

możliwe dzięki opanowaniu techniki tworzenia tzw. nanookien, które otrzymuje się poprzez utlenianie nanorogów, a następnie termiczną desorpcję produktów [6]. Dzięki możliwości kontrolowania rozmiaru okienek można regulować właściwości sitowe nanorogów. Ponadto, rozmiar nanookien wpływa na pojemność superkondensatorów z elektrodami wykonanymi z nanorogów [7].

Synteza nanorogów jest stosunkowo łatwa - produkt o wysokiej czystości uzyskuje się z dużą wydajnością, wykorzystując do tego dwie metody: metodę odparowania laserowego [8-10] oraz metodę elektrołukową [9-11]. Pierwsza z nich polega na odparowaniu laserowym grafitu w temperaturze pokojowej oraz pod ciśnieniem 1 atmosfery bez udziału katalizatora. Do tego celu wykorzystuje się laser CO₂ pracujący w atmosferze Ar. Warto podkreślić, iż stosując tę metodę Iijima oraz współpracownicy po raz pierwszy zsyntetyzowali jednościenne nanorogi w 1999 roku [8]. Druga z metod oparta jest na pulsowym wyładowaniu łukowym pomiędzy dwiema elektrodami węglowymi w atmosferze He i Ar pod normalnym ciśnieniem (elektrody ogrzewane są do temperatury 1000°C). Stosując tę technikę uzyskuje się o wiele czystsze nanorogi, charakteryzujące się też mniejszym rozmiarem agregatów (ok. 50 nm) w porównaniu z produktem otrzymywanym w oparciu o ablację laserową. Należy podkreślić, że nanorogi węglowe nie wymagają oczyszczania, ponieważ w metodach syntezy wymienionych powyżej nie wykorzystuje się katalizatorów - jak to ma miejsce w przypadku np. nanorurek - nawet jeśli prowadzi się je na większą skalę (wydajność procesu wynosi około kilkanaście gramów na godzinę [10]). Ilość otrzymywanych materiałów jest wystarczająca do przeprowadzenia badań adsorpcyjnych, medycznych itd. [12].

W fazie objętościowej nanorogi tworzą agregaty (średnice rzędu 30÷100 nm) zawierające tysiące grafitowych rogów o średnicach 2÷5 nm. Agregaty te są klasyfikowane jako kwiaty dalii, pączki lub nasiona. Yudasaka i inni [5] przedstawili zdjęcia pokazujące agregaty typu dalia i wykazali, że kąt rozwarcia nanorogu jest bliski 20°, co odpowiada obecności pięciu pierścieni pięciocłonowych w części zamykającej stożek. Średnice rogów w agregacie wynoszą odpowiednio 1÷2 nm w części stożkowej i 4÷5 nm w części rurkowej. Rogi są odległe od siebie o około 0,4 nm.

Od wielu lat zadawano pytanie o wnętrze agregatu. Dopiero w 2011 roku Xu i inni [13], wykorzystując działą jonowe (focused ion beam, FIB) oraz transmisyjną mikroskopię elektronową (transmission electron microscopy, TEM), udowodnili, że wewnątrz agregatów znajduje się węgiel o strukturze turbostratycznej (średnice kryształitów ok. 10 nm, odległości międzywarstwowe 0,4÷0,5 nm).

Struktura pojedynczych nanorogów też nie jest doskonała. Badania za pomocą techniki powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana (surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS), przeprowadzone przez Fujimori i inni [14, 15], wykazały istnienie defektów - pierścieni pięcio- i siedmiocłonowych. Z kolei Amano i Muramatsu [16] twierdzą, że w strukturze obecne są jedynie pierścienie pięcio- i sześciocłonowe.

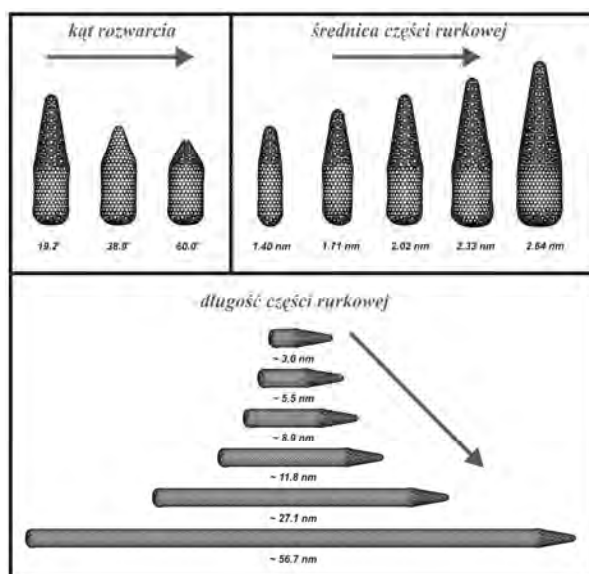
Wewnętrzna przestrzeń nanorogów stosowana jest do akumulacji atomów i molekuł [17-19]. W środku nanorogu tworzy się reaktor, w którym panuje ciśnienie rzędu GPa [5, 20].

Wyniki

Badania zjawisk zachodzących z udziałem nanorogów rodzą konieczność konstrukcji atomowego modelu pojedynczego nanorogu. Badania w tym kierunku opisane zostały w pracy [21]. Rysunek 1 przedstawia modele badanych nanorogów, otrzymanych z zastosowaniem symulacji Monte Carlo w zespole kanonicznym [21]. Badania podstawowe zaprezentowane w pracy [21] pozwoliły na określenie wpływu parametrów strukturalnych nanorogów na właściwości adsorpcyjne względem Ar. Stwierdzono, że spośród badanych parametrów największy wpływ na zdolności adsorpcyjne mają średnica i długość nanorogów.

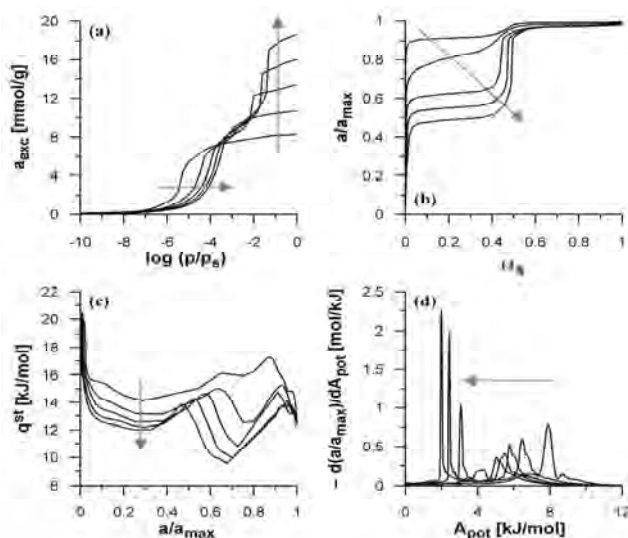
Rysunek 2 pokazuje wpływ średnicy na izotermy adsorpcji, krzywe dystrybucji potencjału adsorpcji i entalpię procesu. Rysunek 3 przedstawia wpływ długości nanorogów na wymienione powyżej wielkości. Porównanie kształtów symulowanych i doświadczalnych izoterm adsorpcji Ar pozwoliło wysnuć wniosek, że podczas charakteryzacji porowatości nanorogów wpływ obecności części stożkowej w strukturze jest pomijalny. Wyznaczona z danych doświadczalnych krzywa rozkładu porów (rys. 4 - zastosowano izotermy lokalne symulowane dla nanorurek) prowadzi do bardzo dobrej zgodności rozkładu średnic ze średnicami obserwowanymi ze zdjęć mikroskopii elektronowej.

Z kolei obecność części stożkowej ma kluczowe znaczenie dla rozdziału mieszaniny CH_4/CO_2 [22]. Rysunek 5 pokazuje równowagowe współczynniki rozdziału wyznaczone w oparciu o symulację mieszaniny w nanorogach o różnych średnicach i długościach [22]. Uzyskane wielkości są zbliżone do eksperymentalnych [6].



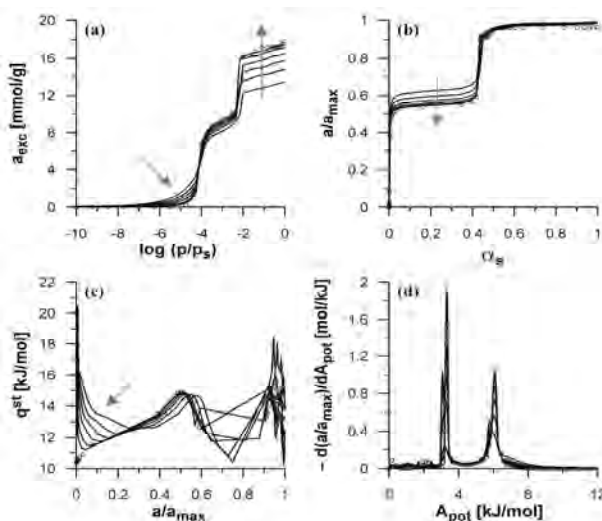
Rys. 1. Modele badanych nanorogów otrzymane za pomocą symulacji Monte Carlo w zespole kanonicznym

Fig. 1. Schematic representation of studied nanohorns generated *via* Monte Carlo simulations in canonical ensemble



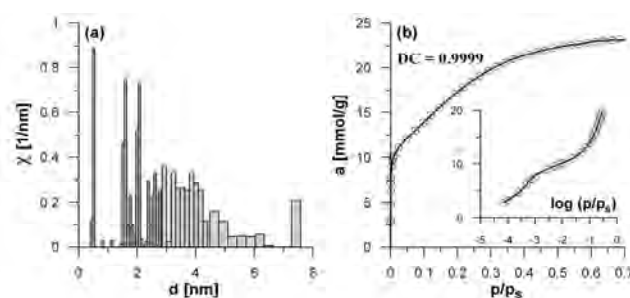
Rys. 2. Wpływ średnicy nanorogów na: (a) izotermy adsorpcji argonu ($T = 77$ K) w ich wnętrzu, (b) związane z nimi krzywe α_s , (c) izosteryczną entalpię adsorpcji oraz (d) krzywe rozkładu potencjału adsorpcyjnego. Strzałki wskazują kierunek zmian przy wzroście średnicy nanorogów

Fig. 2. The influence of the diameter of nanohorns on: (a) Ar adsorption isotherms ($T = 77$ K) modeled inside structures, (b) related α_s -plots, (c) isosteric enthalpy of adsorption, and (d) adsorption potential distributions (APDs) curves. The arrows show the direction of changes connected with an increase in the diameter of nanohorns



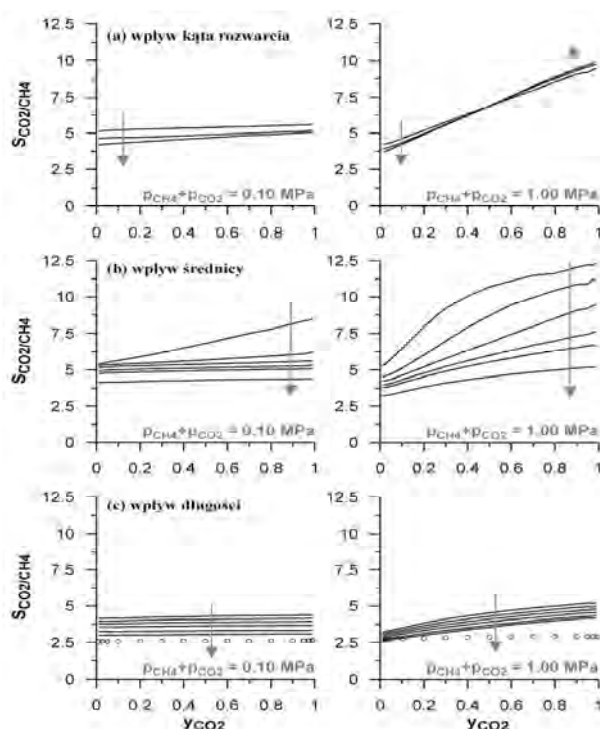
Rys. 3. Jak na rys. 2, lecz badano wpływ długości nanorogów. Dodatkowo jako punkty przedstawiono dane dla nieskończonej jednościennej nanorurki o średnicy analogicznej jak analizowane nanorogi. Strzałki wskazują kierunek zmian przy wzroście długości nanorogów

Fig. 3. As in Fig. 2 but for nanohorns having different lengths. In addition, the data for infinite single walled nanotubes (26.0) are presented (as points). The arrows show the direction of changes connected with the increase in the length



Rys. 4. Krzywa rozkładu średnic nanorogów (a), uzyskana w wyniku opisu doświadczalnej izotermy adsorpcji Ar ($T = 77$ K, na podstawie [21]) wewnątrz nanorogów (b)

Fig. 4. Pore size distribution of nanohorns obtained using the Karolína algorithm (upper panel) and the fit of theoretical isotherm to the experimental one measured inside nanohorn [21] (lower panel, Ar, $T = 77$ K, points - experiment, line - theory)



Rys. 5. Wpływ parametrów geometrycznych modelowych nanorogów (kąta rozwarcia (a), średnicy (b) oraz długości (c)) na równowagowy współczynnik rozdziału mieszaniny CO_2/CH_4 w ich wnętrzu. Dodatkowo dla serii (c) jako punkty przedstawiono dane dla nieskończonej jednościennej nanorurki (54,0) o średnicy analogicznej jak analizowane w tej części nanorogi. Strzałki wskazują kierunek zmian przy wzroście odpowiednio: kąta rozwarcia (a), średnicy (b) oraz długości (c) nanorogów

Fig. 5. The influence of geometric parameters of studied nanohorns (the apex angle - series (a), the diameter - series (b), and the length - series (c)) on equilibrium separation factor of CO_2/CH_4 mixtures for their inside space. Open circles correspond to infinitely long (54,0) SWCNTs with the same diameter as SWCNHs from series (c). The arrows show the direction of changes connected with the increase in: the apex angle (a), the diameter (b), and the length (c) of nanohorns

Wnioski

Jak można wywnioskować, obecność części stożkowej powoduje, że nanoróg ma znacznie lepsze zdolności rozdziału mieszaniny w porównaniu z nanorurką o tej samej średnicy. Mało tego, wartość współczynnika rozdziału (zbliżona do uzyskiwanych eksperymentalnie) może zmieniać się w bardzo szerokim zakresie. Wszystkie te obserwacje skłaniają nas do sformułowania wniosku, że nanorogi są niezwykle perspektywnym materiałem, który może być z powodzeniem stosowany do izolacji ditlenku węgla i metanu na przykład z biogazu.

Podziękowanie

Praca finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2013-2015, projekt nr IP2012 034872 (S.F.).

Literatura

- [1] Miyawaki J., Yudasaka M., Azami T., Kubo Y., Iijima S., Toxicity of single-walled carbon nanohorns, *ACS Nano* 2008, 2, 213-226.
- [2] Miyako E., Nagata H., Hirano K., Makita Y., Hirotsu T., Photodynamic release of fullerenes from within carbon nanohorn, *Chem. Phys. Lett.* 2008, 456, 220-222.
- [3] Ajima K., Murakami T., Mizoguchi Y., Tsuchida K., Ichihashi T., Iijima S., Yudasaka M., Enhancement of in vivo anticancer effects of cisplatin by incorporation inside single-wall carbon nanohorns, *ACS Nano* 2008, 2, 2057-2064.
- [4] Tao Y., Noguchi D., Yang Ch.-M., Kanoh H., Tanaka H., Yudasaka M., Iijima S., Kaneko K., Conductive and mesoporous single-wall carbon nanohorn/organic aerogel composites, *Langmuir* 2007, 23, 9155-9157.
- [5] Yudasaka M., Iijima S., Crespi V.H., Single-wall carbon nanohorns and nanocones, [in:] eds. A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag, Heidelberg 2008, 111, 605-630.
- [6] Ohba T., Kanoh H., Kaneko K., Superuniform molecular nanogate fabrication on graphene sheets of single wall carbon nanohorns for selective molecular separation of CO₂ and CH₄, *Chem. Lett.* 2011, 40, 1089-1091.
- [7] Yang Ch.-M., Kim Y.-J., Endo M., Kanoh H., Yudasaka M., Iijima S., Kaneko K., Nanowindow-regulated specific capacitance of supercapacitor electrodes of single-wall carbon nanohorns, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 20-21.
- [8] Iijima S., Yudasaka M., Yamada R., Bandow S., Suenaga K., Kokai F., Takahashi K., Nanoaggregates of single-walled graphitic carbon nanohorns, *Chem. Phys. Lett.* 1999, 309, 165-170.
- [9] Namdeo J., Shah M.D., Karthik N., Pramod S., Bhatia N.M., Methods of carbon nanotube and nanohorn synthesis: a review, *Pharmaceutical Information* 2007, 5.
- [10] Huczko A., *Nanorurki węglowe. Czarne diamenty XXI wieku*, BEL Studio, Warszawa 2004.
- [11] Yamaguchi T., Bandow S., Iijima S., Synthesis of carbon nanohorn particles by simple pulsed arc discharge ignited between pre-heated carbon rods, *Chem. Phys. Lett.* 2004, 389, 181-185.
- [12] Pacholczyk A.M., Terzyk A.P., Wiśniewski M., Perspektywy zastosowania nowych nanomateriałów węglowych w kontrolowanym uwalnianiu leków, *Wiadomości Chemiczne* 2010, 64, 23-44.
- [13] Xu J., Tomimoto H., Nakayama T., What is inside carbon nanohorn aggregates? *Carbon* 2011, 49, 2074-2078.

- [14] Fujimori T., Urita K., Aoki Y., Kanoh H., Ohba T., Yudasaka M., Iijima S., Kaneko K., Fine nanostructure analysis of single-wall carbon nanohorns by surface-enhanced Raman scattering, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 7552-7556.
- [15] Fujimori T., Urita K., Tománek D., Ohba T., Moriguchi I., Endo M., Kaneko K., Selective probe of the morphology and local vibrations at carbon nanoasperities, *J. Chem. Phys.* 2012, 136, 064505-1-5.
- [16] Amano T., Muramatsu Y., Electronic structure calculations of carbon nanohorns for their chemical state analysis using soft X-ray spectroscopy, *Int. J. Quantum Chem.* 2009, 109, 2728-2733.
- [17] Kaneko K., Itoh T., Fujimori T., Collective interactions of molecules with an interfacial solid, *Chem. Lett.* 2012, 41, 466-475.
- [18] Utsumi S., Ohba T., Tanaka H., Urita K., Kaneko K., Porosity and Adsorption Properties of single-wall carbon nanohorn, [in:] ed. J.M.D. Tascón, *Novel Carbon Adsorbents*, Elsevier, Amsterdam 2012, 61-104.
- [19] Hashimoto S., Fujimori T., Tanaka H., Urita K., Ohba T., Kanoh H., Itoh T., Asai M., Sakamoto H., Niimura S., Endo M., Rodriguez-Reinoso F., Kaneko K., Anomaly of CH₄ molecular assembly confined in single-wall carbon nanohorn spaces, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 2022-2024.
- [20] Urita K., Shiga Y., Fujimori T., Iiyama T., Hattori Y., Kanoh H., Ohba T., Tanaka H., Yudasaka M., Iijima S., Moriguchi I., Okino F., Endo M., Kaneko K., Confinement in carbon nanospace-induced production of KI nanocrystals of high-pressure phase, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 10344-10347.
- [21] Furmaniak S., Terzyk A.P., Kaneko K., Gauden P.A., Kowalczyk P., Itoh T., The first atomistic modeling-aided reproduction of morphologically defective single walled carbon nanohorn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 1232-1240.
- [22] Furmaniak S., Terzyk A.P., Kaneko K., Gauden P.A., Kowalczyk P., Separation of CO₂/CH₄ mixture on defective single walled carbon nanohorn - tip does matter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 16468-16476.

Carbon Nanohorn - Modeling and Adsorption Properties

Single Walled Carbon Nanohorn (SWNH) is one of the most interesting new forms of carbon. We present the first atomistic model of SWNH. Next we discuss the results of molecular simulations of Ar adsorption, and the comparison with experimental data. The application of SWNHs for CH₄/CO₂ mixture separation is also discussed. It is concluded that during calculation of the PSD curve the tip is not important. In the contrary, it plays a crucial role in the separation of considered mixture. In this way, SWNHs are more promising materials than carbon nanotubes and can be applied for CO₂ capture from a biogas.

Keywords: carbon nanohorn, computer simulation, pore size distribution, adsorption, separation