



Spaleniowa synteza wielościennych nanorurek węglowych

MATEUSZ SZALA

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badania morfologii stałych produktów spalania mieszanin węgla wapnia oraz azydku sodu z perhalogenowanymi związkami węglowymi takimi jak: fluorowany grafit, politetrafluoroeten, heksachloroetan i heksachlorobenzen. Wykazano, że produkty spalania obecne w tyglu, w którym umieszczano próbkę mają inną morfologię niż te obecne na ścianach reaktora. Stwierdzono, że dodanie ferocenu do mieszaniny reakcyjnej zawierającej heksachloroetan, węgla wapnia i azydek sodu powoduje wzrost wielościennych nanorurek węglowych. Produkt poddano oczyszczaniu, a następnie analizie jakościowej (XRD) oraz strukturalnej (SEM, TEM).

Słowa kluczowe: synteza spaleniowa, nanostruktury, nanorurki węglowe, spalanie

Symbole UKD: 620.1, 536.46

1. Wprowadzenie

Od czasu odkrycia nanorurek węglowych przez Iijimę w 1991 roku [1] obserwuje się niesłabnące zainteresowanie poszukiwaniem nowych sposobów ich syntezy. Historycznie pierwszą metodą otrzymywania nanorurek węglowych było prowadzenie wyładowania łukowego prądu stałego pomiędzy dwoma elektrodami grafitowymi, w atmosferze helu pod niskim ciśnieniem. Płonący łuk elektryczny powoduje parowanie materiału anody i osadzanie się jego części na katodzie oraz na chłodzonych ścianach reaktora. Materiał katody (tzw. depozyt katodowy) zawiera nanorurki węglowe jednościenne i wielościenne, fulereny oraz trójwymiarowe nanocząstki grafitu i sadzy [1, 2].

Do dziś opracowano wiele sposobów otrzymywania nanorurek węglowych, a najpopularniejsze z nich to metody określane wspólnym mianem: osadzania z fazy

pary (ang. *Chemical Vapour Deposition*, CVD). Wariant ten polega na wprowadzeniu do rury kwarcowej umieszczonej w piecu strefowym ciekłych węglowodorów zawierających rozpuszczony katalizator. Substraty parują, następnie w gorącej części pieca ulegają rozkładowi i kondensują w chłodniejszym obszarze z utworzeniem nanorurek węglowych oraz innych nanostruktur węglowych [3]. Katalizator może być wprowadzany razem z substratami lub znajdować się w obszarze kondensacji par lub też występować w fazie fluidalnej [4].

W 2005 roku Koch poinformował, że nanostruktury węglowe można otrzymać na drodze autotermicznych procesów spalania mieszanin polimerów fluorowęglowych z metalami aktywnymi (magnez, glin itp.) w obecności fluorków metali przejściowych stanowiących katalizatory powstawania nanostruktur węglowych. Wymieszane składniki prasowano w cylindryczne ładunki, umieszczano w reaktorze wypełnionym gazem obojętnym, a reakcję spalania inicjowano impulsem cieplnym za pomocą drutu oporowego przyłożonego do powierzchni próbki. Produkty spalania poza powstającymi ubocznie fluorkami metali oraz sadzą zawierają nanorurki węglowe jedno i wielościennie, fulereny oraz enkapsulaty węglowe [5].

Stosowany przez Kocha kowalencyjny polimeryczny fluorek grafitu ((CF)_n) występuje jedynie w postaci drobnokrystalicznej o bardzo małej adhezji, co uniemożliwia formowanie mieszaniny substratów w ładunki poprzez prasowanie bez dodatku lepiszcza [5]. Dodatkowo, ciągle brakuje prostej drogi otrzymywania fluorowanego grafitu, co powoduje, że jest on materiałem stosunkowo drogim.

We wcześniejszych pracach przedstawiono wyniki badań skondensowanych produktów spalania binarnych układów typu perhalogenowany utleniacz–reduktor, w tym układów zawierających związki żelaza jako katalizatory [6, 7]. Niniejszą pracę poświęcono zbadaniu wpływu węgliku wapnia oraz jego mieszanin, w których występuje ferrocen, na efektywność spontanicznego formowania się nanostruktur węglowych, otrzymywanych na drodze syntezy spalenkowej.

2. Wyniki badań

W badaniach wykorzystywano węgiel wapnia (Aldrich), heksachloroetan (Veb Laborchemie Apolda), heksachlorobenzen (POCh), poli(tetrafluoroeten) (PTFE, Tarflen®), fluorowany grafit (Aldrich) oraz azydek sodu (Stanlab). Sproszkowane substraty o wielkości cząstek poniżej 100 μm mieszano na sucho w moździerzu porcelanowym, a następnie ucierano do uzyskania homogenicznej masy. Próbkę o masie około 5 g umieszczano w tyglu grafitowym standardowej bomby kalorymetrycznej (obj. 275 cm³). Reaktor wypełniano argonem pod ciśnieniem 1 MPa. Bombę umieszczano w kalorymetrze wodnym (KL-11 firmy „Precyzja” Bydgoszcz). Spalanie inicjowano termoelektrycznie za pomocą drutu oporowego przyłożonego do powierzchni mieszaniny substratów. Badanie mikrostruktury prowadzono za

pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) z wykorzystaniem aparatu LEO 1530. Zdjęcia techniką transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) wykonano za pomocą aparatu JEOL 200 CX, napięcie przyspieszające wiązki elektronów: 200 kV. Analizę fazową (XRD) wykonano za pomocą dyfraktometru proszkowego firmy Siemens D 5000 przy wykorzystaniu linii promieniowania $K\alpha$ miedzi.

Skład ilościowy i jakościowy badanych mieszanin, ciepło reakcji oraz wydajność stałych produktów odniesioną do wyjściowej masy próbki przedstawiono w tabeli 1. Wykonano dwa cykle doświadczeń. W pierwszej kolejności spalano mieszaniny węgla wapnia z azydkiem sodu oraz perhalogenowanymi węglowodorami, takimi jak heksachloroetan, heksachlorobenzen, poli(tetrafluoroeten) oraz kowalencyjny fluorek grafitu. Następnie do trójskładnikowych mieszanin dodawano ferrocen, który rozkładając się podczas spalania, jest źródłem atomowego żelaza, będącego efektywnym katalizatorem wzrostu nanostruktur węglowych [2].

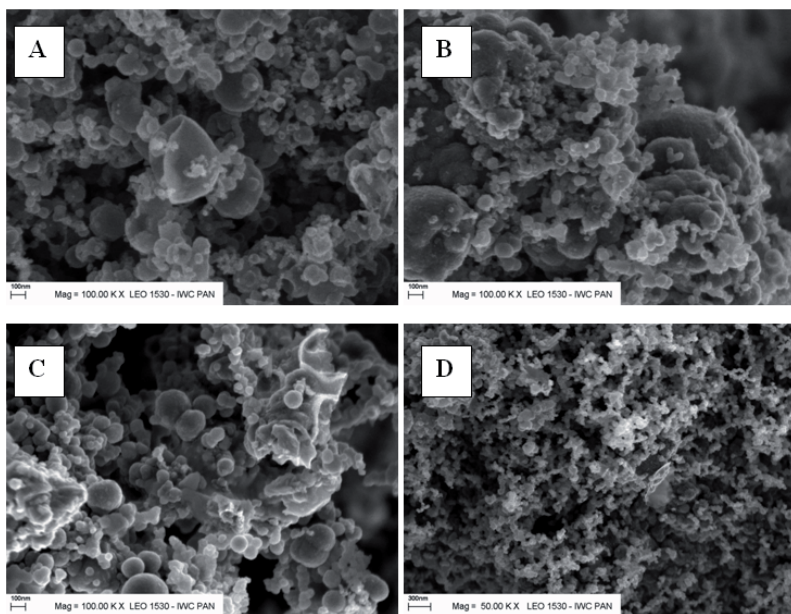
TABELA 1

Skład, ciepła reakcji oraz wydajności stałych produktów wyznaczone dla spalanych mieszanin

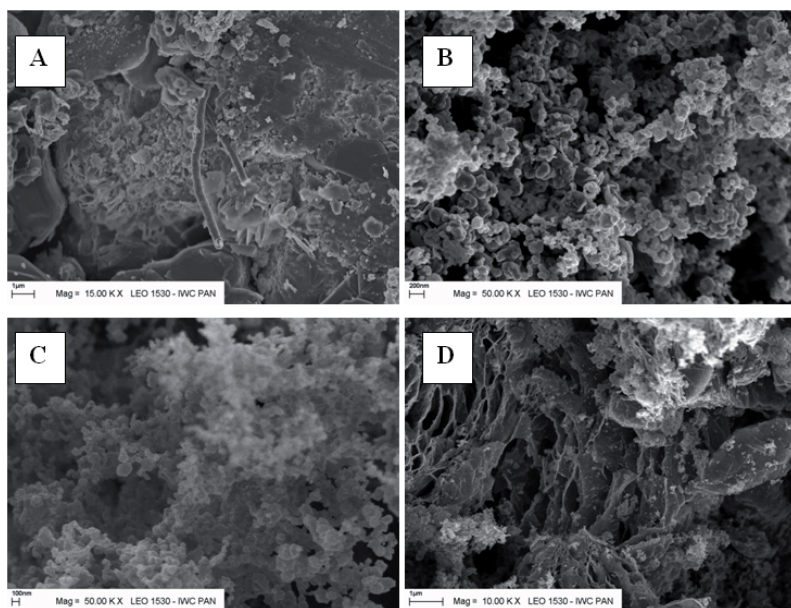
Nr	Reagenty	Skład mieszaniny [%]	Ciepło reakcji Q [kJ/kg]	Wydajność stałych produktów [%]
1	CaC ₂ /C ₂ Cl ₆ /NaN ₃	37,5/45,8/16,7	3004	83,0
2	CaC ₂ /C ₆ Cl ₆ /NaN ₃	38,2/42,4/19,4	3111	95,7
3	CaC ₂ /PTFE/NaN ₃	50,9/40,0/9,1	4259	86,0
4	CaC ₂ /CF/NaN ₃	41,6/46,1/12,3	4149	76,9
5	CaC ₂ /C ₂ Cl ₆ /NaN ₃ /Fe(C ₁₀ H ₁₀) ₂	37,2/45,1/15,7/2,0	3245	91,1
6	CaC ₂ /C ₆ Cl ₆ /NaN ₃ /Fe(C ₁₀ H ₁₀) ₂	36,0/53,0/9,0/2,0	3104	84,1
7	CaC ₂ /PTFE/NaN ₃ /Fe(C ₁₀ H ₁₀) ₂	45,8/40,3/11,9/2,0	3410	82,8
8	CaC ₂ /CF/NaN ₃ /Fe(C ₁₀ H ₁₀) ₂	44,8/38,3/14,9/2,0	3620	92,0

Produkty spalania po reakcji znajdowały się zarówno na ścianach reaktora, jak i w tyglu, w którym umieszczano spalaną próbkę. Osad zebrany ze ścian bomby kalorymetrycznej był sypki, tymczasem ten obecny w tyglu był związany powstającymi ubocznie solami nieorganicznymi. Ze względu na makroskopową różnicę morfologii produktów zebranych ze ścian reaktora i z tygla, analizowano je oddzielnie.

Produkty spalania zebrane ze ścian reaktora we wszystkich badanych układach (w tym katalitycznych) miały podobną morfologię. Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe zdjęcia SEM produktów obecnych na ścianach reaktora po spalaniu. Produkty spalania wydobyte z tygla bomby kalorymetrycznej miały odmienną



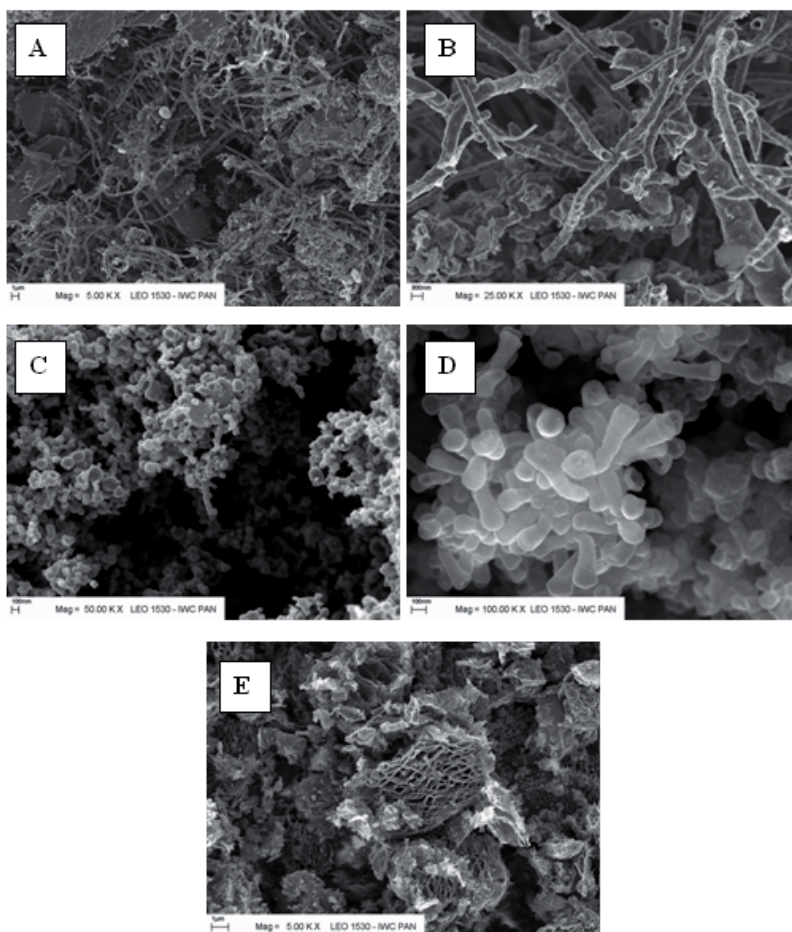
Rys. 1. Zdjęcia SEM produktów spalania zebranych ze ścian reaktora w układach: (A) $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3$, (B) $\text{CaC}_2/\text{PTFE}/\text{NaN}_3$, (C) $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3$, (D) $\text{CaC}_2/\text{CF}/\text{NaN}_3$



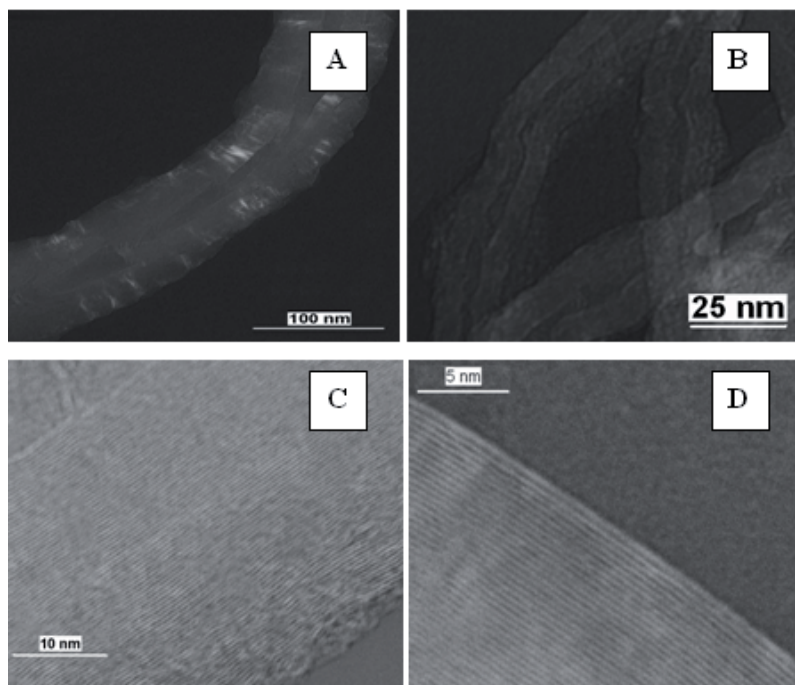
Rys. 2. Zdjęcia SEM produktów spalania obecnych w tyglu reaktora uzyskanych w układzie: (A) $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3$, (B) $\text{CaC}_2/\text{C}_6\text{C}_6/\text{NaN}_3$, (C) $\text{CaC}_2/\text{PTFE}/\text{NaN}_3$, (D) $\text{CaC}_2/\text{CF}/\text{NaN}_3$

morfologię niż te zebrane ze ścian reaktora, przykładowe zdjęcia SEM przedstawiono na rysunku 2.

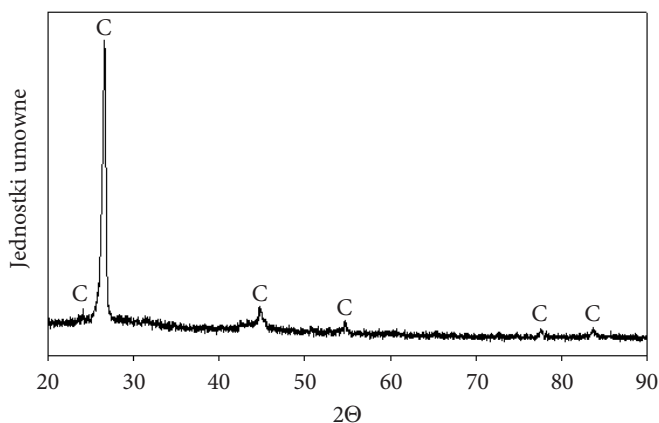
Zdjęcia SEM stałych produktów obecnych w tyglu uzyskanych podczas spalania mieszanin zawierających dodatek ferrocenu jako prekursora katalizatora przedstawiono na rysunku 3. Analiza fazowa stałych produktów spalania zawierających struktury włókniste wykazała obecność grafitu, CaCl_2 i $\text{Ca}(\text{OH})_2$. W celu wydzielenia struktur wydłużonych uzyskanych w układzie $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3/\text{Ferrocen}$ ogrzewano je w 35% kwasie solnym przez 2 h w temperaturze 50°C w celu usunięcia soli nieorganicznych powstających ubocznie podczas spalania. Uzyskany materiał



Rys. 3. Zdjęcia SEM produktów obecnych w tyglu po spalaniu mieszanin: (A-B) $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3/\text{Ferrocen}$, (C) $\text{CaC}_2/\text{C}_6\text{C}_6/\text{NaN}_3/\text{Ferrocen}$, (D) $\text{CaC}_2/\text{PTFE}/\text{NaN}_3/\text{Ferrocen}$, (E) $\text{CaC}_2/\text{CF}/\text{NaN}_3/\text{Ferrocen}$



Rys. 4. Zdjęcia TEM oczyszczonych produktów spalania uzyskanych w układzie $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$



Rys. 5. Dyfraktogram oczyszczonych produktów spalania mieszaniny $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

ogrzewano w temperaturze 80°C przez 1 h w 5% H_2SO_4 z 1% dodatkiem KMnO_4 w celu utlenienia węgla amorficznego. W ostatnim etapie oczyszczania produkty ogrzewano w temperaturze 50°C przez 1 h w 65% HNO_3 w celu usunięcia po-

wstałego ubocznie podczas utleniania sadzy MnO_2 . Po każdej operacji uzyskany materiał wmywano wodą do uzyskania obojętnego odczynu przesącza i suszono. Oczyszczone produkty poddano następnie analizie fazowej (rys. 5) oraz wykonano badanie TEM (rys. 4).

3. Dyskusja wyników

Wszystkie badane mieszaniny spalały się w reżimie autotermicznym. Zarejestrowane ciepła reakcji wynosiły od 3004 do 4259 kJ/kg. Ciepła reakcji dla układów nie zawierających katalizatora są zwykle większe od ciepł zarejestrowanych dla analogicznych układów zawierających ferrocen. Wyjątkiem jest mieszanina zawierająca heksachloroetan.

Produkty spalania znajdujące się w tyglu miały odmienną mikromorfologię niż te obecne na ścianach reaktora. W produktach spalania mieszaniny $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3$ znajdujących się w tyglu występowały pojedyncze struktury włókniste, których stosunek średnicy do długości (tzw. *aspect ratio*) miał wartość ponad 10 (rys. 2A). Wzrost pojedynczych włókien mógł być katalizowany przez niewielkie ilości metali przejściowych jakie dostały się do mieszaniny reakcyjnej z drutu oporowego. W produktach spalania mieszanin $\text{CaC}_2/\text{C}_6\text{Cl}_6/\text{NaN}_3$ oraz $\text{CaC}_2/\text{PTFE}/\text{NaN}_3$ dominowały sferoidalne nanocząstki sadzy o średnicach odpowiednio około 100 i 200 nm (rys. 2B, C). Produkty spalania mieszaniny $\text{CaC}_2/\text{CF}/\text{NaN}_3$ poza cząstkami sadzy zawierały rozwarstwiony grafit (rys. 2D) powstający podczas redukcji fluorku grafitu za pomocą azydru sodu (otrzymywanie rozwarstwowanego grafitu metodą spaleniową opisano w pracy [4]).

Produkty spalania mieszaniny $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3$ z dodatkiem ferrocenu, wydobyte z tygla, zawierały struktury włókniste o średnicach około 100 nm i długości kilku mikrometrów. Niektóre włókna skierowane osią długą prostopadle w kierunku obserwatora ujawniają, pusty w środku rdzeń czyli strukturę rurkową (rys. 3B). Badanie metodą TEM produktu oczyszczonego potwierdziło, że otrzymane nanostruktury mają budowę nanorurek wielościennych. Otrzymane nanorurki mają dwie podstawowe mikromorfologie: prostą i przypominającą pędy bambusa (ang. *bambus-like*). Do pierwszego typu morfologicznego należą rurki widoczne na rysunku 4B, mimo silnego zdefektowania, wewnętrzny kanał jest drożny na całej długości. Na rysunku 4A widać rurkę o budowie podobnej do pędu bambusa, na pewnym odcinku rurka ulega zwężeniu a w miejscu, w którym zaczyna się zwężenie, narasta na niej kolejny człon. Zdjęcie na rysunku 4C przedstawia przekrój jednej ze ścian otrzymanych rurek, w lewym górnym rogu zdjęcia widać kanał rurki a w prawym dolnym rogu powierzchnię zewnętrzną. Płaszczyzny grafitowe są ułożone koncentrycznie wzdłuż długiej osi rurki a powierzchnia zewnętrzna pokryta jest około 3 nm warstwą materiału amorficznego, najprawdopodobniej sadzy.

Zdjęcie na rysunku 4D przedstawia przekrój nanorurki wielościennej od strony zewnętrznej. Widoczne są równoległe do siebie ułożone płaszczyzny grafenowe, a powierzchnia rurki nie jest pokryta materiałem amorficznym.

Analiza XRD wykazała, że próbka zawierająca nanorurki po oczyszczeniu jest produktem monofazowym (rys. 5). Obecność nanorurek w próbce po procesie oczyszczania potwierdziły obserwacje SEM. Refleks przy kącie 2Θ równym około $26,5^\circ$ cechuje się dużym natężeniem i relatywnie małą szerokością połówkową co świadczy o dalekosiężnym uporządkowaniu występującym w badanym materiale. W przypadku wielościennych nanorurek węglowych oznacza to, że mają one relatywnie mało defektów. Pozostałe refleksy charakterystyczne dla grafitu mają małą intensywność i są poszerzone co świadczy o tym, że wymiary badanych struktur mają wielkości submikrometryczne.

Produkty spalania mieszaniny $\text{CaC}_2/\text{PTFE}/\text{NaN}_3$ z dodatkiem ferrocenu zawierały nanopręty o średnicy około 100 nm i długości około 500 nm (*aspect ratio* około 5), występujące homogenicznie w całej objętości próbki. Występowanie struktur o zbliżonej budowie przypisywane jest pierwszym etapom powstawania nanorurek węglowych [8].

4. Wnioski

Spalanie mieszanin $\text{CaC}_2/\text{NaN}_3$ z dodatkiem perhalogenowanych związków węglowych w atmosferze obojętnej powoduje powstawanie produktów o zróżnicowanej morfologii związanej z obszarem reaktora, z którego zostały wydobyte. Produkty znajdujące się na ścianach reaktora niezależnie od układu składają się ze sferoidalnych nanocząstek sadzy. Tymczasem produkty obecne w tyglu, w którym były umieszczane spalane próbki w przypadku mieszaniny zawierającej fluorowany grafit zawierały poza sadzą również rozwarstwiony grafit. Pozwala to przypuszczać, że jego powstawanie zachodzi w fazie stałej. Powstawanie sadzy na ścianach reaktora może być związane z transportem reaktywnych związków halogenowęglowych poprzez fazę gazową do chłodnych ścian reaktora gdzie ulegają one kondensacji z utworzeniem sadzy.

Pośród badanych mieszanin węgla wapnia z azydkiem sodu oraz perhalogenowanymi utleniaczami tylko produkty spalania mieszaniny zawierającej C_2Cl_6 zawierały struktury włókniste. Dodatek ferrocenu do mieszaniny $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3$ spowodował, że w produktach spalania występowały wielościenne nanorurki węglowe mające od 50 do 100 ścian. Otrzymane nanorurki występują w dwóch typach morfologicznych co wskazuje, że powstają one według dwóch różnych mechanizmów. Powstawanie nanorurek jedynie po dodaniu do mieszaniny reakcyjnej ferrocenu jako prekursora katalizatora oznacza, że wzrost nanorurek niezależnie od morfologii ma charakter katalityczny. Kluczowym elementem w powstawaniu

nanorurek węglowych, mogą być jednostki dwuwęgłowe, które w mieszaninie $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6$ mają szansę powstawać w największej ilości.

Dodanie ferrocenu do mieszaniny reakcyjnej zawierającej PTFE spowodowało powstanie produktu mającego morfologię nanoprętów, których stosunek długości do średnicy wynosił około 5. Podobnie jak w układzie zawierającym C_2Cl_6 , wydłużone nanostruktury występują jedynie w tygłu a na ścianach reaktora są one nieobecne.

Wzrost nanostruktur typu quasi-jednowymiarowego (rurek, prętów) otrzymywanych w wyniku spalania mieszanin typu reduktor–utleniacz, przebiega jedynie w obszarze tygła. Czynnikiem warunkującym wzrost nanorurek jest więc niewielka odległość pomiędzy obszarem, w którym zachodzi spalanie a strefą kondensacji. Niskie ciepła reakcji (ok. 3000 kJ/kg), w których powstają interesujące nanostruktury, powodują, że gorący obszar sprzyjający formowaniu jednostek dwuwęglowych jest ograniczony do bezpośredniego sąsiedztwa strefy reakcji. Poza obszarem tygła temperatura gwałtownie spada ponieważ ilość energii generowana podczas spalania jest zbyt mała aby ogrzać obszar sąsiedni. Wysoka temperatura jest niezbędna dla przeprowadzenia do fazy ciekłej żelaza lub jego stopów z węglem. Powstająca kropla, rozpuszczając rodniki i klastry węgla generowane na froncie fali spalania po osiągnięciu nasycenia jest inicjatorem wzrostu nanorurek lub nanowłókien [2]. Reaktywne cząstki węglowe powstające na froncie fali spalania po dotarciu do chłodniejszej strefy rekombinują z utworzeniem węgla amorficznego.

Wzrost nanorurek węglowych otrzymywanych innymi metodami (synteza elektrołukowa, osadzanie z fazy pary), opisywany jest w literaturze za pomocą mechanizmu para–ciecz–ciało stałe (ang. *vapour-liquid-solid*, VLS) [2]. Powstawanie nanorurek węglowych w wyniku spalania mieszanin reduktor–utleniacz w obecności atomów żelaza może również zachodzić wg tego mechanizmu. Na zdjęciach SEM obserwowano charakterystyczne kuliste zakończenia rurek, mogące potwierdzać wzrost struktur wydłużonych z kropli katalizatora zawierającej żelazo (rys. 3A). Średnica rurki lub włókna jest wtedy ściśle zależna od wielkości kropli katalizatora z której wyrasta. Wydajność powstawania struktur quasi-jednowymiarowych jest jednak niska z powodu rekombinacji klastrów węglowych w chłodnym obszarze reaktora, w którym cząstki żelaza lub stopu żelazo–węgiel występują w fazie stałej. Ciekłe cząstki metalu są niezbędnym elementem wzrostu nanostruktur węglowych zgodnie z mechanizmem VLS [9]. Poprawienie wydajności uzyskiwania nanorurek na drodze syntezy spaleniowej wymaga więc zwiększenia ciepła spalania mieszaniny reakcyjnej w celu zapewnienia obecności aktywnej formy katalizatora w całej objętości reaktora.

Podziękowanie

Autor pragnie gorąco podziękować prof. Piotrowi Dłużewskiemu z Instytutu Fizyki PAN za wykonanie analizy TEM.

Artykuł wpłynął do redakcji 30.06.2008 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano we wrześniu 2008 r.

LITERATURA

- [1] S. IIJIMA, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, 56, 1991, 354.
- [2] A. HUCZKO, *Nanorurki węglowe. Czarne diamenty XXI wieku*, Bel Studio, 2002.
- [3] S. CUDZIŁO, M. SZALA, A. HUCZKO, M. BYSTRZEJEWSKI, Prop., Expl., Pyrotech., 32, 2, 2007, 149.
- [4] E-CH. KOCH, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 30, 209, 2005.
- [5] E-CH. KOCH, Deutsches Patent, DE 10122750, 2001.
- [6] A. HUCZKO, M. BYSTRZEJEWSKI, H. LANGE, A. FABIANOWSKA, S. CUDZIŁO, A. PANAS, M. SZALA, *Combustion synthesis as a novel method for production of 1-D SiC nanostructures*, Journal of Physical Chemistry B, 109, 2005, 16244-16251.
- [7] M. SZALA, S. CUDZIŁO, *Application of iron and copper compounds as catalysts in combustion synthesis*, 10th International Seminar „New Trends in Research of Energetic Materials”, Pardubice, Czech Republic, Proceedings, Part II, April 25-27, 2007, 541-545.
- [8] R. ENBODY, *Science and application of nanotubes*, Springer, 1999.
- [9] R. S. WAGNER, W. C. ELLIS, *Vapour-liquid-solid mechanism of single crystal growth*, Applied Physics Letters, 4, 1964, 89.

M. SZALA

Combustion synthesis of hollow carbon fibers

Abstract. Mixtures of calcium carbide with different oxidizers, such as C_2Cl_6 , C_6Cl_6 , $(C_2F_4)_n$ and $(CF)_n$ were investigated. Reactions between these substrates in the presence of sodium azide are exothermic enough to proceed at a high temperature, self-sustaining regime. Combustion of the tested mixtures was performed in the presence of ferrocene (or without it) as a catalyst of nanostructures growth. Heat effects accompanying the reactions were measured and the solid reaction products were analyzed. SEM and TEM observation revealed presence of multi-walled carbon hollow fibers in combustion products of $CaC_2/C_2Cl_6/NaN_3/Fe(C_5H_5)_2$ mixture. Exfoliated graphite was observed in solid combustion products when $(CF)_n$ was an oxidizer. In others systems soot like morphology dominated.

Keywords: combustion synthesis, nanomaterials, carbon nanotubes, combustion

Universal Decimal Classification: 620.1, 536.46