

Oxidace uhlíkových nanotubic

Michal Nováček^{1,*}, Daniel Bouša,¹ Vlastimil Mazánek¹, Jan Luxa¹, Ondřej Jankovský¹, Alena Libánská¹, David Sedmidubský¹, Zdeněk Sofer¹

¹ Ústav anorganické chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká Republika; Michal1.Novacek@vscht.cz

Souhrn

Oxidace uhlíkových nanotubic umožňuje syntézu grafenu a oxidu grafenu s definovanou topologií a získání nanostrukturovaného grafenu v podobě dlouhých pásků. Exfoliované uhlíkové nanotubice jsou perspektivní materiál pro aplikace v mikroelektronice. Oxidace uhlíkových nanotubic je další možnou metodou vedoucí k získání takzvaného oxidu grafitu, který se dále používá pro syntézu grafenu top-down metodami. Oxidace nanotubic byla provedena pomocí čtyř základních metod pro syntézu oxidu grafitu. Při této oxidaci dochází k podélnému roztržení nanotubic a vytvoření dvojrozměrné struktury a též k navázání funkčních skupin, především hydroxylových, karboxylových a epoxidových, na povrch takto vzniklého grafenu.

Klíčová slova: uhlíkové nanotubice, oxidace, uhlíkové nanopásky, fotoelektronová spektroskopie

Úvod

V roce 2004 byla na univerzitě v Manchesteru objevena již dříve předpovězená další alotropická modifikace uhlíku „Grafen“. Tento materiál se díky svým unikátním vlastnostem stal jedním z nejstudovanějších materiálů následujícího desetiletí. Mezi tyto vlastnosti řadíme extrémní mechanickou odolnost, vysokou elektrickou a tepelnou vodivost, nepropustnost pro látky plynného skupenství, popřípadě velmi malou absorpci viditelného záření (2,3%). Tyto vlastnosti předurčují grafenu široké spektrum využití. Hlavní využití nalezne především v mikroelektronice, další pak čeká v podobě kompozitních materiálů, které mohou být využity jako například balistická ochrana. Optické vlastnosti mohou být využity při výrobě odolných obrazovek a další specifické vlastnosti pak například při výrobě moderních solárních článků.

Existují dvě základní cesty pro syntézu grafenu, první bývá označována jako takzvaná “bottom-up“, kdy dochází k růstu grafenových vrstev na kovových substrátech. Jako nejvýhodnější substrát se jeví měď, jelikož zde dostáváme monovrstvy grafenu, oproti ostatním kovům, kde převažuje vícevrstevnatý grafen. Tato metoda se označuje jako CVD (Chemical Vapor Deposition). Další možností je epitaxní růst vysokoteplotním rozkladem karbidu křemíku SiC. Druhou metodou jsou tzv. “top-down“ postupy, kdy bývá využito látky o triviálním názvu oxid grafitu. Jedná se o postup, kdy z větších struktur vznikají struktury menší až do velikosti nanometrů. Patří sem především chemická redukce, kdy je nejčastěji využíváno hydrazinu (N_2H_4) nebo tetrahydroboritanu sodného ($NaBH_4$). Další možností je termická redukce funkčních skupin zvýšenou teplotou nebo pomocí mikrovln.

Jako výchozí materiál pro syntézu oxidu grafitu bývá využit nejčastěji grafit, ale můžeme využít i jiné uhlíkaté materiály. Zde jsme se zabývali oxidací uhlíkových nanotubic CNT. Může být provedena částečná oxidace pouze konců CNT pomocí kyseliny dusičné popřípadě peroxidu vodíku, anebo úplná oxidace, při které dochází k podélnému otevření CNT a vytvoření nanopásků oxidu grafenu o přesné morfologii. K tomu může být využito buď čtyř základních syntéz pro přípravu oxidu grafitu (Staudenmaierova, Hofmanova, Hummersova a Tourova metoda), nebo nanosení na polymer a odleptání proudem ionizovaného argonu. Nanopásky oxidu grafenu mohou být buď polovodivé nebo supravodivé, závisí pouze na jejich konformaci.

Experimentální část

Částečná oxidace CNT byla provedena dvěma postupy. První se zakládal na oxidaci v prostředí kyseliny dusičné, kdy byly uhlíkové nanotrubice společně s kyselinou dusičnou po dobu 24 hodin refluxovány pod zpětným chladičem. Druhý postup je totožný, pouze je místo kyseliny dusičné využito peroxidu vodíku a kyseliny sírové (1:3 objemově).

Úplná oxidace CNT, tedy jejich otevírání a tvorba nanopásků oxidu grafenu, byla provedena čtyřmi základními metodami pro syntézu oxidu grafitu. Jedná se o dvě chlorečnanové metody, kde je jako oxidační činidlo využito chlorečnan draselný, a to v prostředí kyseliny sírové a koncentrované kyseliny dusičné (Hofmanova metoda) a v prostředí kyseliny sírové a dýmavé kyseliny dusičné (Staudenmaierova metoda). Další dvě se označují jako manganistanové metody, kde jako oxidační činidlo slouží manganistan draselný. V prostředí kyseliny sírové tento postup označujeme jako Hummersovu metodu a v prostředí kyseliny sírové a kyseliny fosforečné jako Tourovu metodu.

Charakterizace připraveného materiálu byla provedena širokým spektrem analytických metod. Prvkové složení bylo určeno pomocí elementární spalovací analýzy (CHNS-O) a rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) na přístroji ESCAProbeP, touto technikou bylo zkoumáno i zastoupení jednotlivých funkčních kyslíkatých skupin. Morfologie povrchu byla studována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) Tescan Lyra.

Výsledky a diskuze

Jako základní metody pro charakterizaci vzorků se řadí především elementární spalovací analýza, fotoelektronová spektroskopie XPS a přiblížení morfologie povrchu pomocí skenovacího elektronového mikroskopu SEM.

Z výsledků spalovací elementární analýzy, která je uvedena v tabulce 1, je jasné patrné, že nejvyššího stupně oxidace jsme dosáhli při využití Tourovy metody. Při použití chlorečnanových technik jsme získali přibližně stejné výsledky a nejmenší oxidace bylo dosaženo u Hummersovy metody. Tento výsledek je překvapivý, jelikož při oxidaci grafitu se jedná o metodu, která oxiduje grafít do vysokého stupně. Zde je opak dán pravděpodobně vytvořením velmi viskózní suspenze, která znemožňuje dokonalé míchání směsi. U částečné oxidace vidíme vyšší naoxidovanost při využití kyseliny dusičné.

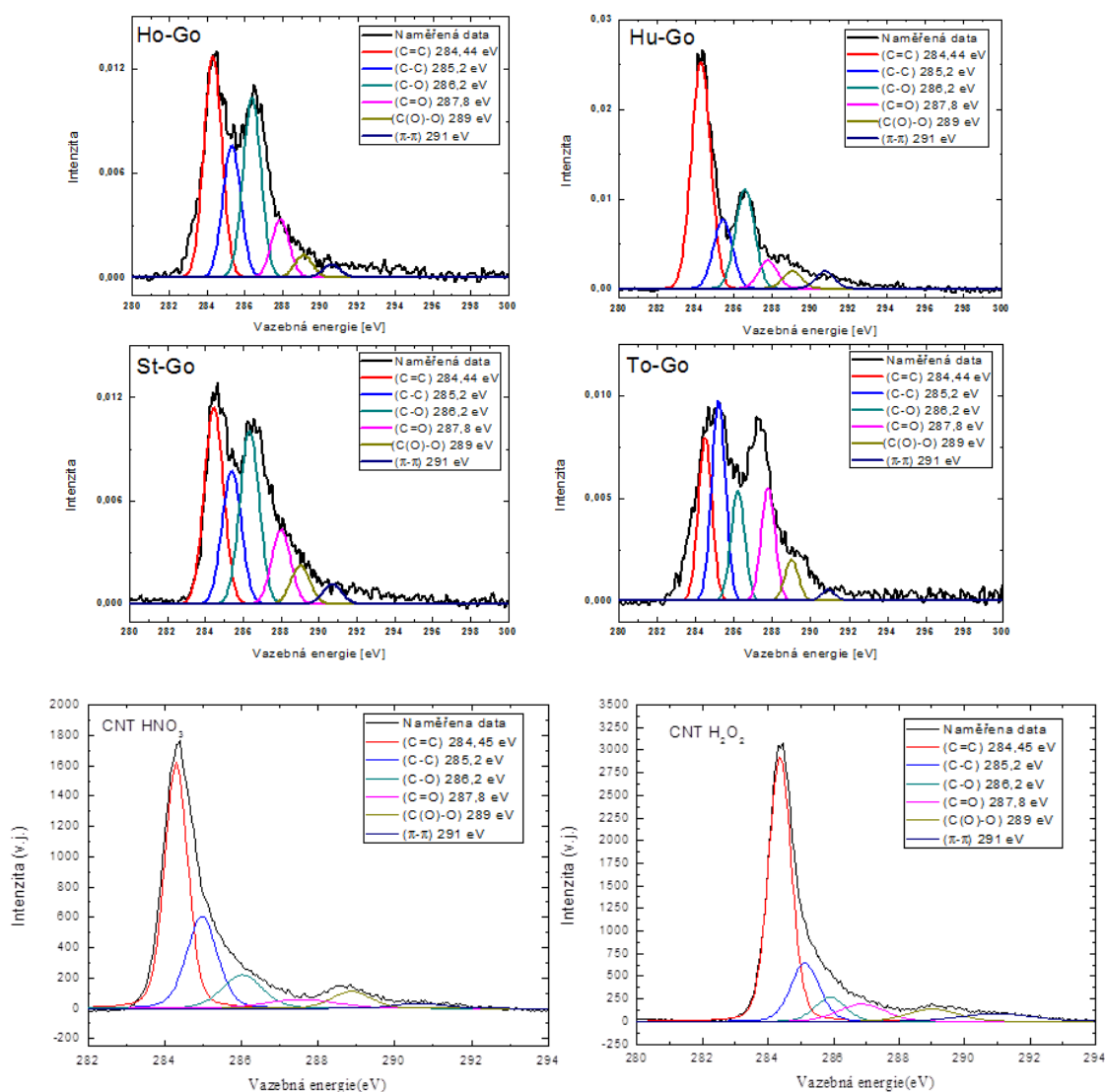
Tabulka 1. Složení oxidovaných uhlíkových nanotrubic získané pomocí spalovací elementární analýzy.

Metoda	w% [C]	w% [O]	w% [H]	w% [N]
Hofman	63,65	34,49	1,86	0
Staudenmaier	61,78	36,38	1,84	0
Hummers	67,52	30,37	1,86	0
Tour	48,03	48,6	2,88	0
HNO ₃	89,34	9,95	0,71	0
H ₂ O ₂	92,47	7,21	0,32	0

Toto nám potvrzuje i fotoelektronová spektroskopie (XPS), kde z příložené tabulky 2, kterou jsme získali nafitováním spektru (obrázek č. 1), můžeme potvrdit podobnost vzorků připravených chlorečnanovými technikami, kde se ve větší míře objevují vazby C-O i C=O. Tak i nízkou oxidaci vzorku připraveného Hummersovou metodou, kde je jasné patrná převaha vazeb C=C a C-C a nakonec i absolutně nejvyšší oxidaci u vzorku připraveného Tourovou metodou, kde vidíme vazby C-O, C=O i skupinu (O-C=OH). Výrazně nižší stupeň oxidace je pozorován v případě použití refluxu s kyselinou dusičnou, případně ohřev uhlíkových nanotrubic ve směsi kyseliny sírové a peroxidu vodíku.

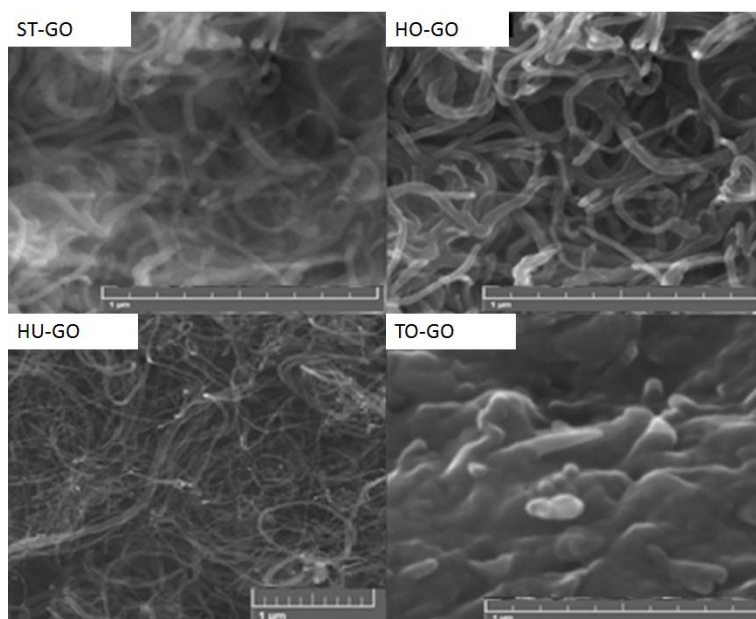
Tabulka 2. Výsledky dekonvoluce C 1s píku měřeného pomocí fotoelektronové spektroskopie.

Metoda	%(C=C)	%(C-C)	%(C-O)	%(C=O)	%(C(O)-O)	%(π - π)
Ho-Go	35,4	21	28,6	9,3	3,6	2,1
St-Go	30,9	20,9	27,2	11,6	6,1	3,3
Hu-Go	49,4	15	21,7	6,1	3,8	4
To-Go	25,5	31,3	17,2	17,7	6,4	1,9
CNT HNO ₃	49,7	24,8	11,8	5,6	5,8	2,3
CNT H ₂ O ₂	57,6	16,0	7,0	7,8	6,0	5,6



Obrázek č. 1. C 1s spektra získaná pomocí XPS pro oxidované uhlíkové nanotrubičky.

Na snímcích ze skenovacího elektronového mikroskopu SEM (Obrázek č.2) můžeme vidět postupně měnící se strukturu z nanotrubic (ST-GO, HO-GO, HU-GO, TO-GO) na nanopásky oxidu grafenu (TO-GO). Na částečně naoxidovaných nanotubicích není žádná vizuální změna oproti běžným CNT pozorována.



Obrázek č. 2. SEM snímky uhlíkových nanotrubic oxidovaných Staudenmaierovou, Hofmannovou, Hummersovou a Tourovou metodou. Přiložené měřítko má velikost 1 µm.

Závěr

Vyhodnocením všech dat získaných pomocí širokého spektra analytických metod jsme dospěli k závěru, že při použití chlorečnanových technik dostáváme podobné výsledky, kdy se samotné nanotrubice postupně otevírají, jsou sice částečně naoxidované, ale stále převládá tvar původních uhlíkových nanotrubic. Samotné nanopásky oxidu grafenu byly prokazatelně připraveny pouze Tourovou metodou, kdy došlo ke kompletnímu zborcení skeletu uhlíkových nanotrubic. Překvapivě, Hummersova metoda jevila pouze nízká procenta naoxidovanosti. Tuto skutečnost způsobila už v předchozí kapitole popsaná viskozita směsi, kdy nebylo zabezpečeno dokonalé míchání, což způsobilo i přehřívání reakce a značná bezpečnostní rizika. Jako nejvhodnější metoda se tedy jeví oxidace popsaná Tourem. U částečné oxidace uhlíkových nanotrubic byla prokázána oxidace pomocí kyseliny dusičné, přičemž k oxidaci dochází zejména na koncích nanotrubic. Při oxidaci peroxidem vodíku byl pozorován nejnižší stupeň oxidace.

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (projekt č. MŠMT 20/2016). Projekt byl podporován Grantovou agenturou České republiky (projekt GAČR č. 15-09001S).

Reference

1. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., The rise of graphene. *Nat Mater* 2007, 6 (3), 183-191.
2. Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S., The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* 2010, 39 (1), 228-240.
3. Hummers, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* 1958, 80 (6), 1339-1339.
4. Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M., Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* 2010, 4 (8), 4806-4814.
5. Ajayan, P. M.; Zhou O. Z., "Applications of carbon nanotubes." *Carbon nanotubes*. Springer Berlin Heidelberg, 2001. 391-425.