

Rozdział VII

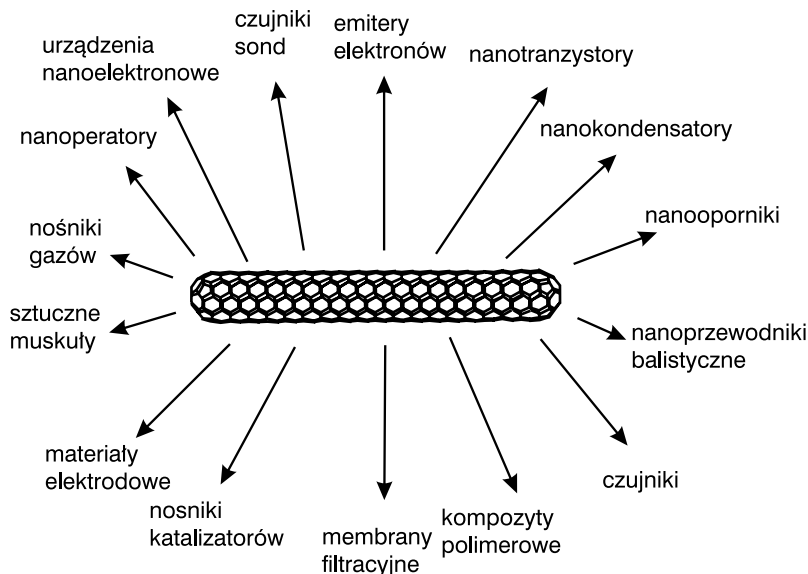
Zastosowania nanorurek węglowych

Nanorurki węglowe to nie tylko piękne, jednowymiarowe nanostruktury o fascynująco zróżnicowanej morfologii i tajemniczym pochodzeniu – w aspekcie mechanizmu ich powstawania. Jak przedstawiono wyżej – charakteryzują się one szeregiem niezwykle ciekawych właściwości fizykochemicznych, przewidzianych w licznych pracach teoretycznych i potwierdzonych badaniami eksperymentalnymi. Te czynniki właśnie, a nie elegancja struktury nanorurek zadecydowały w ostatnim dziesięcioleciu o szerokim zakresie prac doświadczalnych, skierowanych częstokroć bezpośrednio na perspektywiczne ich zastosowania. Prac, które – jak się dalej okaże – już obecnie zaowocowały pierwszymi prototypowymi aplikacjami w mikroelektronice i inżynierii ciała stałego. Można już dziś bez większego ryzyka stwierdzić, że przyszłość aplikacyjna nanorurek węglowych wygląda bardziej różowo, niż ich starszych prekursorów – szeregu homologicznego fulerenów, które wciąż pozostają przede wszystkim jako ze wszech miar interesujący obiekt szerokich badań podstawowych w dziedzinie zarówno chemii (głównie funkcjonalizacja fulerenów) jak i fizyki ciała stałego.

Niezwykła kombinacja trzech charakterystycznych właściwości nanorurek – wysokiej powierzchni właściwej, superwysokiej wytrzymałości mechanicznej oraz specyficznego przewodnictwa elektronowego i elektrycznego, które są pochodnymi ich unikatowej morfologii – zachęca do ich wykorzystania w licznych obszarach nowoczesnej technologii elektronowej i materiałowej. Szerokie perspektywy aplikacyjne nanorurek węglowych najlepiej przedstawia rys. VII-1.

Nanorurki węglowe wzbudzają uzasadnione zainteresowanie naukowców i inżynierów pracujących w bardzo zróżnicowanych dziedzinach, choć dwa obszary badawcze wydają się być chyba szczególnie pociągającymi w aspekcie wykorzystania w nich nanorurek. Chodzi oczywiście o mikroelektronikę (czy może już „nanoelektronikę”?), gdzie dokonywane są próby praktycznej realizacji idei wykorzystania intrygujących właściwości elektronowych nanorurek oraz inżynierię materiałową – fizykochemię ciała stałego, w której dominującą rolę odegrałyby niezwykle właściwości mechaniczne i elektryczne rurkowych nanostruktur węglowych.

Szerokie są również perspektywy wykorzystania nanorurek jako materiałów nowej generacji w procesach magazynowania i wytwarzania energii: chodzi tu przede wszystkim o sorpcję wodoru – paliwa przyszłości!



Rys. VII-1. Obszary perspektywnych zastosowań nanorurek węglowych

VII.1. Nanorurkowa nanoelektronika

Mikroelektronika należy prawdopodobnie do technologii przemysłowych, które uległy największym przemianom w ubiegłym stuleciu, z krzemem będącym jej fundamentalnym pierwiastkiem. Era technologii półprzewodników zaczęła się w 1947 roku, gdy w laboratoriach Bella skonstruowano pierwsze urządzenie półprzewodzące – tranzystor oparty na germanie. Od samego początku postęp miniaturyzacji elektroniki półprzewodnikowej był oszałamiający, a komputery stawały się coraz szybsze i mniejsze. Jak wspomniano – w dzisiejszych czasach typowy układ mikroelektroniczny zmniejsza swą wielkość o połowę przeciętnie co 3 lata! Ale ten niejako bezprzykładowy postęp (a może raczej rewolucja?) w miniaturyzacji niedługo – pesymiści mówią tu o maksimum kilkunastu latach – sięgnie swych granic: w momencie, gdy będziemy chcieli przejść z naszego aktualnie mikroświata technologicznego (w obszarze kilku mikrometrów) do świata nanometrowego (~ 10 nm). Wówczas bowiem materia zaczyna się zachowywać całkiem inaczej, wykazując efekty kwantowe. Stąd poszukiwania urządzeń i technik, które nie tyle będą omijały efekty kwantowe, ale je wykorzystywały.

Jeśli jednak chodzi o XXI wiek, to przypuszcza się, że najbardziej rewolucyjną dziedziną będzie nano- i biotechnologia, a wówczas to węgiel – górny sąsiad krzemu w tablicy układu okresowego – może stać się liderem. Zacytujmy tu opinię Dresselhaus z MIT, jednego z najwybitniejszych fachowców w dziedzinie węgla,

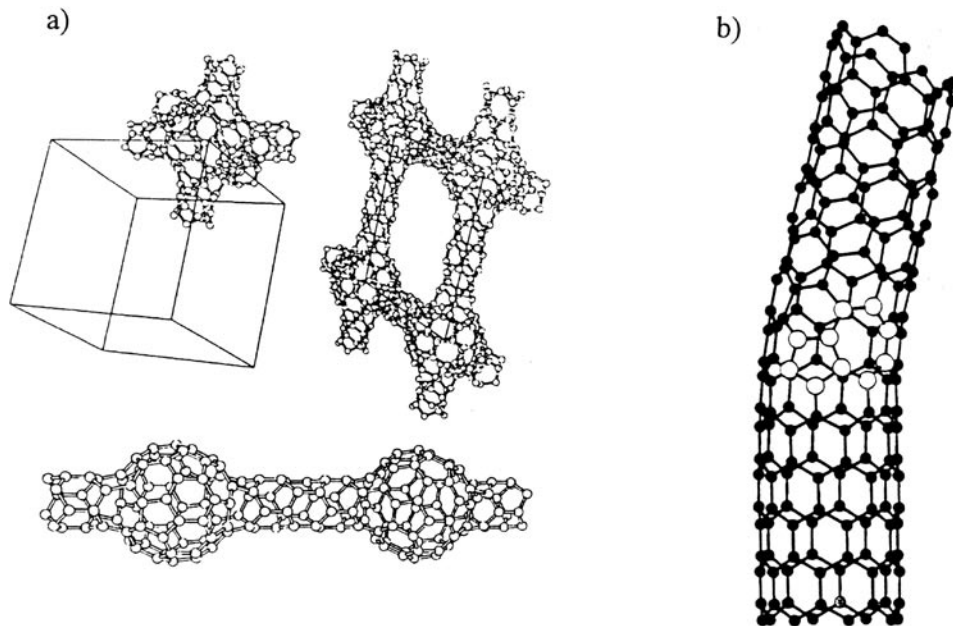
wyrażoną w styczniowym numerze „Nature” (1998 rok): „Początki XXI wieku powinny przynieść zastosowania struktur nanowęglowych w urządzeniach elektronicznych”.

Co czyni węgiel tak groźnym rywalem krzemu? Struktura krystaliczna krzemu opiera się na wiązaniach atomowych typu sp^3 . Nośniki ładunków elektrycznych mogą być doń wprowadzane na różnoraki sposób, stąd różnorodna funkcjonalność urządzeń elektronicznych. Mała ilość atomów dopanta albo wprowadza wolne elektrony (półprzewodnik typu n) albo dziury elektronowe (typ p); zmiennie domieszkowane strefy mogą być kombinowane dając przykładowo złącza diodowe typu p-n i bipolarne tranzystory. Również stosowane mogą być bramki metaliczne, które elektrostatycznie przyciągają elektrony lub dziury do powierzchni międzyfazowej Si-SiO₂, tworząc tranzystory metaliczno-tlenkowe. I właśnie tego typu struktury, oparte na krzemie, są produkowane w sposób niemal już perfekcyjny i łączone z niezwykłą precyzją w celu ich wykorzystania jako nośniki informacji czy maszyny liczące. Wydaje się jednak, że powoli zbliża się kres możliwości rozwojowych technologii opartych na krzemie – wynika to zarówno z technologicznej bariery miniaturyzacyjnej, uniemożliwiającej przejście z obszaru mikrometrowego do nanometrowego dla krzemu, jak i zagadnień efektywnego odprowadzania ciepła. Czyżby więc może za pięć-dziesięć lat nanorurkowy komputer węglowy?

Mimo posiadania tej samej liczby elektronów walencyjnych co krzem – węgiel jest bardziej elastyczny jeśli chodzi o strukturę wiązań; to zresztą tłumaczy jego wiodącą rolę w świecie biomolekuł. Na pierwszy rzut oka wydaje się jednak, że w swoich dwóch podstawowych odmianach alotropowych węgiel nie jest szczególnie interesujący dla zastosowań elektronicznych. Węglowa elektronika może za to oprzeć się na płaszczyznach grafitowych, które ulegają zwinięciu w rurki, co powoduje skwantowanie momentów dipolowych elektronów poruszających się wokół obwodu rurki. A to są właśnie nasze nanorurki, które mogą być – jak wcześniej wyjaśniono – bądź jednowymiarowymi metalami bądź półprzewodnikami, w zależności od ich morfologii! Można by powiedzieć, że właściwości nanorurek są określone przez ich strukturę. To też tłumaczy przykładowo wielkie zainteresowanie hybrydami nanometrowych materiałów węglowych: fulereny są półprzewodzące, co w połączeniu ze zróżnicowanymi właściwościami nanorurek daje szerokie możliwości układów kombinowanych, których ideę przedstawia przykładowo rys. VII-2 (a). Przejdźmy do kilku przykładów elektroniki nanorurkowej – zaprezentujemy tu koncepcje działania urządzeń, zweryfikowane badaniami rozpoznawczymi, w których wykorzystano omówione wcześniej charakterystyczne właściwości nanorurek węglowych.

Zacznijmy od prac teoretycznych – wyniki obliczeń pozwalają przewidywać charakterystyki elektronowe systemów, w których strukturę wbudowane są nanorurki. Jak wcześniej wyjaśniono – skrętność nanorurek jest parametrem określającym jej strukturę elektronową. Tak więc nanorurki o zmiennej bądź jednoznacznie zdefiniowanej skrętności (lub struktury złożone z różnych rurek) mogą przejawiać

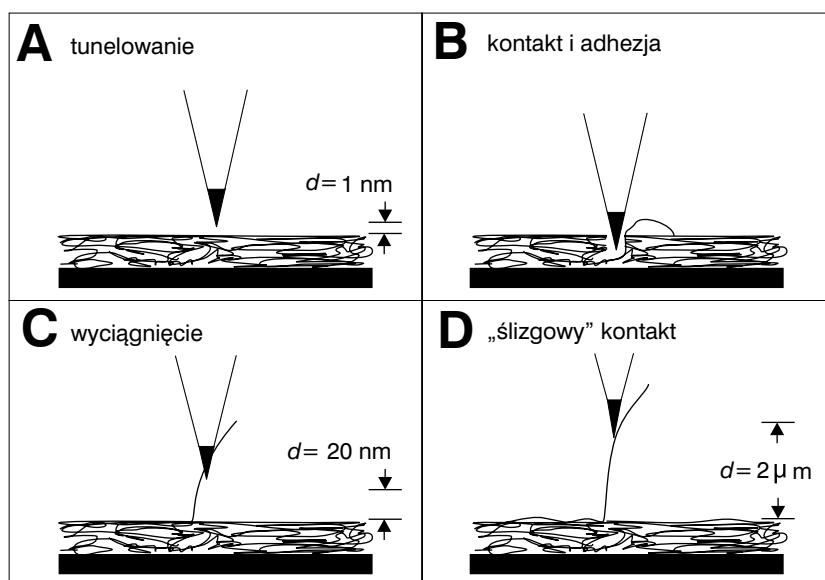
bardzo intrygujące i zróżnicowane właściwości elektronowe. Przykładowo rys. VII-2 (b) przedstawia strukturę hybrydy dwóch złączonych (za pomocą pary pierścieni pentagonalny/pierścień heptagonalny) nanorurek typu (8,0) oraz (7,1). Wykonane obliczenia wykazały, że takie urządzenie nanoelektronowe może być rozpatrywane jako quasi-jednowymiarowe złącze półprzewodnik/metal. Obliczono też charakterystykę elektronową złączonych 2 nanorurek półprzewodnikowych (8,0)/(5,3); w tym przypadku konieczna jest obecność 3 par pierścieni pięciokąt/siedmiokąt. Warunkiem „zgodnego” powstania złącza jest zgodność struktury krystalograficznej komórek elementarnych zakończeń łączących się dwóch rurek. Tego typu heterozłącza nanorurkowe mają interesujące cechy – wykazują dużą różnorodność charakterystyk elektronowych (wynikającą z licznych kombinacji przestrzennych struktur nanorurkowych), a ponadto są wykonane z jednego pierwiastka, w przeciwieństwie do konwencjonalnych złączy półprzewodnik/metal. Iijima doniósł ponadto niedawno o udanych próbach otrzymania heterozłączy nanorurek węglowych z krzemem.



Rys. VII-2. Hybrydowe układy nanowęglowe. Fulereny i nanorurki jako cegielki tworzące urządzenia nanoelektronowe (a); struktura atomowa kombinowanej nanorurki (8,0)/(7,1) – zaznaczono parę pierścieni pentagonalny/pierścień heptagonalny (b); wg [1]

Grupa Smalley’a opublikowała w 1997 roku w „Science” wyniki eksperymentalnych pomiarów charakterystyki elektronowej nanourządzeń nanorurkowych, których ideę przedstawiono wyżej. Rys. VII-3 przedstawia schemat stosowanej procedury pomiarowej. Badano otrzymane techniką laserową wiązki oczyszczonych,

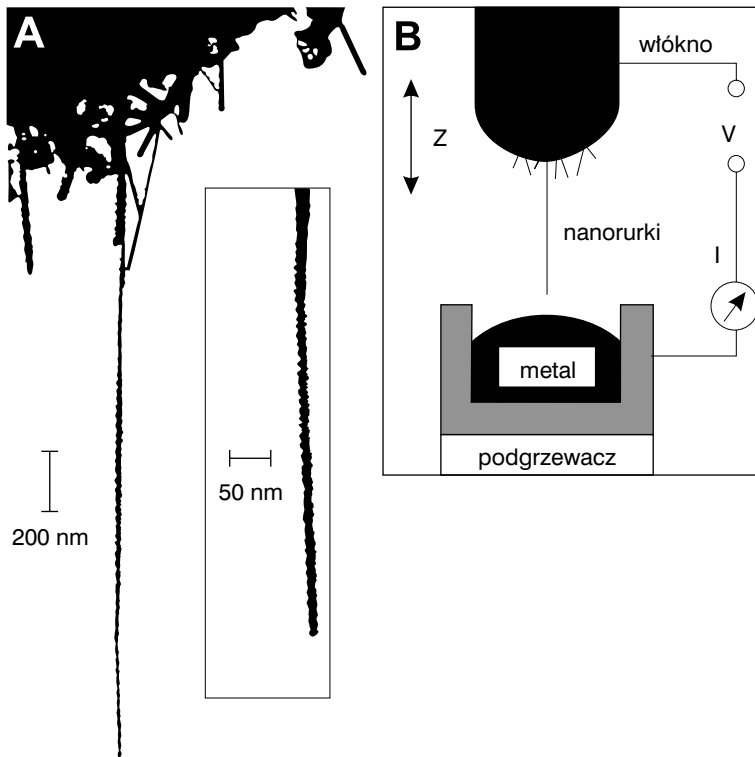
jednościennej nanorurki. Większość z nich miała średnicę ok. 1,36 nm i zerową skrętność (konfiguracja „fotelowa”); w wiązce znajdowało się zwykle kilkanaście uporządkowanych kierunkowo nanorurek. Jak wyjaśnia rysunek – końcówka sondy STM zagłębiała się w wiązkę, wyciągała jedną z nanorurek, a następnie w trakcie kontaktu ślizgowego mierzyła przewodność rurki na różnej długości. W około połowie badanych rurek stwierdzono występowanie bardzo dużych lokalnych zmian przewodnictwa, będących wynikiem defektów morfologicznych – nieciągłości strukturalnej mierzonych nanoobjektów. W określonych miejscach mierzony prąd wykazywał zmianę charakteru przewodnictwa od typowego dla grafitu do wysoce nieliniowego i asymetrycznego, łącznie z niemal idealnym efektem prostowania. Tego typu występujące złącze różnych struktur w obrębie jednej rurki – czyli niejako jej defekt – można by określić jako „czystą węglową barierę Schottky’ego”. Jak widać – pomiary zgodne były z przewidywaniami teoretycznymi.



Rys. VII-3. Schemat pomiaru charakterystyki elektronowej nanorurki węglowej za pomocą sondy STM; wg [2]

Dekker ze współpracownikami z Uniwersytetu w Delft (Holandia) opublikował już w 1998 roku w „Nature” wyniki badań nanorurkowych tranzystorów. W realizacji idei elektroniki molekularnej głównym chyba problemem jest uzyskanie odpowiedniego kontaktu elektrycznego z indywidualną molekułą. Udało się przezwyciężyć tę trudność konstruując tranzystor połowy – urządzenie przełączające z trzema wyjściami – składający się z półprzewodzącej, jednościennej nanorurki węglowej połączonej z dwiema elektrodami metalicznymi. Przykładając odpowiedni potencjał do elektrody bramkującej można uzyskać zmianę charakterystyki elektronowej nanorurki ze

stanu przewodzenia do izolatora. Wcześniejsze prace opisywały podobne działanie nanorurki o charakterze metalicznym – lecz było to możliwe tylko w bardzo niskiej temperaturze. Obecnie udało się wykazać działanie urządzenia w temperaturze pokojowej, co jest oczywiście zachęcające z punktu widzenia potencjalnych zastosowań praktycznych w molekularnej nanoelektronice. Charakterystykę nanorurki jako opornika kwantowego mierzono w układzie, przedstawionym schematycznie na rys. VII-4. Znajdujące się w rdzeniu depozytu katodowego włókna węglowe mają na ogół średnicę kilkadziesiąt μm , zaś ich długość może sięgać nawet 1 mm. Składają się one ze splecionych („spaghetti”) nanorurek wielościennych oraz mikrokrystalitów grafitu. Zwykle – jak to pokazuje rysunek – któraś z rurek przypadkowo wystaje z włókna dalej niż inne. Oporność jednej z takich właśnie nanorurek (o średnicy 14 nm i długości 2,2 μm) była mierzona podczas kontrolowanego piezoelektrycznie zanurzania jej w głąb rtęci. Pomiary wykonano dla 20 różnych nanorurek, dla porównania stosując również zamiast rtęci stopiony gal lub stop ołów/bismut. Dla wszystkich przypadków uzyskano niskie, balistyczne przewodnictwo o charakterze skwantowanym, bez rozpraszania ciepła.



Rys. VII-4. Pomiary oporności nanorurki: A – nanorurka wystająca z włóknistego materiału depozytu katodowego; B – schemat układu doświadczalnego do pomiaru oporności pojedynczej nanorurki; wg [3]

W połowie 2001 roku grupa Dekkera doniosła o kolejnym dużym osiągnięciu: skonstruowano działający w temperaturze pokojowej jednoelektronowy tranzystor oparty na indywidualnej, krótkiej (20 nm) jednościennej nanorurce o charakterze metalicznym; jednocześnie zaobserwowano niekonwencjonalne właściwości transportowe układu, sugerujące rezonansowy mechanizm tunelowy przenoszenia ładunku. Udało się też zmierzyć bezpośrednio, przy pomocy skaningowej mikroskopii tunelowej, strukturę dwuwymiarowej funkcji falowej przenoszenia ładunku w takiej nanorurce.

Aczkolwiek nanorurki wydają się – ze względu na swe właściwości – idealnym elementem nanoelektroniki, to pojawiają się inne problemy technologiczne, w przypadku ich praktycznego wykorzystania. To już nie tylko kilkakrotnie sygnalizowana wcześniej bardzo ograniczona możliwość kontroli ich wzrostu i morfologii. Jak jednak zapewnić (i wykonać!) odpowiedni kontakt elektryczny między nanorurką o super-właściwościach elektronowych, a resztą układu?

Niejako przypadkiem, przy badaniach elektrochemicznych właściwości nanorurek – szczególnie w aspekcie nowych materiałów elektrodowych (o czym niżej) – odkryto inną ich ciekawą właściwość elektronową: dzięki współwystępowaniu mikro- i mezoporów stanowiąc one mogą superkondensatory! Właściwości pojemnościowe ulegają jeszcze dalszemu polepszeniu w przypadku modyfikacji nanorurek polimerami przewodzącymi – mamy wtedy do czynienia z tzw. efektem pseudopojemnościowym. Przykładowo sporządzono elektrody nanokompozytowe zawierające wielościenne nanorurki węglowe oraz polipirol na drodze chemicznego bądź elektrochemicznego osadzania tego ostatniego (grubość warstw rzędu $5\div 30$ nm). Stosowano nanorurki otrzymywane w procesie katalitycznego rozkładu acetyleny. Pojemność tak otrzymywanych materiałów hybrydowych, badana przy pomocy woltametrii cyklicznej, była 3-krotnie wyższa (175 F/g) w porównaniu z pojemnością czystych nanorurek. A przecież już te ostatnie uważane są za atrakcyjne materiały superpojemnościowe w porównaniu z najlepszymi węglami aktywnymi!

Większość publikowanych prac doświadczalnych w nanoelektronice nanorurkowej dotyczy przede wszystkim wykazywanej przez nie wysokiej emisji polowej (ang. *field emission*). Rysuje się tu obecnie pięć możliwych obszarów zastosowań:

- płaskościennne wyświetlacze (jako alternatywa ciekłych kryształów bądź ekranów plazmowych);
- próżniowe mikrofalowe wzmacniacze mocy;
- działa elektronowe dla skaningowej mikroskopii elektronowej;
- litografia przy użyciu strumienia elektronów (precyzja trawienia w konwencjonalnej litografii laserowej ograniczona jest długością fali promieniowania);
- urządzenia oświetlające

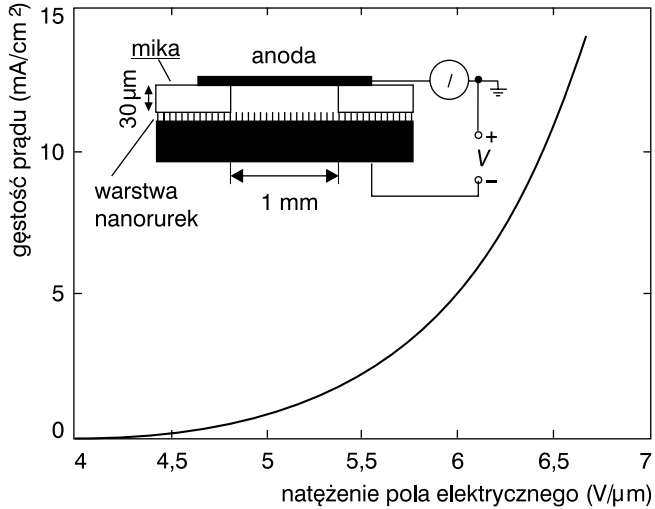
Stosowane powszechnie w monitorach telewizorów czy komputerów kineskopy, czyli lampy katodowe mają jak wiadomo, mimo swej niezawodności, liczne nie-

dogodności: znaczną masę i wysokie zużycie energii konieczne przy termoemisji elektronów z katody, znaczne gabaryty wynikające z potrzeby sterowania wiązki elektronów za pomocą soczewek elektromagnetycznych, konieczność utrzymywania niskiej próżni. Oczywiście ten system jest nie do przyjęcia przykładowo w przenośnych laptopach, kalkulatorach czy telewizorach płaskościennych. Wówczas stosuje się najczęściej płaskie wyświetlacze oparte na ciekłych kryształach i systemie kolorowych filtrów. Jednak, jak wiemy, ich jakość – jaskrawość, kontrast i możliwość obserwacji pod ostrym kątem – jest daleka od doskonałości i odbiega od konwencjonalnych ekranów. I tu właśnie otwiera się obszar zastosowania nanorurek jako elementów zastępujących grzane, metaliczne termokatody.

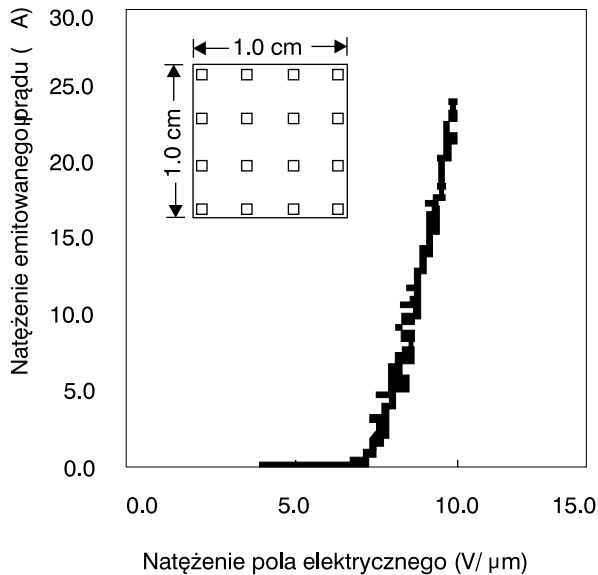
DisplaySearch, światowy lider w badaniach, konsultingu i marketingu płaskich paneli wyświetlających (ang. *flat panel display*) w opublikowanym w lipcu 2001 roku i ogólnie dostępnym raporcie naukowym (70 stron!) uważa nanorurki węglowe za preferowaną technologię w poszukiwaniach alternatyw dla aktualnie stosowanych paneli ciekłokrystalicznych. NRW mają wyprzec aktualnie używane końcówki molibdenowe w urządzeniach emisyjnych; skonstruowano już prototypowe wyświetlacze nanorurkowe o przekątnej ekranu 30 cali! Rys. VII-5 przedstawia schemat modelu takiego urządzenia opartego na nanorurkach węglowych jako emiterach elektronów. Badania w tej dziedzinie podjęte zostały przed kilkoma laty, początkowo w ośrodkach akademickich, a potem szybko przechwycone przez potentatów rynku elektronicznego. Tematyką tą zajmują się zarówno naukowcy z Rosyjskiej Akademii Nauk czy Uniwersytetu w Berkeley (Kalifornia), jak i inżynierowie SAMSUNG-a, Oak Ridge National Laboratory (USA) czy z Politechniki Federalnej w Lozannie (Szwajcaria), no ... i grupa Smalley'a.

Stosowane NRW oraz techniki pomiarowe bywają oczywiście różne. Tak więc jako emitery wykorzystywano zarówno rurki jedno- jak i wielościennie, osadzone na podłożu w sposób z góry uporządkowany bądź jako nieuporządkowany materiał z depozytu katodowego (zawierający przypadkowo wystające nanorurki). Nanorurki badano bądź jako materiał bezpośrednio po syntezie (ang. *as produced*) bądź też po oczyszczeniu – w tym procesie w znacznym stopniu następowało otwarcie ich zakończeń, co pozytywnie wpływało na ich zdolność emisji. Mierzono też prąd emisji z pojedynczej nanorurki. Procedura doświadczalna sprowadza się do pomiaru natężenia prądu emisji w zależności od wielkości natężenia przyłożonego pola elektrycznego. Rys. VII-6 przedstawia przykładowy schemat innego wyświetlacza nanorurkowego, wraz z charakterystyką prądowo-napięciową. Na przewodzące podłoże szklanej katody naniesiono kompozyt zawierający nanorurki w proporcji objętościowej 50/50. Koncentracja powierzchniowa nanorurek (pomiar SEM) była stosunkowo niska: 2 zakończenia nanorurek na $1 \mu\text{m}^2$. Powierzchnia anody – oddalonej od katody o $30 \mu\text{m}$ – pokryta była luminoforem ($\text{Eu}/\text{Al}_2\text{O}_3$) na bazie czerwonego fosforu. Panel wyświetlacza miał wymiary $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, urządzenie funkcjonowało przy ciśnieniu 10^{-6} hPa. Gęstość prądu emitowanego z pikseli sięgała $76 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ przy różnicy potencjałów anoda-katoda równej 230 V. Fluktuacje prądowe w przeciągu

badani trwających nieprzerwanie 12 h nie przekraczały 8 %. Na rysunku przedstawiono również zmierzoną zależność prądowo-napięciową wyświetlacza, pokazującą wielkość napięcia progowego emisji i jego relatywnie wysoką stabilność.

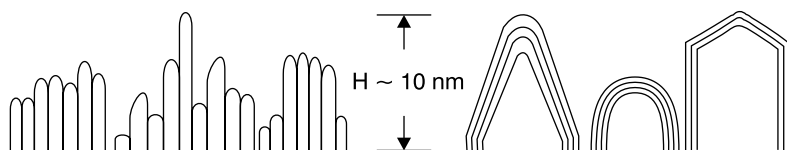


Rys. VII-5. Schemat płaskościennego wyświetlacza, wykorzystującego nanorurki węglowe jako emitery elektronów; pokazana jest również zależność prądowo-napięciowa; wg [4]



Rys. VII-6. Schemat płaskościennego wyświetlacza, wykorzystującego nanorurki węglowe, wraz z charakterystyką prądowo-napięciową; wg [5]

Otrzymywano nanorurki węglowe przy użyciu wiązki elektronowej odparowującej grafit pod bardzo niskim ciśnieniem (10^{-5} – 10^{-6} hPa); w zależności od parametrów procesowych i rodzaju podłoża uzyskano 2 rodzaje nanostruktur: rurki jednościenne o średnicy ok. 1 nm bądź stożkowe nanopiramidy węglowe o średnicy ok. 10 nm (rys. VII-7). Dla tych samych warunków pomiarowych uzyskano 10-krotnie silniejszą emisję elektronów z warstwy zawierającej nanorurki jednościenne. Autorzy pracy podkreślili, że silny prąd emisji uzyskano mimo stosunkowo niskiej gęstości powierzchniowej (10^5 – 10^7 cm⁻²) emitujących rurek. Po kilkunastogodzinnym wygrzewaniu warstw nanorurkowych pod ciśnieniem 10^{-3} hPa w temperaturze 300 °C uzyskano 3-krotnie wyższy prąd emisji – związane jest to z desorpcją tlenu i dwutlenku węgla z zakończeń nanorurek, które to gazy blokowały emisję elektronów. Otrzymywane zależności gęstości prądu emisji od natężenia pola można było opisać typową zależnością Fowlera-Nordheima dla emisji polowej.



Rys. VII-7. Morfologia (obserwacje mikroskopowe) zakończeń rurkowych struktur węglowych otrzymanych, w celu badania ich zdolności emisyjnej, w wyniku niskociśnieniowej sublimacji grafitu; wg [6]

Niezależnie od specyfiki badanego układu nanorurki charakteryzują się niską pracą wyjścia elektronu (rzędu $1,2$ – $2,0$ eV) oraz wysoką i stabilną emisją polową, nawet w niskich temperaturach. Progowe napięcie emisji wynosi jedynie 100 – 200 V; przy natężeniu pola elektrycznego rzędu 20 – 100 V/ μ m gęstość prądu emisji mieści się w zakresie $0,4$ – $1,0$ A/cm². Maksymalny prąd – powyżej którego nanorurka ulega zniszczeniu – wynosi około 1 μ A na jedną nanorurkę. Okazało się ponadto, iż – wbrew oczekiwaniom – zbyt duża gęstość powierzchniowa nanorurek nie polepsza emisji. Wymagane jest wówczas wyższe napięcie inicjujące przepływ elektronów, a wynika to z faktu, że przy dużym stężeniu powierzchniowym emiterów bardziej zbliżone do siebie końcówki rurek zaczynają wykazywać efekt ekranowania pola elektrycznego. Wydaje się, że optymalnym stężeniem powierzchniowym jest ok. 10^5 emiterów/cm² przy ich wzajemnej odległości rzędu 10 μ m. Ciekawe, że to nie najcieńsze nanorurki są dla emisji elektronowej najlepsze – grubsze nanorurki jako bardziej sztywne nie falują pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego.

Ostatnio wzrasta zainteresowanie cienkimi, domieszkowanymi warstwami diamentowymi jako emiterami elektronów, co wynika z ujemnego powinowactwa elektronowego diamentu. Z porównania dwóch podstawowych parametrów charakteryzujących efektywność emisji polowej – natężenia pola koniecznego dla zapoczątkowania prądu emisji 10 μ A/cm² oraz utrzymania prądu emisji 10 mA/cm²

– dla nanorurek węglowych i najlepszych domieszkowanych warstw diamentowych wynika bezwzględnie lepsza emisja nanorurek!

Oczywiście nanorurkowe emitery elektronów działałyby najefektywniej wówczas, gdybyśmy w charakterze elementów emitujących mogli zastosować uporządkowane pionowo, równomiernie upakowane konfiguracje homogennych (o tej samej, z góry zaplanowanej strukturze i właściwościach) nanorurek – układ przypominający zgrzebló. Stąd, jak to przedstawiono w poprzednich rozdziałach – intensywne poszukiwania nowych metod kontrolowanej syntezy nanorurek. Ponadto – mechanizm emisji elektronów z nanorurek jest wciąż niejasny (uważa się, że emisja związana może być ze strukturą elektronową zakończenia nanorurki). Jednak już wysoka efektywność działania emiterów przy jakości nanorurkowych elementów dalekich jeszcze od doskonałości wskazuje na duże perspektywy takiego ich zastosowania i usprawiedliwia intensywne prace badawcze.

Wymieńmy jeszcze za „Science” i „Nature” kilka odkryć związanych z elektroniką nanorurkową przykładowo w 2001 roku:

- McEuen z Cornell University, stosując mikroskopię sił atomowych (AFM) wykazał skwantowany ruch pojedynczego elektronu, przemieszczającego się wewnątrz nanorurki. Przykładając zmienne napięcie do końcówki sondy mikroskopu, zbliżającej się do powierzchni nanorurki można modyfikować jej charakterystykę: izolować fragmenty, czy nawet ciąć;
- naukowcy z Centrum Badawczego T.J. Watson koncernu IBM stworzyli pierwszy funkcjonujący obwód logiczny, oparty na nanorurce. Jednościenne nanorurki udawało się już umieszczać w ścieżkach przewodzących tranzystorów polowych. Do konstrukcji bramek logicznych potrzebne jednak są zarówno tranzystory typu p jak i typu n, zaś nanorurki są zawsze typu p. I oto okazało się, że w wyniku domieszkowania nanorurki potasem i późniejszego wygrzewania w próżni nanorurki typu p przekształcają się w typ n. Dzięki temu skonstruowano pierwsze, oparte na nanorurce urządzenie ambipolarne, w którym transport ładunku ma zarówno charakter dziurowy jak i elektronowy. Avouris, szef badań nanotechnologicznych w IBM twierdzi, że „nanorurki węglowe są aktualnie „top-kandydatem” do zastąpienia krzemem, gdyż osiągnięto już etap, gdy krzemowe mikroukłady scalone nie mogą być dalej miniaturyzowane”;
- z kolei naukowcy ze wspomnianego wyżej ośrodka badawczego w Uniwersytecie w Delft donieśli o stworzeniu pierwszego, opartego na metalicznej nanorurce, jednoelektronowego tranzystora, działającego w temperaturze pokojowej. Urządzenie ma wymiary 1 x 20 nm, zaś lokalne bariery tunelujące umożliwiające przepływ elektronów uzyskiwane są w wyniku zgięć bądź wypukłości nanorurki, indukowanych sondą AFM. W odróżnieniu od dotychczasowych tranzystorów tej generacji – które ze względu na fluktuacje cieplne w obszarach mikrometrycznych funkcjonować mogą jedynie w temperaturach kriogenicznych – urządzenia nanorurkowe

działać mogą w temperaturze pokojowej. Problemem pozostaje synteza tego typu układów w dużej skali – wydaje się, że pomocne tu będą techniki matrycowe. Przy okazji prowadzonych badań odkryto nowy typ tunelowania elektronów. To, według wspomnianego Dekkera, wskazuje na kolejny kierunek badań nanotechnologicznych: „Poszukiwania funkcjonujących urządzeń molekularnych może być również źródłem odkryć podstawowych”. Naukowcy z Delft wraz z kolegami z Rice donieśli również w sierpniowym (2001) „Nature” o możliwości pomiaru funkcji falowych elektronu w przewodzących nanorurkach za pomocą mikroskopii skaningowej (STM);

- angielsko-francuska grupa badawcza (Cambridge University oraz Thales Research & Technology) skonstruowała mikrokatodę, w której zastosowano osadzanie plazmowe nanorurek z fazy gazowej w bramkowej konfiguracji o wielkości poniżej 1 mikrometra. Wielościennie nanorurki (o średnicy 30 nm) rosną w konfiguracji uporządkowanej przestrzennie, a skonstruowany układ może być podstawą litografii wykorzystującej strumień elektronów;
- eksperymentalnie potwierdzono przewidzianą teoretycznie (mechanika kwantowa) falową naturę elektronów: badano przepływ elektronów poprzez jednościennej, metaliczną nanorurkę o długości kilkuset nanometrów – ich propagacja na dystansie tysięcy atomów węgla ma charakter balistyczny, wolny od rozpraszania, które mogłoby być wynikiem możliwych oscylacji wewnątrz nanorurki. Staje się ona więc idealnie koherentnym falowodem elektronowym;
- wykazano – po raz pierwszy dla czystej fazy węglowej – iż nanorurki węglowe o średnicy 0,4 nm, umieszczone w matrycy zeolitowej, wykazują nadprzewodnictwo poniżej 20 K.

W ostatnim okresie pojawiły się również doniesienia o innym elektronowym zastosowaniu nanorurek: mogą one być wykorzystywane w holografii jako koherentne źródło emisji elektronów. Jeszcze inny przykład (połowa 2003 roku), dotyczący pamięci magnetycznych: ostrza WNRW mogą zastąpić krzemowe przy zapisywaniu danych na podłożu polimerowym w systemie binarnym (polega on na lokalnym przegrzaniu polimeru w celu wgniecenia, co oznacza 1 s, zaś powierzchnia gładka to 0 s). Przy ich pomocy można zapisać powyżej 40 gigabajtów na centymetrze kwadratowym, co równa się pojemności 12 dysków DVD. Dodatkową korzyścią jest znacznie lepsza wymiana ciepłą między warstwą polimeru i ostrzem nanorurkowym w porównaniu z krzemowym, co podwyższa efektywność energetyczną zapisu. Autorzy tych prac – naukowcy z laboratorium IBM w Zurychu oraz z uniwersytetu w Osace oceniają, iż w przeciągu 5 lat nanorurki węglowe znajdą w tej dziedzinie praktyczne zastosowanie.

Przyszły sukces opartej na węglu elektroniki nanorurkowej będzie zależeć od tego, jak szybko rozwiną się techniki otrzymywania, domieszkowania i manipulowania nanorurkami. Na dzień dzisiejszy nie dysponujemy jeszcze technologią kon-

trolowanej syntezy i obróbki nanorurek na dużą skalę, więc pozycja krzemu wydaje się być wciąż niezagrożona. Ale postęp badań o charakterze interdyscyplinarnym – w których stosowane są techniki zapożyczone z inżynierii, fizyki, chemii i biologii – jest oszałamiający, zaś skonstruowane już, a przedstawione dalej prototypowe urządzenia elektroniczne wykorzystujące nanorurki, pozwalają optymistycznie patrzeć w przyszłość.

VII.2. Nanorurki jako składniki materiałów kompozytowych

W ostatnich latach obserwuje się lawinowy wzrost zainteresowania materiałami nanokompozytowymi; są to układy, których jeden (lub więcej) składnik charakteryzuje się jednym (lub więcej) wymiarem w obszarze nanometrowym. W tym zakresie dochodzą do głosu oddziaływania na poziomie atomowym i molekularnym, silnie wpływające na końcowe właściwości makroskopowe kompozytu. Ale powiedzmy też to sobie od razu szczerze: nasza wiedza odnośnie syntezy i przetwarzania tego typu materiałów w obszarze tych właśnie oddziaływań jest najuboższa.

Katalityczne, elektronowe, magnetyczne i elektryczne, optyczne, a przede wszystkim – mechaniczne właściwości materiału mogą być bardzo korzystnie zmodyfikowane, jeśli składa się on z nanometrowych cegiełek. Przykładowo nanokrystaliczna miedź jest 5-krotnie twardsza niż w obszarze mikrometrowym; zwykle krucha ceramika staje się łatwa w obróbce, gdy wielkość jej ziaren jest zredukowana do zakresu nanometrowego. Te polepszone właściwości strukturalne mogą być zachowane w materiałach kompozytowych, w których nanocząstki czy nanowłókna są zdyspergowane w matrycy, przykładowo w polimerze. Wypełniacz ten przenosi wówczas obciążenie, zaś jego duża powierzchnia oddziałuje z matrycą – przykładowo obniżając ruchliwość łańcuchów polimerów. Jakość włóknistych kompozytów polimerowych zależy nie tylko od właściwości włókna oraz matrycy, ale także od charakterystyki strefy rozdziału/kontaktu faz. Dobra adhezja może być wynikiem wiązań chemicznych, „zaczepienia” (ang. *interlocking*) mechanicznego oraz dobrej zwilżalności. Niepolarne mikro- i nanostruktury węglowe typu 1D nie wykazują, niestety, na ogół takiego powinowactwa w stosunku do matryc polimerowych. Stąd konieczność ich modyfikacji powierzchniowej (np. metodą plazmową bądź na drodze funkcjonalizacji chemicznej) w celu utworzenia grup polarnych, podwyższających energię powierzchniową i zwilżalność.

W 1993 roku naukowcy z Centralnego Laboratorium Badawczego Toyoty w Nagakute opracowali nanokompozyt organiczno/nieorganiczny: dodatek niewielkiej ilości pewnych krzemianów o średnicy ok. 1 nm do nylonu niezwykle podwyższył sztywność i wytrzymałość tego polimeru, nie wpływając ujemnie na jego twardość. Tego typu nanokompozyty zastosowane już zostały w modelu Toyota Camry.

Jeśli chodzi o włókniste materiały nanokompozytowe to ich charakterystyka zależy nie tylko od właściwości składników, ale w dużym stopniu od sprzężenia pomiędzy nanowłóknami, a matrycą. Wiele uwagi poświęca się właśnie wzmocnieniu więzi między włóknami, a matrycą – głównie modyfikując fizycznie i chemicznie powierzchnię włókien. Przykładowo stosuje się kontrolowane utlenianie za pomocą konwencjonalnych utleniaczy chemicznych, trawienie plazmowe bądź reakcję z tlenem atomowym. Jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących kompozyty węglowe jest ich wytrzymałość mechaniczna w wysokich temperaturach. W celu jej podwyższenia stosuje się dodatki wypełniaczy inhibitujących; przykładowo nanometry (średnica 350 nm) proszek dikrzemku molibdenu MoSi_2 wykazuje dopiero w wysokich temperaturach przejście ze stanu kruchego w plastyczny, zaś powyżej 900 °C jego plastyczność ma charakter metaliczny. Stąd przeciwdziała on izotropowemu kurczeniu się matrycy w procesie grafityzacji (powyżej 1100 °C). Ciekawą innowacją ostatnich lat jest też kondensacja z fazy gazowej cienkiej warstwy nanowłókien węglowych na powierzchni mikrowłókien. W rezultacie powierzchnia właściwa grubszych włókien wzrasta kilkusetkrotnie i w konsekwencji siła wiązania międzyfazowego włókna w obrębie matrycy ulega istotnemu podwyższeniu.

Ogólnie uważa się, że dla uzyskania efektu podwyższenia wytrzymałości matrycy w wyniku dodatku nanostruktur o specyficznej charakterystyce spełnione muszą być 3 kryteria:

- czym mniejsza średnica dodawanego materiału – tym lepiej. Wiąże się to z obniżeniem prawdopodobieństwa występowania defektów, ponadto wytrzymałość mechaniczna, przykładowo nanowłókna, wzrasta z obniżeniem jego średnicy;
- pożądanym jest wysoki „aspect ratio” dodawanej nanostruktury 1D. Dzięki temu znaczna część występującego obciążenia matrycy zostanie przeniesiona na sztywną i wytrzymałą nanostrukturę liniową;
- dodawana nanostruktura powinna charakteryzować się wysoką elastycznością, co związane jest ze złożoną serią czynności wykonywanych w trakcie formowania nanokompozytu.

Jak z powyższego wynika – spełniające te kryteria nanorurki węglowe są idealnymi kandydatami na modyfikatory kompozytów. Inżynierowie z Centrum Badawczo-Rozwojowego General Electric w Schenectady (New York) uwagę swą skoncentrowali właśnie na zastosowaniach tych nanostruktur jako przewodzących wypełniaczy polimerów. Wprowadzano domieszki nanorurek (do 10 %) do różnych żywic (poliwęglanowe, nylonowe, poliestrowe, poliamidowe) uzyskując wyższe przewodnictwo elektryczne przy niższym stężeniu wagowym w porównaniu z tradycyjnymi wypełniaczami, jak sadza, włókna węglowe lub szklane.

Projekt badawczy dotyczący wykorzystania nanorurek w kompozytach realizowany jest również w Centrum Badań Kosmicznych NASA w Houston. Kierujący badaniami Files mówi: „Jeśli chcemy za 15 czy 20 lat lecieć na Marsa – musimy

rozwinąć nowe technologie jak lekkie i superwytrzymałe materiały kompozytowe, polimery przewodzące, nanoelektronikę czy super-zbiorniki wodoru. Nanorurki są tu propozycją nr 1!”.

Inną zaletą, poza wytrzymałością mechaniczną i przewodnością elektryczną kompozytów opartych na nanorurkach, jest też łatwość ich mechanicznej obróbki, szczególnie brak ich pękania – tak charakterystyczny dla włókien węglowych. Ważna jest też niska gęstość nanorurek, a co za tym idzie – waga kompozytu.

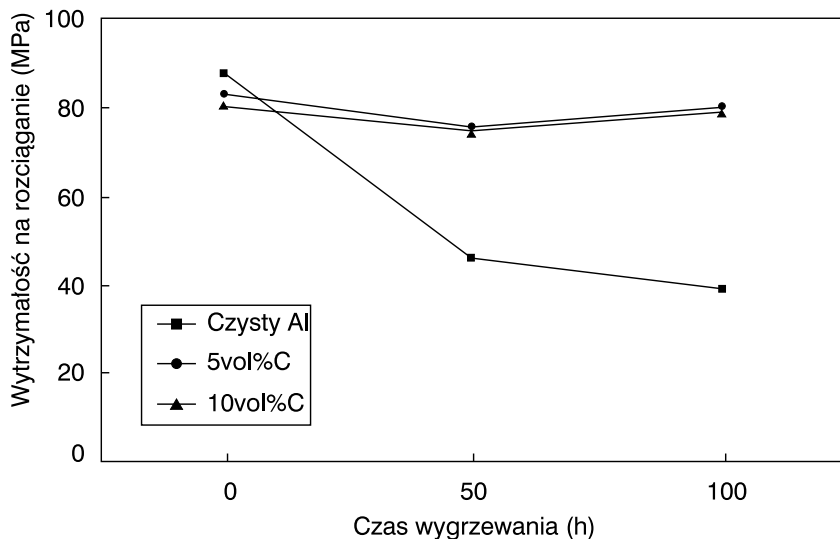
Jak jednak z poniższego, bardziej systematycznego przeglądu wyników – wciąż pozostaje kilka istotnych problemów do rozwiązania, związanych z przyszłościowym wykorzystaniem nanorurek węglowych w materiałach kompozytowych na większą skalę. Pierwszym z nich jest kwestia efektywnej i równomiernej dyspersji nanorurek – które są nierozpuszczalne (w odróżnieniu od np. fulerenów) w rozpuszczalnikach organicznych – w matrycy. Następnym – choć, sądząc po danych literaturowych, nieco kontrowersyjnym – uzyskanie silnej adhezji międzyfazowej pomiędzy nanorurką, a polimerem matrycy. Być może trzeba będzie je funkcjonalizować chemicznie bądź indukować defekty strukturalne, co miałyby ułatwić ich lepsze zakotwiczenie w obrębie matrycy. Kwestią pierwszorzędnej wagi jest też rozszczepienie wiązek nanorurek jednościennych (w jakich zwykle są otrzymywane) w trakcie rozprowadzania w matrycy.

Prowadzone aktualnie prace badawcze nad kompozytami zawierającymi nanorurki węglowe obejmują zarówno matryce nieorganiczne (przykładowo metale) jak i polimerowe.

W konwencjonalnych kompozytach włókna węglowe/aluminium problemem jest ich ograniczona wytrzymałość termiczna, wynikająca z powstawania w wyższych temperaturach w węzłach międzyfazowych węgla glinu (Al_4C_3), powodującego kruchość materiału. Wykonano kompozyty nanorurki węglowe/glin (zawartość nanorurek do 10 % obj.), które następnie wygrzewano przez dłuższy czas (do 100 h) w temperaturach sięgających 1000 K. Jak wynika z rys. VII-8 – otrzymane nanokompozyty wykazują 2-krotnie wyższą wytrzymałość mechaniczną niż czyste aluminium. Mikroskopowe badania morfologii przełomu wygrzanego kompozytu potwierdziły stabilność chemiczną nanorurek w matrycy aluminiowej – nie stwierdzono obecności węgla glinu.

Ciekawe wyniki przyniosły badania właściwości elektrycznych tego typu nanokompozytów organiczno/nieorganicznych. Próbkę przygotowano techniką prasowania na gorąco (ciśnienie 25 MPa, temperatura 793 K), zawartość wielościennych nanorurek (otrzymanych uprzednio metodą katalityczną) wynosiła 1, 4 oraz 10 % wag. W temperaturze pokojowej – zgodnie z oczekiwaniami – oporność elektryczna nanokompozytu była nieco wyższa niż czystego metalu, gdyż nanorurki wykazują przewodność elektryczną niższą, niż Al. Pomiary oporności przy obniżaniu temperatury próbek od 273 do 4,2 K wykazały dla wszystkich trzech próbek

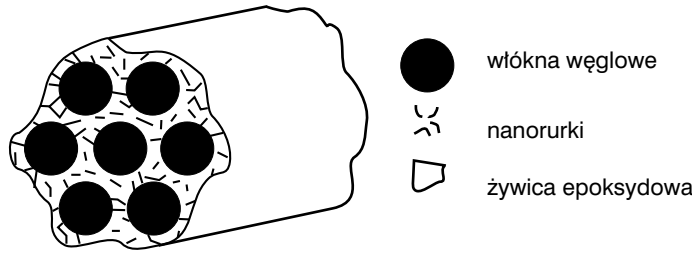
gwałtowny spadek oporności niemal do zera w temperaturze ok. 80 K. Zjawisko to przypomina przejście do obszaru nadprzewodnictwa i aktualnie brak wyjaśnienia tych obserwacji doświadczalnych.



Rys. VII-8. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów nanorurki węglowe/glin w funkcji czasu wygrzewania w temperaturze 873 K; wg [7]

Naukowcy z University of California, Dallas, porównali efektywność działania wielo- i jednościennej nanorurek jako domieszek podwyższających wytrzymałość ceramiki opartej na tlenku glinu. Te pierwsze podwyższyły odporność na złamanie o ok. 25 %. Zaś dodatek nanorurek jednościennej, w połączeniu ze specjalną techniką spiekania otrzymanego kompozytu (za pomocą plazmy iskrowej) podwyższył dwukrotnie tę odporność (przy dodatku 6 % nanorurek do ceramiki); 10-procentowy dodatek nanorurek podwyższył odporność mechaniczną kompozytu niemal trzykrotnie! Ze względu na aktualną cenę nanorurek należy się jednak spodziewać, iż praktyczne wykorzystanie tych kompozytowych materiałów ceramicznych ograniczone może być do takich zastosowań, w których cena odgrywa drugorzędową rolę, np. w pojazdach kosmicznych czy urządzeniach medycznych.

W przypadku kompozytów organicznych dodatek nanorurek węglowych wpływa istotnie na zmianę ich różnorodnych właściwości: mechanicznych, elektrycznych oraz optycznych. Stosuje się zarówno jedno- jak i wielościenne nanorurki do modyfikacji różnorodnych matryc polimerowych. Bardzo duża sztywność i wytrzymałość mechaniczna oraz wysoki „aspect ratio” czynią nanorurki węglowe wręcz idealnymi kandydatami do wzmocnienia polimerów organicznych bądź włókien węglowych (rys. VII-9).



Rys. VII-9. Schemat polimeru kompozytowego nanorurki węglowe – mikrowłókna węglowe; wg [8]

Procedura przygotowania próbek kompozytów organicznych do badań obejmuje:

- wstępne przygotowanie nanorurek (przykładowo ich oczyszczenie lub cięcie);
- mieszanie ultradźwiękowe nanorurek z materiałem matrycy w roztworze z dodatkiem utwardzacza;
- usunięcie rozpuszczalnika;
- polimeryzację termiczno/ciśnieniową (100÷200 °C, kilkaset atm) w odpowiedniej formie;
- szlifowanie powierzchni próbki.

Otrzymane próbki poddawane są konwencjonalnym testom mechanicznym – badania mikrotwardości w aparacie Vickers’a oraz wytrzymałości metodą trójpunktowego nacisku.

Tego typu badania wykonano przykładowo dla oczyszczonych rurek jednościennej wypełniających żywicę epoksydową. Zawartość wagową nanorurek zmieniano w zakresie 0÷35 %wag. W zależności od ilości dodanych nanorurek uzyskano kilkakrotne polepszenie właściwości mechanicznych żywicy. Badania mikroskopowe przełomu nanokompozytu wykazały jego wysoką homogenność oraz dobre zwilżenie – impregnację nanorurek materiałem matrycy.

Polepszenie właściwości mechanicznych kompozytu zaobserwowano również w przypadku polimeryzacji *in situ* metakrylanu metylu z nanorurkami. Badania wykazały, że podczas polimeryzacji następuje otwarcie wiązań π nanorurek, które następnie hybrydują między sobą, jak również z molekułami matrycy, co wzmacnia strukturę nanokompozytu. Stosując spektroskopię Ramana scharakteryzowano morfologię polimetakrylanu metylu, zawierającego zarówno nanorurkami jedno-, jak i wielościennymi. Okazało się, że dzięki oddziaływaniu polimeru ulega rozluźnieniu struktura wiązek jednościennej nanorurek – odległość między indywidualnymi

nanorurkami w wiązce ulega zdecydowanemu powiększeniu, dzięki czemu ich efektywność wzmocnienia nanokompozytu rośnie.

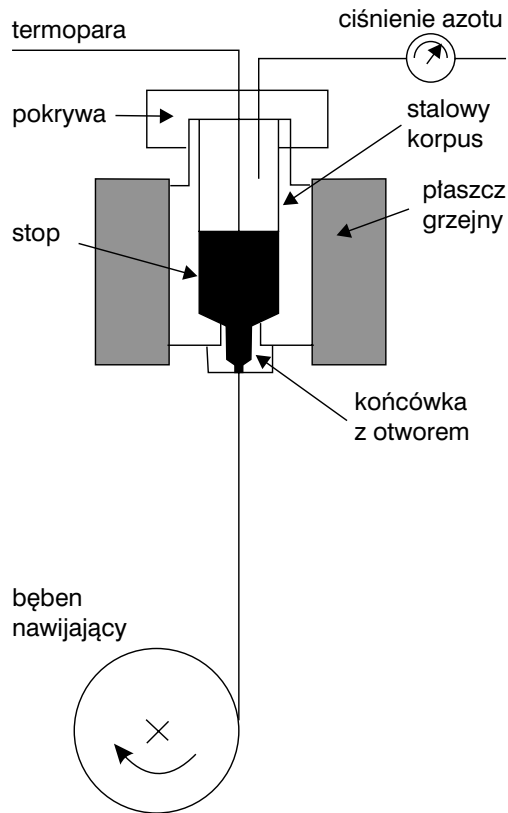
Badacze amerykańscy (firma Clemson) wykazali, że najwyższy stopień homogenizacji układu nanorurki-polimer uzyskano dla żywic fluoroorganicznych; czym wyższa zawartość fluoru w wyjściowym polimerze tym nie tylko lepsza dyspersja aglomeratów nanorurek w obrębie matrycy, ale i specyficzne właściwości elektryczne otrzymanego układu.

Naukowcy z Centrum Badań Stosowanych nad Energią przy Uniwersytecie Kentucky opracowali ostatnio interesującą technologię termicznego wzmacniania konwencjonalnych włókien węglowych przy użyciu oczyszczonych jednościennych nanorurek węglowych, badając właściwości mechaniczne i elektryczne otrzymywanych kompozytów. Rys. VII-10 przedstawia schemat urządzenia, w którym stosując technikę nakładania wirowego z mieszaniny pak naftowy – nanorurki wyciskano węglowe włókna kompozytowe, które następnie poddawano procesowi karbonizacji w temperaturze 1100 °C. Otrzymane nanokompozyty badano w typowym układzie do badań właściwości mechanicznych materiałów, zgodnie z procedurą American Society for Testing and Materials. Dane eksperymentalne przedstawione na rys. VII-11 dobitnie wykazują, jak nanorurki polepszyć mogą różnorakie parametry czystych mikrowłókien węglowych. Już przy 5 %-owej zawartości nanostrukturalnego wypełniacza we włóknach otrzymany kompozyt wykazuje wytrzymałość mechaniczną podwyższoną o 90 %, moduł elastyczności podwyższony o 150 %, zaś przewodnictwo elektryczne – o 340 %!. Autorzy badań sądzą, że otrzymane wyniki są rezultatem anizotropowego rozkładu wzmacniających strukturę nanorurek w obrębie włóknistej matrycy.

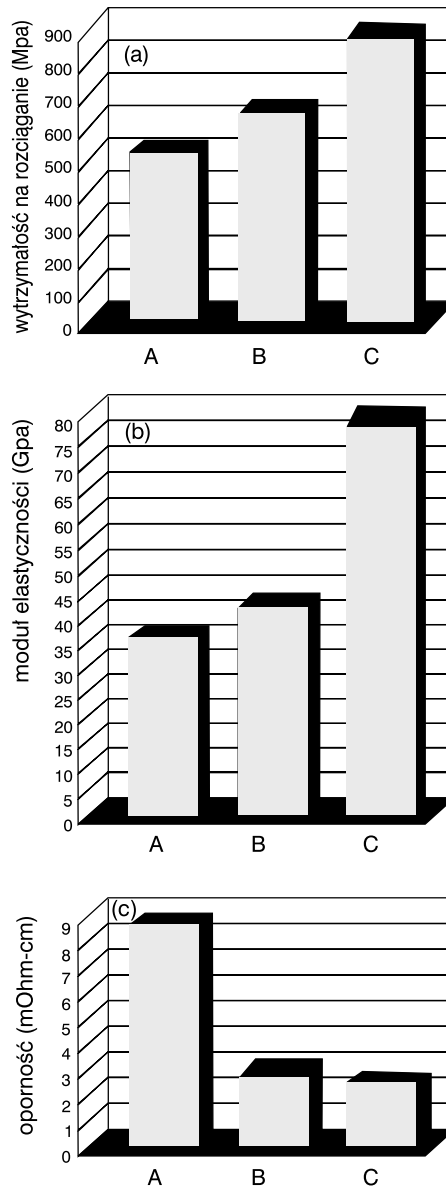
W innej pracy badano deformację wielościennych nanorurek węglowych, zawartych w matrycy jednego z polimerów termoplastycznych, polihydroksyaminoeteru, za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Obserwacje wykazały dobrą zwilżalność nanorurek w obrębie matrycy, a także ich wysoką elastyczność i odwracalną deformację przy obciążeniach zginających.

Bardzo interesujące są wyniki prac doświadczalnych dotyczących poprawy właściwości mechanicznych kompozytów polimerowych wzmacnianych nanorurkami węglowymi, opublikowane w 2002 roku przez zespół irlandzko-niemiecki (Trinity College w Dublinie oraz Politechnika w Hamburgu). Już 1 %-owy (% wag.) dodatek wielościennych nanorurek do półkryształicznego alkoholu poliwinylowego powodował 80 %-owy wzrost wartości modułu Younga oraz 60 %-owy wzrost twardości; dla poli-9-winylokarbazolu 8 %-owy dodatek nanorurek podwyższył moduł Younga o 200 %, zaś twardość – o 100 %! Te wyniki są najlepszym opublikowanym rezultatem polepszenia właściwości mechanicznych polimerów dzięki wprowadzeniu w ich strukturę nanorurek węglowych.

Dzięki znakomitym właściwościom mechanicznym i unikatowej strukturze topologicznej nanorurki polepszają również właściwości trybologiczne materiałów kompozytowych. Przykładowo otrzymywane na drodze powlekania bezprądowego (ang. *electroless deposition*) pokrycia kompozytowe Ni-P-WNRW (nanorurki wielościenne otrzymywano metodą katalityczną) wykazywały kilkunasto-kilkudziesięcioprocentowe podwyższenie odporności na ścieranie i znaczne obniżenie wartości współczynnika tarcia w porównaniu do tradycyjnych pokryć (otrzymywanych tą samą techniką) jak Ni-P-SiC czy Ni-P-grafit. Dodatek nanorurek w granicach od zera do 12 % (ułamek objętościowy) do miedziowych kompozytów matrycowych równie proporcjonalnie obniża współczynnik tarcia i podwyższa odporność na ścieranie, w stosunku do czystej miedzi. Trudno obecnie wytłumaczyć zaobserwowane efekty eksperymentalne; być może w warunkach obciążenia próbki podczas pomiaru nanorurki są uwalniane z matrycy kompozytu i działają jako „przekładki” (ang. *spacer*) dystansujące, obniżające wzajemną powierzchnię kontaktu.



Rys. VII-10. Schemat aparatury do otrzymywania kompozytowych włókien węglowych; wg [9]

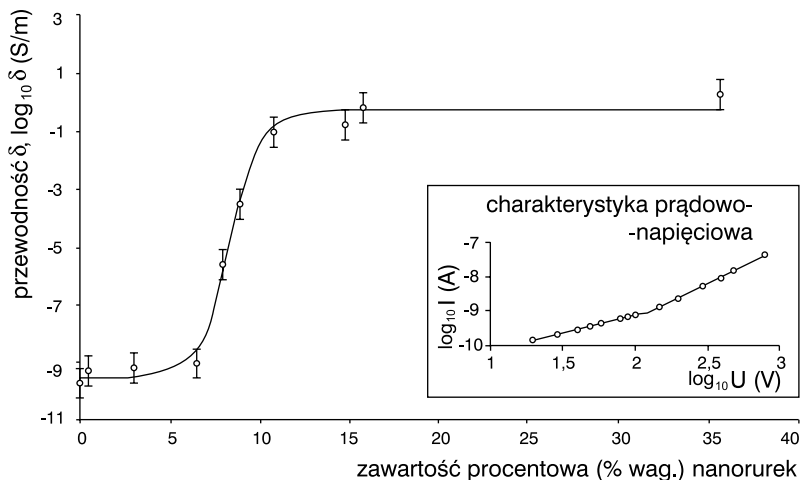


Rys. VII-11. Porównanie wytrzymałości na rozciąganie (a), modułu elastyczności (b) oraz oporności elektrycznej (c) kompozytowych włókien węglowych otrzymanych z paku (A) oraz zawierających 1 (B) i 5 %wag. (C) jednościennej nanorurek węglowych; wg [9]

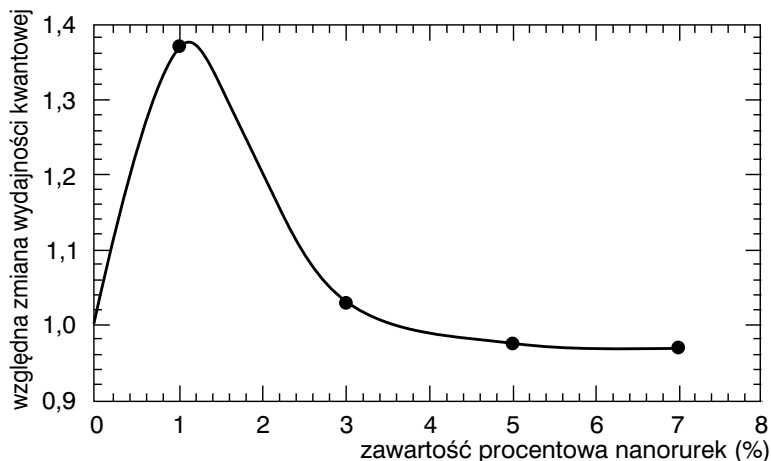
Wiele uwagi poświęcano również aplikacyjnemu zagadnieniu przewodności elektrycznej kompozytów polimerowych, modyfikowanych nanorurkami węglowymi. Uzyskanie przewodności elektrycznej matrycy polimeru uzyskać można przykładowo przez dodatek węgla (sadzy), jednakże ze względu na jego morfologię – cząstki sfe-

ryczne – konieczne jest stosunkowo wysokie stężenie, które zapewniłoby wystarczający wzajemny kontakt cząstek. W przypadku nanorurek sytuacja jest zupełnie inna: już stosunkowo niewielka ich ilość (przykładowo rzędu 0,1 %) zapewnia – ze względu na ich długość i wzajemne „przeplatanie” – możliwość wzajemnego kontaktu, a więc i przewodności elektrycznej. Już w latach 70-tych XX wieku zaobserwowano, że domieszkowany jodem poliacetylen wykazuje niezwykle wysokie przewodnictwo. Było to początkiem ery przewodzących polimerów sprzężonych, które mogły stanowić ważną alternatywę dla półprzewodników nieorganicznych jako materiały stosowane w optoelektronice. Jednakże polimer domieszkowany przykładowo takim nośnikiem ładunków, jak jod jest niestabilny w związku z wysoką podatnością na utlenianie. Nanorurki węglowe oddziałują zaś z polimerem słabymi siłami van der Waals’a, w związku z czym nie występuje obniżenie stabilności kompozytu. Na rys. VII-12 przedstawiono jako przykład zależność przewodności kompozytu polimetylowinyleny (PMPV) od ilości wagowej zawartych w nim nanorurek. Dodatek nanorurek podwyższył w tym przypadku przewodność polimerowej matrycy o kilka rzędów wielkości! Podobne wyniki uzyskano przykładowo dla kompozytu polipirol (PPY)/nanorurki węglowe; materiał ten wykazał dodatkowo wyższą stabilność termiczną, niż czysty PPY. Pewne polimery charakteryzują się wysoką wydajnością luminescencyjną, która czyni je interesującymi materiałami dla zastosowań np. w wyświetlaczach płaskoekranowych. Należy jednak ich strukturę modyfikować różnymi dopantami w celu podwyższenia przewodności elektrycznej. Wówczas jednak intensywność ich luminescencyjnej emisji światła może ulec gwałtownemu obniżeniu w wyniku efektów „pułapkowych” lub „zamrażających”. Jednym z takich obiecujących polimerów jest polifenylowinylen (PPV). Okazało się, że dodatek nanorurek węglowych wpływa istotnie na luminescencję tego polimeru. Przedstawia to rys. VII-13, na którym pokazano względne zmiany wydajności kwantowej, otrzymane z widm absorpcji i luminescencji kompozytu PPV/nanorurki (stosowano jako wypełniacz sadzę elektrodoową o wysokiej zawartości nanorurek). Jeśli chodzi o kompozyt zawierający nanorurki wielościennie, to wykazał on silnie nieliniowy sygnał optyczny, co wskazuje na możliwość wykorzystania takiego układu jako filtra optycznego.

Przy okazji materiałów kompozytowych z udziałem nanowęgli wspomnijmy jeszcze o aktualnym projekcie badawczym Unii Europejskiej TECABS (fundusz 5 mln Euro), koordynowanym przez koncern Volkswagena. Zakłada on skonstruowanie około 2004 roku pojazdu mechanicznego zdolnego przejechać 100 km przy zużyciu 1 litra paliwa. Kluczowym fragmentem projektu będzie zastosowanie opartych na włóknach węglowych kompozytów polimerowych, które obniżyć mogą wagę pojazdu nawet o 40 %. Są one wytrzymalsze, niż stal; przewiduje się jednak pewne problemy technologiczne związane z degradacją i recyklingiem węglowych materiałów po ich śmierci technicznej – zagadnienia wtórnego obiegu materiałów są obecnie niezwykle istotne w sektorze motoryzacyjnym z uwagi na rozmiary produkcji i zużycia materiałów.



Rys. VII-12. Logarytmiczna zależność przewodności elektrycznej polimetylowinyleny w funkcji zawartości w nim wielościennych nanorurek węglowych; pokazano również charakterystykę prądowo-napięciową dla 8 %-owego kompozytu; wg [10]



Rys. VII-13. Zależność względnych zmian wydajności kwantowej polimeru PPV, zawierającego różne ilości sadzy nanorurkowej (nanorurki jednościenne); wg [11]

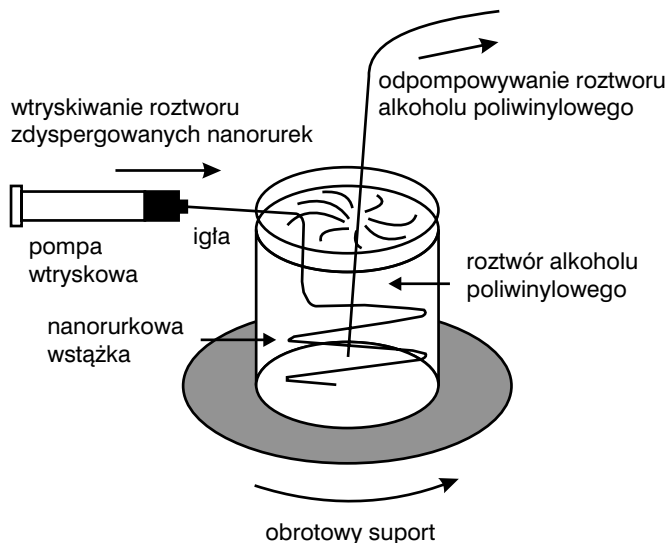
Podstawowym problemem w przygotowywaniu materiałów kompozytowych zawierających nanorurki jest segregacja faz oraz ograniczona mieszalność. Niedawno (2002 rok) opracowano nową metodę – warstwową LBL (ang. *layer-by-layer*) mieszania JNRW z polimerową matrycą. Polega ona na sekwencyjnym układaniu chemicznie modyfikowanych nanorurek naprzemian z polielektrolitami; warstwy przylegają ku sobie dzięki siłom elektrostatycznym i Van der Waalsa, a ich chemiczne

związanie uzyskuje się w wyniku wygrzewania. Otrzymany materiał kompozytowy wykazuje wytrzymałość na rozciąganie powyżej 200 MPa, co stawia go na równi z najlepszą ultratwardą ceramiką.

Zagadnienie podwyższenia adhezji nanorurek z matrycą – a w konsekwencji uzyskanie homogennego kompozytu – jest kluczowym dla otrzymania materiału w pełni wykorzystującego niezwykle właściwości mechaniczne NRW. Naukowcy z Instytutu Badań i Inżynierii Materiałowej w Singapurze podwyższali polarność WNRW przez kąpiel w kwasie azotowym. Tak sfunkcjonalizowane powierzchniowo nanorurki mieszano z polimerem (Nylon 6) i przeprowadzano badania wytrzymałościowe otrzymanego kompozytu. Wykazały one, iż już przy zawartości nanorurek w polimerze rzędu 1 % wag. następuje podwyższenie modułu wytrzymałości z 396 MPa (dla czystego Nylonu 6) do 852 MPa oraz wytrzymałości na rozciąganie z 18 MPa (czysty Nylon 6) do 40 MPa.

A czy można wykorzystać superwłaściwości mechaniczne czystych nanorurek? Badania wykazały, iż wiązki jednościennych nanorurek o małej średnicy (a otrzymywane JNRW właśnie zwykle tworzą wiązki) wytrzymują bowiem 6 %-owe odkształcenie naprężające bez zerwania, co odpowiada odporności na zerwanie powyżej 36 GPa. Znormalizowanie tej wartości do gęstości rozpatrywanego materiału wykazuje, że jego moduł Younga – będący miarą sztywności mechanicznej – jest najwyższym ze wszystkich znanych dotychczas w inżynierii materiałowej. Jednakże nanorurki bądź ich wiązki są zbyt małe, aby można było wykorzystać tę niezwykle ich właściwość w obszarach „makro”, przekraczających granice nanotechnologii. Wyzwaniem jest więc sporządzenie włókien długich makroskopowo, zawierających miliardy nanorurek, które to włókna zachowałyby właściwości mechaniczne indywidualnych nanorurek. Udało się to badaczom francuskim, którzy w 2000 roku donieśli w „Science” (oraz uzyskali w tym samym roku francuski patent No. 0002272) o opracowaniu metody otrzymywania makroskopowych włókien i wstążek, złożonych z indywidualnych nanorurek. Schemat stosowanej techniki przedstawia rys. VII-14. Otrzymane techniką elektrołukową jednościenne nanorurki poddawano kąpieli ultradźwiękowej w wodnym roztworze surfaktanta – środka powierzchniowo czynnego, którym był sól sodowa siarczanu dodecyłowego (SDS). Przy jego niewielkim (poniżej 1 % wag.), określonym na drodze optymalizacji, stężeniu uzyskano dyspersję nanorurek w homogenym roztworze. Otrzymany roztwór wprowadzano następnie do 5 %-owego roztworu polimeru – alkoholu poliwinylowego (PVA). Tak sporządzoną mieszaninę wtryskiwano za pomocą kapilary do wirującego (szybkość obrotów 30÷150 na minutę) cylindrycznego zbiornika, uzyskując usieciowanie i równoległe uporządkowanie przepływowe nanorurek (ang. *flow-induced alignment*). Zużyty roztwór PVA odprowadzany jest ze zbiornika, w nim zaś osadza się nawet metrowej długości włókno nanorurkowe (o średnicy mikrometrowej, nawet do 100 μm , zależnej od średnicy kapilary). Otrzymane włókno nanorurkowe jest bardzo elastyczne, można na nim wiązać węzły o średnicy kilku mikronów. Moduł Younga

włókna wynosi od 9 do 15 GPa – jest znacznie niższy, niż pojedynczej nanorurki, ale przewyższa o rząd wielkości wytrzymałość otrzymywanego w Rice „papieru nanorurkowego” (ang. *bucky paper*).



Rys. VII-14. Schemat urządzenia do produkcji węglowych włókien nanorurkowych; wg [12]

Również naukowcy z Tsinghua University w Chinach donieśli niedawno (2002 rok) w „Nature” o możliwości uzyskania przędzy nanorurkowej (o średnicy setek nanometrów i długości do 30 cm) – w wyniku wyciągania wiązki nanorurek z ich warstwy o grubości kilkunastu mikronów, otrzymanej na podłożu krzemowym. Ocenili oni, że z powierzchni warstwy równej 1 cm^2 można otrzymać do 10 m przędzy. Wygrzanie podwyższa parametry mechaniczne oraz przewodnictwo tego specyficznego włókna. Mogłoby ono być przykładowo stosowane do tkania materiałów kuloodpornych, a także odpornych na fale elektromagnetyczne.

Jeszcze inne podejście do zagadnienia wykorzystania właściwości mechanicznych NRW zaproponowali badacze z Brown University oraz Oak Ridge National Laboratory (USA). Syntezowali oni wzmocnione nanorurkami ceramiczne materiały kompozytowe. Stosując metodę CVD wypełniano wielościennymi nanorurkami porowatą strukturę matrycy z tlenku glinu. Otrzymywano dobrze zdefiniowany materiał badawczy – kompozyt zawierający stosunkowo wysokie stężenie uporządkowanych liniowo WNRW, o bardzo zbliżonej morfologii. Możliwe więc było przeprowadzenie badań nanomechanicznych o wysokiej powtarzalności, które wykazały, iż otrzymany materiał wykazuje podwyższoną odporność mechaniczną, szczególnie na wielokierunkowe pęknięcia.