

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było zastosowanie grafitu oraz wielościennych nanorurek węglowych do syntezy tlenku grafenu, a następnie zmodyfikowaniu struktury chemicznej utlenionych nanomateriałów węglowych na drodze redukcji i funkcjonalizacji atomami siarki. Następnie otrzymane materiały zastosowano jako warstwy aktywne w chemirezystywnych sensorach gazów i zbadano wpływ prekursora węglowego oraz modyfikacji chemicznych na właściwości detekcyjne materiałów.

W ramach niniejszej pracy otrzymano tlenek grafenu na bazie grafitu oraz wielościennych nanorurek węglowych z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody Hummers'a. W skrócie grafit utarto w moździerzu z chlorkiem sodu w celu wstępnej interkalacji warstw węglowych zawartych w materiałach wyjściowych. Następnie tak przygotowany materiał zalano stężonym kwasem siarkowym (VI) i mieszano przez noc. Aby utworzyć mieszaninę utleniającą, dodano nadmanganianu potasu i ogrzewano mieszaninę w trzech różnych zakresach temperatur (45 °C przez 30 minut, 70 °C przez 45 minut oraz 100 °C) przez 30 minut. Ostatni etap ogrzewania poprzedzono dodatkiem wody dejonizowanej. Reakcję zakończono dodatkiem perhydrolu oraz wody dejonizowanej. Mieszaninę oczyszczono przemywając ją pod zmniejszonym ciśnieniem 10% roztworem kwasu chlorowodorowego oraz wodą. Ostatecznie otrzymany materiał zdyspergowano przy pomocy homogenizatora ultradźwiękowego (18 W) do tlenku grafenu (GO). W przypadku nanorurek węglowych zastosowanie tego samego protokołu syntezy jak w przypadku tlenku grafenu było niewystarczające, ponieważ poza utlenieniem struktury oczekiwano całkowitego otwarcia wielościennych nanorurek węglowych, czego nie udało się uzyskać. Podczas obserwacji na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) w produkcie zaobserwowano nieotwarte nanorurki węglowe („spuchnięte”). Posiłkując się mikrofotografiami SEM wprowadzono modyfikacje do stosowanej metody Hummers'a, od zmniejszenia skali reakcji, przez usunięcie wstępnej interkalacji materiału do zmiany metody terminacji reakcji poprzez wylanie gorącej mieszaniny reakcyjnej na lód zamiast zalania wodą. W oparciu o SEM stwierdzono, że wstępna interkalacja z chlorkiem sodu musi być wspomagana wylewaniem gorącej mieszaniny na lód wykorzystując powstały szok termiczny do całkowitego otwarcia nanorurek węglowych do utlenionych nanowstążek (CNTOH).

Następnie produkty utleniania obydwu prekursorów zmodyfikowano chemicznie na drodze redukcji z wykorzystaniem kwasu askorbinowego lub funkcjonalizacji siarczkiem fosforu (V). Mieszano GO lub CNTOH z 0,1 M roztworem kwasu askorbinowego w wodzie. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do 60 °C i mieszano na łaźni ultradźwiękowej. Produkt przemyto (RGO) pod zmniejszonym ciśnieniem wodą i etanolem. W celu wprowadzenia atomów siarki do struktury węglowej nanomateriałów, GO lub CNTOH zmieszano z siarczkiem fosforu (V) w toluenie. Mieszaninę ogrzewano przez 7 dni pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia toluenu (110 °C). Produkt reakcji (GOF) przemyto toluenem i wodą.

Po procesach utleniania oraz modyfikacji chemicznych celem śledzenia zmian w strukturze chemicznej i morfologii materiałów przeprowadzono badania przy pomocy spektroskopii (Ramana, IR, XPS, EELS) oraz mikroskopii elektronowej (SEM i TEM). Dla materiałów utlenionych widma Ramana wykazały znaczny wzrost defektów struktury sp^2 w wyniku procesu utlenienia, poprzez zwiększenie intensywności oraz szerokości pasma D względem materiałów wyjściowych. Dla materiałów modyfikowanych chemicznie (RGO i GOF) na bazie grafitu intensywność pasma D wzrosła, natomiast szerokość pasma zmniejszyła się. Jest to częste zjawisko występujące w wyniku redukcji tlenku grafenu, bezpośrednio wynikające z usuwania grup funkcyjnych (zazwyczaj o hybrydyzacji sp^3) w wyniku czego następuje częściowa odbudowa pierwotnego szkieletu węglowego (hybrydyzacja sp^2). Dla materiałów na bazie nanorurek nie zaobserwowano znaczących zmian w porównaniu do widma dla CNTOH, brak zmian w intensywności pasm D. Zaobserwowano jedynie nieznaczny spadek szerokości pasma D w przypadku CNTRGO oraz CNTF względem materiału utlenionego, który sugeruje silnie zdefektowaną pierwotną strukturę węglową o hybrydyzacji sp^2 .

Typ grup funkcyjnych określono przy pomocy spektroskopii IR oraz XPS. Obydwie techniki wskazują obecność następujących grup funkcyjnych w strukturach materiałów utlenionych: -OH, -C=O oraz -C-O. W oparciu o XPS określono stosunek tlenu do węgla O/C. Dla GO O/C wynosi 1,78, a dla CNTOH wynosił 0,42. Obydwa materiały charakteryzowały się znacznym wzrostem procentowej zawartości atomowej względem materiałów wyjściowych. W przypadku obydwu materiałów zredukowanych zaobserwowano spadek wartości O/C do 0,49 dla RGO i 0,3 dla CNTRGO. Widma XPS materiałów sfunkcjonalizowanych poza wykazaniem obecności atomów siarki w strukturze poprzez występowanie wyraźnej linii rdzeniowej S2p potwierdziły wnioski wynikające ze spektroskopii Ramana o towarzyszącym

procesie redukcji materiału, ponieważ wartości O/C znacznie spadły względem utlenionych nanomateriałów. Dla GOF O/C wynosił 0,30 a dla CNTF 0,32. Spektroskopia strat energii elektronów (EELS) również wykazała obecność atomów siarki w strukturze materiałów sfunkcjonalizowanych. Zarówno dla GOF jak i CNTF zaobserwowano pasmo przy ~ 165 eV, które przypisywane jest obecności atomów siarki w strukturze badanych materiałów.

Przed przystąpieniem do pomiaru właściwości detekcyjnych określono charakter kontaktu pomiędzy sensorem, a celką pomiarową przy pomocy charakterystyki prądowo- napięciowej (I-V). Pomiar wykonano w zakresie od 0 do 2 V. Charakterystyka prądowo-napięciowa wykazała, że w zakresie napięć od 0 do 1 V w zastosowanym układzie wszystkie materiały wykazują liniową zależność pomiędzy natężeniem i napięciem prądu elektrycznego, czyli zachowują się zgodnie z prawem Ohma. Powyżej 1 V jedynie tlenek grafenu (GO) wykazał odchylenie od prawa Ohma (brak liniowej zmiany natężenia prądu w wyniku zmiany napięcia). Dodatkowo zmierzono przewodność warstwową przy pomocy metody Van Der Pauw'a. Zarówno w przypadku GO i CNTOH przewodnictwo warstwowe znacznie spadło po procesie utleniania względem materiału wyjściowego, natomiast rosło wraz z rosnącym stopniem redukcji (zmniejszającym się stosunkiem tlenu do węgla).

Pomiary zdolności detekcyjnych nanomateriałów węglowych przeprowadzono na waflu krzemowym (Si/SiO₂) pokrytym międzypalczystymi (IDE) elektrodami z Au/Cr (szerokość jednego kontaktu 200 μ m, odległość między kontaktami 200 μ m). Pomiary przeprowadzono w warunkach otoczenia bez zewnętrznego systemu wspomagającego desorpcję gazu z powierzchni sensora (np. grzałka, lampa UV). Anality wprowadzano do komory w 5 minutowych ekspozycjach, przerywanych 15 minutowym przedmuchem gazu inertnego (azotu) w trzech różnych stężeniach: 300 ppm, 200 ppm oraz 100 ppm. Dla każdego stężenia wykonano co najmniej 4 pomiary (5 minut ekspozycji na analit + 15 minut przedmuchu gazem inertnym). Pierwszym analitem był etanol, dla którego nanomateriały na bazie grafitu i nanorurek węglowych wykazały wyraźną odpowiedź (spadek przewodnictwa elektrycznego) w obecności analitu. Dodatkowo materiały na bazie grafitu charakteryzowały się stabilną powtarzalną odpowiedzią oraz wykazywały czułość na zmianę stężenia. Na przykładzie etanolu widać wyraźnie wpływ modyfikacji chemicznych na właściwości detekcyjne nanomateriału węglowego. Wraz ze wzrostem stopnia redukcji poprawiła się intensywność odpowiedzi sensora oraz jego czułość na zmiany stężenia, dodatkowo zarówno RGO jak

i GOF wykazywały szybszy czas odpowiedzi oraz powrotu (desorpcji) do stanu pierwotnego. W przypadku nanomateriałów na bazie nanorurek produkt redukcji (CNTRGO) nie był tak skuteczny jak jego grafenowy analog (RGO), nie zaobserwowano tak znacznej poprawy badanych parametrów (odpowiedzi, czułości oraz czasu reakcji), przeciwnie do sfunkcjonalizowanych nanorurek (CNTF). W przypadku tego materiału zaobserwowano trend zbliżony do GOF, znaczny wzrost intensywności odpowiedzi oraz czułości na zmianę stężenia względem CANTOH. Dodatkowo znacznie skróciły się czasy odpowiedzi oraz czas powrotu sensora na bazie CNTF. W oparciu o zachowanie materiałów na obecność etanolu można stwierdzić, że dominującym czynnikiem biorącym udział w detekcji prawdopodobnie są układy o hybrydyzacji sp^2 ze względu na znaczną poprawę parametrów sensora dla najbardziej zredukowanych nanomateriałów. W środowisku dwutlenku azotu sensory wykazały odwrotny trend odpowiedzi (zwiększenie przewodnictwa elektrycznego) w porównaniu do etanolu. W tym przypadku również wszystkie sześć sensorów wykazało odpowiedź na obecność analitu oraz czułość na zmiany jego stężenia, jednak tylko materiały utlenione wykazały stabilną odpowiedź. W przypadku nanomateriałów na bazie grafitu parametry sensora rosły wraz z malejącym stopniem redukcji materiału. Najbardziej intensywny profil odpowiedzi oraz największą czułość wykazywał sensor na bazie tlenku grafenu. Dla pierwszego cyklu ekspozycji zarówno RGO jak i GOF charakteryzowały się znacznie bardziej intensywną odpowiedzią dla 300 ppm dwutlenku azotu, która drastycznie spadła dla kolejnych ekspozycji. Co świadczy o niepełnej desorpcji analitu z powierzchni tych sensorów. W przypadku CNTRGO oraz CNTF problem ten pogłębił się. W przypadku materiałów z obydwu prekursorów modyfikacje chemiczne tylko w przypadku CNTF znacznie poprawiły czas odpowiedzi i powrotu. Wydaje się, że kluczowym czynnikiem biorącym udział w procesie detekcji dwutlenku azotu są grupy funkcyjne. Należy jednak zaznaczyć, że pewna frakcja węgla o hybrydyzacji sp^2 wpływa korzystnie na właściwości detekcyjne, gdyż bogatsze w obszary bardziej amorficzne nanorurki (o hybrydyzacji sp^3) charakteryzowały się znacznie gorszą efektywnością odpowiedzi niż materiały na bazie grafitu bogatsze w atomy węgla o hybrydyzacji sp^2 . Pięć z sześciu sensorów charakteryzowała wyraźna odpowiedź na obecność dwutlenku węgla (zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego). Jedynie GO w obecności analitu wykazało odwrotną odpowiedź, której intensywność wzrastała wraz z malejącym stężeniem gazu. Prawdopodobnie sensor na bazie GO reagował na wilgoć z otoczenia i nie wykazywał zdolności detekcji dwutlenku węgla. W przypadku sensorów na

bazie RGO oraz GOF zarówno intensywność odpowiedzi sensora jak i czułość wzrastały wraz ze wzrostem stopnia redukcji nanomateriału węglowego. Najbardziej intensywną odpowiedź zarejestrowano dla sensora na bazie GOF, również zaobserwowano znaczny spadek czasu odpowiedzi oraz czasu powrotu sensora w porównaniu do RGO. Wszystkie trzy sensory z warstwą aktywną na bazie otwartych nanorurek węglowych wykazały odpowiedź na obecność dwutlenku węgla. Jednak inaczej niż w przypadku sensorów na bazie RGO i GOF najbardziej intensywną i czułą na zmiany stężenia reakcję zarejestrowano dla CNTRGO. Jednak CNTRGO wykazywało gorszą stabilność odpowiedzi niż CNTOH oraz CNTF dla ekspozycji sensora na 300 ppm analitu. Zarówno redukcja jak i funkcjonalizacja poprawiły czasy odpowiedzi i powrotu sensorów na bazie nanorurek. Podobnie jak w przypadku materiałów na bazie grafitu, materiał sfunkcjonalizowany charakteryzował się największą stabilnością oraz najmniejszymi czasami reakcji i powrotu. Trendy odpowiedzi sensorów na obecność dwutlenku węgla sugerują, że kluczowym czynnikiem biorącym udział w odpowiedzi sensorów na analit jest nieuszkodzony ciągły szkielet węglowy (wiązania o hybrydyzacji sp^2 oraz sp^3). Dodatkowo obecność siarki w strukturze znacznie poprawiła stabilność oraz czasy odpowiedzi i powrotu.