



Uhlíkové nanorúrky: syntéza, vlastnosti a použitie

Carbon nanotubes: synthesis, properties and use

Abstract: This article presents the most important information about carbon nanotubes for chemistry teachers. At the same time, he informs them about the long-term research of carbon nanotubes at STU and UK in Bratislava. It provides brief information about two monographs in the Slovak language, which contain a lot of important detailed information. Monographs are freely accessible to the public in electronic form on the websites of the authors' workplaces.

Key words: carbon nanotubes, nanoparticles, carbon nanowalls, hot filament chemical vapour deposition method

URL: http://bech.truni.sk/article/2024_1_3.pdf

Karol Jesenák¹

Magdaléna Kadlecíková²

¹Bradáčova 1,
851 02 Bratislava 5

²Fakulta elektrotechniky
a informatiky STU
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

¹jesenakkarol@gmail.com

²[magdalena.kadlecikova@stuba.sk](mailto:magdalenka.kadlecikova@stuba.sk)

V roku 2021 bola na stránkach tohto časopisu zverejnená úvaha o spôsoboch hodnotenia významnosti tém týkajúcich sa anorganických materiálov z pohľadu vyučovania chémie [1]. Jej ústrednou myšlienkou bolo, že vedľajším dôsledkom popularizácie najnovších výsledkov vedy a techniky je postupné vytlačanie na okraj záujmu tých látok, ktoré sú ťažené a spracovávané v obrovských množstvách a doteraz tvoria piliere nášho priemyslu. Tento problém sa týka vzdelávania laickej verejnosti aj žiakov a študentov na rôznych typoch škôl.

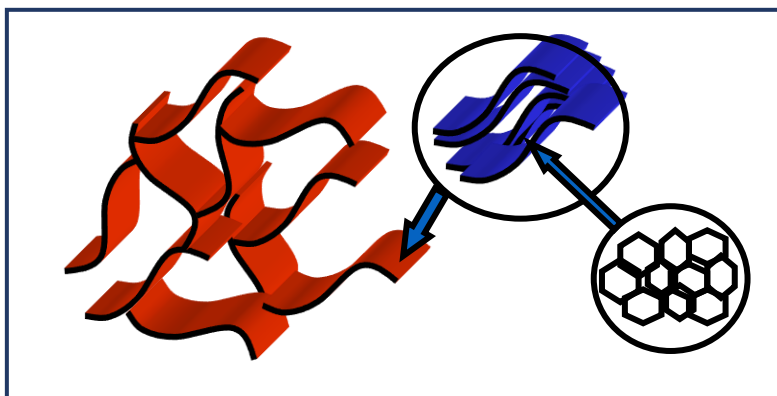
Nasledujúci text upriamuje pozornosť úplne iným smerom. Venuje sa skupine látok, ktoré sú z hľadiska priemyselne vyrábaného množstva na druhom konci významnosti. Je venovaný uhlíkovým nanorúrkam.

Existuje niekoľko dôvodov pre zaradenie tejto témy práve do časopisu s pedagogickým zameraním. Prvý súvisí s poznaním autorov, že jednostranná celoživotná orientácia vysokoškolských učiteľov iba na vedecké publikácie publikované v zahraničných odborných časopisoch nie je pre našich učiteľov chémie žiadnym prínosom. Ďalší dôvod sa bezprostredne týka obsahu základných kurzov chémie. Existencia rôznych foriem tuhých látok s rovnakým chemickým zložením je síce študentom a žiakom známa, avšak väčšinou sa obmedzuje iba na niekoľko málo príkladov. Navyše, mnohé z nich sú dosť exotické a mnohí učitelia, žiaci a študenti s nimi nikdy neprišli do styku. Alotropické formy uhlíka, grafit a diamant, sú však notoricky známe, a tak predstavujú dobrú štartovaciu polohu pre spoznávanie iných. Veľkou výhodou je, že každá z foriem zoskupení atómov uhlíka zastupuje veľmi odlišnú skupinu látok, čím poukazujú na mimoriadnu rôznorodosť modifikácii jediného prvku. Tá je zároveň aj príkladom výrazných odlišností fyzikálnych a fyzikálno-chemických vlastností.

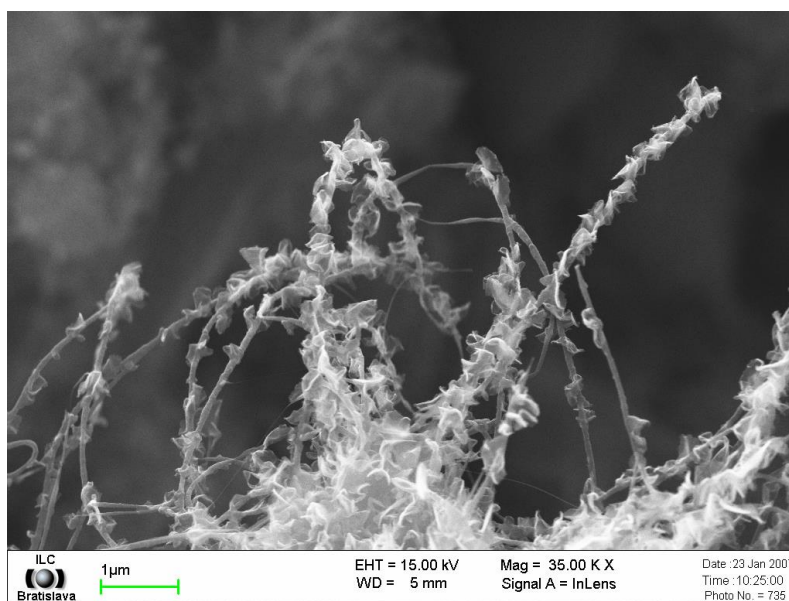
Problematika uhlíkových nanorúrok nie je nová. Je predmetom záujmu už od začiatku 90. rokov minulého storočia. Hlavným dôvodom stále pretrvávajúceho výskumu v tejto oblasti sú mimoriadne elektrické, tepelné, optické a mechanické vlastnosti uhlíkových nanorúrok. Pretože téma uhlíkových nanorúrok je veľmi široká a zároveň je jej venovaná v odbornej literatúre dostatočná pozornosť, tento text sa obmedzuje iba na vybrané, ale zároveň dôležité informácie o týchto látkach. Hlavným cieľom tohto článku je však presmerovať pozornosť čitateľov na dlhoročný vlastný výskum na oboch autorských pracoviskách formou krátkej informácie o dvoch monografiách v slovenskom jazyku, ktoré informujú o problematike uhlíkových nanorúrok podrobnejšie. Obe monografie sú v elektronickej forme zdarma prístupné verejnosti a aj učiteľom chémie. Pretože primárne zdroje týkajúce sa uhlíkových nanorúrok sú k dispozícii práve v týchto publikáciách, bude tento text odkazovať predovšetkým na odkazy práve v nich.

Alotropické a amorfné formy uhlíka

Uhlíkové nanorúrky patria do širokej skupiny látok tvorených jediným prvkom – uhlíkom. Najznámejšími zástupcami tejto skupiny sú v prírode sa vyskytujúce minerály diamant a grafit, ktoré však možno pripraviť aj umele v laboratórnych podmienkach. Jednou z metód syntézy mikrokryštalických a nanokryštalických diamantov je metóda, ktorá sa používa aj na syntézu uhlíkových nanorúrok. Zaujímavé je, že táto nízkotlaková metóda predstavuje úplný opak podmienok vzniku diamantov v prírodnom prostredí, ako aj jej laboratórnych napodobení. Diamanty môžu vzniknúť pri mimoriadne vysokých tlakoch niekoľkých desiatok tisíc atmosfér (atm) a vysokých teplotách nad 1300 °C. Jedna z vysokotlakových metód syntézy umelých diamantov vychádza dokonca z uhlíkových nanorúrok. Ďalšie významné uhlíkové formy sú výlučne umelé. Patrí k nim napríklad fullerén, grafén a uhlíkové nanosteny. Fullerény sú tvorené päť a šesťčlennými kruhmi, ktoré tvoria sférické alebo elipsoidné útvary. Majú bezprostrednú súvislosť s uhlíkovými nanorúrkami, pretože terminálnu časť nanorúrok často tvoria práve hemisféry fullerénov. Uhlíkové nanosteny sú pomerne komplikovanou štruktúrou súborov grafénových vrstiev (obr. 1). Taktiež majú bezprostrednú súvislosť s uhlíkovými nanorúrkami, pretože vznikajú pri rovnakých podmienkach ako uhlíkové nanorúrky, takže často tvoria ich vedľajšiu prímies (obr. 2) S výnimkou diamantu, štruktúry všetkých alotropických modifikácií uhlíka spája rovnaká základná stavebná jednotka, ktorou je šesťuholníková sieť atómov uhlíka.



Obr. 1 Schéma štruktúry nanosten. Vpravo dole je východisková grafénová vrstva.



Obr. 2 Nanosteny na povrchu uhlíkových nanorúrok

V štruktúre fullerénov je však doplnená aj päťuholníkovými prstencami. K dôležitým amorfným formám uhlíka s nezanedbateľným praktickým využitím patrí tzv. sklený uhlík. Zahŕňa viacero umelo pripravených látok obsahujúcich nepravidelné striedanie grafénových a diamantových štruktúr. K ďalším formám uhlíka patria veľmi vzácne sa vyskytujúce minerály chaotit a lonsdaleit, ktoré majú aj svoju laboratórnu alternatívu. Súbor uhlíkových foriem výrazne rozširujú partikulárne a monolitické látky s veľmi variabilnou pórovitou štruktúrou, pripravované karbonizáciou rôznych organických substrátov bez prístupu kyslíka, prípadne aj inými metódami. K pórovitým formám uhlíka však patria aj jednotlivé uhlíkové nanorúrky, ich súbory, fullerény a nanosteny. Všetky tieto látky patria do kategórie takzvaných mikropórovitých látok, pretože obsahujú významný podiel pórov s veľkosťou menšou ako dva nanometre.

Typy uhlíkových nanorúrok

Uhlíkové nanorúrky sú označované v anglickej literatúre skratkou CNTs (angl. *carbon nanotubes*). Túto skratku však často preberá aj inojazyčná odborná literatúra, vrátane slovenskej. V tomto texte sme sa jej zámerné vyhlili.

Uhlíkové nanorúrky sú duté valcové útvary s maximálnou dĺžkou niekoľkých mikrometrov až centimetrov. Zahrňujú dve hlavné skupiny. Prvý typ má jednoduchú stenu tvorenú jednou grafénovou vrstvou stočenou do tvaru valca. Označujú sa skratkou SWCNTs (angl. *single-wall carbon nanotubes*). Druhý typ sú nanorúrky s viacvrstvovými stenami (MWCNTs: *multi-wall carbon nanotubes*). Ich priemer závisí od počtu vrstiev v ich stenách, avšak iba výnimočne prekračuje hranicu 100 nm. S tým súvisí aj ich predpona *nano*. Aj keď ich dĺžka môže výrazne prekračovať túto hranicu, stále sú uhlíkové nanorúrky nanočasticami, pretože platí medzinárodne uznávaná konvencia, že do tejto kategórie patria tie častice, ktorých dva z troch rozmerov sú pod hranicou 100 nm. Uhlíkové nanorúrky môžu byť uzavreté fullerénovými hemisférami v prípade, ak ich rast prebieha podľa takzvaného základňového modelu. (Ten je vysvetlený nižšie.) Na konci nanorúrky môže byť nanočastica látky katalyzujúcej syntézu nanorúrok.

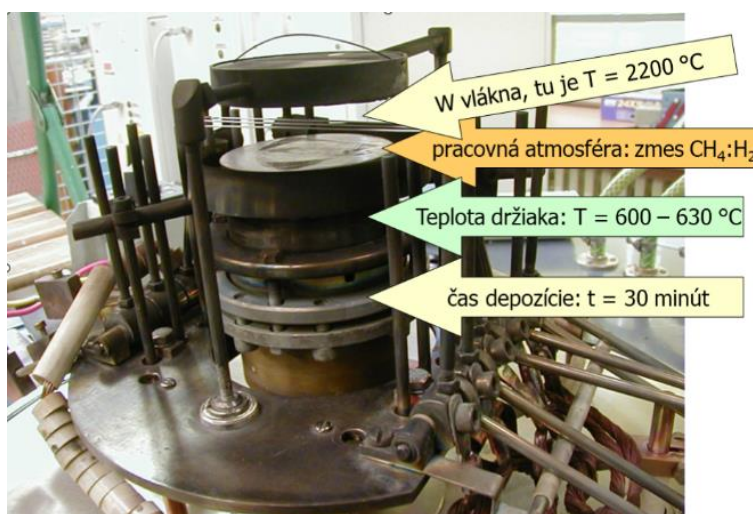
Syntéza uhlíkových nanorúrok

V súčasnosti existuje viacero metód laboratórnej a priemyselnej syntézy uhlíkových nanorúrok a každá z nich má niekoľko rôznych modifikácií. Najpoužívanjšie sú metóda oblúkového výboja (*arc-discharge method*), metóda laserovej ablácie (*laser ablation method*) a metóda chemickej depozície z pár (*CVD – chemical vapour deposition method*). Prvá metóda využíva sublimáciu uhlíka v plazme oblúkového výboja s teplotou 3000 až 4000 °C. Je to najstaršia metóda, ktorá zároveň poskytuje aj najhomogénnejšie vzorky čistých uhlíkových nanorúrok. V druhej metóde je zdrojom uhlíka grafit vo vysokoteplotnom reaktore s teplotou 1200 °C, kde sa jeho odparenie dosahuje pulzným laserom. Pri metóde chemickej depozície z pár sa ako zdroj uhlíka využívajú rôzne plyny a pary látok obsahujúcich uhlík. Všetky tieto metódy sú nízkotlakové metódy. Existujú však aj metódy syntézy pri atmosférickom tlaku a syntézy vyžadujúce reaktory s vysokými tlakmi. Zástupcom posledných je metóda disproporcionácie oxidu uhoľnatého (*HiCPO – high-pressure carbon monoxide disproportionation*), ktorá prebieha pri teplotách 990 až 1100 °C a tlakoch 30 až 50 atm (3 až 5 MPa).

Metóda prípravy uhlíkových nanorúrok použitá na autorských pracoviskách je jedna z variant CVD metódy a označuje sa anglickou skratkou HF CVD (z angl. *hot filament chemical vapour deposition method*). Písmená HF sú v nej označením žeraviacich volfrámových vlákien, na ktorých dochádza k rozkladu pár organických látok. Tie sú primárnym zdrojom uhlíka pre tvorbu nanorúrok. Pri tejto, a iných CVD metódach, je ich rast podmienený prítomnosťou jedného alebo viacerých katalyzátorov. Tými sú najčastejšie častice kovových prvkov Fe, Co, Cr, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Rh, Al, Mn, Zn, Mo a Ru, prípadne ich zliatiny. Tie môžu mať formu kompaktnej kovovej podložky alebo tenkého filmu buď vzájomne oddelených častíc rôznych veľkostí alebo častíc v ich tesnom kontakte. Poslednou možnosťou sú tenké anorganické vrstvy substrátu obsahujúceho častice niektorého z vyššie uvedených kovov. V našom výskume bola využitá aj posledná metóda, pričom

katalyticky aktívnym kovom bolo železo deponované najčastejšie na rôzne silikátové substráty metódou sorpcie z vodných roztokov $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Hlavný dôvod využitia práve tohto spôsobu bol cieľ dlhoročného výskumu v tejto oblasti a to nanokompozity obsahujúce silikátovú a uhlíkovú zložku v nanorozmeroch.

HF CVD reaktor. Technické zariadenie pre syntézu uhlíkových nanorúrok je komplikované zariadenie, ktorého hlavnou časťou je vodou chladená zvonovitá nádoba (recipient) reaktora s vnútorným príslušenstvom, v ktorej optimálne podmienky ako teplota, tlak, prietoky plynov, elektrické napätia a pretekajúce prúdy, zabezpečuje servisná časť zahrňujúca elektrické zdroje, plynové zdroje, prietokometre, ventily a riadiaci počítač. Schému reaktora ukazuje obr. 3. Katalytický anorganický substrát môže byť vo forme tenkého filmu alebo platničky na kremíkovej podložke a je umiestňovaný na kovovom stolčeku vyhrievanom na teplotu približne $600\text{ }^\circ\text{C}$. Ako zdroj uhlíka bol v našich experimentoch použitý metán, avšak pri tejto metóde sa často využívajú aj iné látky, ako napríklad etán, etylén alebo benzén. Vo všetkých prípadoch sú do vnútorného priestoru reaktora čerpané spolu s vodíkom. Časové nároky na samotnú syntézu nanorúrok od počiatočného nastavenie optimálnych parametrov až po otvorenie reaktora spadajú do intervalu niekoľkých hodín, pričom na samotnú syntézu pripadá 30 minút.



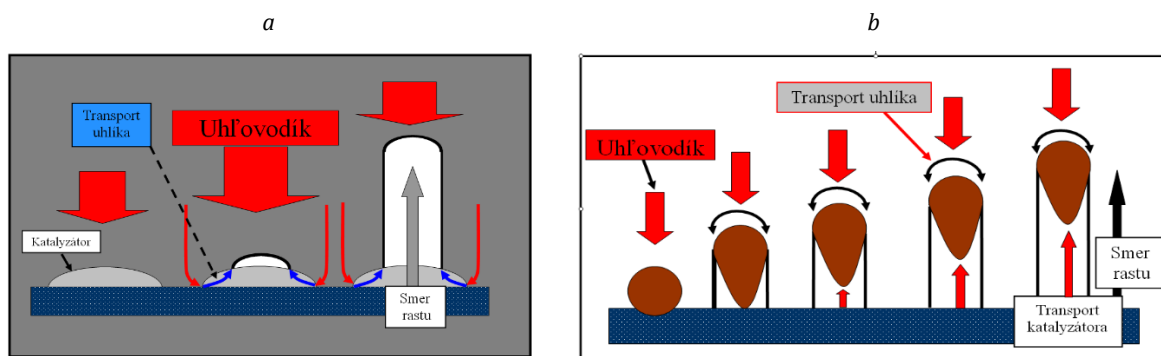
Obr. 3 Pohľad na recipient HF CVD reaktora a jeho vnútornú časť.

Mechanizmy rastu

Existujú dva odlišné spôsoby rastu uhlíkových nanorúrok. Pre prvý sa zaužíval názov vrcholový rastový mód. V ňom častica katalyzátora vytvára nanorúrku pod sebou, takže tá ju od podložného substrátu postupne odtláča a katalytická častica zostáva na jej vrchole (obr. 4). Podľa druhého, základňového módu, častica katalyzátora zostáva na podložnom substráte a nanorúrka sa vytvára nad ňou. Niekedy však časticu katalyzátora nachádzame niekde uprostred nanorúrky, čo znamená, že najskôr rástla podľa prvej schémy a neskôr ju vystriedala druhá. Oba spôsoby rastu objasňuje obr. 5.



Obr. 4 Častice Fe katalyzátora na konci uhlíkových nanorúrok.
(Snímka uhlíkových nanorúrok narastených na Fe-zeolite. Na koncoch viacvrstvových nanorúrok sú častice katalyzátora. Častice katalyzátora sú uzavreté vnútri nanorúrky. Snímka z transmisného elektrónového mikroskopu.)



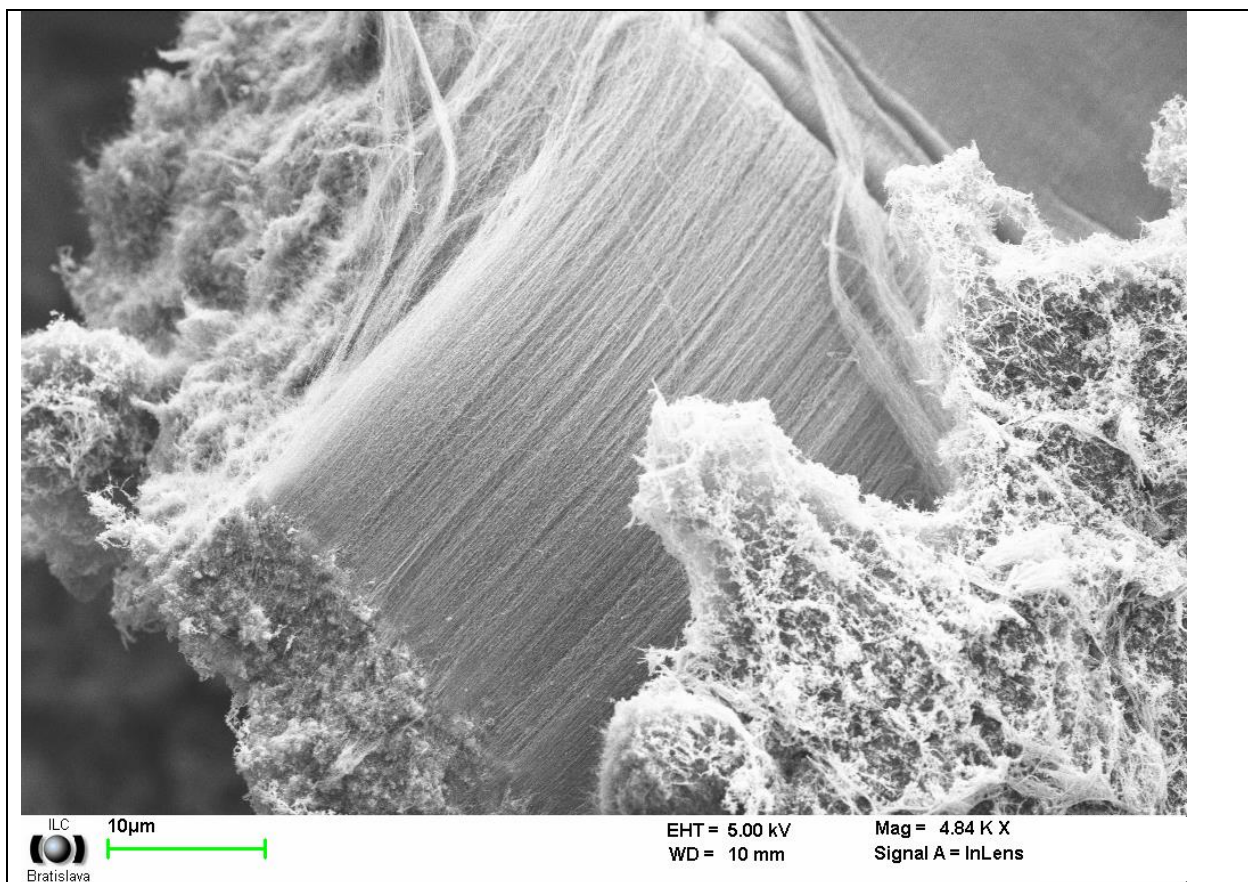
Obr. 5 Schéma základňového rastu uhlíkových nanorúrok (a) a vrcholového rastu (b).

Štruktúrne defekty a tvarová variabilita uhlíkových nanorúrok

V ideálnom prípade majú uhlíkové nanorúrky tvar rovnej rúrky. Tento prípad je pomerne zriedkavý a dochádza k nemu najčastejšie pri nízkej koncentrácii izolovaných častíc katalyzátora a zároveň častíc ich nosného substrátu. Zväčša to tak nie je. Najčastejšou ich tvarovou deformáciou sú zmeny spôsobené odchýlením rastu rúrok od lineárneho smeru. Zahrňujú jednak malé zmeny ohybu, vznik špirálovitých útvarov s určitými rysmi pravidelnosti a konečne úplne chaotické útvary rôznych rozmerov. Ďalším typom deformácií sú zmeny priemeru nanorúrok. Môžu sa vyskytovať ako jednotlivé zúženia a rozšírenia na lokálnych úsekoch alebo opakujúce sa zmeny so spätným návratom k pôvodnému priemeru. K zaujímavým deformáciám patrí vetvenie nanorúrok alebo dokonca diery v ich stenách.

Jednou z hlavných príčin defektov je parazitná tvorba päť- a sedemčlenných kruhov v šesťuholníkovej sieti atómov uhlíka. Vzniku defektov napomáhajú najmä rôzne nečistoty alebo prímеси vo východiskových látkach, ale aj malé zmeny teploty, tlaku a iných parametrov vo vnútornom priestore reaktora. I keď existujú aplikácie vyžadujúce lineárne nanorúrky, pre nanokompozity nie je tento tvar práve optimálny.

Všeobecne platí, že čím je homogenita a čistota katalytického substrátu vyššia, tým vyššia je aj pravdepodobnosť vzniku homogénnej uhlíkovej fázy. To znamená tvarovo a rozmerovo podobných nanorúrok. Zaujímavé však je, že aj keď má často substrát k homogenite ďaleko, uhlíkové nanorúrky môžu vykazovať vysoký stupeň homogenity. Súvisí to so vzájomným ovplyvňovaním rastu susedných nanorúrok, takže dochádza ku vzájomnému kopírovaniu ich tvaru a dokonca aj dĺžky (obr. 6.).



Obr. 6 Usporiadaná vrstva uhlíkových nanorúrok pod nehomogénnou katalytickou vrstvou kryštalínitov silikátu sepiolitu s obsahom železa.

Aplikácie

Potenciálnych a aj reálnych oblastí využitia uhlíkových nanorúrok je pomerne veľa. Sú založené na využití ich výnimočných elektrických, optických, termických a mechanických vlastností. (Tie sú bližšie komentované v monografiách uvedených na konci tohto príspevku.) Ich širšie využitie je však obmedzené ich vysokou cenou. Tá súvisí predovšetkým s komplikovanosťou technického vybavenia, ktorého cena sa výrazne zvyšuje u priemyselných zariadení. Problémom zostáva aj zdravotne riziková manipulácia s uhlíkovými nanorúrkami. Tá súvisí so všeobecne známou nízkou schopnosťou ľudských organizmov zbavovať sa častíc s rozmerom menším ako 100 nm. Druhý problém súvisí s ich vláknitým tvarom. Ich známym silikátovým analógom na výrazne vyššej rozmerovej úrovni sú azbestové minerály. V tomto smere sú najperspektívnejšou aplikáciou niektoré kompozitné materiály, v ktorých uhlíkové nanorúrky zlepšujú predovšetkým ich mechanické vlastnosti, a zároveň v ktorých je výrazne obmedzené ich spätné uvoľňovanie do okolitého prostredia.

Slovenské monografie o uhlíkových nanorúrkach

Zahraničná odborná literatúra venovaná téme uhlíkových nanorúrok je rozsiahla, avšak je nepravdepodobné, že komunita našich študentov a učiteľov ich bude využívať. Dôvodom nie je len veľmi odborný jazyk týchto publikácií, ale aj verejnosti obmedzená prístupnosť k vedeckým databázam a pomerne vysoká cena odborných monografií.

Snaha poskytnúť slovenskej verejnosti informácie o nanovede, nanotechnológiách a o uhlíkových nanorúrkach z nášho univerzitného výskumu začínala článkami v časopise Quark vydávaného Centrom vedeckotechnických informácií SR. Prvé boli z roku 2005 a 2006, ďalší súvisel s vedeckou konferenciou NANOVED & NANOTECH & TECHTRANSFER v roku 2010 a najčerstvejší vyšiel v aprílovom čísle tohto roku [2-5].

V roku 2018 vyšla vo Vydavateľstve Univerzity Komenského v Bratislave odborná publikácia venovaná nanokompozitom na báze uhlíkových nanorúrok, v ktorej sú bližšie vysvetlené všetky témy spomenuté v tomto článku [6]. Zaujímavosťou v nej môžu byť aj odkazy na najdôležitejšie primárne zdroje. V nadväznosti na túto knihu, ktorá je však vedeckou publikáciou, jej takmer nezmenený autorský kolektív sa postaral v roku 2022 o vydanie druhej knihy venovanej uhlíkovým nanorúrkam [7]. Dôraz je v nej kladený na vizuálnu charakteristiku uhlíkových štruktúr v podobe originálnych snímok z rastrovacieho a transmisióneho elektrónového mikroskopu, ktoré boli získané v rámci vlastného výskumu a vedeckého bádania. Textová časť bola zredukovaná iba na najnutnejšie informácie a to formou, ktorá je prijateľná pre širšiu verejnosť. V tomto ohľade bolo nutné urobiť kompromis medzi jej odborným a verejnosti prístupným jazykom. Akcentu na vizuálnu stránku tejto elektronickej knihy bol prispôsobený aj jej PDF formát, ktorý využíva celú plochu obrazovky a zdôrazňuje detail snímok. Táto monografia je rozdelená do niekoľkých častí venovaných postupne jednotlivým nanorúrkam v rôznych stupňoch deformácie, homogénnym a chaotickým súborom nanorúrok, prepojeniam spájajúcich rôzne vzdialené katalytické centrá a nanostenám v nanokompozitoch. V knihe možno vidieť principiálne časti a detaily HF CVD reaktora a postupy prípravy substrátov pre syntézu uhlíkových nanorúrok. Nemožno poprieť aj estetickú stránku týchto snímok. Tá by mohla byť práve tým, čo primárne pritiahne pozornosť širšej verejnosti, vrátane učiteľov chémie. Obe knihy sú zdarma prístupné na dole uvedených adresách.

Podakovanie

Autori ďakujú za finančnú podporu projektu VEGA 1/0789/21.

Odkazy

1. Jesenák, K. (2021). Dva pohľady na dôležitosť tém v anorganickej chémii. *Biológia, Ekológia, Chémia*, 25(1), 9–13.
2. Kadlečíková, M., Breza, J., Vojačková, A., Szabó, P., Luptáková, V., Ligás, R., Redhammer, R., Král, J., Veselý, M., Michalka, M. (2005). Slovenskí vedci prispeli k rozvoju nanotechnológií. *Quark*, 11(5) (2005), 6–16. ISSN 1335-4000
3. Michalíková, L., Kadlečíková, M., Breza, J., Vojs, M., Vojačková, A. (2006). Riziko v nanorozmeroch. Okrem fantastických inovácií nezabúdajme na nepoznané nástrahy. *Quark*, 12(3) 16–17. ISSN 1335-4000
4. Bielik, P., Kadlečíková, M., Kadlečík, J. (2010). Budúcnosť je v nanovede. *Quark*, 16(5) p.32. ISSN 1335-4000
5. Jesenák, K., Kadlečíková, M. (2023). Krása uhlíkových nanorúrok. *Quark*, 29(4) 14–16. ISSN 1335-4000
6. Jesenák, K., Kadlečíková, M., Bédiová, K., Breza, J., Kolmačka, M. (2018). *Nanokompozity na báze uhlíkových nanorúrok a vybraných silikátových minerálov* [elektronický zdroj]. 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského v Bratislave, 115 s. ISBN 978-80-223-4671-9. Dostupné na <http://www.fns.uniba.sk/?jesenak>
7. Jesenák, K., Kadlečíková, M., Breza, J., Bédiová, K., Kolmačka, M., Hubeňák, M. (2022). *Variabilita uhlíkových nanorúrok na vybraných anorganických substrátoch*. 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského v Bratislave, 186 s. ISBN 978-80-223-5535-3. Dostupné na https://fns.uniba.sk/variabilita_uhlikovych_nanorurok/

Odporúčané zdroje

1. Veena, Ch., Singh, B. P., Mathur, R. B. Carbon nanotubes and their composites. Syntheses and applications of carbon nanotubes and their composites, 2013, Chapter 9, pp.193–222. ISBN 978-953-51-1125-2
2. Yang, H., Mercier, P., Wang, S. C., & Akins, D. L. (2005). High-pressure synthesis of carbon nanotubes with a variety of morphologies. *Chemical Physics Letters*, 416(1–3), 18–21. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.041>