

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

**Otrzymywanie nanowłókien węgla krzemu na drodze syntezy spaleniowej**

Promotor: prof. dr hab. Andrzej Kudelski

Przeprowadzono szereg systematycznych badań dotyczących syntezy spaleniowej z wykorzystaniem krzemu, poli(tetrafluoroetyleny), poli(fluorku winylidenu) oraz sadzy technicznej w różnych konfiguracjach składu i zawartości poszczególnych reagentów w mieszaninie wyjściowej. Celem badań była parametryzacja syntezy w kierunku otrzymania nanowłókien węgla krzemu i w tym celu przeprowadzono serię badań mających na celu ocenę kilkudziesięciu zestawów parametrów procesowych.

Pierwszą serią badań były badania nad układem Si/PTFE w stosunku masowym 36/64, co stanowiło mieszaninę stechiometryczną (dla założonego procesu:  $2\text{Si} + (-\text{CF}_2\text{CF}_2-) \rightarrow \text{SiC} + \text{SiF}_4 + \text{C}$ ) w odniesieniu do produkcji SiC. Zmienną w eksperymentach był atmosfera. Zastosowano atmosferę powietrza, argonu, azotu oraz tlenku i dwutlenku węgla. Zastosowanie każdego wymienionego powyżej rodzaju gazu poskutkowało otrzymaniem węgla krzemu, przy czym stopień konwersji krzemu w kierunku tego materiału wahał się w zakresie 16-34% z najwyższym wynikiem dla tlenku węgla. Wynik najniższy osiągnięto w przypadku atmosfery argonu, przy czym jedynie w tym przypadku produkt nie wykazywał morfologii jednowymiarowej. Produkty z procesów prowadzonych w pozostałych atmosferach to nanowłókna SiC o średnicach w zakresie od kilku do 200-300 nm i długościach sięgających kilkudziesięciu mikrometrów.

Drugą przebadaną modyfikacją była zmiana uziarnienia krzemu, z mikrometrowego (z poprzedniej serii) na nanometrowe. Uziarnienie teflonu (poli(tetrafluoroetyleny)) pozostało bez zmian. Przebadanymi atmosferami, w których przeprowadzono proces, były argon, azot, powietrze, hel oraz czysty tlen. Zaobserwowano, że zmniejszenie rozmiarów ziaren krzemu spowodowało zmniejszenie stopnia jego przereagowania, czemu przypisano obecność ochronnej warstwy krzemionki na powierzchni granulek Si. Przeprowadzenie procesu w atmosferze tlenu poskutkowało otrzymaniem jednowymiarowych struktur SiC o średnicach mikrometrowych, z kolei w przypadku procesu przeprowadzonego w atmosferze helu zaobserwowano nanowłókna SiC o średnicach nieprzekraczających kilkunastu nanometrów, jednak były one stosunkowo krótkie (kilka mikrometrów) oraz znacznie zanieczyszczone nanoobiettami trójwymiarowymi. Pozytywnym

efektem zastosowania krzemu nanometrowego było otrzymanie lepszej jakości nanowłókien SiC w procesie w atmosferze argonu w porównaniu z tymi samymi warunkami z eksperymentu w wykorzystaniem granulek krzemu o rozmiarach mikrometrowych.

Kolejna seria eksperymentów dotyczyła zastosowania mieszaniny Si/PVDF – procesy przeprowadzono w atmosferach argonu, azotu oraz powietrza. W tym przypadku użyto dwóch granulacji polimeru:  $106 \pm 20 \mu\text{m}$  oraz  $91 \pm 12 \mu\text{m}$ . W obydwu przypadkach zastosowano mieszaninę zawierającą stechiometryczny stosunek węgla do krzemu, a w przypadku materiału drobniejszego przeprowadzono również testy z nadmiarem krzemu. Główną różnicą w wynikach między mieszaniną stechiometryczną a niestechiometryczną z nadmiarem krzemu było, spodziewane, obniżenie stopnia przereagowania krzemu w drugim przypadku. Najważniejszym wnioskiem wyciągniętym na podstawie tej serii syntez była obserwacja, że synteza z wykorzystaniem PVDF w miejsce PTFE poskutkowała do dwóch razy większą ilością produktów stałych, przy czym w przypadku procesów prowadzonych w atmosferze argonu i powietrza stopień konwersji krzemu do węgliku krzemu wynosił aż 57%. Analiza SEM wykazała, że otrzymano nanowłókna węgliku krzemu o średnicach nie przekraczających 150 nm. Jedną z najważniejszych obserwacji dokonanych podczas analizy wyników było odnalezienie struktur dowodzących, że mechanizmem wzrostu jednowymiarowych struktur był szeroko dyskutowany w literaturze mechanizm VLS.

Inną zmianą wprowadzoną do układu eksperymentalnego była zmiana mieszaniny substratów z dwuskładnikowej na trójskładnikową, gdzie jako źródło węgla zastosowano zamiast teflonu mieszaninę teflonu i sadzy technicznej. Przebadano kilka układów, w których masowy udział węgla pochodzącego z polimeru zmieniał się w zakresie 0-50%. Stwierdzono, że realizacja samorozprzestrzeniającej się syntezy spaleniowej możliwa jest przy minimalnym masowym udziale węgla z teflonu na poziomie 30%. W produktach znajdują się nanowłókna SiC o średnicach nie przekraczających 200 nm i związanym z tym wysokim współczynnikiem *aspect ratio*. Zastosowanie 50% dodatku sadzy skutkuje konwersją krzemu do jego węgliku na poziomie 34% w atmosferze argonu oraz 42% w powietrzu. W ramach tej samej koncepcji badań przeprowadzono również analogiczną serię eksperymentów, jednak z zastosowaniem węgla amorficznego zbudowanego w 99% z izotopu  $^{13}\text{C}$  – celem była próba wstępnej oceny, czy węgiel w syntezowanym węgliku krzemu pochodzi z sadzy czy z polimeru. Zgodnie z oczekiwaniami przebieg syntezy nie różnił się znacząco od tej z izotopem  $^{12}\text{C}$ . Na podstawie przesunięć w widmie Ramana stwierdzono, że cięższy izotop węgla znajdował się zarówno w węgliku krzemu jak i innych, węglowych produktach ubocznych.

Nanowłókna SiC o średnicach w zakresie 200-300 nm uzyskano również dzięki zastosowaniu odpadowych, wielokrotnie tańszych w porównaniu z katalogowymi, reagentów. Źródłem krzemu były zniszczone fragmenty paneli słonecznych, które po prostej procedurze oczyszczania w kwasie solnym i azotowym(V) okazały się być wydajnym źródłem czystego krzemu. Odczynnikowy teflon zastąpiono

materiałem odpadowym po produkcji elementów teflonowych – przed użyciem odpad został jedynie zmielony. Zastosowanie odczynników odpadowych poskutkowało mniejszym stopniem przereagowania krzemu, jednak morfologia otrzymanych nanowłókien pozwoliła stwierdzić, że jest to dobry kierunek poszukiwań wydajnych źródeł reagentów do syntezy spalieniowej, łącząc tym samym produkcję pożądanego materiału z ochroną środowiska.

Opisane w pracy eksperymenty ukazują jak obiecującą techniką do syntezy nanowłókien węgla krzemu jest synteza spalieniowa. Przeprowadzone badania poskutkowały określeniem kilku zestawów parametrów eksperymentalnych pozwalających na otrzymanie nanowłókien SiC o pożądanej morfologii i czystości. Zaprezentowano również możliwości ekonomicznego uzyskania materiału będącego przedmiotem pracy. Warto zwrócić uwagę na fakt, że niektóre z otrzymanych wyników pozwoliły na wyciągnięcie pewnych wniosków na temat mechanizmu wzrostu otrzymanych nanostruktur, co zostało opatrzone odpowiednim komentarzem. Analiza gazów poprocesowych pozwoliła na utwierdzenie się w przekonaniu o znacznej złożoności procesu, a postulowane równania reakcji są jedynie pewnym modelem lub stanowią opis jednej z wielu zachodzących w układzie reakcji. Nie sposób nie zauważyć, że sprawdzenie ponad 50 zestawów parametrów procesowych pozwoliło też na wyłonienie tych nieskutecznych, co również stanowi dużą wartość merytoryczną. Bardzo ważnym jest również fakt, że każda podjęta próba, która pozwoliła odpowiedzieć na pytania związane z tematem pracy, postawiła również nowe pytania, otwierające szereg drzwi do kolejnych coraz bardziej wyspecjalizowanych badań - co jest nieodłącznym i fascynującym elementem pracy naukowej.