

Szén nanocső alapú hibrid nanoszerkezetek optikai és Raman-spektroszkópiája

Ph.D. tézisfüzet

Botka Bea

Fizikai Tudományok Doktori Iskola
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem



Témavezető: Rudi Hackl

Walther-Meissner-Institut für Tieftemperaturforschung
Bayerische Akademie der Wissenschaften
Garching, Németország

Témavezető: Kamarás Katalin

Wigner Fizikai Kutatóközpont
Magyar Tudományos Akadémia
Budapest, Magyarország

Budapest, 2016

A kutatás előzménye

A szén nanocsövek figyelemreméltó mechanikai, elektromos és hővezetési tulajdonságokkal rendelkeznek. Molekulák kapcsolhatók oldalfalukra és tölthetők belső egydimenziós üregükbe. A másodrendű kölcsönhatásokkal olyan szerkezetek hozhatók létre, melyek megőrzik vagy javíthatják az alkalmazott molekulák tulajdonságait, a nanocső alapvető jellemzőinek változtatása nélkül. Az így létrehozott szerkezeteket szén nanocső alapú hibrideknek nevezzük. A szén nanocsövek, a többi üreges szerkezetű anyagénál jelentősen jobb mechanikai stabilitásuk lévén, nanoméretű tartályként vagy reaktorként használhatók.

Szén alapú vezetők, vezető polimerek és szén nanocsövek társításával alkotott szerkezetek nagy érdeklődésre tartanak számot. A hibridek esetében a mechanikai tulajdonságok, az elektromos vezetőképesség és a biokompatibilitás jelentős javulása remélhető az alkotóelemeikhez képest. Bár polimerekből és szén nanocsövekből számos hibridet állítottak elő és alkalmaztak különböző területeken, ezen anyagok szerkezete általában kevésbé ismert.

A szén nanocsövek és lumineszcens molekulák társítása ígéretes lehet, mivel alakítható lumineszcens tulajdonságokkal rendelkező, ellenálló hibrid szerkezeteket eredményezhet. A szerkezetek előállítására tett számos kísérlet közül azonban csak kevés járt sikerrel. [Yanagi 2006, Liu 2009, Loi 2010, Alvarez 2011, Battigelli 2013, Almadori 2014, Gaufres 2014] A szén nanocsövek oldalfala az alkalmazás igényeinek megfelelően módosítható, miközben a belsejükbe zárt molekulák érintetlenül maradnak, ami lehetővé teszi a szerkezetek kezelhetőségének javítását, valamint molekuláris biológiai célpontokhoz tervezett molekulák kapcsolását. [Gaufres 2014, Cambré 2015] Bizonyos esetekben, a behatároltság eredményeként, a hibridek az alkotóelemekhez képest, érdekes, új tulajdonságokkal rendelkeznek, például erős másodrendű nemlineáris optikai választ mutatnak. [Cambré 2015]

A szén nanocső konkáv belső felületének reaktivitása igen alacsony, így ideális környezetet biztosíthat kémiai folyamatok számára. A végtermé-

kek szerkezete és mérete ezen nanoreaktorok átmérőjének megválasztásával szabályozható. [Khlobystov 2011]

Célkitűzések

A szén nanocsövek belsejének és külső felületének kémiai módosítását tanulmányoztam a keletkező hibridek szerkezetének feltérképezése céljából. A vizsgálathoz alapvetően optikai és Raman-spektroszkópiát használtam, mivel a hibrid szerkezetek rezgési spektrumát döntően befolyásolja a szén nanocsövek és molekulák kapcsolódása.

1. A vezető polimerekkel alkotott hibridek esetében azt vizsgáltam, hogy a kölcsönhatás típusa és erőssége hogyan jellemezhető a rezgési spektrum alapján.
2. A nanocsövek és a belsejükben elhelyezkedő molekulák közötti kölcsönhatás változásokat okozhat az alrendszerek elektronszerkezetében. Szén nanocső borsókat ($C_{60}@SWCNT^1$) és a belőlük előállított kétfalú nanocsöveket vizsgáltam. A szerzett tapasztalatokat arra használtam, hogy optimalizáljam a szén nanocsőbe töltött molekulák szerkezetmeghatározásának menetét. Kétfalú nanocsövek esetében a külső és belső cső közötti töltésátvitel lehetőségét vizsgáltam.
3. A nanocső belsejében koronén molekulák oszlopos és szalagszerű elrendeződését is megfigyelték. Az előbbi szerkezet látható tartományban kibocsátott fluoreszcenciája miatt érdekes [Okazaki 2011], míg az utóbbi hibrid grafén nanoszalagok irányított növesztésére ad lehetőséget [Talyzin 2011a]. A mintákról elérhető korábbi spektroszkópiai és elektronmikroszkópos eredmények ellentmondásai azonban arra utaltak, hogy az előállított anyagok szerkezete nem jól meghatározott. [Okazaki 2011, Talyzin 2011b] A molekulák mind a nanocső belsejével, mind a külső felületével kölcsönhatnak, és a reakció során képződő melléktermékek szétválasztása gyakran nehézkes. Céloom az volt,

¹vendég@gazda, SWCNT=single-walled carbon nanotube, egyfalú szén nanocső

hogy a nanocsövön belül elhelyezkedő és oldalfalára adszorbeálódott molekulákat rezgési spektrumuk alapján megkülönböztessenem, és ezen tapasztalatok alapján az előállítási folyamatot optimalizáljam. Az így létrehozott, meghatározott szerkezetű mintákon vizsgáltam, hogy a behatároltság milyen hatással van a koronén polimerizációjára, valamint a nanocsővel való kölcsönhatás hogyan befolyásolja a különböző hibridek lumineszcens jellemzőit.

Vizsgálati módszerek

A szén nanocső minták összetettségéből kifolyólag, vizsgálatukra nincs ideális módszer, minden technikának megvannak az előnyei és hátrányai. A konkrét feladat ismeretében a rendelkezésre álló módszerek megfelelő párosítása szükséges. A nem-kovalens funkcionálizálás és a nanocső felületén, valamint a belsejében lezajló kémiai reakciók tanulmányozására Raman-, optikai abszorpciós és fotolumineszcencia-spektroszkópiát használtam. A Raman-spektroszkópia különösen alkalmas a hibrid-képződés hatására a nanocső rezgési módusaiban létrejövő változások tanulmányozására. Míg ezzel a módszerrel mind a nanocsövön belüli, mind az oldalfalon elhelyezkedő molekulák vizsgálhatók, az infravörös spektroszkópia alapvetően a nanocső külső felületével kölcsönható molekulák vizsgálatára alkalmas. Szélessávú optikai abszorpciós mérésekkel nagy érzékenységgel mutatható ki a töltésátvitel és a szén nanocsövek kémiai módosítása. A fotolumineszcencia-spektroszkópiát a koronéval alkotott hibrid szerkezetek esetében alkalmaztam, mivel a koronén és oligomerjei erős, látható tartományba eső fluoreszcenciát bocsátanak ki. Ez utóbbi anyagcsoport esetében transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokkal egészítettük ki a minták jellemzését.

Új tudományos eredmények

1. Anilin, karbazol és dopamin nanocső jelenlétében végzett polimerizációja során létrejövő hibrideket vizsgáltam. A polianilinnel és polikarbazollal alkotott hibrid elektródák esetében a vezetőképesség jelentős növekedése tapasztalható a referencia nanocső elektródákéhoz képest.
 - (a) Megfigyeltem, hogy polianilin és polikarbazol esetében, a hibrid szerkezetek kialakulása során, a síkbeli infravörös aktív rezgések gyengülnek. Megmutattam, hogy a rezgések csökkent intenzitása a felületi gyengített infravörös abszorpcióval (SAIRA) magyarázható, amit a nanocső polarizálható π -elektron rendszere és a molekularezgések közötti kölcsönhatás okoz. A megfigyelt változások alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a polianilin és polikarbazol erősebb kölcsönhatást létesít a nanocső felületével, mint a melanin, szorosan bevonja azt. [P1]
 - (b) Megmutattam, hogy a SAIRA-effektus erőssége összhangban van a vezetőképességben tapasztalt változásokkal. A nanocsöveket szorosan bevonó polimerekkel alkotott hibrid szerkezetekben a vezetőképesség jelentősen javul. [P2]
2. Fullerénnel töltött szén nanocsövek ($C_{60}@SWCNT$) előállítását, és kétfalú nanocsővé alakítását vizsgáltam. A fullerénnel történő töltés eredményességét Raman-spektroszkópiával igazoltam. Az optikai vezetőképességben megfigyelt, minden átmenetet érintő szimultán intenzitáscsökkenés alapján arra következtettem, hogy nincs jelentős töltésátvitel a kétfalú nanocsövek külső és belső csöve között. A tapasztalt változások a töltések lokalizációjával magyarázhatók. [P3]
3. Szén nanocsövekből és koronéból előállított különböző hibrid szerkezeteket vizsgáltam. A rezgési és lumineszcens tulajdonságaik összehasonlításával megkülönböztettem a nanocső belsejében és felületén elhelyezkedő molekulákat.

- (a) Megmutattam, hogy magas hőmérsékletű gőzfázisú töltés esetében a nanocső felületén dikoronilén képződik. A dimerizációban a szén felület katalitikus szerepet tölt be. [P4, P5]
- (b) Megmutattam, hogy a töltési hőmérséklet csökkentésével az adszorbeált mellétermék képződése elkerülhető. Szuperkritikus CO₂ oldatban végzett folyadékfázisú töltéssel jól meghatározott koronénnel töltött szén nanocső (koronén@SWCNT) szerkezetek állíthatók elő, melyek oldalfalán nem található adszorbeálódott oligomer. [P4, P5]
- (c) Megmutattam, hogy a koronén az oszlopos elrendeződésből kiindulva polimerizál a nanocső belsejében. A polimerizáció során nanoszalagok, majd belső nanocsövek keletkeznek. Ezzel a módszerrel szén nanocsőbe zárt grafén nanoszalagok (GNR@SWCNT) állíthatók elő, és ezen hibridek tiszta oldalfallal rendelkeznek. [P5]
- (d) Megmutattam, hogy a szén nanocsővel való kölcsönhatás mind oszlopos, mind szalag elrendeződés esetén megakadályozza a fotolumineszcenciát. [P5]

Kapcsolódó tudományos közlemények

- [P1] K. Kamarás, B. Botka, Á. Pekker, S. Ben-Valid, A. Zeng, L. Reiss, and S. Yitzchaik, “Surface-induced changes in the vibrational spectra of conducting polymer-carbon nanotube hybrid materials,” *Physica Status Solidi B*, vol. 246, no. 11–12, pp. 2737–2739, 2009.
- [P2] S. Ben-Valid, B. Botka, K. Kamarás, A. Zeng, and S. Yitzchaik, “Spectroscopic and electrochemical study of hybrids containing conductive polymers and carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 48, no. 10, pp. 2773–2781, 2010.
- [P3] B. Botka, Á. Pekker, Á. Botos, K. Kamarás, and R. Hackl, “A systematic study of optical and Raman spectra of peapod-based

- DWNTs,” *Physica Status Solidi B*, vol. 247, no. 11–12, pp. 2843–2846, 2010.
- [P4] B. Botka, M. E. Füstös, Gy. Klupp, D. Kocsis, E. Székely, M. Utczás, B. Simándi, Á. Botos, R. Hackl, and K. Kamarás, “Low-temperature encapsulation of coronene in carbon nanotubes,” *Physica Status Solidi B*, vol. 249, no. 12, pp. 2432–2435, 2012.
- [P5] B. Botka, M. E. Füstös, H. M. Tóháti, K. Németh, Gy. Klupp, Zs. Szekrényes, D. Kocsis, M. Utczás, E. Székely, T. Váczi, Gy. Tarczay, R. Hackl, T. W. Chamberlain, A. N. Khlobystov, and K. Kamarás, “Interactions and chemical transformations of coronene inside and outside carbon nanotubes,” *Small*, vol. 10, no. 7, pp. 1369–1378, 2014.

További tudományos közlemények

- [P6] Á. Botos, A. N. Khlobystov, B. Botka, R. Hackl, E. Székely, B. Simándi, and K. Kamarás, “Investigation of fullerene encapsulation in carbon nanotubes using a complex approach based on vibrational spectroscopy,” *Physica Status Solidi B*, vol. 247, no. 11–12, pp. 2743–2745, 2010.
- [P7] K. Kamarás, Á. Pekker, B. Botka, H. Hu, S. Niyogi, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, “The effect of nitric acid doping on the optical properties of carbon nanotube films,” *Physica Status Solidi B*, vol. 247, no. 11–12, pp. 2754–2757, 2010.
- [P8] H. M. Tóháti, B. Botka, K. Németh, Á. Pekker, R. Hackl, and K. Kamarás, “Infrared and Raman investigation of carbon nanotube-polyallylamine hybrid systems,” *Physica Status Solidi B*, vol. 247, no. 11–12, pp. 2884–2886, 2010.

Irodalomjegyzék

[**Almadori 2014**] Y. Almadori, L. Alvarez, R. Le Parc, R. Aznar, F. Fossard, A. Loiseau, B. Jousselmane, S. Campidelli, P. Hermet, A. Belhboub, A. Rahmani, T. Saito, and J.-L. Bantignies, “Chromophore ordering by confinement into carbon nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 33, pp. 19462–19468, 2014.

[**Alvarez 2011**] L. Alvarez, Y. Almadori, R. Arenal, R. Babaa, T. Michel, R. Le Parc, J.-L. Bantignies, B. Jousselmane, S. Palacin, P. Hermet, and J.-L. Sauvajol, “Charge transfer evidence between carbon nanotubes and encapsulated conjugated oligomers,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 24, pp. 11898–11905, 2011.

[**Battigelli 2013**] A. Battigelli, C. Ménard-Moyon, T. D. Ros, M. Prato, and A. Bianco, “Endowing carbon nanotubes with biological and biomedical properties by chemical modifications,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 65, no. 15, pp. 1899–1920, 2013. Carbon Nanotubes in Medicine and Biology: Therapy and Diagnostics; Safety and Toxicology.

[**Cambré 2015**] S. Cambré, J. Campo, C. Beirnaert, C. Verlackt, P. Cool, and W. Wenseleers, “Asymmetric dyes align inside carbon nanotubes to yield a large nonlinear optical response,” *Nature Nanotechnology*, vol. 10, no. 3, pp. 248–252, 2015.

[**Gaufrès 2014**] E. Gaufrès, N.-W. Tang, F. Lapointe, J. Cabana, M.-A. Nadon, N. Cottenye, F. Raymond, T. Szkopek, and R. Martel, “Giant Raman scattering from J-aggregated dyes inside carbon nanotubes for multispectral imaging,” *Nature Photonics*, vol. 8, no. 1, pp. 72–78, 2014.

[**Khlobystov 2011**] A. N. Khlobystov, “Carbon nanotubes: From nano test tube to nano-reactor,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 12, pp. 9306–9312, 2011.

[**Liu 2009**] Z. Liu, S. Tabakman, K. Welsher, and H. Dai, “Carbon nanotubes in biology and medicine: In vitro and in vivo detection, imaging and drug delivery,” *Nano Research*, vol. 2, no. 12, pp. 85–120, 2009.

[**Loi 2010**] M. A. Loi, J. Gao, F. Cordella, P. Blondeau, E. Menna, B. Bártová, C. Hébert, S. Lazar, G. A. Botton, M. Milko, and C. Ambrosch-Draxl, “Encapsulation of conjugated oligomers in single-walled carbon nanotubes: Towards nanohybrids for photonic devices,” *Advanced Materials*, vol. 22, no. 14, pp. 1635–1639, 2010.

[**Okazaki 2011**] T. Okazaki, Y. Iizumi, S. Okubo, H. Kataura, Z. Liu, K. Suenaga, Y. Tahara, M. Yudasaka, S. Okada, and S. Iijima, “Coaxially stacked coronene columns inside single-walled carbon nanotubes,” *Angewandte Chemie*, vol. 123, no. 21, pp. 4955–4959, 2011.

[**Talyzin 2011a**] A. Talyzin, S. Luzan, K. Leifer, S. Akhtar, J. Fetzer, F. Cataldo, Y. Tsybin, C.-W. Tai, A. Dzwilewski, and E. Moons, “Coronene fusion by heat treatment: road to nanographenes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 27, pp. 13207–13214, 2011.

[**Talyzin 2011b**] A. V. Talyzin, I. V. Anoshkin, A. V. Krasheninnikov, R. M. Nieminen, A. G. Nasibulin, H. Jiang, and E. I. Kauppinen, “Synthesis of graphene nanoribbons encapsulated in single-walled carbon nanotubes,” *Nano Letters*, vol. 11, no. 10, pp. 4352–4356, 2011.

[**Yanagi 2006**] K. Yanagi, K. Iakoubovskii, S. Kazaoui, N. Minami, Y. Maniwa, Y. Miyata, and H. Kataura, “Light-harvesting function of β -carotene inside carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 15, pp. 155420.1–155420.5, 2006.