



Instytut Podstawowych Problemów Techniki

Polskiej Akademii Nauk

Rozprawa doktorska

**ZALEŻNOŚĆ WŁASNOŚCI NANOCZĄSTEK WĘGLOWYCH
SYNTEZOWANYCH I MODYFIKOWANYCH
METODĄ ABLACJI LASEROWEJ W CIECZY
OD PARAMETRÓW PROCESU**

mgr inż. Agata Kaczmarek

Promotor: dr hab. Jacek Hoffman

Warszawa, 2023

Spis treści

STRESZCZENIE.....	4
ABSTRACT.....	6
1 Wprowadzenie do tematyki rozprawy.....	8
2 Tezy, cel i zakres pracy	10
2.1 Tezy pracy	10
2.2 Cel pracy.....	10
2.3 Zakres pracy.....	10
3 Stan wiedzy na podstawie analizy literatury przedmiotu.....	12
3.1 Nanocząstki węglowe	12
3.1.1 Klasyfikacja struktur węglowych	12
3.1.2 Niejednoznaczności dotyczące własności nanocząstek węglowych	14
3.1.2.1 Toksyczność nanocząstek węglowych	14
3.1.2.2 Struktura i morfologia nanocząstek węglowych.....	14
3.1.2.3 Własności optyczne nanocząstek węglowych	15
3.1.2.4 Metody otrzymywania nanocząstek węglowych	16
3.2 Ablacja laserowa w cieczy	17
3.2.1 Schemat układu	18
3.2.2 Mechanizmy powstawania nanocząstek w procesie ablacji nanosekundowej	19
3.2.3 Wydajność procesu ablacji nanosekundowej.....	20
3.2.4 Złożony wpływ parametrów procesu ablacji na własności nanocząstek	21
3.3 Wnioski z analizy literatury przedmiotu	24
4 Metodyka własnych badań eksperymentalnych	25
4.1 Materiały.....	25
4.2 Metody otrzymywania nanocząstek węglowych	25
4.2.1 Synteza nanocząstek węglowych w odczynnikach z grupami aminowymi	25
4.2.2 Synteza nanocząstek węglowych w wodzie dejonizowanej.....	28
4.2.3 Zaproponowany przez autorkę sposób modyfikacji własności optycznych nanocząstek węglowych.....	29
4.3 Metody badań własności nanocząstek węglowych.....	29
4.3.1 Analiza struktury krystalicznej i składu chemicznego	29
4.3.1.1 Rentgenowska analiza dyfrakcyjna (XRD).....	29
4.3.1.2 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR).....	29
4.3.2 Analiza kształtu i rozmiaru	29

4.3.1.1	<i>Obrazowanie mikrostruktury mikroskopami SEM i TEM</i>	30
4.3.1.2	<i>Dynamiczne rozpraszanie światła (DLS)</i>	30
4.3.3	<i>Analiza własności optycznych</i>	30
4.3.3.1	<i>Spektroskopia UV-Vis</i>	30
4.3.3.2	<i>Spektrofluorymetria</i>	31
4.3.4	<i>Analiza własności elektrycznych</i>	31
5	Wyniki własnych badań eksperymentalnych i ich dyskusja	32
5.1	Synteza nanocząstek węglowych w odczynnikach z grupami aminowymi	32
5.1.1	<i>Wyniki badań wstępnych</i>	32
5.1.1.1	<i>Wnioski z badań wstępnych</i>	38
5.1.2	<i>Analiza ilościowa własności nanocząstek węglowych otrzymywanych w PEI i EDA</i>	38
5.1.2.1	<i>Wnioski z analizy ilościowej własności nanocząstek węglowych otrzymywanych w PEI i EDA</i>	44
5.1.3	<i>Odtworzenie warunków ablacji bez obecności tarczy grafitowej</i>	44
5.1.3.1	<i>Wnioski z odtworzenia warunków ablacji bez obecności tarczy grafitowej</i>	47
5.1.4	<i>Analiza wpływu wiązki laserowej w drugim etapie procesu na własności zawiesziny</i>	47
5.1.4.1	<i>Uzasadnienie celowości podziału syntezy na dwa etapy na podstawie oszacowań</i>	48
5.1.4.2	<i>Dwuetapowa synteza laserowa w moczniku – eksperymentalna weryfikacja oszacowań</i>	51
5.1.4.3	<i>Zaproponowana przez autorkę modyfikacja procesu syntezy laserowej, mająca na celu ograniczenie ilości odczynnika</i>	53
5.1.4.4	<i>Wnioski z badania wpływu wiązki laserowej w drugim etapie procesu na własności zawiesziny</i>	59
5.1.5	Wnioski z wyników przedstawionych w podrozdziale 5.1	61
5.2	Synteza nanocząstek węglowych w wodzie dejonizowanej	63
5.2.1	<i>Analiza parametrów procesu ablacji sprzyjających tworzeniu nanocząstek w wyniku kondensacji par węgla</i>	63
5.2.1.1	<i>Oszacowanie optymalnych parametrów ablacji (ciśnienie i temperatura plazmy)</i>	63
5.2.1.2	<i>Dobór parametrów impulsu laserowego (długość fali wiązki laserowej, fluencja)</i>	66
5.2.2	<i>Weryfikacja eksperymentalna parametrów procesu wyznaczonych w punkcie 5.2.1</i>	68
5.2.3	<i>Podsumowanie własności nanocząstek węglowych w wodzie otrzymanych w ustalonych warunkach ablacji</i>	71

5.2.4 Wnioski z wyników przedstawionych w podrozdziale 5.2.....	72
5.3 Sposób modyfikacji własności optycznych nanocząstek węglowych i badania mechanizmu ich emisji, zaproponowany przez autorkę	73
5.3.1 <i>Wpływ rodzaju odczynnika na własności optyczne powstałej mieszaniny</i>	<i>73</i>
5.3.1.1 <i>Wnioski z analizy wpływu rodzaju odczynnika na własności optyczne powstałej mieszaniny.....</i>	<i>79</i>
5.3.2 <i>Własności strukturalne i optyczne mieszanin nanocząstek węglowych z PEI</i>	<i>79</i>
5.3.3 <i>Koncepcja badań kinetyki adsorpcji polimeru na powierzchni nanocząstek, zaproponowana przez autorkę</i>	<i>84</i>
5.3.4 Wnioski z badań opisanych w podrozdziale 5.3	89
6 Podsumowanie i wnioski końcowe	91
BIBLIOGRAFIA	95
SPIS RYSUNKÓW	104
SPIS TABEL	107

STRESZCZENIE

Nanocząstki węglowe, z powodu ich niezwykłych własności optycznych, elektrycznych i mechanicznych, cieszą się – w ostatnich latach – niesłabnącym zainteresowaniem badaczy. Z uwagi na swoją biodegradacyjność, materiały te mogą zastąpić powszechnie stosowane organiczne barwniki i półprzewodnikowe kropki kwantowe w sondach i czujnikach fluorescencyjnych czy obrazowaniu biomedycznym.

Dla dalszych badań, jak i potencjalnych zastosowań nanocząstek węglowych, istotne jest opracowanie wydajnych metod otrzymywania nanocząstek o dobrze określonych własnościach. Jednym ze sposobów otrzymywania nanocząstek węglowych jest metoda wykorzystująca ablację wiązką laserową tarczy grafitowej zanurzonej w cieczy.

Motywacją do podjęcia badań będących przedmiotem niniejszej rozprawy były istniejące niejednoznaczności dotyczące wpływu parametrów ablacji laserowej na własności otrzymywanych tą metodą nanocząstek węglowych. Zagadnienie to stanowi podstawowy problem badawczy, którego rozstrzygnięcie ma istotne znaczenie dla różnych obszarów zastosowań nanocząstek węglowych.

Głównym celem rozprawy było poszukiwanie powiązań między parametrami wiązki laserowej, zjawiskami towarzyszącymi ablacji, a procesami powstawania nanocząstek. Ponadto, celem wykonanych prac była analiza wpływu odczynnika (rodzaju, ilości i/lub stężenia) na własności optyczne nanocząstek węglowych oraz określenie sposobu optymalnej modyfikacji ich powierzchni. Zamiarem badań było również ustalenie mechanizmu emisji nanocząstek węglowych.

Sformułowano trzy tezy pracy. Pierwsza z nich dotyczyła konieczności podziału procesu syntezy nanocząstek węglowych na dwa niezależne etapy, tj. produkcji i modyfikacji własności. Druga teza dotyczyła zagadnienia optymalizacji warunków ablacji tarczy w taki sposób, by otrzymać nanocząstki o niewielkich rozmiarach, natomiast trzecia teza, że do modyfikacji własności optycznych nanocząstek wystarczy niewielka ilość odczynnika.

Zakres pracy obejmuje trzy części. W pierwszej z nich przedstawiono wprowadzenie do tematyki rozprawy, sformułowano tezy i przedstawiono cele pracy. Drugą część rozprawy poświęcono własnym badaniom eksperymentalnym, opisując metodologię badań oraz ich wyniki. W ostatniej części przedstawiono podsumowanie wyników uzyskanych w pracy.

W niniejszej pracy zaproponowano nową metodę otrzymywania nanocząstek węglowych. Pierwszy jej etap polegał na ablacji wiązką laserową tarczy grafitowej w wodzie. Następnie, do otrzymanej zawiesiny nanocząstek węglowych dodawano niewielką ilość odczynnika. Tak powstałej mieszaniny nie modyfikowano wiązką laserową. Taka ścieżka syntezy umożliwiła kontrolę nad rozmiarem, mikrostrukturą i własnościami optycznymi nanocząstek.

Przedstawione w pracy wyniki badań pozwoliły na potwierdzenie postawionych tez. Jak wykazano, parametry procesu ablacji należy dobrać w taki sposób, aby temperatura powstałej plazmy była jak najniższa, przy jak najwyższym jej ciśnieniu. Aby zapewnić niską temperaturę w trakcie ablacji, proces powinien odbywać się przy niskich wartościach fluencji impulsu laserowego. Po to, by ablacja miała jedynie charakter termiczny i aby uniknąć zjawisk niepożądanych, takich jak kruszenie tarczy grafitowej wskutek ciśnienia odrzutu, oszacowano optymalną wartość fluencji, równą około 4 J/cm^2 . Stosując oszacowane parametry, przeprowadzono ablację tarczy grafitowej w wodzie. Otrzymana zawiesina nanocząstek węglowych w wodzie charakteryzuje się dużym stopniem jednorodności – otrzymane cząstki są sferyczne i mają rozmiary z zakresu 3-5 nm.

Dla zaproponowanej procedury modyfikacji własności nanocząstek węglowych, zaobserwowana zmiana własności optycznych zawiesiny cząstek po dodaniu odczynnika może być przypisana jedynie oddziaływaniu nanocząstek z grupami funkcyjnymi użytego reagenta. Analiza wyników badań wykazała, że mechanizm emisji nanocząstek nie jest związany z rodzajem użytego odczynnika, a w konsekwencji – z rodzajem przyłączonych grup funkcyjnych. Na przykładzie własności mieszanin nanocząstek węglowych i polietylenoiminy (PEI) pokazano, że w obecności polimeru dochodzi do agregacji cząstek i zwiększenia intensywności emisji układu. Tym samym, potwierdzono koncepcję mechanizmu emisji związanej z agregacją cząstek. Pokazano, że proces agregacji cząstek w obecności polimeru związany jest z elektrostatycznym oddziaływaniem między ujemnie naładowanymi nanocząstkami węglowymi a kationami PEI. Analiza zmodyfikowanych przez autorkę modeli kinetyki adsorpcji wykazała, że zmiana emisji w czasie jest kontrolowana przez proces dyfuzji i tym samym, że transport reagenta do powierzchni nanocząstek odbywa się na drodze dyfuzji. Ponadto, stwierdzono również, że o własnościach optycznych mieszaniny decyduje pierwszy (szybki) etap procesu dyfuzji, w którym siłą napędową adsorpcji jest przyciąganie elektrostatyczne między przeciwnie naładowanymi cząstkami/cząsteczkami.

Słowa kluczowe

nanocząstki węglowe, ablacja laserowa w cieczy, parametry ablacji, mechanizm emisji, kinetyka adsorpcji, nanomateriały węglowe

ABSTRACT

In recent years, carbon nanoparticles have attracted unflagging research interest due to their extraordinary optical, electrical and mechanical properties. Due to their biocompatibility, these materials may potentially replace the commonly used organic dyes and semiconductor quantum dots in fluorescent probes and sensors or biomedical imaging.

For both further research and potential applications of carbon nanoparticles, it is important to develop efficient synthesis methods to obtain nanoparticles with well-defined properties. One of the techniques is laser ablation of a graphite target immersed in a liquid.

However, there are certain ambiguities regarding the influence of laser ablation parameters on the properties of carbon nanoparticles. This issue constitutes a primary research problem, which is of fundamental importance for various applications of carbon nanoparticles. Hence, the motivation to undertake research was to address this concern.

The main aim of the dissertation was to associate the parameters of the laser beam, the phenomena accompanying ablation and the processes of nanoparticle formation. In addition, the aim of the work was to analyze the influence of the reagent (its type, amount and/or concentration) on the optical properties of carbon nanoparticles and to determine the ways of optimal surface functionalization as well as the kinetics and types of the occurring reactions. Moreover, the goal of the presented research was to determine the emission mechanism of carbon nanoparticles.

Three dissertation theses were formulated as follows. The first one stated the division of the synthesis process into two distinct stages, *i.e.* production and modification. The second thesis was related to the production stage and optimization of target ablation conditions to obtain nanoparticles of relatively small sizes. Thirdly, it was postulated that a small amount of reagent is sufficient for modification of optical properties of carbon nanoparticles.

The scope of work includes three parts. The first one describes the introduction, theses formulation and scope of the work. The second part of the dissertation was devoted to own experimental research, describing the research methodology and its results. In the last part of the dissertation, a summary of the results obtained in the work is presented.

In this work, a new synthesis method for obtaining carbon nanoparticles was developed. The first synthesis step was devoted to the ablation of a graphite target in water, whereas the second stage to the addition of a small amount of reagent without further modification of the suspension with a laser beam. This synthesis approach enables the control over the size, microstructure and optical properties of carbon nanoparticles.

The research results presented in the work allowed to prove formed theses. As it has been shown, the parameters of the ablation process should be selected in such a way to ensure that the temperature of the resulting plasma is as low as possible, while retaining maximum plasma pressure. To ensure low temperature during ablation, the process should be performed at low fluence values. Moreover, to ensure that the ablation mechanism is only thermal and to avoid undesirable effects such as crushing of the graphite target due to the recoil pressure, the optimum fluence value was estimated to be around 4 J/cm². Using the estimated parameters, ablation of the graphite target in water was performed. The obtained suspension of carbon nanoparticles in water is characterized by a high degree of homogeneity - the obtained particles are spherical and have sizes in the range of 3-5 nm.

For the proposed form of the second stage of the synthesis, the observed change in the optical properties of the carbon nanoparticles suspension can only be attributed to the interaction between nanoparticles and functional groups of the reagent used. The analysis of the results showed that the emission mechanism of carbon nanoparticles is not related to the type of reagent used and, consequently, to the type of functional groups attached. On the example of the properties of mixtures of carbon nanoparticles and polyethyleneimine (PEI), it was proved that in the presence of a polymer, particle aggregation occurs and the emission intensity of the system increases. Thus, the concept of aggregation-induced emission mechanism was confirmed. It was shown that the process of particle aggregation in the presence of polymer is related to the electrostatic interaction between negatively charged carbon nanoparticles and PEI cations. The analysis of the modified models of adsorption kinetics showed that the emission change over time is controlled by the diffusion process. Hence, the transport of the reagent to the surface of the nanoparticles is diffusive in nature. Additionally, it was found that the optical properties of the mixture are determined by the first (rapid) stage of the diffusion process, where adsorption driving force is related to the electrostatic attraction between oppositely charged particles/molecules.

Keywords

carbon nanoparticles, carbon nanomaterials, pulsed laser ablation in liquids, ablation parameters, emission mechanism, adsorption kinetics

1 Wprowadzenie do tematyki rozprawy

Węgiel jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków na Ziemi. Występuje w bardzo różnych związkach (organicznych i nieorganicznych), fazach (gazowa lub stała) i odmianach alotropowych. Do makroskopowych alotropów węglowych należą grafit i diament, natomiast do nanostrukturalnych – fulereny, nanorurki, grafen, nanocząstki węglowe czy węglowe łańcuchy liniowe [1].

W ostatnich latach obserwuje się ogromne zainteresowanie badaczy nanostrukturalnymi odmianami węgla z uwagi na ich wyjątkowe własności optyczne, elektryczne i chemiczne. Mnogość badań prowadzonych w obszarze nanomateriałów węglowych obejmuje nowe zastosowania węgla w takich obszarach jak elektronika, energia odnawialna czy medycyna [2] i [3].

Doskonałe własności biologiczne nanocząstek węglowych, takie jak niska toksyczność i biogodność, znacząco przyczyniły się do zastąpienia półprzewodnikowych kropek kwantowych w bioobrazowaniu, zastosowaniu jako biosensorów czy biomolekuł w celowanym dostarczaniu i dozowaniu leków. Wyjątkowe własności optyczne i elektroniczne nanocząstek węglowych obejmują ich zdolność do fotoindukowanego przenoszenia elektronów, fotoluminescencji, czy bardzo dobrego przewodnictwa elektrycznego ze względu na podwójną rolę jako donorów i akceptorów. W związku z tymi własnościami, nanocząstki węglowe mogą być stosowane m.in. jako nanoczujniki lub elementy innych urządzeń optoelektronicznych [2] i [3].

Metody otrzymywania nanocząstek węglowych można podzielić na dwa rodzaje: podejście typu „top-down” (rozdrabnianie materiału) i „bottom-up” (agregacja). Nanocząstki węglowe najczęściej otrzymywane są technikami drugiego typu, będącymi w przeważającej większości metodami chemicznymi. Do zalet metod chemicznych należą powtarzalność i wydajność produkcji, natomiast do wad – złożoność układów eksperymentalnych, toksyczność prekursorów chemicznych oraz powstawanie trudnych do oddzielenia produktów ubocznych [4].

Ablacja laserowa w cieczy stanowi alternatywę dla chemicznych sposobów otrzymywania nanocząstek węglowych. W tej metodzie materiał (na przykład w postaci tarczy węglowej) jest zanurzany w cieczy i poddawany działaniu wiązki promieniowania laserowego. Wskutek oddziaływania z wiązką laserową, powierzchnia tarczy nagrzewana jest do temperatur sięgających kilku tysięcy kelwinów, co prowadzi do odparowania materiału. Powstałe pary materiału tarczy oddziałują z otaczającą cieczą, co prowadzi do powstania nanostruktur. Ich własności, takie jak rozmiar, kształt i struktura krystaliczna, bardzo silnie zależą od parametrów wiązki laserowej, własności cieczy, w której odbywa się proces i struktury materiału tarczy [5].

Chociaż istnieje wiele prac poświęconych ustaleniu wzajemnych powiązań między parametrami ablacji (takimi jak parametry wiązki laserowej czy dobór odczynnika)

a strukturalnymi (skład chemiczny, mikrostruktura, rozmiar) i optycznymi własnościami nanocząstek węglowych, to wnioski z publikowanych wyników badań nie są jednoznaczne [6]. Nawet w przypadku eksperymentów przeprowadzonych w podobnych warunkach, brakuje zgodnego stanowiska badaczy w kwestii zależności własności nanocząstek węglowych od parametrów procesu ablacji laserowej. W konsekwencji, utrudniona jest kontrola nad własnościami otrzymanych nanocząstek, a co za tym idzie – potencjalnym ich zastosowaniem.

Wspomniane niejednoznaczności dotyczące wpływu parametrów syntezy na własności nanocząstek węglowych stanowią podstawowy problem badawczy, którego rozstrzygnięcie ma istotne znaczenie dla różnych zastosowań tak obiecującego materiału, jakim są nanocząstki węglowe. Motywacją do badań przedstawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej było poszukiwanie powiązań między parametrami procesu ablacji laserowej a własnościami nanocząstek węglowych.

2 Tezy, cel i zakres pracy

2.1 Tezy pracy

2.1.1 Konieczny jest podział procesu syntezy nanocząstek węglowych na dwa niezależne etapy, to jest produkcji i modyfikacji własności – by móc lepiej monitorować ich własności.

2.1.2 Już na etapie produkcji możliwe jest określenie optymalnych warunków ablacji tarczy, tj. gęstości energii impulsu laserowego i czasu trwania procesu, sprzyjających powstawaniu nanocząstek o niewielkich rozmiarach – poniżej 10 nm.

2.1.3 Do modyfikacji własności optycznych nanocząstek wystarczy niewielka ilość odczynnika.

2.2 Cel pracy

Podstawowym celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest udowodnienie wyszczególnionych powyżej tez. To znaczy, celem pracy jest rozpoznanie wpływu poszczególnych zjawisk fizycznych towarzyszących ablacji tarczy grafitowej w cieczy na własności otrzymanych zawiesin nanocząstek węglowych, takie jak: ich kształt, rozmiar, stabilność, własności optyczne i struktura krystaliczna. Ponadto, niniejsza praca ma za zadanie wskazanie konkretnych kontrolowanych parametrów procesu, które prowadzą do otrzymania jednorodnych, stabilnych nanocząstek węglowych, powstających poprzez kondensację z par węgla. Celem jest też analiza wpływu odczynnika (jego ilości, stężenia i rodzaju) na własności optyczne nanocząstek węglowych oraz określenie sposobów optymalnej modyfikacji ich powierzchni oraz kinetyki i rodzajów zachodzących reakcji. Oprócz tego, zadaniem badań przeprowadzonych w pracy jest określenie mechanizmu emisji promieniowania nanocząstek węglowych.

2.3 Zakres pracy

Niniejsza rozprawa składa się z trzech części. Pierwszą z nich podzielono na trzy rozdziały, przy czym w Rozdziale 1 przedstawiono wprowadzenie do tematyki rozprawy wraz z jej uzasadnieniem, natomiast w kolejnych dwóch Rozdziałach sformułowano tezy i wskazano cel pracy (Rozdział 2) oraz dokonano przeglądu stanu wiedzy na podstawie analizy literatury przedmiotu (Rozdział 3).

Na drugą część pracy składają się Rozdziały 4 i 5, opisujące własne badania eksperymentalne. W Rozdziale 4 przedstawiono metody badawcze oraz metody analizy własności nanocząstek, natomiast w Rozdziale 5 opisano wyniki i wnioski

z przeprowadzonych eksperymentów. Rozdział 5 podzielono na trzy odrębne podrozdziały dotyczące trzech realizowanych zadań badawczych. W podrozdziale 5.1 przedstawiono wyniki produkcji nanocząstek węglowych w odczynnikach z grupami aminowymi (tj. etylenodiamina, polietylenoimina i mocznik), stosowanych jako prekursorsy reakcji w syntezach chemicznych. Przedmiotem eksperymentów była analiza wpływu parametrów procesu (długość fali wiązki laserowej, wartość gęstości energii impulsu laserowego, czas trwania procesu, rodzaj użytego odczynnika) na własności optyczne i strukturalne nanocząstek węglowych. W podrozdziale 5.2 dokonano analizy warunków sprzyjających termicznemu mechanizmowi ablacji oraz optymalizacji parametrów procesu w taki sposób, aby uzyskać stabilną i jednorodną zawiesinę w wodzie nanocząstek węglowych, o określonym rozmiarze. W podrozdziale 5.2 przedstawiono ponadto wyniki eksperymentalnej weryfikacji oszacowanych parametrów. W podrozdziale 5.3 autorka zaproponowała sposób modyfikacji własności optycznych nanocząstek węglowych poprzez dodatek niewielkiej ilości odczynnika do zawiesiny cząstek w wodzie o określonych własnościach. W podrozdziale 5.3 przedstawiono również analizę zmodyfikowanych przez autorkę modeli kinetyki adsorpcji polimeru na powierzchni cząstki, w celu określenia sposobu transportu reagenta do powierzchni cząstek

W ostatniej, trzeciej części rozprawy (Rozdział 6), przedstawiono podsumowanie wyników uzyskanych w pracy.

3 Stan wiedzy na podstawie analizy literatury przedmiotu

3.1 Nanocząstki węglowe

3.1.1 Klasyfikacja struktur węglowych

Węgiel jest pierwiastkiem chemicznym o unikatowych własnościach. Stanowi budulec ogromnej liczby cząsteczek, tworząc tym samym więcej znanych związków niż jakikolwiek inny pierwiastek. Jest kluczowym elementem wszystkich organizmów żywych, buduje strukturę białek, węglowodanów i tłuszczów. W atmosferze obecny jest m.in. jako dwutlenek węgla (CO_2), który stanowi jedną z faz obiegu węgla w przyrodzie [1].

Struktury węglowe mogą przyjmować różne formy fizyczne, które mają odmienne własności fizyczne i różną aktywność chemiczną. Postaci te, zwane alotropowymi odmianami węgla, różnią się budową sieci krystalicznej i liczbą atomów w cząsteczce. Alotropia węgla związana jest z trzema sposobami hybrydyzacji orbitali w trakcie powstawania wiązań. Atom węgla w stanie podstawowym posiada następującą strukturę elektronową: $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$, natomiast w momencie tworzenia wiązania jeden z elektronów $2s$ przechodzi na poziom energetyczny $2p$ na trzy różne sposoby [7].

Węgiel występuje w dwóch makroskopowych odmianach alotropowych, tj. w postaci grafitu i diamentu. Grafit krystalizuje w sieci heksagonalnej o hybrydyzacji sp^2 . Sieć krystaliczna grafitu ma charakter warstwowy, gdzie każda warstwa przypomina plaster miodu z uwagi na ułożenie atomów węgla w sześciokąt foremny. W płaszczyźnie warstwy atomy węgla połączone są silnymi wiązaniami kowalencyjnymi z trzema sąsiednimi atomami, natomiast między warstwami występują tylko słabe oddziaływania (siły van der Waalsa). Odległości między warstwami są niemal 2,5 razy większe niż długości wiązań między atomami węgla w płaszczyźnie warstwy (odpowiednio 0,335 nm i 0,142 nm), stąd siła wiązań między warstwami jest mała [1].

Diament krystalizuje w sieci regularnej ściennie centrowanej, w której każdy atom węgla połączony jest silnymi wiązaniami kowalencyjnymi typu sp^3 z czterema sąsiadującymi atomami. Odległość między sąsiednimi atomami węgla w sieci wynosi 0,154 nm [1].

Do nanostrukturalnych odmian alotropowych węgla należą m.in. grafen, nanorurki węglowe, fulereny czy karbiny.

Grafen jest izolowaną warstwą grafitową o hybrydyzacji sp^2 . Nanorurki węglowe to obiekty jedno- lub wielościennie zbudowane z cylindrycznie zwiniętych warstw grafenowych. Fulereny to wielościennie klatki utworzone z atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 [1] i [7]. Nanowęgiel może również tworzyć struktury łańcuchowe, zwane karbinami (karbynami) o postaci $(-C\equiv C-)_n$, w których wszystkie atomy posiadają hybrydyzację sp . Konformacja łańcucha węglowego może ulegać znaczącym fluktuacjom, zmieniając swój kształt od liniowego poprzez symetryczny lub niesymetryczny łuk do kształtu litery

S [5]. Karbiny uważane są za struktury przejściowe węgla w procesie przemiany grafitu w diament [1] i [5].

Oprócz grafitu, grafenu, nanorurek węglowych, fulerenów i diamentu, węgiel spotykany jest w innych, mniej uporządkowanych, postaciach, takich jak węgiel zeszlony, sadza czy węgiel amorficzny.

Wymienione pokrótce wyżej odmiany struktur węglowych można podzielić według następujących kryteriów: dominacja konkretnego wiązania oraz wymiarowość struktur.

Pierwszy typ podziału, przytoczony za [8], klasyfikuje struktury węglowe z uwagi na dominację konkretnego typu wiązania i wyróżnia następujące dwie grupy materiałów:

- *struktury grafenowe (grafenopodobne)*, w których dominują wiązania typu sp^2 . W materiałach tych budulec stanowią atomy węgla ułożone w strukturę plastra miodu (heksagonalną). Wewnątrz takiej struktury węgiel ma hybrydyzację sp^2 , natomiast na jej granicach sp^3 (defekty sieci, krawędzie). Do tej klasy materiałów zaliczyć można grafen, nanorurki węglowe, nanorogi, nanosfery cebulkowe, nanokropki, płaszczyzny grafenopodobne.
- *struktury mieszane*, zawierające zarówno wiązania sp^2 , jak i sp^3 , o obszarach dalszego i bliższego uporządkowania (amorficzne i krystaliczne). Do grupy tej zaliczyć można nanodiamenty i niektóre nanokropki węglowe.

Powyższy sposób klasyfikacji materiałów węglowych jest dość ogólny i klasyfikuje struktury o drastycznie różniącej się morfologii i wymiarowości jako przedstawicieli jednej grupy. Dlatego też proponuje się inny sposób podziału struktur węglowych pod kątem wymiarowości ich struktury. Pod pojęciem wymiarowości kryje się w tym przypadku to, w ilu płaszczyznach dana struktura ma rozmiar powyżej 100 nm. Na tej podstawie, odmiany alotropowe węgla podzielić można na cztery grupy materiałów: zero-, jedno-, dwu- i trójwymiarowe (odpowiednio, 0D, 1D, 2D i 3D) [7] i [9]. Do przedstawicieli poszczególnych grup można zaliczyć następujące materiały:

- struktury typu *0D*: nanocząstki węglowe, fulereny, nanokropki, nanodiamenty, struktury cebulkowe;
- struktury typu *1D*: nanorurki węglowe, nanowłókna, nanodruty;
- struktury typu *2D*: grafen, nanowstążki grafenowe, grafiny i pochodne;
- struktury typu *3D*: grafit, diament, sadza.

Ponieważ tematem rozprawy doktorskiej są nanocząstki węglowe, które kwalifikują się do kategorii materiałów 0D, w dalszej części pracy rozważane będą własności i metody otrzymywania tylko tej grupy nanomateriałów węglowych.

3.1.2 Niejednoznaczności dotyczące własności nanocząstek węglowych

W ogólności, zmniejszenie rozmiaru struktury materiałów do wielkości rzędu 10^{-9} m powoduje drastyczną zmianę własności fizycznych, chemicznych, mechanicznych czy optycznych [9]. Zmiany te wynikają ze zmniejszenia masy i rozbudowania powierzchni właściwej, co wpływa na zwiększenie reaktywności chemicznej, zdolności utleniania, szybkości dyfuzji, czy ograniczenie szybkości sedymentacji [10]. Stąd też zasadniczo można wnioskować, że nanocząstki węglowe będą wykazywać szereg wspólnych własności niezależnie od metody ich syntezy obranej przez daną grupę badawczą. Jednakże, w opisie własności nanocząstek węglowych istnieje wiele niejednoznaczności.

3.1.2.1 Toksyczność nanocząstek węglowych

Pierwszą nierozstrzygniętą kwestią jest toksyczność nanocząstek węglowych. Z punktu widzenia toksyczności nanocząstek dowolnych materiałów istotne jest to, że w organizmie człowieka praktycznie nie ma barier ograniczających przemieszczanie cząstek o rozmiarze poniżej 10 nm. Nanocząstki mogą zatem swobodnie migrować z krwioobiegami do różnych narządów, ulegać w nich depozycji i wywoływać szkodliwe skutki zdrowotne [10]. Potencjalnie, nanocząstki węglowe charakteryzują się niższą toksycznością od nanocząstek nieorganicznych materiałów, takich jak siarczki, selenki czy tellurki metali (np. kadmu, ołowiu, cynku). Wynika to ze wspomnianego wyżej faktu, że węgiel stanowi budulec wielu cząsteczek organicznych w organizmach żywych [1]. Badania cytotoksyczności różnych nanomateriałów węglowych, w tym nanocząstek węglowych, nie dają jednoznacznych wyników [11]. Z jednej strony, nanostruktury węglowe mogą wykazywać szkodliwe działanie zbliżone do azbestu, prowadząc do nieodwracalnych uszkodzeń płuc. Z drugiej strony, badacze zwracają uwagę na to, że toksyczność nanocząstek węglowych może wynikać z obecności szkodliwych metali użytych w procesie syntezy [11].

3.1.2.2 Struktura i morfologia nanocząstek węglowych

Struktura i morfologia nanocząstek węglowych jest kolejną dyskusyjną kwestią. Jest to wynikiem dowolności nazewnictwa otrzymanych 0D nanostruktur węglowych. Przeglądając literaturę fachową można spotkać takie określenia 0D struktur węglowych, jak *nanocząstka węglowa*, *nanokropka węglowa*, *kropka węglowa*, *grafenowa kropka kwantowa*, *węglowa kropka kwantowa*. Nazwy te mogą dotyczyć jednego typu nanostruktury, a dobór określenia zależy jedynie od autorów publikacji, ponieważ w literaturze naukowej brakuje klasyfikacji *a priori*, stanowiącej jednolity i spójny system podziału 0D nanomateriałów węglowych na określone grupy i/lub (pod)klasy. Chociaż w literaturze można znaleźć postulaty o ujednoczeniu klasyfikacji, to nadal panuje dowolność nazewnictwa [4], [6] i [12]. Nawet w najnowszych przeglądowych pracach [2], wymienione wyżej określenia używane są zamiennie i traktowane jako synonimy.

Jednym ze sposobów podziału 0D struktur węglowych jest ten proponowany w pracy [13], w którym materiały te określa się wspólnym mianem „kropek” (z ang. *dots*), które podzielono na następujące trzy rodzaje:

- grafenowe kropki kwantowe (z ang. *graphene quantum dots*, GQDs) to jedna lub kilka warstw grafenowych z grupami funkcyjnymi przyłączonymi na krańcach. Morfologia tych struktur przypomina płatek.
- nanokropki węglowe (z ang. *carbon nanodots*, CNDs) są zawsze sferyczne, ale mogą być amorficzne i wtedy nazywane są nanocząstkami węglowymi, lub też mogą być krystaliczne i wówczas nazywa się je kropkami kwantowymi.
- polimerowe kropki (z ang. *polymer dots*, PDs) to zagregowane lub usieciowane polimery, powstałe z liniowych polimerów lub monomerów. Kropki te mogą również powstać z cząstki węglowej (rdzenia węglowego) i przyłączonego doń łańcucha polimerowego na drodze samoorganizacji.

W niniejszej rozprawie stosowane będzie ogólne określenie ‘nanocząstki węglowe’ na 0D nanostruktury węglowe, zgodnie z klasyfikacją proponowaną przez [4] i [13].

3.1.2.3 Własności optyczne nanocząstek węglowych

Chociaż w wielu publikacjach (np. [14] i [15]) pojawiają się stwierdzenia, że nanocząstki węglowe cechują się „niezwykłymi własnościami optycznymi”, to zarówno podstawowy mechanizm ich emisji, jak i związek między strukturą a własnościami optycznymi pozostają nierozstrzygnięte [5] i [15].

W ogólności, opisywane są następujące trzy ścieżki emisji nanocząstek węglowych [6], [15] i [16]:

- emisja rdzenia węglowego określona przez stopień jego krystaliczności i przypisywana przejściom $\pi-\pi^*$ wiązań $C=C$;
- emisja związana ze stanami powierzchniowymi wskutek obecności grup funkcyjnych związanych z rdzeniem węglowym;
- emisja stanów molekularnych, gdzie źródłem emisji są wolne lub związane cząsteczki fluorescencyjne, dominujące intensywność i charakter luminescencji.

Do wymienionych wyżej mechanizmów dodać można jeszcze jeden, za [13] i [17]:

- emisja wzmocniona sieciowaniem (z ang. *crosslinking-enhanced emission*, CEE) lub związana (sprzężona) z agregacją (z ang. *aggregation-induced emission*, AIE), wynikająca z usztywnienia struktury polimeru (przez jego sieciowanie lub przez obecność nanocząstek węgla). W konsekwencji zmniejsza się ilość wibracji i rotacji, co skutkuje zwiększeniem ilości przejść promienistych.

Jedną z podstawowych własności optycznych materiału jest (nie)zależność długości fali emitowanej od fali wzbudzającej. W tej kwestii w przypadku nanocząstek węglowych nie ma zgody między badaczami. Znaleźć można szereg prac, których autorzy twierdzą, że nanocząstki węglowe wykazują przestrajalną emisję (tj. zależną od fali wzbudzającej) [15,18-21]. Jednakże można znaleźć publikacje, których autorzy postulują niezależność emisji od fali wzbudzającej [22]. W części publikacji znaleźć można zachowawcze stwierdzenie, że własność ta zależy od wybranej metody syntezy [15]. Według [2] i [13], przestrajalność emisji wynikać może z niejednorodności struktury – we wzbudzonym roztworze znajdować się mogą cząstki o różnych rozmiarach, na których powierzchni

znajduje się wiele różnych grup funkcyjnych. W efekcie, każdy składnik zawieszin nanocząstek będzie aktywowany optycznie przez różne długości fali.

Kolejną dyskusyjną kwestią jest możliwość sterowania własnościami optycznymi nanocząstek węglowych poprzez różne grupy funkcyjne przyłączone do ich powierzchni. W literaturze można znaleźć zarówno prace stwierdzające istnienie takiej zależności [19,20,23,24], jak i publikacje jej zaprzeczające [25] i [26]. Przeciwnicy zależności emisji od rodzaju odczynnika argumentują, że grupa funkcyjna może wpłynąć na intensywność emitowanego światła, równocześnie nie wpływając znacząco na długość fali emisji, przytaczając dowody wskazujące na to, że luminescencję zmodyfikowanych nanocząstek węglowych dominowały cząsteczki fluorescencyjne (fluorofory) [27], które nie były związane z nanocząstkami węglowymi, ponieważ powstały jako produkty uboczne syntezy chemicznej. Aby wspomóc oczyszczanie otrzymanych nanomateriałów z produktów ubocznych, należało uwzględnić dodatkową obróbkę otrzymanych produktów syntezy. Jednak te zbędne molekuly były trudne do usunięcia, dlatego końcowy produkt filtracji nigdy nie składał się wyłącznie z nanocząstek węglowych. Niemniej jednak, oczyszczone nanomateriały charakteryzowały się znacznie niższą (o rząd wielkości) wydajnością emisji [27].

Część autorów wspomina również, że czynnikiem modyfikującym własności optyczne nanocząstek węglowych jest pH odczynnika [19] i [28]. I w tej kwestii jednakże nie udało się ustalić konkretnej zależności.

Istnieje jedna rozstrzygnięta własność optyczna nanocząstek węglowych – niemodyfikowane odczynnikami nanocząstki węglowe emitują światło o niewielkiej intensywności w zakresie fal odpowiadającym barwom fioletowo-niebieskim (380-500 nm) przy falach wzbudzających o długościach z zakresu 200-450 nm [15].

3.1.2.4 Metody otrzymywania nanocząstek węglowych

Jak wskazują autorzy przeglądowej publikacji [6], nieścisłości dotyczące opisu własności nanocząstek węglowych wynikają również z doboru metody ich otrzymywania.

Metody otrzymywania nanomateriałów można podzielić na dwie grupy: „top-down” (rozdrabnianie istniejących materiałów do skali nanometrycznej) i „bottom-up” (budowanie nowych struktur nanometrycznych atom po atomie metodą agregacji atomowej) [4], [9] i [29]. Podejście typu „top-down” obejmuje głównie fizyczne metody otrzymywania materiałów (wyładowanie łukowe, ablacja laserowa), natomiast techniki „bottom-up” – chemiczne syntezy, takie jak synteza hydrotermalna/solwotermalna, synteza w mikrofalach, piroliza czy kwasowe utlenianie. Zaletami metod chemicznych są wysoka wydajność i powtarzalność [4], natomiast wadami – czasochłonność i złożoność układów eksperymentalnych z uwagi na konieczność zapewnienia odpowiednich warunków doświadczalnych, tj. wysokich temperatur i ciśnień. Ponadto, jak podkreślono w [30] i [31], wiele parametrów może wpływać na własności nanocząstek, takie jak dobór metody syntezy, wybór prekursora, obecność różnych odczynników i dalsza obróbka. Co więcej, różne rodzaje nanocząstek węglowych mogą być otrzymywane z tych samych prekursorów w zależności od stosunku reagentów,

temperatury i pH [32] i [33]. Prekursory chemiczne niezbędne do zapoczątkowania reakcji często są toksyczne. Ponadto, w wyniku syntezy, oprócz docelowego produktu, czyli nanocząstek węglowych, powstają produkty uboczne. Molekuły te często są toksyczne, trudne do oddzielenia i utylizacji, a ich własności fotoluminescencyjne mogą zaburzać i dominować własności układu [34]. Dlatego też, aby oddzielić właściwy produkt reakcji od pobocznego, stosuje się pracochłonne i energochłonne procesy oczyszczania, które nie zawsze są skuteczne (por. podpunkt 3.1.2.3).

Alternatywę dla metod chemicznych stanowi ablacja laserowa w cieczy. W porównaniu z innymi metodami otrzymywania nanocząstek, ablacja laserowa jest uważana za metodę prostą i szybką [35]. Z uwagi na fakt, że w trakcie syntezy nie stosuje się toksycznych odczynników w roli prekursorów, technika ablacji laserowej postrzegana jest jako przyjazna dla środowiska. Kolejną zaletą tej metody jest możliwość łączenia różnych materiałów i cieczy w nieograniczonej kombinacji w celu wytworzenia zawiesin różnorodnych nanostruktur. Ponadto, dobór parametrów lasera umożliwia kontrolę nad wielkością, kształtem, rozkładem wielkości i strukturą otrzymanych nanocząstek [36].

3.2 Ablacja laserowa w cieczy

Z definicji, ablacja laserowa to proces usuwania makroskopowych fragmentów z powierzchni ciała stałego, wywołany oddziaływaniem wiązki laserowej z powierzchnią materiału. Impuls laserowy cechuje się krótkim czasem trwania ($\sim 10^{-13} - 10^{-8}$ s) oraz wysoką mocą maksymalną na jednostkę powierzchni ($\sim 10^6 - 10^{14}$ W/cm²) [36] i [37].

W literaturze fachowej do opisu parametrów wiązki laserowej, oprócz długości fali, stosuje się pojęcie *fluencji*, definiowanej jako energia impulsu przypadająca na jednostkę powierzchni (J/cm²). Każdy materiał ma konkretną wartość tzw. progę ablacji, określoną jako minimalna wartość fluencji, przy której następuje odparowanie (usunięcie) materiału. Gdy fluencja lasera przekracza wartość progową, materiał ulegnie ablacji [36] i [37].

Proces ablacji laserowej odbywać się może w próżni, gazie lub cieczy, z zastrzeżeniem, by dwa ostatnie ośrodki nie pochłaniały energii wiązki oraz by fluencja wiązki była wystarczająca do odparowania materiału [37]. Głównym zastosowaniem ablacji laserowej w próżni i gazie jest osadzanie cienkich warstw – metoda ta nosi wówczas nazwę osadzania laserowego (z ang. *Pulsed Laser Deposition*, PLD). Z kolei ablacja laserowa w cieczy (z ang. *Pulsed Laser Ablation in Liquids*, PLAL) wykorzystywana jest do tworzenia zawiesin nanocząstek w odczynnikach (zarówno polarnych, jak i niepolarnych) [37].

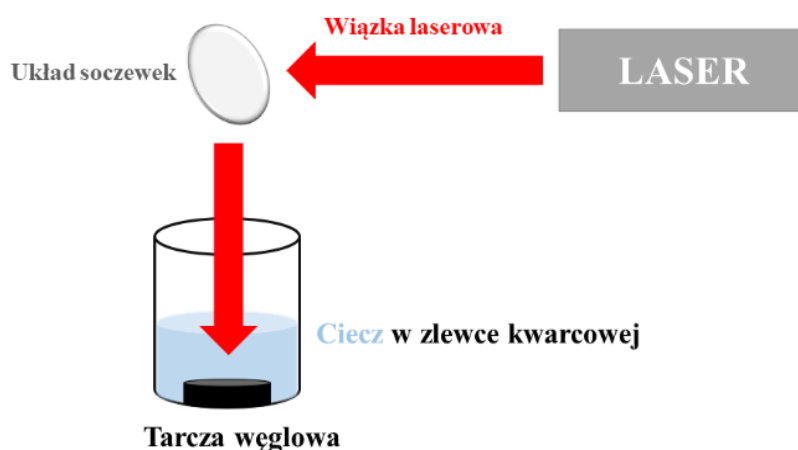
Ablację laserową w cieczy można prowadzić laserami o różnej długości impulsu, tj. milisekund, nanosekund, pikosekund i femtosekund. Długość impulsu laserowego warunkuje rodzaj oddziaływania wiązki z materiałem, a co za tym idzie – różne procesy fizyczne prowadzące do produkcji nanocząstek [38].

Z uwagi na to, że do eksperymentów opisywanych w niniejszej rozprawie wykorzystano laser nanosekundowy, w poniższym podrozdziale omówione zostaną procesy fizyczne i chemiczne zachodzące w trakcie ablacji nanosekundowej.

3.2.1 Schemat układu

Na układ doświadczalny do prowadzenia ablacji laserowej w cieczy składają się następujące elementy: laser impulsowy wraz z układem soczewek skupiającym wiązkę, zlewka (naczynie) z tarczą materiału oraz cieczą, w której prowadzony będzie proces [37]. Schemat układu przedstawiono na Rysunku 3.1.

Układ przedstawiony na Rysunku 3.1 przedstawia najbardziej powszechny sposób przeprowadzania procesu, tj. w konfiguracji pionowej, w której wiązka promieniowania laserowego pada na tarczę materiału pod kątem prostym do jej powierzchni. Należy zaznaczyć, że wiązka laserowa może być nieogniskowana lub skupiana na powierzchni tarczy za pomocą układu soczewek [36]. Układ przedstawiony na Rysunku 3.1 może zostać uzupełniony o systemy wspomagające mieszanie cieczy i produkty ablacji (np. przy użyciu myjki ultradźwiękowej lub zewnętrznego pola elektrycznego [38]) oraz układy mechaniczne przesuwające wiązkę laserową po powierzchni tarczy [36] i [39].



Rysunek 3.1 Elementy układu do syntezy nanocząstek węglowych metodą ablacji laserowej w cieczy [37]

Konfiguracja układu pokazana na Rys. 3.1 przedstawia tzw. tryb wsadowy (z ang. *batch mode*), w którym ciecz jest nieruchoma w trakcie procesu. Proces odbywa się w określonej objętości płynu w zlewce lub fiolce przez określony czas, po upływie którego tarcza jest usuwana, a otrzymana zawiesina nanocząstek poddana dalszej obróbce lub badaniom materiałowym. Metoda ta jest powszechnie stosowana w celach badawczych, ponieważ pozwala szybko i bez dodatkowego wyposażenia (tj. pompy, kuwety przepływowe) uzyskać zawiesiny nanocząstek [5], [36] i [39]. Ponadto, taka konfiguracja układu pozwala na zmniejszenie ryzyka zanieczyszczenia zawiesin dzięki ograniczeniu ilości komponentów. Należy jednak zauważyć, że w trybie wsadowym wydajność procesu ablacji może być niższa od oczekiwanej wskutek ekranowania wiązki laserowej przez produkty ablacji, takie jak wyprodukowane nanocząstki, obłok

plazmowy, pęcherzyk kawitacyjny. Wszystkie te elementy pochłaniają energię wiązki laserowej, prowadząc do jej osłabienia. W konsekwencji, energia wiązki docierająca do powierzchni docelowej tarczy jest niższa od założonej, co negatywnie wpływa na wydajność procesu.

Proces ablacji w cieczy może być również prowadzony w tzw. trybie przepływowym (z ang. *flow mode*), w którym przepływająca ciecz jest mieszana z kontrolowaną prędkością. W ten sposób odparowany materiał jest usuwany ze strefy ablacji [40] i [41]. Do zalet trybu przepływowego należy możliwość produkcji dużych objętości zawiesin. Ponadto, wskutek zmniejszenia efektu ekranowania wiązki laserowej przez produkty ablacji, wydajność procesu zwiększa się. Jednakże stosowanie dodatkowych elementów mieszających płyn znacząco zwiększa ryzyko zanieczyszczenia otrzymanej zawiesiny oraz utraty części nanocząstek wskutek przepływu zawiesiny przez dodatkowe elementy układu (pompę i przewody).

3.2.2 Mechanizmy powstawania nanocząstek w procesie ablacji nanosekundowej

Ablacja nanosekundowym impulsem laserowym ma głównie charakter termiczny. Przebieg procesu można pokrótce opisać w następujący sposób: w wyniku oddziaływania z wiązką laserową powierzchnia tarczy zostaje podgrzana do temperatur sięgających kilku tysięcy kelwinów, co powoduje odparowanie materiału i uformowanie obłoku plazmowego. Ekspansja (rozszerzanie) obłoku jest ograniczona przez otaczającą go ciecz. Ciśnienie wewnątrz obłoku sięga gigapaskali. Obłok plazmowy składa się z atomów, jonów, elektronów i molekuł, których źródłem był materiał tarczy. Elementy te oddziałują z otaczającą cieczą poprzez różnego rodzaju reakcje chemiczne. W pierwszych fazach procesu obłok rozpręża się, następnie zaczyna się kurczyć, by po setkach milisekund zapaść się. Po implozji (pęknięciu) obłoku następuje uwolnienie nanocząstek powstałych w fazie chłodzenia plazmy (zapadania obłoku). Nanocząstki dyfundują do otaczającej cieczy, tworząc zawiesinę [36], [37] i [39]. Proces ablacji można zatem podzielić na trzy etapy: powstawania (oddziaływanie wiązki laserowej z materiałem), przekształcenia (przemiana, transformacja, faza plazmy) i kondensacji (tworzenie pęcherzyków kawitacyjnych) obłoku plazmowego [5] i [42].

Wyróżnia się trzy mechanizmy powstawania nanocząstek w procesie ablacji nanosekundowej:

- odparowanie termiczne (ablacja termiczna), w którym to procesie pochłonięcie promieniowania laserowego przez materiał tarczy skutkuje jej nagraniem do temperatury przekraczającej temperaturę wrzenia materiału. Gwałtowne parowanie nagrzanej warstwy skutkuje powstaniem obłoku plazmowego [37] i [43].
- wybuchowe wrzenie objętościowe (tzw. eksplozja faz), kiedy pochłonięcie promieniowania laserowego przez materiał tarczy i otaczającą ciecz skutkuje nagraniem układu do temperatur przekraczających temperaturę krytyczną. Wówczas następuje szybkie przejście z fazy przegrzanej cieczy w mieszaninę pary i cieczy. Ponieważ objętość fazy gazowej znacznie przekracza objętość

cieczy, nagłe wrzenie przypomina eksplozję [44] i powoduje wyrzucanie mieszaniny pary i kropelek cieczy [43].

- fragmentacja materiału przez falę ściskającą przemieszczającą się w głąb materiału. Zjawisko to jest szczególnie znaczące w przypadku materiałów kruchych, takich jak grafit polikrystaliczny [45]. Fala ściskająca w tarczy powstaje wskutek oddziaływania ciśnienia odrzutu par powstających podczas ablacji na powierzchnię tarczy. Wówczas na powierzchni tarczy wartości temperatury i ciśnienia przekraczają wartości krytyczne, które dla węgla wynoszą odpowiednio $T_c = 6810$ K, $p_c = 220$ MPa. Jak pokazano w pracy [45], przekroczenie wartości krytycznych następuje przy stosunkowo niskich wartościach fluencji (ok. 6 J/cm^2 dla długości fali wiązki laserowej 1064 nm). W takich warunkach generowane fale są na tyle silne, że prowadzą do powstawania wysokich naprężeń mechanicznych w tarczy, co w konsekwencji prowadzi do jej kruszenia (niszczenia) i powstawania makroskopowych odłamków.

3.2.3 Wydajność procesu ablacji nanosekundowej

Wydajność ablacji jest jednym z najważniejszych parametrów procesu, decydującym o ilości impulsów potrzebnych do wytworzenia zawiesiny nanocząstek o konkretnym stężeniu. Definiuje się ją jako masę usuniętą z jednostki powierzchni przez jeden impuls laserowy. Jak pokazano w pracy [43], wydajność ablacji tarczy grafitowej zależy od energii impulsu laserowego i długości fali.

Jak stwierdzono w pracy [43], próg ablacji grafitu wynosi około 1 J/cm^2 . Po przekroczeniu tego progu, w zakresie fluencji $1\text{-}10 \text{ J/cm}^2$, wydajność jest liniową funkcją fluencji. Przy wartościach fluencji przekraczających 10 J/cm^2 następuje nasycenie wydajności ablacji (obszar *plateau*). Jest to spowodowane tym, że na wydajność ablacji wpływ wywiera zarówno pochłanianie promieniowania laserowego w materiale tarczy, jak i pochłanianie przez plazmę. Dopóki efekt pochłaniania promieniowania laserowego przez obłok plazmowy jest zaniedbywalny, wydajność rośnie liniowo wraz z fluencją. Z dalszym wzrostem fluencji pochłanianie w obłoku plazmowym zatrzymuje część energii promieniowania laserowego, zanim dotrze ono do powierzchni tarczy. Efekt ten jest najsilniejszy przy długości fali 1064 nm, gdyż pochłanianie obłoku jest największe dla dłuższych fal. Wzrost ilości materiału odparowanego z tarczy zwiększa udział pochłaniania w obłoku w bilansie energetycznym. W wyniku tego, im większa fluencja, tym mniejsza jej część dociera do tarczy.

Jak pokazano w pracy [45], funkcja logarytmiczna jest dobrym przybliżeniem wydajności ablacji. Zależność logarytmiczną obserwuje się w zakresie niewielkich fluencji $<10 \text{ J/cm}^2$.

Przy jeszcze wyższych fluencjach nasycenie zmienia się w ponowny, szybki wzrost wydajności, co spowodowane jest zmianą mechanizmu ablacji z termicznego odparowania na wybuchowe wrzenie lub kruszenie tarczy wskutek ciśnienia odrzutu. Wzrost wydajności pociąga za sobą pogorszenie jakości otrzymywanych zawiesin. Wartości progowe dla grafitu (przejścia między termicznym odparowaniem a eksplozją

faz), wyznaczone w [43], zależą od długości fali i wynoszą odpowiednio 10, 25 i 55 J/cm² dla 355, 532 i 1064 nm.

Na wydajność ablacji wpływać będzie również rodzaj użytego odczynnika. Najczęściej stosowanymi reagentami są woda i odczynniki organiczne (np. etanol). Jak pokazano w pracach [46] i [47], wydajność ablacji jest mniejsza w odczynnikach organicznych niż w wodzie. Jest to spowodowane pochłanianiem wiązki laserowej, któremu towarzyszy rozkład reagenta na prostsze formy, takie jak węgiel i węglowodory. Jak pokazano w pracy [47], im wyższe stężenie odczynnika organicznego, tym wydajność ablacji jest mniejsza. Ponadto, obecność dodatkowych molekuł w zawiesinie będzie wpływała na wtórne zmniejszenie wydajności, wskutek rozpraszania energii wiązki laserowej lub jej pochłaniania.

3.2.4 Złożony wpływ parametrów procesu ablacji na własności nanocząstek

Na własności zawiesin nanocząstek otrzymanych w procesie ablacji laserowej wpływają następujące parametry: własności tarczy, parametry lasera (długość fali generowanej wiązki, długość trwania impulsu, częstotliwość repetycji, energia i moc wiązki), własności cieczy, w której odbywa się proces i obecność (lub brak) czynników zewnętrznych.

Struktura materiału tarczy (tj. struktura krystaliczna, współczynnik przewodności cieplnej, temperatura topnienia) wpływa na wartość progu ablacji, a tym samym, na odpowiedni dobór parametrów wiązki laserowej, aby doprowadzić do odparowania materiału [36]. Jak pokazano w pracy [45], na mechanizm ablacji istotny wpływ mogą mieć własności mechaniczne materiału tarczy.

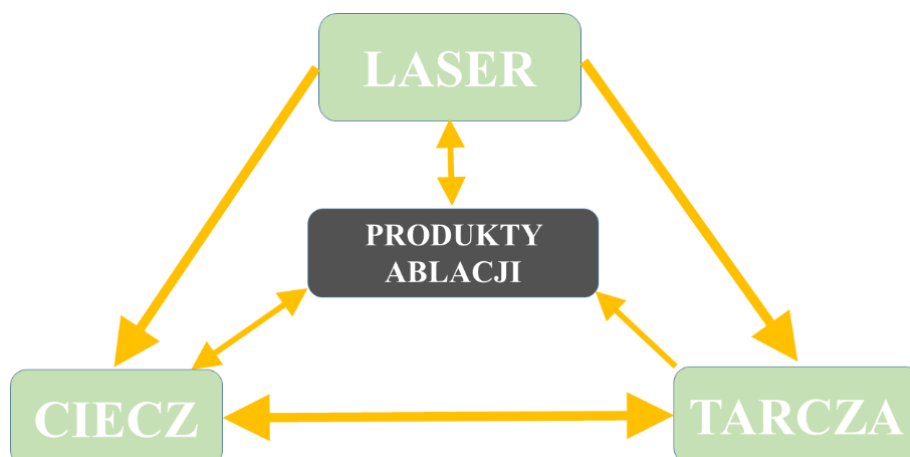
Jak wspomniano w punktach 3.2.2 i 3.2.3, długość fali wiązki laserowej i fluencja wpływają na oddziaływanie wiązki z materiałem tarczy, prowadząc do różnych mechanizmów powstawania cząstek. Ponadto, istnieją wzajemnie wykluczające się wymogi dotyczące optymalnej wartości fluencji w trakcie procesu. Po pierwsze, prowadzenie procesu w warunkach znacznie powyżej progu ablacji prowadzi do zwiększenia jego wydajności [43]. Z drugiej strony, wysokie wartości fluencji powodują rozpryskiwanie cieczy w trakcie procesu oraz prowadzą do pogorszenia jakości otrzymanych struktur, tj. do zwiększenia niejednorodności ich kształtów czy zwiększenia rozmiaru nanocząstek węglowych wskutek zmiany mechanizmu ablacji [5,43,48-51]. Jednakże wyższa fluencja prowadzi do otrzymywania struktur o wysokim stopniu krystaliczności [52]. Z kolei niższe wartości fluencji prowadzą do otrzymywania amorficznych nanocząstek o dużych rozmiarach [52].

Ciecz oddziałuje na nanocząstki na wszystkich etapach procesu, od formowania plazmy, poprzez powstawanie pęcherzyków kawitacyjnych, do zarodkowania i wzrostu cząstek [39]. Oprócz wspomnianego wyżej wpływu na wydajność ablacji (por. punkt 3.2.3), dobór cieczy będzie decydował o takich parametrach nanocząstek, jak ich kształt, rozmiar, stabilność, czy własności optyczne [39]. Doborem odczynnika można zatem wpływać na obszar zastosowań otrzymanej zawiesiny nanocząstek.

Rodzaj odczynnika wpływać będzie na stabilizację rozmiaru nanocząstek lub ich tendencję do aglomeracji. Aglomeracji przeciwdziałać można metodą steryczną, tj. używając polimerów takich jak poliwinylpirolidon (PVP), poli(tlenek etylenu) (PEG) czy polietylenoimina (PEI), lub metodą elektrostatyczną, wykorzystując surfaktanty czy roztwory soli [35]. Oprócz wpływu na rozmiar i stabilność, rodzaj odczynnika będzie warunkował kształt i własności optyczne nanocząstek. Zaobserwowano na przykład, że prowadzenie procesu ablacji w odczynnikach utleniających, takich jak woda, aceton, etanol, czy alkohol izopropylowy, powoduje tworzenie utlenionych form nanocząstek (np. kropek z tlenku grafenu) [5, 52-46]. Z kolei synteza w beztlenowych cieczach, takich jak ciekły azot, dimetyloformamid (DMF), benzen, cykloheksan prowadzi do otrzymywania nieutlenionych form nanocząstek (takich jak nanodiamenty) [57-59]. Ponadto, nanocząstki węglowe otrzymywane np. w PEG₅₀₀ wykazują najsilniejszą emisję, podczas gdy nanocząstki otrzymywane w wodzie *de facto* nie emitują światła (wykazują zanedbywalnie niską intensywność emisji) [5] i [60]. Ponadto, prowadzenie procesu w wodzie prowadzi do powstawania porowatych i pofałdowanych arkuszy grafenu, natomiast w beztlenowych reagentach prowadzi do tworzenia grafenowych kropek kwantowych czy nanokropek węglowych domieszkowanych azotem [61-64].

Jak wspomniano w punkcie 3.2.1, konfiguracja układu eksperymentalnego może wpływać na jakość otrzymanych struktur i wydajność procesu, m.in. wskutek usuwania powstałych cząstek ze strefy ablacji (w trybie przepływowym). Rozmiar otrzymanych cząstek można kontrolować wprowadzając myjkę ultradźwiękową do układu, która spowoduje mieszanie płynu w trakcie ablacji [60] i [65]. Obecność zewnętrznego pola magnetycznego może mieć wpływ na morfologię, kształt i kierunek wzrostu nanocząstek [38].

Na Rysunku 3.2 pokazano zależności między poszczególnymi elementami w układzie eksperymentalnym. Jak pokazano, w trakcie trwania impulsu laserowego dochodzi do wielu oddziaływań zachodzących jednocześnie, takich jak wiązka promieniowania laserowego („laser”)–ciecz, laser–tarcza, laser–produkty ablacji, ciecz–produkty ablacji, ciecz–tarcza. Wiązka promieniowania laserowego, tarcza i ciecz stanowią wraz z produktami ablacji sprzężony system wskutek oddziaływań, które występują między nimi w układzie w krótkim czasie trwania impulsu laserowego.



Rysunek 3.2 Zależności pomiędzy poszczególnymi elementami procesu ablacji [37]

Złożony wpływ parametrów ablacji na własności cząstek jest m.in. wynikiem postaci procesu syntezy (bezpośrednia ablacja w cieczy bez dodatkowych etapów obróbki), która pociąga za sobą konieczność kompromisu dotyczącego doboru parametrów w celu uzyskania optymalnych własności nanocząstek.

Zawiesiny nanocząstek węglowych otrzymanych w procesie ablacji mogą zostać poddane dalszej obróbce, takiej jak rozdrabnianie laserowe w cieczy (z ang. *Laser Fragmentation in Liquid*, LFL) [66], czy laserowe przetapianie w cieczy (z ang. *Laser Melting in Liquid*, LML) [67]. Procesy obróbki odbywają się po usunięciu tarczy z naczynia i mają na celu modyfikację własności nanocząstek węglowych, np. zmniejszenie/zwiększenie rozmiaru, modyfikacja powierzchni (utlenienie, redukcja) [36] i [39].

Jak pokazano w [60], podział procesu ablacji laserowej na dwa etapy (produkcja i rozdrabnianie) umożliwia lepszą kontrolę parametrów w każdym kroku syntezy. Jak stwierdzono, ablacja wiązką laserową o długości 1064 nm jest bardziej wydajna od produkcji wiązką o długości 355 nm, a proces produkcji przy użyciu 1064 nm może być prowadzony przy maksymalnej wartości fluencji 3,5 J/cm², żeby uniknąć rozpryskiwania cieczy w trakcie procesu (i jej ubytkowi z naczynia). W publikacji pokazano również, że drugi etap syntezy prowadzi do rozdrobnienia powstałych po ablacji cząstek. Etap rozdrabniania cząstek przy użyciu 1064 nm może odbywać się z maksymalną fluencją 7 J/cm² – przy fluencjach powyżej tej wartości ponownie zaobserwowano rozpryskiwanie cieczy. Autorzy [60] pokazali, że dwuetapowy proces pozwala na uzyskanie drobniejszych cząstek węglowych, które charakteryzują się intensywniejszą emisją od cząstek uzyskanych po jednostopniowej ablacji.

3.3 Wnioski z analizy literatury przedmiotu

Analiza literatury przedmiotu dokonana w podrozdziale 3.1 wykazała istnienie wielu niejednoznaczności w opisie własności nanocząstek węglowych. Jak pokazano, jedną z przyczyn takiego stanu rzeczy stanowi brak jednolitej nomenklatury. Zgodnie z klasyfikacją proponowaną przez [4] i [13], w niniejszej rozprawie stosowane będzie ogólne określenie „nanocząstki węglowe” na badane nanomateriały.

Jak wskazano, własności strukturalne i optyczne nanocząstek węglowych w znacznym stopniu zależą od metody ich wytwarzania. Dobór metody warunkuje ilość i rodzaj użytych odczynników oraz obecność produktów ubocznych zaburzających opis własności otrzymanych nanostruktur. Przyczyniać się to może m.in. do braku jednoznacznej zależności między strukturą a własnościami emisyjnymi i w konsekwencji trudności w ustaleniu mechanizmu emisji nanocząstek węglowych.

Najczęściej do wytwarzania nanocząstek węglowych stosuje się metody chemiczne, których zaletą jest wysoka wydajność produkcji, natomiast wadą – czasochłonność, energochłonność, obecność produktów ubocznych utrudniających opis własności nanocząstek i szkodliwość używanych prekursorów. Alternatywę dla metod chemicznych stanowi ablacja laserowa w cieczy. W porównaniu z innymi metodami wytwarzania nanocząstek, technika ta jest uważana za metodę prostą, szybką oraz przyjazną dla środowiska m.in. z uwagi na brak konieczności stosowania prekursorów reakcji chemicznej.

Na proces ablacji laserowej cieczy wpływa wiele parametrów, wśród których wymienić można rodzaj cieczy i strukturę materiału tarczy, oddziaływanie wiązki laserowej z cieczą oraz z tarczą, czy parametry wiązki laserowej, takie jak długość fali i fluencja. Wpływ poszczególnych parametrów na wydajność ablacji i własności otrzymanych zawiesin nanocząstek węglowych tworzy zawiłą sieć powiązań, które często prowadzą do wzajemnie wykluczających się warunków w procesie ablacji odnośnie konkretnych własności nanocząstek. Na przykład, istnieją wzajemnie wykluczające się wymagania dotyczące produkcji i rozdrabniania nanocząstek. Prowadzenie procesu ablacji z zastosowaniem niskich wartości fluencji doprowadzi do powstawania stosunkowo dużych cząstek, natomiast stosowanie nadmiernej fluencji w trakcie procesu może doprowadzić do kruszenia tarczy i powstawania jej odłamków w zawieszynie. Aby umożliwić lepszą kontrolę wpływu parametrów procesu na własności nanocząstek, autorzy publikacji [60] sugerują podział procesu ablacji na dwa etapy: produkcji nanocząstek i ich rozdrabniania.

W Rozdziale 3 pokazano, że w literaturze naukowej brakuje jednoznacznego stanowiska dotyczącego mechanizmu powstawania nanocząstek węglowych i wpływu poszczególnych parametrów procesu ablacji na ich własności. Pokazane niejednoznaczności utrudniają kontrolę nad własnościami otrzymanych nanocząstek oraz, w konsekwencji, ich zastosowaniem w konkretnym obszarze. To nierozstrzygnięte zagadnienie stanowi podstawowy problem badawczy, stanowiący motywację do badań opisanych w niniejszej rozprawie.

4 Metodyka własnych badań eksperymentalnych

4.1 Materiały

Do procesu ablacji wykorzystano tarczę węglową o czystości 99,997%, średnicy 25 mm i grubości 4 mm (Goodfellow, Wielka Brytania), która przed każdym użyciem była przepłukiwana wodą dejonizowaną. W miarę potrzeby, powierzchnia tarczy była czyszczona mechanicznie papierem ściernym. Zabiegi te miały na celu usunięcie ewentualnych zanieczyszczeń na powierzchni tarczy.

W syntezach używano następujących odczynników: wody dejonizowanej (DI) pobranej z laboratoryjnego demineralizatora (Hydrolab HLP 10, Polska), ciekłej etylenodiaminy (EDA, cz.d.a, próba $\geq 99,5\%$ (GC), Sigma-Aldrich GmbH, Niemcy), ciekłej rozgałęzionej polietylenoiminy (PEI, cz.d.a., średnia masa cząsteczkowa ~ 800 , gęstość 1,05 g/ml przy 25°C, Sigma-Aldrich GmbH, Niemcy), kwasu azotowego (V) (HNO₃, 5M, cz.d.a, Warchem, Polska), wody utlenionej (H₂O₂, 3%, cz.d.a, Stanlab, Polska), wody amoniakalnej (NH₃(aq), 25%, cz.d.a., Warchem, Polska), wodorotlenku sodu (NaOH, cz.d.a., Sigma-Aldrich GmbH, Niemcy), alkoholu izopropylowego (IPA, C₃H₈O, 99,7%, cz.d.a, Chempur, Polska), wodnego roztworu mocznika o stężeniu masowym 40%. Roztwór mocznika został sporządzony poprzez rozpuszczenie 80 g stałego mocznika (CH₄N₂O, ACS reagent, Sigma-Aldrich GmbH, Niemcy) w 120 g wody dejonizowanej.

4.2 Metody otrzymywania nanocząstek węglowych

Do otrzymywania zawiesin nanocząstek węglowych wykorzystano laser Nd:YAG 981E (Quantel, Francja), który znajduje się w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki PAN (IPPT PAN) w Warszawie. Laser ten generuje impulsową wiązkę o częstotliwości repetycji 10 Hz i długości impulsu 10 ns. Oba te parametry w trakcie syntez potraktowano jako stałe, natomiast zmieniano inne parametry lasera, takie jak długość fali wiązki laserowej czy fluencję. W trakcie syntez zmieniano również ilość etapów procesu, czas ich trwania, oraz rodzaj, ilość i kolejność dodawanej cieczy, w której odbywał się proces. W trakcie procesów syntezy laserowej, naczynie z tarczą grafitową lub zawiesiną nanocząstek węglowych znajdowało się w myjce ultradźwiękowej.

4.2.1 Synteza nanocząstek węglowych w odczynnikach z grupami aminowymi

Procesy syntezy nanocząstek węglowych w odczynnikach z grupami aminowymi był dwuetapowy. Pierwszy etap procesu polegał na ablacji tarczy grafitowej, natomiast drugi na wtórnej obróbce wiązką laserową zawiesiny nanocząstek uzyskanych po ablacji. Należy zaznaczyć, że drugi etap syntezy odbywał się bez obecności tarczy.

Syntezy prowadzone były w kwarcowych zlewkach o średnicy 40 mm (ablacja) i 20 mm (obróbka wiązką laserową). W obu zlewkach objętość cieczy była taka sama, tj. 25 ml. Jak wspomniano, każdy etap syntezy odbywał się w myjce ultradźwiękowej.

Parametry syntez podsumowano w Tabeli 4.1.

Tabela 4.1 Parametry syntezy nanocząstek węglowych w odczynnikach z grupami aminowymi

Parametr	Etap	Uwagi
Ciecz	Ablacja	Maksymalnie stężona PEI
		Maksymalnie stężona EDA
		40% (wag.) roztwór mocznika
		Woda dejonizowana
	Obróbka zawiesiny nanocząstek węglowych wiązką laserową	Maksymalnie stężona PEI
		Maksymalnie stężona EDA
		40% (wag.) roztwór mocznika
		Woda dejonizowana
Długość fali wiązki laserowej	Ablacja	1064 nm
		532 nm
	Obróbka zawiesiny nanocząstek węglowych wiązką laserową	1064 nm
		532 nm
Fluencja impulsu laserowego	Ablacja	2 J/cm ²
		3,5 J/cm ²
	Obróbka zawiesiny nanocząstek węglowych wiązką laserową	7 J/cm ²
		15 J/cm ²
Czas trwania	Ablacja	15 min
		30 min
	Obróbka zawiesiny nanocząstek węglowych wiązką laserową	60 min

Eksperymenty prowadzone w ramach tego zadania badawczego podzielić można na cztery podzadania: badania wstępne, analiza ilościowa własności nanocząstek, odtworzenie warunków ablacji bez obecności tarczy (zwane dalej „symulacją”), analiza wpływu wiązki laserowej na etapie obróbki laserowej.

W ramach badań wstępnych, syntezy prowadzono w maksymalnie stężonych PEI i EDA, sprawdzając wpływ długości fali wiązki laserowej i czasu ablacji na własności zawiesin nanocząstek. W Tabeli 4.2 zestawiono parametry syntezy każdej próbki z ich nazwami.

Tabela 4.2 Parametry badań wstępnych syntezy nanocząstek węglowych w odczynnikach z grupami aminowymi

Medium	Etap 1 (ablacja)	Etap 2 (rozdrabnianie)	Nazwa próbki
PEI	15 minut 1064 nm 3,5 J/cm ²	60 minut 1064 nm 7 J/cm ²	PEI-15-1064
	30 minut 1064 nm 3,5 J/cm ²	60 minut 1064 nm 7 J/cm ²	PEI-30-1064
	15 minut 532 nm 3,5 J/cm ²	60 minut 532 nm 7 J/cm ²	PEI-15-532
	30 minut 532 nm 3,5 J/cm ²	60 minut 532 nm 7 J/cm ²	PEI-30-532
EDA	15 minut 1064 nm 3,5 J/cm ²	60 minut 1064 nm 7 J/cm ²	EDA-15-1064
	30 minut 1064 nm 3,5 J/cm ²	60 minut 1064 nm 7 J/cm ²	EDA-30-1064
	15 minut 532 nm 3,5 J/cm ²	60 minut 532 nm 7 J/cm ²	EDA-15-532
	30 minut 532 nm 3,5 J/cm ²	60 minut 532 nm 7 J/cm ²	EDA-30-532

Po ustaleniu warunków prowadzących do uzyskania optymalnych własności optycznych (tj. maksymalna intensywność emisji), przeprowadzono analizę ilościową własności nanocząstek otrzymanych w maksymalnie stężonych PEI i EDA w następujących warunkach procesu: długość fali wiązki laserowej w trakcie obu etapów syntezy 532 nm, czas trwania ablacji 15 min, fluencja impulsu laserowego na etapie ablacji 3,5 J/cm² i 7 J/cm² na etapie obróbki laserowej. Otrzymane w ten sposób zawiesiny nanocząstek poddane zostały dializie na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej. Oczyszczanie i frakcjonowanie odbywało się wobec wody demineralizowanej przez 5 dni na membranie Spectra/Por® Dialysis Membrane Biotech Cellulose Ester (CE) Tubing MWCO: 500-1000 D (Repligen, Stany Zjednoczone). Po dializie nadmiar wody usunięto, podgrzewając próbki do 60°C. Następnie analizie poddano materiał z membrany (retentat), jak i stężony filtrat (ciecz poza membraną).

Eksperymenty z odtworzeniem warunków ablacji w cieczy bez obecności tarczy („symulacja”) prowadzono dla maksymalnie stężonego PEI i EDA oraz dla 40% (wag.) wodnego roztworu mocznika z użyciem podstawowej długości fali wiązki laserowej, tj. 1064 nm oraz fluencji impulsu 3,5 J/cm². Sprawdzano, w jaki sposób własności optyczne (absorbancja i emisja) roztworów po symulacji ablacji zmieniają się po upływie kilku dni/godzin od wykonania eksperymentu.

Badanie wpływu drugiego etapu procesu na własności nanocząstek węglowych (tj. naświetlania zawiesiny nanocząstek wiązką laserową) prowadzono przy następujących parametrach syntezy: długość fali wiązki laserowej w trakcie obu etapów syntezy 1064 nm, czas trwania ablacji 15 min, czas obróbki laserowej zawiesiny cząstek 60 min, fluencja impulsu laserowego na etapie ablacji 2 J/cm² i 15 J/cm² na etapie obróbki laserowej. Syntezy prowadzono w wodzie lub w 40% (wag.) wodnym roztworze mocznika obecnym w obu etapach procesu.

Ponadto, proces syntezy został zmodyfikowany przez autorkę w następujący sposób: etap pierwszy procesu, tj. ablacja tarczy grafitowej, odbywał się w wodzie dejonizowanej (z fluencją 2 J/cm² przez 15 min). Następnie, do powstałej zawiesiny nanocząstek węglowych w wodzie dodano ok. 1 ml 40% (wag.) roztworu mocznika. Otrzymaną w ten sposób mieszaninę nanocząstek węglowych i mocznika naświetlano wiązką laserową przez 60 min z fluencją impulsu 15 J/cm². Długość fali wiązki laserowej w trakcie obu etapów syntezy wynosiła 1064 nm.

4.2.2 Synteza nanocząstek węglowych w wodzie dejonizowanej

W tym zadaniu badawczym synteza nanocząstek węglowych była jednostopniowa i polegała na ablacji tarczy grafitowej w 25 ml wody dejonizowanej w następujących warunkach: długość fali wiązki laserowej 1064 nm, czas trwania ablacji 5 min, fluencja impulsu laserowego 4 J/cm².

Do separacji (zwanej dalej wirowaniem) dużych frakcji obecnych w zawiesinie nanocząstek węglowych w wodzie użyto wysokoobrotową mikrolitrową wirówkę laboratoryjną MICRO CD2012 (Phoenix Instrument, Niemcy), znajdującą się w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki PAN (IPPT PAN) w Warszawie. Proces wirowania prowadzono z prędkością 14000 r.p.m. Separację frakcji prowadzono w dwóch turach, odbywających się w odstępie tygodnia od dnia zakończenia pierwszej z nich. W trakcie każdej tury, sprawdzano, w jaki sposób czas trwania wirowania wpływa na absorbancję nanocząstek. Testowano dwa czasy wirowania: 60 i 120 minut.

4.2.3 Zaproponowany przez autorkę sposób modyfikacji własności optycznych nanocząstek węglowych

W tym zadaniu badawczym wykorzystano zawiesinę nanocząstek węglowych w wodzie dejonizowanej otrzymaną w sposób opisany w punkcie 4.2.2, tj. po ablacji tarczy grafitowej w wodzie i po odseparowaniu dużych frakcji poprzez wirowanie. Do zawiesiny nanocząstek węglowych w wodzie dodano 1 ml odczynnika (kwasu azotowego (V), wody utlenionej, wody amoniakalnej, wodorotlenku sodu, alkoholu izopropylowego, mocznika, PEI) w taki sposób, by jego stężenie w powstałej mieszaninie wynosiło ok. 1% (obj.).

4.3 Metody badań własności nanocząstek węglowych

Otrzymane zawiesiny nanocząstek węglowych zostały zbadane ze względu na ich skład chemiczny i strukturę krystaliczną, kształt i rozmiar oraz własności optyczne.

4.3.1 Analiza struktury krystalicznej i składu chemicznego

Do badań struktury krystalicznej i składu chemicznego nanocząstek węglowych wykorzystano następujące metody diagnostyczne: rentgenowską analizę dyfrakcyjną (XRD) oraz spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR).

4.3.1.1 Rentgenowska analiza dyfrakcyjna (XRD)

Badania dyfrakcyjne prowadzone były na urządzeniu D8 Discover Diffractometer AX (Bruker, Niemcy), wyposażonym w lampę $\text{CuK}\alpha$ i znajdującym się w IPPT PAN. Pomiary prowadzone były w zakresie kątów $10\text{-}50^\circ$. Próbkę do badań przygotowano przez nakroplenie zawiesiny ($1\ \mu\text{l}$) na polimerowy podkład i suszenie w temperaturze pokojowej przez 24 h.

4.3.1.2 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Pomiary spektroskopowe FTIR wykonano na urządzeniu Nicolet iS 10 FTIR Spectrometer (ThermoFisher Scientific Inc, Stany Zjednoczone), znajdującego się na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej. Pomiary wykonano w zakresie $400\text{-}4000\ \text{cm}^{-1}$ z rozdzielczością $2\ \text{cm}^{-1}$ w trybie transmisyjnym. Przed wykonaniem pomiarów, odparowano rozpuszczalnik z zawiesiny nanocząstek, pozostały osad utarło w moździerzu z bromkiem potasu KBr (FT-IR grade, Sigma-Aldrich GmbH, Niemcy). Otrzymaną mieszaninę uformowano do postaci pastylki w prasie z naciskiem 2 ton przez 1 minutę.

4.3.2 Analiza kształtu i rozmiaru

Do analizy kształtu i rozmiarów otrzymanych nanocząstek węglowych wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM), transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM) i metodę dynamicznego rozpraszania światła (DLS).

4.3.1.1 Obrazowanie mikrostruktury mikroskopami SEM i TEM

Przed pomiarami mikroskopowymi, próbki zostały nakropione na siatki miedziane z błoną formvarowo-węglową (300 mesh, EM Resolutions Ltd., Wielka Brytania) i suszone w temperaturze pokojowej przez 24 godziny.

Pomiary prowadzono wykorzystując mikroskop SEM (JSM-6390LV, JEOL Ltd., Stany Zjednoczone), znajdującego się w Instytucie Medycyny Doświadczalnej i Klinicznej PAN (IMDiK PAN) w Warszawie. Ponadto, pomiary prowadzono z wykorzystaniem dwóch mikroskopów TEM. Do pomiarów kształtu i rozmiaru nanocząstek wykorzystano urządzenie FEI JEM-1011 (JEOL Ltd., Stany Zjednoczone), wyposażone w działo emisji polowej FEG i układ korekcji aberracji sferycznej soczewek, znajdującego się w IMDiK PAN.

Uzupełnieniem analizy kształtu i rozmiarów nanocząstek węglowych były dodatkowe pomiary rozmiaru przy wykorzystaniu transmisyjnego mikroskopu elektronowego w wysokiej rozdzielczości TITAN THEMIS 200kV G2 (FEI Technologies Inc., Stany Zjednoczone). Mikroskop ten znajduje się na Wydziale Inżynierii Procesowej i Chemicznej Politechniki Warszawskiej.

4.3.1.2 Dynamiczne rozpraszanie światła (DLS)

Pomiary rozmiarów nanocząstek węglowych wykonano przy użyciu urządzenia Zetasizer NANO ZS (Malvern Instruments, Wielka Brytania), znajdującego się na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej. Pomiary prowadzono z wykorzystaniem długości fali lasera 633 nm, każdą próbkę mierzono pięciokrotnie.

Pomiary uzupełniające prowadzono przy użyciu urządzenia Brookhaven 90 Plus Particle Size Analyzer (Brookhaven Instruments Corp., Stany Zjednoczone), znajdującego w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie. Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze 25°C przy długości fali lasera 657 nm i kącie rozpraszania 90°.

4.3.3 Analiza własności optycznych

Otrzymane nanocząstki węglowe badano pod kątem ich własności optycznych przy pomocy dwóch technik: spektroskopii UV-Vis i spektrofluorymetrii.

Pomiary własności optycznych odbywały się w kwarcowych kuwetach o długości drogi optycznej 10 mm, osobno dla odczynnika odniesienia (próbka referencyjna, np. woda, wodny roztwór PEI) i dla zawiesiny nanocząstek (próbka właściwa, np. nanocząstki węglowe w PEI).

4.3.3.1 Spektroskopia UV-Vis

Widma absorpcji nanocząstek węglowych mierzone były przy użyciu spektrometru Multiscan GO (ThermoFisher Scientific Inc., Stany Zjednoczone) w zakresie 200-800 nm. Urządzenie to znajduje się w IPPT PAN.

4.3.3.2 Spektrofluorymetria

Widma fotoluminescencji zawiesin nanocząstek węglowych otrzymano przy użyciu spektrofluorymetru FS5 (Edinburgh Instruments, Wielka Brytania), znajdującego się w IPPT PAN. Widma emisji były zbierane dla długości fal wzbudzenia z zakresu 280-450 nm, natomiast widma wzbudzeń dla fal emisji z zakresu 400-500 nm.

Aby uniknąć zjawiska gaszenia stężeniowego [68] w przypadku zawiesin o wysokim stężeniu, które prowadzi do samoabsorpcji wiązki i zaburzeń pomiarów własności optycznych, próbki były przygotowywane do pomiarów w taki sposób (tj. rozcieńczane wodą dejonizowaną), by badany roztwór miał absorbancję na poziomie 0,1 przy 350 nm.

4.3.4 Analiza własności elektrycznych

Pomiary potencjału elektrokinetycznego (zeta potencjału) wykonano przy użyciu urządzenia Brookhaven 90 Plus Particle Size Analyzer (Brookhaven Instruments Corp., Stany Zjednoczone), znajdującego w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie. Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze 25°C przy długości fali wiązki laserowej 657 nm i kącie rozpraszania 90°.

5 Wyniki własnych badań eksperymentalnych i ich dyskusja

5.1 Synteza nanocząstek węglowych w odczynnikach z grupami aminowymi

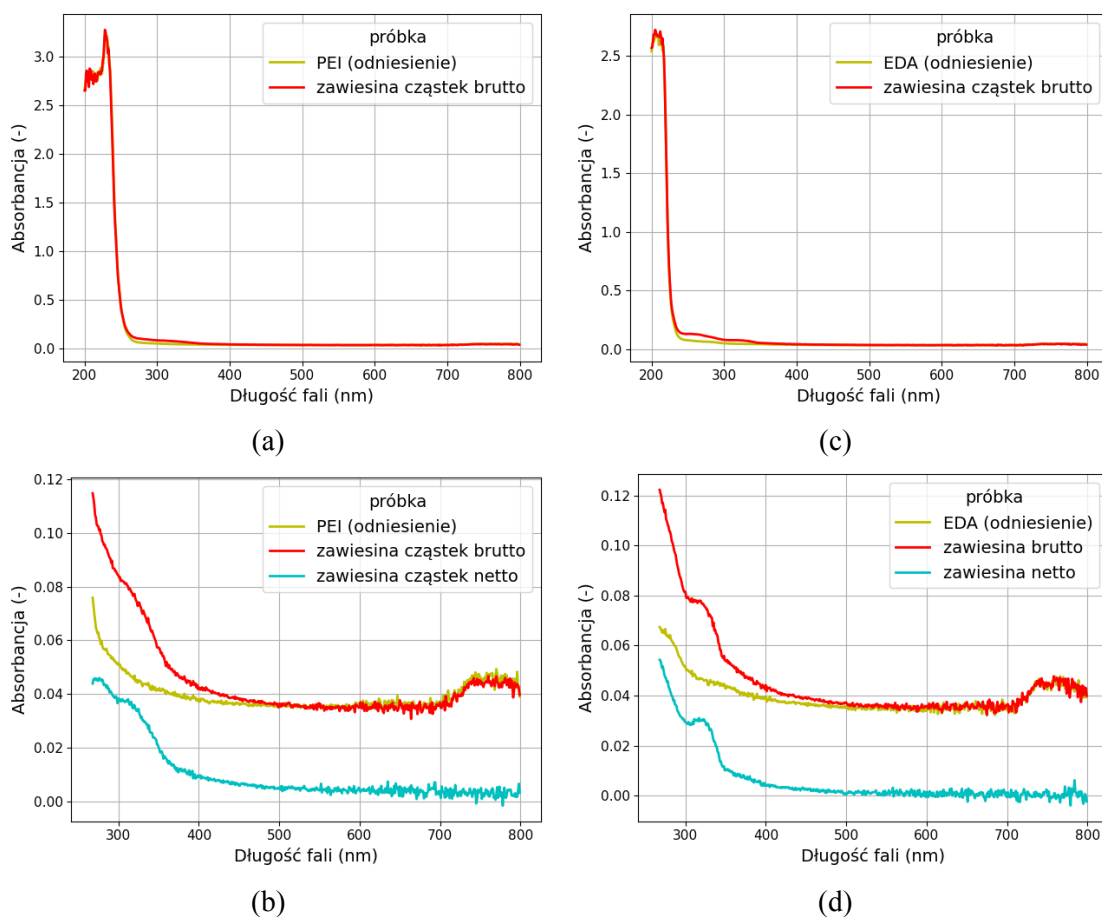
Pierwszym zadaniem badawczym realizowanym w ramach pracy była produkcja nanocząstek węglowych w takich odczynnikach z grupami aminowymi (tj. EDA, PEI i mocznik), które stosuje się jako prekursory reakcji w syntezach chemicznych, m.in. w metodzie hydrotermalnej [69] i [70]. Jak pokazano w pracach [69] i [70], nanocząstki węglowe modyfikowane odczynnikami z grupą aminową cechują się wysoką wydajnością kwantową emisji, co przypisywane jest domieszkowaniu nanocząstek węglowych atomami tlenu i azotu. Dalsze badania nad mechanizmami emisji otrzymanych nanocząstek węglowych wykazały, że głównym źródłem emisji tak otrzymywanych struktur są cząsteczki fluorescencyjne (fluorofory), które nie są w żaden sposób związane z powierzchnią nanocząstek i stanowią produkt uboczny syntezy chemicznej [71] i [72].

Celem tego zadania badawczego była odpowiedź na pytanie, czy zastosowanie ablacji laserowej do syntezy nanocząstek węglowych pozwoli na uniknięcie tworzenia innych struktur niż cząstki węglowe. Ponadto, eksperymenty miały na celu ustalenie mechanizmu emisji otrzymanych zawiesin. Przedmiotem eksperymentów była analiza wpływu parametrów procesu (długość fali wiązki laserowej, wartość fluencji, czas trwania procesu, rodzaj użytego odczynnika) na własności optyczne i strukturalne nanocząstek węglowych.

5.1.1 Wyniki badań wstępnych

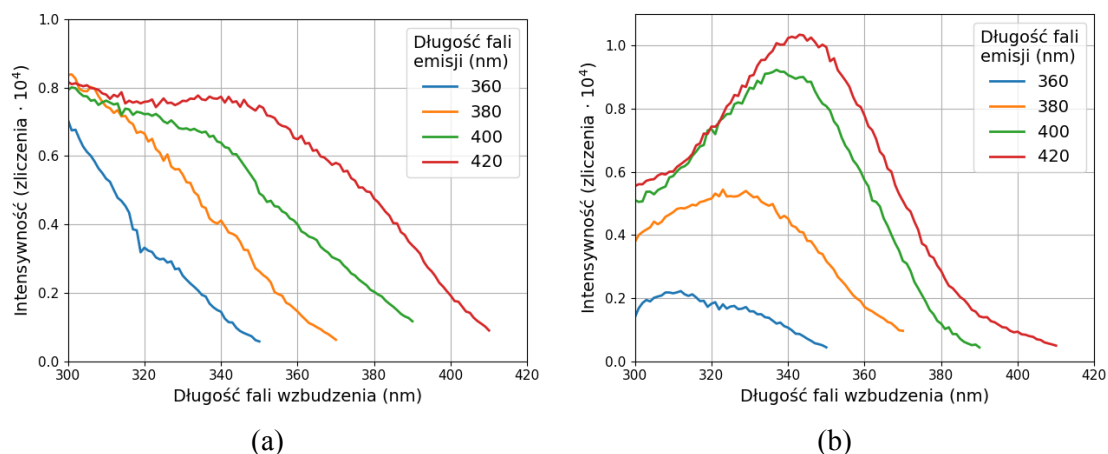
W pierwszej kolejności porównano własności optyczne (absorbancja i emisja) nanocząstek węglowych w PEI i EDA otrzymywanych w dwustopniowym procesie laserowym.

Na Rys. 5.1 porównano widma absorbancji nanocząstek węglowych otrzymywanych w PEI i EDA. Należy zauważyć, że przedstawione na Rys. 5.1 widma absorbancji zebrano dla zawiesin (i próbek odniesienia, tj. odczynnika bez nanocząstek) rozcieńczonych około 100-150 razy. Stężone zawiesiny tuż po procesie syntezy bardzo mocno pochłaniają w całym zakresie widma i ich analiza jest niemożliwa (gaszenie stężeniowe, [68]).



Rysunek 5.1 Widmo absorpcji zawiesin nanocząstek węglowych otrzymywanych w PEI i EDA. Rysunki (a) i (b) przedstawiają widmo pochłaniania nanocząstek w PEI odpowiednio w całym (200-800 nm) i zawężonym zakresie widma (250-800 nm). Rysunki (c) i (d) przedstawiają pochłanianie nanocząstek w EDA odpowiednio w całym i zawężonym zakresie widma

Widma pochłaniania zawiesin nanocząstek niewiele się różnią w całym mierzonym zakresie od pochłaniania próbek odniesienia, zarówno w przypadku zawiesin w PEI (Rys. 5.1a,b), jak i EDA (Rys. 5.1c,d). Zarówno odniesienie, jak i zawiesina nanocząstek charakteryzują się bardzo wysokim pochłanianiem (pomimo bardzo dużego rozcieńczenia) w zakresie do 270 nm i niższym w pozostałym zakresie. Jak można zaobserwować na zbliżeniach (Rys. 5.1b,d), sygnał absorpcji zawiesin charakteryzuje się zwiększonym pochłanianiem w zakresie 270-400 nm w porównaniu do próbki referencyjnej. Można to interpretować jako zwiększenie pochłaniania wskutek obecności cząstek. Aby dokładniej ocenić wkład cząstek w pochłanianie powstałych zawiesin, od sygnału zawiesiny odjęto sygnał odniesienia. Jak pokazano na Rys. 5.1b,d, w obu przypadkach w okolicach 320 nm pojawia się pasmo pochłaniania, które zgodnie z literaturą przypisać można przejściom $n-\pi^*$ wiązania $C=O$ [73-76]. Jak można zauważyć, pasmo to jest bardziej wyraźne w przypadku cząstek otrzymywanych w EDA (Rys. 5.1d) niż w przypadku cząstek w PEI (Rys. 5.1b). Na podstawie zaobserwowanych różnic w pochłanianiu można przypuszczać, że wzbudzenie w zakresie 320-400 nm, w którym pochłanianie zawiesin różni się od pochłaniania odniesienia, może skutkować zwiększoną emisją zawiesin.

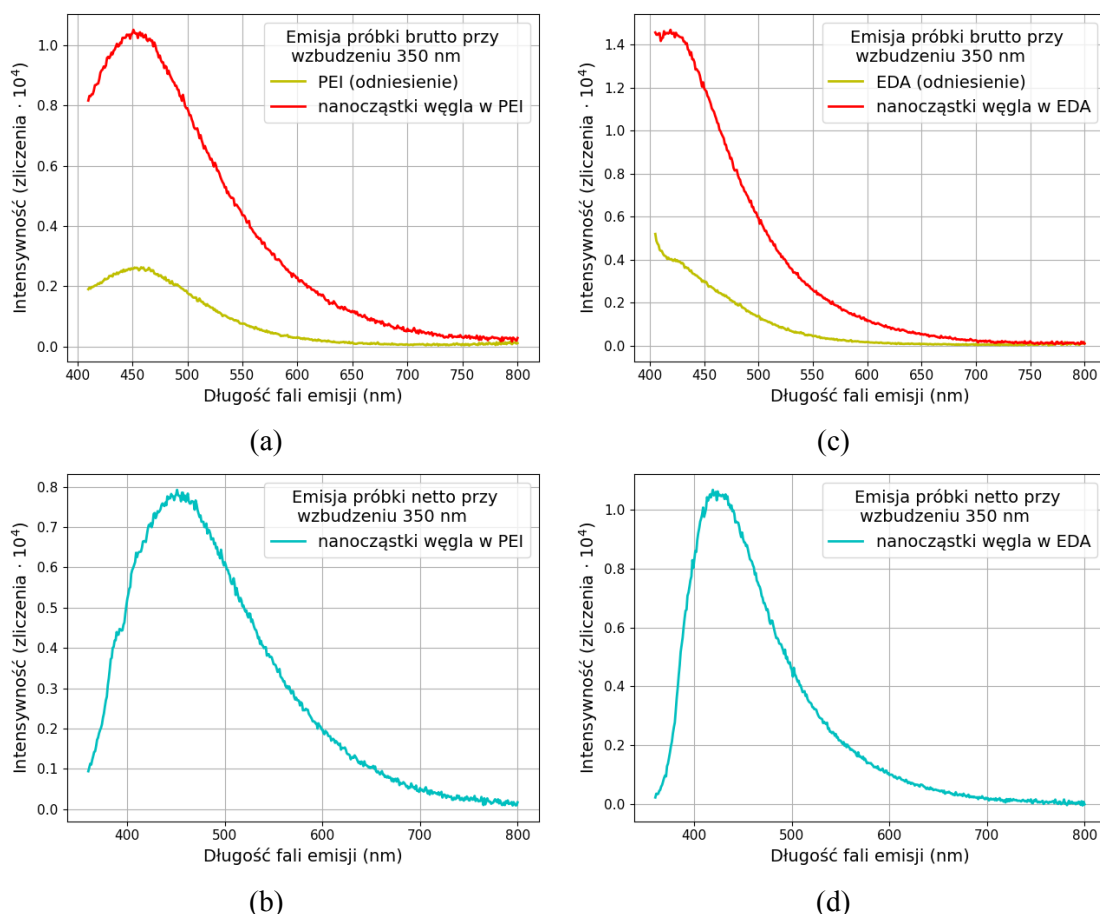


Rysunek 5.2 Widma wzbudzenia zawiesin cząstek otrzymywanych w (a) PEI i (b) EDA

Aby dowieść prawdziwości powyższego przypuszczenia, na Rys. 5.2 porównano widma wzbudzenia zawiesin nanocząstek otrzymywanych w PEI (Rys. 5.2a) i EDA (Rys. 5.2b). Należy podkreślić, że dla przejrzystości przedstawiono sygnały wzbudzenia zawiesin netto (tj. sygnały różnicowe). Zgodnie z przypuszczeniem, w badanym zakresie fal wzbudzających, sygnał różnicowy jest stosunkowo wysoki. Ponadto, można zauważyć, że w przypadku zawiesin w obu reagentach maksimum emisji przypada dla wzbudzenia falą o długości 345 nm i wynosi 420 nm. Obie próbki charakteryzują się tą samą zależnością długości fali emisji od długości fali wzbudzającej.

Na Rys. 5.3 porównano emisję zawiesin nanocząstek i próbek odniesienia dla długości fali wzbudzającej, przy której otrzymuje się maksimum emisji odczytanej z Rys. 5.2.

Jak można zauważyć z Rys. 5.3, najsilniej emitowane są fale w otoczeniu 450 nm przy wzbudzeniu falą o długości 350 nm: w przypadku nanocząstek w PEI przy 450 nm, natomiast dla cząstek w EDA przy 420 nm. W przypadku obu próbek, położenie maksimum pasma emisji zawiesiny nie zmienia się w stosunku do próbki odniesienia. Zmienia się jedynie intensywność emisji przy tym wzbudzeniu – w obu przypadkach dochodzi do podobnego wzmocnienia intensywności emisji układu. Na podstawie Rys. 5.3 można zauważyć, że szerokość pasma emisji nanocząstek w PEI jest większa od szerokości pasma nanocząstek w EDA. Szerokość połówkowa (z ang. *Full Width at Half Maximum*, FWHM) zawiesiny nanocząstek w PEI wynosi 158 nm, natomiast nanocząstek w EDA - 110 nm.



Rysunek 5.3 Emisja zawiesin nanocząstek węglowych otrzymywanych w (a), (b) PEI i (c), (d) EDA dla fali wzbudzającej o długości 350 nm. Na Rysunkach (a) i (c) przedstawiono sygnały brutto zawiesiny nanocząstek i próbki odniesienia, natomiast na Rysunkach (b) i (d) sygnały netto

Jak można zauważyć z Rys. 5.2 i 5.3, intensywność emisji nanocząstek w EDA jest wyższa od emisji nanocząstek w PEI.

Wyższe intensywności emisji nanocząstek w EDA oraz węższe pasmo emisji wskazuje na to, że nanocząstki węglowe otrzymywane w tym reagentcie mają lepsze własności optyczne.

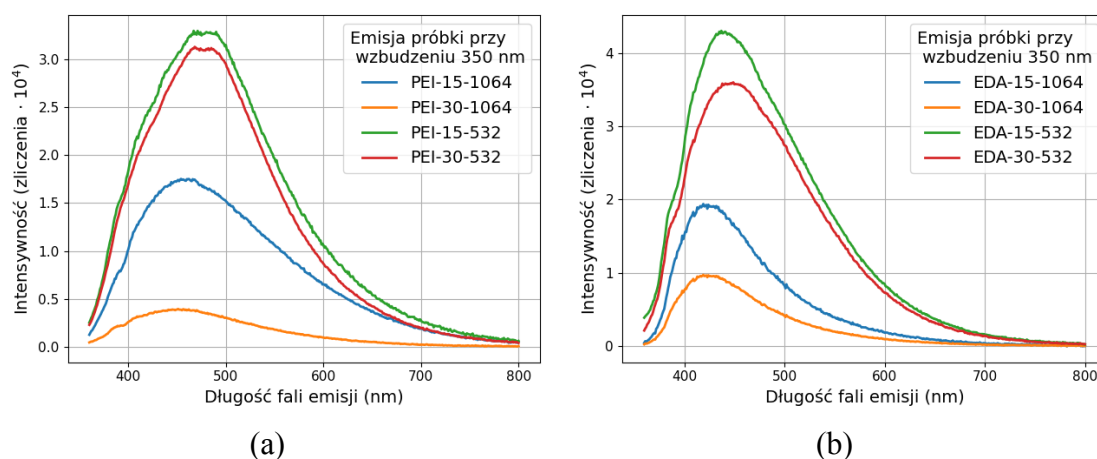
W Tabeli 5.1 zestawiono maksimum pasm absorpcji i emisji wraz z obliczonymi wartościami przesunięć Stokesa dla próbek w obu reagentach.

Tabela 5.1 Przesunięcie Stokesa dla zawiesin nanocząstek węglowych w PEI i EDA

Próbka	Położenie maksimum pasma (nm)		Przesunięcie Stokesa (nm) [77] $\lambda_{em}^{max} - \lambda_a^{max}$
	Absorbancja λ_a^{max}	Emisja λ_{em}^{max}	
Cząstki w PEI	315	450	135
Cząstki w EDA	320	420	100

Wnioski wysnute na podstawie Rys. 5.2 i 5.3 dotyczące lepszych własności optycznych nanocząstek w EDA w porównaniu do nanocząstek w PEI znajdują potwierdzenie w wartościach przesunięć Stokesa (Tab. 5.1). W przypadku cząstek w EDA, przesunięcie to ma niższą wartość. Należy jednak zauważyć, że wartości przesunięć Stokesa mają stosunkowo wysokie wartości w porównaniu do większości tradycyjnych barwników (wartości przesunięć Stokesa około 20 nm). Wysokie wartości przesunięć zaobserwowane dla zawiesin cząstek w EDA i PEI wskazują na dużą ilość procesów relaksacyjnych (niepromienistych), takich jak oscylacje i wibracje cząstek, skutkujących tłumieniem świecenia układów [77-79]. Mimo wszystko, niższa wartość przesunięcia Stokesa w przypadku nanocząstek w EDA sugeruje, że ilość przejść niepromienistych jest mniejsza niż w przypadku nanocząstek w PEI.

W kolejnym etapie badań wstępnych ustalano optymalne parametry procesu (tj. długość fali wiązki laserowej i czas ablacji), prowadzące do jak najwyższych wartości intensywności emisji (netto) zawiesin. Zmieniano czas trwania ablacji (15 lub 30 minut) i długość fali wiązki laserowej w trakcie ablacji i naświetlania (1064 lub 532 nm).



Rysunek 5.4 Porównanie emisji netto zawiesin nanocząstek w (a) PEI i (b) EDA dla fali wzbudzającej o długości 350 nm

Przed analizą wyników należy ponownie zauważyć, że otrzymane zawiesiny należało w dużym stopniu (tj. około 100-150 razy) rozcieńczyć, by otrzymać wiarygodne wyniki emisji.

Na Rys. 5.4 zestawiono sygnały netto emisji nanocząstek węgla otrzymywanych w PEI i EDA przy wzbudzeniu falą o długości 350 nm. Jak można zauważyć, sygnały emisji nanocząstek w PEI (Rys. 5.4a) i EDA (Rys. 5.4b) cechują się podobną zależnością emisji od zmienianych parametrów syntezy (tj. czasu trwania ablacji i długości fali wiązki laserowej). Ponownie, sygnały emisji nanocząstek w EDA charakteryzują się wyższą intensywnością, przy czym maksymalna emisja występuje dla fal krótszych niż dla nanocząstek w PEI.

Na podstawie Rys. 5.4 można powiedzieć, że wydłużenie czasu trwania ablacji wpływa negatywnie na intensywność emisji zawiesin. Jest to szczególnie zauważalne w przypadku procesu odbywającego się z użyciem fali wiązki laserowej o długości

1064 nm. Może być to powiązane z wtórnymi procesami wzrostu nanocząstek, o czym wspomniano w podrozdziale 3.2. Uzyskane wyniki są zgodne z tymi opisywanymi w pracy [60].

Zmiana długości fali wiązki laserowej z 1064 nm na 532 nm powoduje znaczne zwiększenie emisji zawiesin oraz przesunięcie długości emitowanej fali w stronę wyższych wartości (przy tym samym wzbudzeniu). Obserwacja ta nie zgadza się z wynikami uzyskanymi w pracy [60], w której stwierdzono, że zmiana długości fali na krótszą (z 1064 nm na 355 nm) powodowała pogorszenie intensywności emisji zawiesin nanocząstek.

Z uwagi na to, że w obu przypadkach (por. Rys. 5.4a,b) trzydziestominutowy proces ablacji prowadzi do gorszych własności optycznych zawiesin nanocząstek, w Tabeli 5.2 porównano parametry pasm emisji dla zawiesin cząstek w PEI i EDA otrzymywanych przy dwóch różnych długościach fali (1064 nm i 532 nm) przez 15 minut.

Tabela 5.2 Charakterystyka pasm emisji zawiesin nanocząstek w PEI i EDA przy stałym, piętnastominutowym, czasie trwania ablacji

Próbka	Intensywność emisji (zliczenia · 10⁴)	Położenie maksimum pasma (nm)	Szerokość połówkowa FWHM (nm)
PEI-15-1064	1,8	455	176
PEI-15-532	3,3	474	165
EDA-15-1064	1,9	423	99
EDA-15-532	4,3	436	139

Jak można zauważyć z Tab. 5.2, zarówno w przypadku syntezy w PEI, jak i w EDA, intensywność emisji nanocząstek rośnie około dwukrotnie w wyniku zmiany długości fali wiązki laserowej z 1064 na 532 nm. Ponadto, w obu przypadkach zmiana długości fali wiązki laserowej na krótszą powoduje przesunięcie pasm emisji o ok. 20 nm w stronę dłuższych fal. Należy jednak zauważyć, że długości fal emitowanych przez wszystkie zawiesiny nanocząstek znajdują się w zakresie odpowiadającym barwom fioletowo-niebieskim. Przesunięcie pasm emisji wskutek zmiany długości fali wiązki laserowej w trakcie syntezy powoduje głównie wzrost intensywności emitowanego światła.

Porównując wartości szerokości połówkowej pasm z Tabeli 5.2, można zauważyć, że wpływ długości fali wiązki laserowej w trakcie procesu na FWHM różni się w zależności od doboru odczynnika. W przypadku syntezy nanocząstek w PEI, zmiana długości fali wiązki laserowej (z 1064 nm na 532 nm) prowadzi do zwężenia pasma emisji i wzrostu intensywności emitowanego światła. Zwężenie pasma emisji sugeruje, że nanocząstki w PEI otrzymywane przy długości fali lasera 532 nm są bardziej homogeniczne (jednorodne) [77-79].

Synteza nanocząstek w EDA laserem o długości fali 532 nm prowadzi do zwiększenia intensywności emisji przy równoczesnym poszerzeniu pasma. Poszerzenie pasma może wskazywać na to, że zawiesina nanocząstek jest mniej jednorodna – można przypuszczać,

że w koloidzie występują zarówno duże, jak i mniejsze cząstki. Zwiększenie intensywności emisji może sugerować, że w zawiesinie pojawiają się świecące molekuly, przyczyniające się do polepszenia emisji układu.

5.1.1.1 Wnioski z badań wstępnych

Z przedstawionych w punkcie 5.1.1 wyników wstępnych badań można wysnuć następujące wnioski:

- różnicowy sygnał emisji lub absorbancji jest miarą zmiany własności optycznych układu wskutek obecności nanocząstek w próbce,
- aby uniknąć zjawiska gaszenia stężeniowego, próbki do pomiarów optycznych należy rozcieńczać w znaczącym stopniu (około 100-150 razy),
- wstępnie ustalono zakres długości fal emisji i wzbudzających (do dalszych badań),
- nanocząstki węglowe w EDA cechują się nieznacznie lepszymi własnościami optycznymi od nanocząstek w PEI,
- zarówno w przypadku zawiesin nanocząstek w EDA, jak i PEI, najwyższą intensywność emisji uzyskuje się w warunkach ablacji 15 minutowej i procesu prowadzonego przy użyciu wiązki laserowej o długości 532 nm. Obie zawiesiny nanocząstek emitują światło w zakresie odpowiadającym barwom fioletowo-niebieskim.

5.1.2 Analiza ilościowa własności nanocząstek węglowych otrzymanych w PEI i EDA

W punkcie 5.1.1, poświęconym wynikom badań wstępnych, pokazano, w jaki sposób uzyskać nanocząstki węglowe w PEI i EDA o najwyższej intensywności emisji, metodą dwuetapowej ablacji laserowej. W konsekwencji, kolejnym etapem badań był ilościowy opis własności tak otrzymanych zawiesin nanocząstek w celu określenia możliwego mechanizmu emisji.

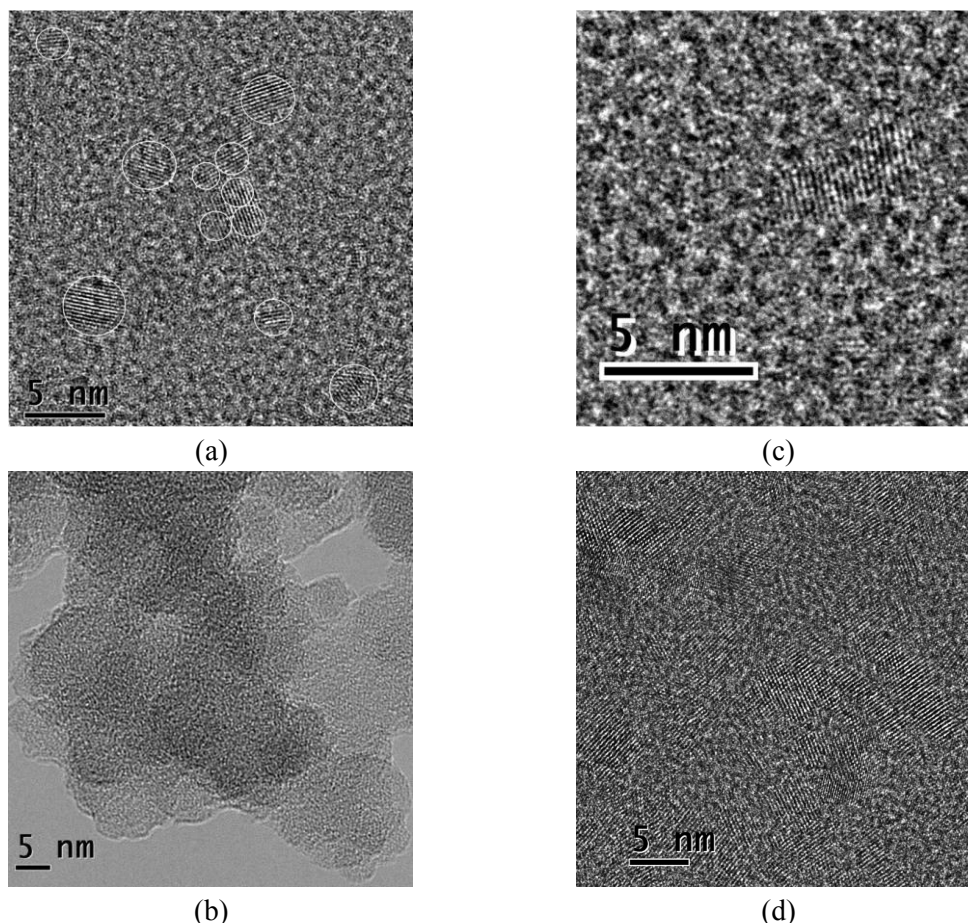
Jak wspomiano w punkcie 5.1.1, zawiesiny nanocząstek węglowych otrzymane po dwuetapowym procesie charakteryzują się dużym stężeniem, wskutek czego analiza ich własności jest utrudniona. Aby zatem ułatwić analizę własności i, w konsekwencji, ustalenie źródła emisji nanocząstek węglowych, zawiesiny poddano oczyszczeniu i częściowemu rozdziałowi na frakcje za pomocą dializy.

Przedstawione w poniższej części wyniki dotyczą nanocząstek węglowych pozostałych po dializie w membranie dializacyjnej (tzw. retentat), jak i w cieczy poza membraną (tzw. filtrat).

Część wyników analizy została opublikowana w pracy [20] ze współudziałem autorki rozprawy.

Na Rysunku 5.5 porównano kształt i rozmiar nanocząstek węgla otrzymanych w PEI i EDA po dializie. Porównując struktury obecne na Rys. 5.5a,b można zauważyć, że nanocząstki węglowe w retentacie PEI różnią się strukturą od tych, które znalazły się w filtracie. Nanocząstki pozostałe w membranie (Rys. 5.5a) charakteryzują się małymi

rozmiarami w zakresie 1-3 nm, sferycznym kształtem oraz krystaliczną strukturą, co sugerują prążki dyfrakcyjne odległe o 0,22 nm, odpowiadające płaszczyźnie grafitowej (100) [20] i [80]. W przeciwieństwie do retenatu, w filtracie znajdują się tylko amorficzne nanoklastry (Rys. 5.5b).

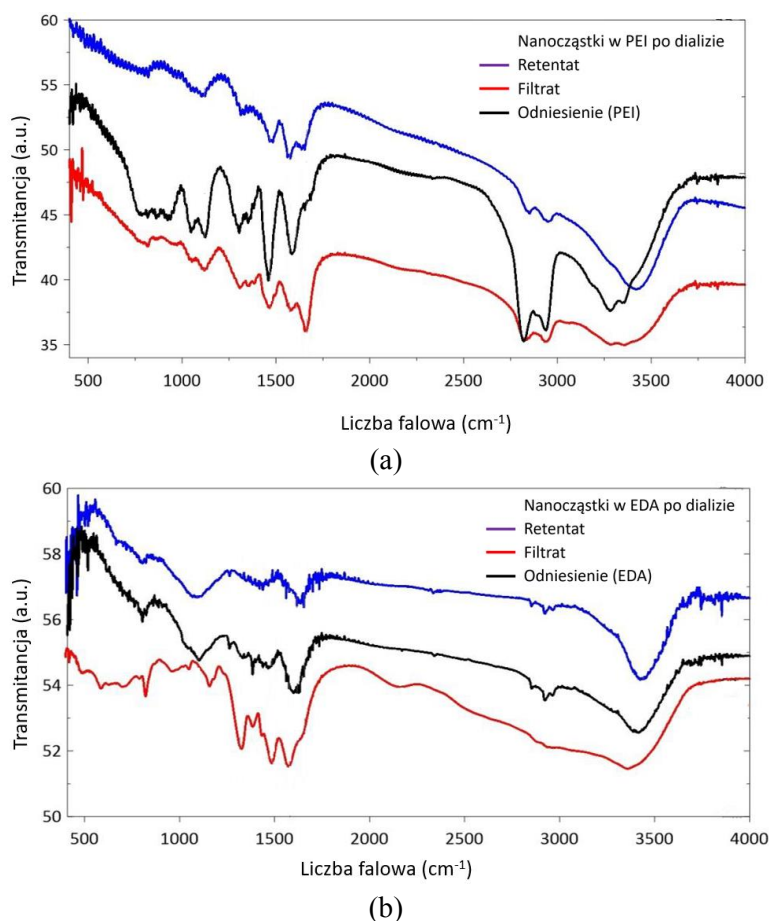


Rysunek 5.5 Obrazy HRTEM mikrostruktury nanocząstek węgla w PEI (a) retenat i (b) filtrat oraz w EDA (c) retenat i (d) filtrat

W przypadku nanocząstek w EDA, zawartość membrany dializacyjnej (Rys. 5.5c), jak i filtratu (Rys. 5.5d) jest podobna, tzn. w obu przypadkach znajdują się krystaliczne nanocząstki o nieregularnych kształtach. Wyróżnić można dwa prążki dyfrakcyjne, odpowiadające płaszczyznom grafitowym [20].

Widma spektroskopii FTIR nanocząstek węglowych w PEI pozostałych w membranie, filtratu i roztworu PEI jako odniesienia przedstawiono na Rys. 5.6a. Jak można zauważyć, widma w podczerwieni retenatu i filtratu wykazują wiele cech wspólnych z widmem PEI, takie jak: drgania rozciągające $C-N$ ($C-NH-C$) przy 1126 cm^{-1} , drgania rozciągające wiązań $C-N$ przy 1470 cm^{-1} , drgania zginające $N-H$ przy 1570 cm^{-1} oraz drgania rozciągające $C-OH$ przy 3423 cm^{-1} . Cechą, która odróżnia widma nanocząstek węglowych (zarówno retenatu, jak i filtratu) od samego roztworu PEI są drgania w otoczeniu 1600 cm^{-1} i 1650 cm^{-1} . Pierwsze z nich można powiązać z drganiami

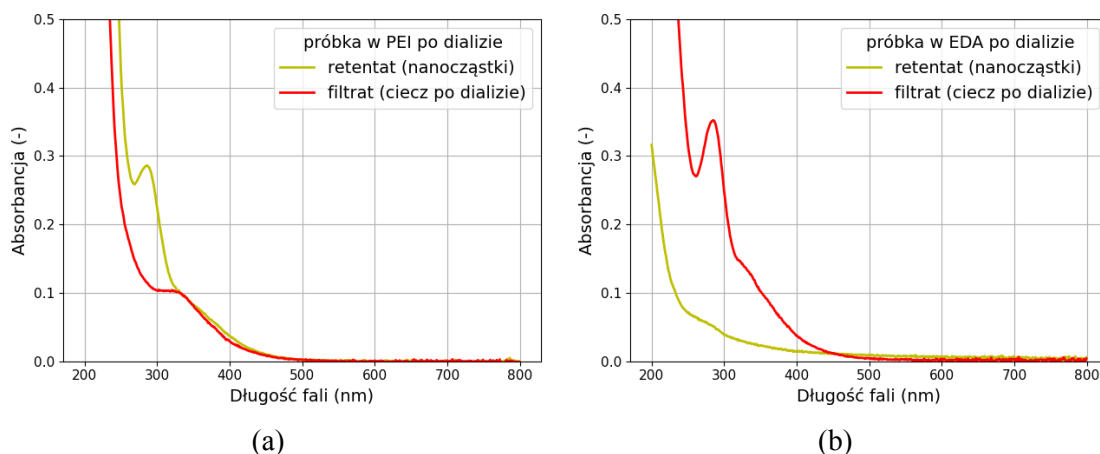
rozciągającymi wiązań $C=C$, natomiast drugie z drganiami $C=O$ grup amidowych i karboksylowych [80].



Rysunek 5.6 Widma spektroskopii FTIR nanocząstek węgla w (a) PEI i (b) EDA po dializie

Na Rys. 5.6b przedstawiono widma spektroskopii FTIR nanocząstek węglowych w EDA pozostałych w membranie, filtracie oraz roztworu EDA jako odniesienia. Wyraźne pasmo położone przy 1083 cm^{-1} na widmie nanocząstek pozostałych w membranie jest charakterystyczne dla grup karboksylowych, natomiast pasmo między 1420 a 1470 cm^{-1} przypisać można drganiom rozciągającym wiązań $C-N$ [80]. W porównaniu z filtrem, nanocząstki pozostałe w membranie mają silniejsze pasma przy: $1600-1615\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom wiązania $C=C$, przy 1570 cm^{-1} odpowiadające wiązaniom $N-H$ oraz przy 1650 cm^{-1} wiązań $C=O$. Zarówno retentat, jak i filtrat wykazują silne pasmo zlokalizowane przy ok. 3431 cm^{-1} , związane z obecnością grup $-OH$ [20].

Na Rys. 5.7 porównano absorbancje nanocząstek węglowych w PEI i EDA po dializie (zarówno retentatu, jak i filtratu). Jak można zauważyć na Rys. 5.7a, retentat nanocząstek w PEI wykazuje dwa pasma pochłaniania: wyraźne i wąskie przy 288 nm oraz słabsze centrowane przy ok. 330 nm . Z kolei na widmie pochłaniania filtratu zaobserwować można jedynie słabe pasmo centrowane przy ok. 330 nm .

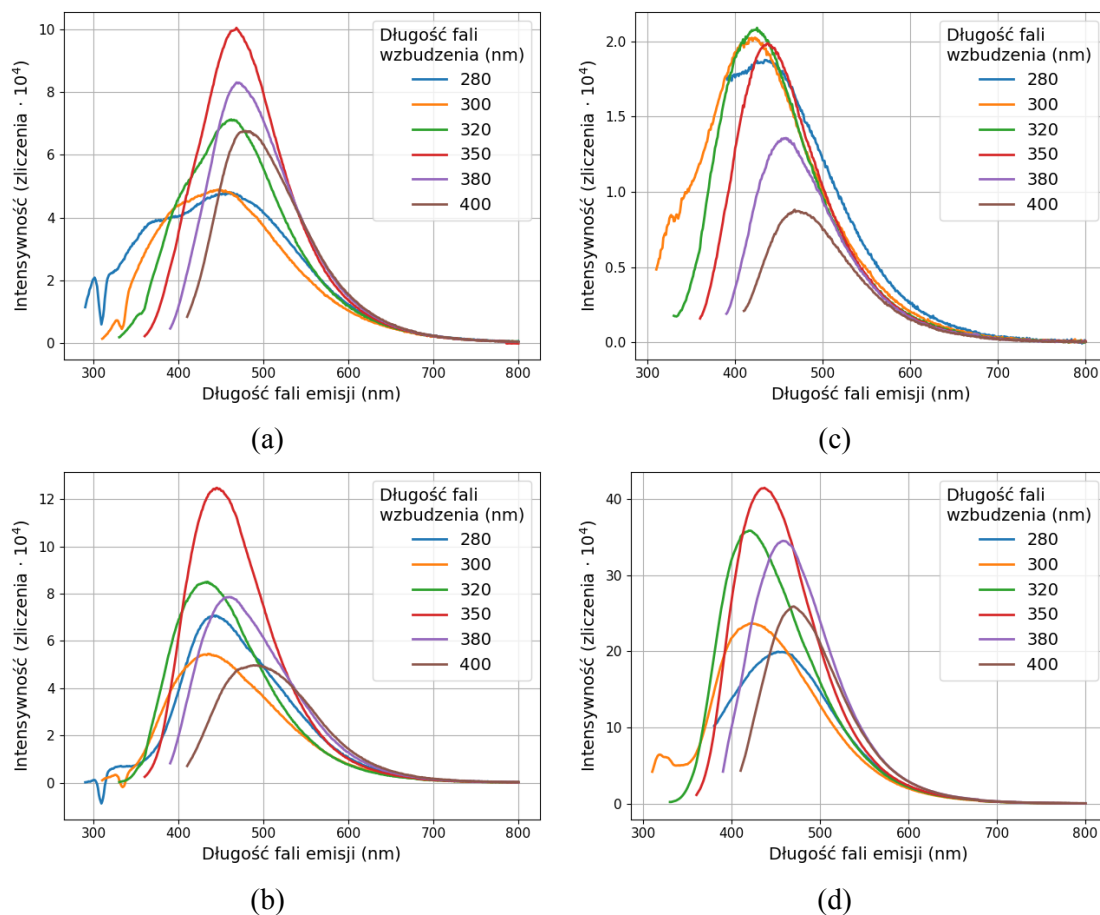


Rysunek 5.7 Absorbancja nanocząstek węglowych w (a) PEI, (b) EDA po dializie

W przypadku nanocząstek w EDA po dializie (Rys. 5.7b), można zauważyć, że na widmie absorbancji retentatu pojawia się słabe pasmo centrowane przy ok. 285 nm, natomiast w przypadku filtratu pasmo przy 285 nm jest wyraźne i wąskie. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, pasma pochłaniania występujące w zakresie 220-280 nm można przypisać przejściom typu $\pi-\pi^*$ charakterystycznym dla rdzenia węglowego [73-76], natomiast pasmo zlokalizowane przy 320 nm jest charakterystyczne dla przejść typu $n-\pi^*$ wiązań $C=O$.

Na Rys. 5.8 porównano emisje nanocząstek syntezowanych w PEI i EDA po dializie. Podobnie jak w przypadku badań emisji opisanych w punkcie 5.1.1, nanocząstki wzbudzone były w zakresie, w którym występowały charakterystyczne pasma na widmie absorbancji. Jak można zauważyć na Rys. 5.8a,b, maksimum emisji zarówno retentatu w PEI, jak i filtratu występuje przy wzbudzeniu falą o długości 350 nm. Ponadto, intensywności emisji nanocząstek w PEI z obu części zebranych po dializie wykazują zbliżone wartości, z nieznaczną przewagą filtratu. Jest to o tyle zaskakujące, że obie części zawiesin po dializie znacząco różniły się strukturą (por. Rys. 5.5a,b). Może to wskazywać na to, że emisja zawiesin nanocząstek w PEI nie jest powiązana z ich strukturą krystaliczną.

W przypadku nanocząstek w EDA po dializie (Rys. 5.8c,d) można zaobserwować znaczącą dominację filtratu w kontekście intensywności emisji – około dziesięciokrotnie wyższa intensywność (Rys. 5.8d) w porównaniu do retentatu (Rys. 5.8c). Otrzymany wynik również jest dosyć zaskakujący, ponieważ cząstki występujące w retentacie i filtracie miały podobną strukturę krystaliczną (por. Rys. 5.5c,d). Ponownie, uzyskanych różnic w intensywnościach emisji obu roztworów po dializie nie można uzasadnić na podstawie różnic strukturalnych.



Rysunek 5.8 Emisja nanocząstek węglowych w PEI i EDA po dializie dla długości fal wzbudzających z zakresu 280-400 nm. Rysunki (a),(c) przedstawiają, odpowiednio, retentat w PEI i EDA, natomiast (b), (d) – filtrat w PEI i EDA

Porównując intensywności emisji retentatów w PEI i EDA (Rys. 5.8a,c) można zauważyć, że cząstki w PEI świecą znacznie intensywniej niż cząstki w EDA. Z drugiej strony, filtrat cząstek w EDA świeci bardziej intensywnie od filtratu cząstek w PEI (Rys. 5.8b,d).

Na podstawie uzyskanych wyników nie można w sposób jednoznaczny powiązać emisji nanocząstek węglowych ze stopniem ich krystaliczności. Istnieją przesłanki, że bardziej prawdopodobnymi mechanizmami emisji mogą być te związane ze stanami powierzchniowymi wskutek obecności grup funkcyjnych związanych z rdzeniem węglowym lub emisja stanów molekularnych, gdzie źródłem emisji są wolne lub związane cząsteczki fluorescencyjne, dominujące intensywność i charakter luminescencji [4], [15] i [16].

Jak pokazano w pracy [20], wydajności kwantowe emisji cząstek po dializie mają bardzo zbliżone wartości do tych, kiedy nanocząstki otrzymywane były metodami chemicznymi i poddawane dializie.

Tabela 5.3 Przesunięcie Stokesa dla zawiesin nanocząstek węglowych w PEI i EDA po dializie

Odczynnik	Część po dializie	Położenie maksimum pasma (nm)		Przesunięcie Stokesa (nm) [77] $\lambda_{em}^{max} - \lambda_a^{max}$
		Absorbancja λ_a^{max}	Emisja λ_{em}^{max}	
PEI	Retentat	285	467	182
	Filtrat	325	444	119
EDA	Retentat	-	425	-
	Filtrat	285	430	145

Wartości przesunięć Stokesa zestawione w Tabeli 5.3 są wysokie zarówno dla nanocząstek w PEI, jak i EDA po dializie. Porównując wartości z Tabeli 5.3 z wartościami z Tabeli 5.1 można zauważyć, że uzyskane po dializach wartości przesunięć są wyższe. Ponadto, intensywności emisji zawiesin po dializach są wyższe.

Jak wspomniano w punkcie 5.1.1, wyższe wartości przesunięć Stokesa związane mogą być ze zwiększeniem ilości czynników tłumiących emisję. Należy jednak zwrócić uwagę, że intensywności emisji zawiesin po dializach są wyższe (Rys. 5.8) od emisji pierwotnych mieszanin. Fakt ten, połączony z brakiem zależności między strukturą a emisją, wskazywać może na obecność molekuł świecących, które pojawiają się w zawiesinach cząstek wskutek rozkładu odczynnika przez wiązkę laserową.

W Tabeli 5.4 zestawiono szerokości pasm emisji nanocząstek węglowych w PEI i EDA po dializie. Porównując te szerokości z wartościami dla zawiesin bezpośrednio po syntezie (por. Tabela 5.2 z punktu 5.1.1), tj. 165 nm dla cząstek w PEI i 139 nm dla cząstek w EDA, można zauważyć, że pasma zwężyły się.

Tabela 5.4 Szerokość połówkowa pasm emisji zawiesin nanocząstek w PEI i EDA po dializie

Odczynnik	Część po dializie	Szerokość połówkowa pasma emisji (nm)
PEI	Retentat	115
	Filtrat	112
EDA	Retentat	130
	Filtrat	112

5.1.2.1 Wnioski z analizy ilościowej własności nanocząstek węglowych otrzymywanych w PEI i EDA

Na podstawie wyników uzyskanych w punkcie 5.1.2 należy stwierdzić, że eksperymenty te nie pozwalają na wskazanie konkretnego mechanizmu emisji nanocząstek węglowych otrzymywanych w odczynnikach z grupami aminowymi. Możliwe jest dokonanie analizy jakościowej i określenie warunków syntezy sprzyjających najbardziej intensywnej emisji uzyskanej zawiesiny nanocząstek, natomiast analiza ilościowa uzyskanych wyników nie pozwala wskazać, czy wzrost emisji związany jest z konkretną strukturą nanocząstek, czy też wynika z obecności molekuł pobocznych. Należy zauważyć, że z punktu widzenia obecności wiązań chemicznych, różnica między roztworem odniesienia (PEI lub EDA) jest niewielka w stosunku do zawiesiny nanocząstek. Występujące różnice nie pozwalają na decydujące określenie wpływu pojawiających się nowych wiązań na własności optyczne nanocząstek węglowych. Ponadto, można stwierdzić, że zawiesina nanocząstek węglowych wykazuje bardzo podobne własności optyczne do odczynnika, w którym prowadzona była synteza. Chociaż maksimum emisji wszystkich zawiesin po dializie przypada dla tego samego wzbudzenia, to długość emitowanej fali jest charakterystyczna dla danego odczynnika.

Trzeba również zauważyć, że prowadzenie procesu w maksymalnie stężonym odczynniku znacząco utrudnia analizę własności otrzymanych zawiesin.

Należy jeszcze dodać, że wydajności kwantowe emisji cząstek uzyskanych po ablacji laserowej są zbliżone do wartości uzyskanych dla cząstek otrzymywanych metodami chemicznymi [20]. Stanowi to dowód na to, że metoda ablacji laserowej w cieczy stanowi alternatywę dla chemicznych metod otrzymywania nanocząstek węglowych.

5.1.3 Odtworzenie warunków ablacji bez obecności tarczy grafitowej

Dotychczas pokazano, że optymalizacja parametrów procesu, poprzez zmianę długości fali wiązki laserowej i manipulację czasem ablacji, skutkuje poprawą intensywności emisji zawiesin nanocząstek, nie ułatwia natomiast wyjaśnienia (określenia) mechanizmu emisji. Na tej podstawie można wnioskować, że harmoniczna lasera nie ma znaczenia do badań nad źródłem emisji nanocząstek (ponieważ wpływa jedynie na poprawę intensywności emisji). Dlatego też w dalszych eksperymentach używano tylko podstawowej harmonicznej lasera, tj. wiązki laserowej o długości fali 1064 nm, dla której uzyskiwana energia impulsu laserowego jest największa.

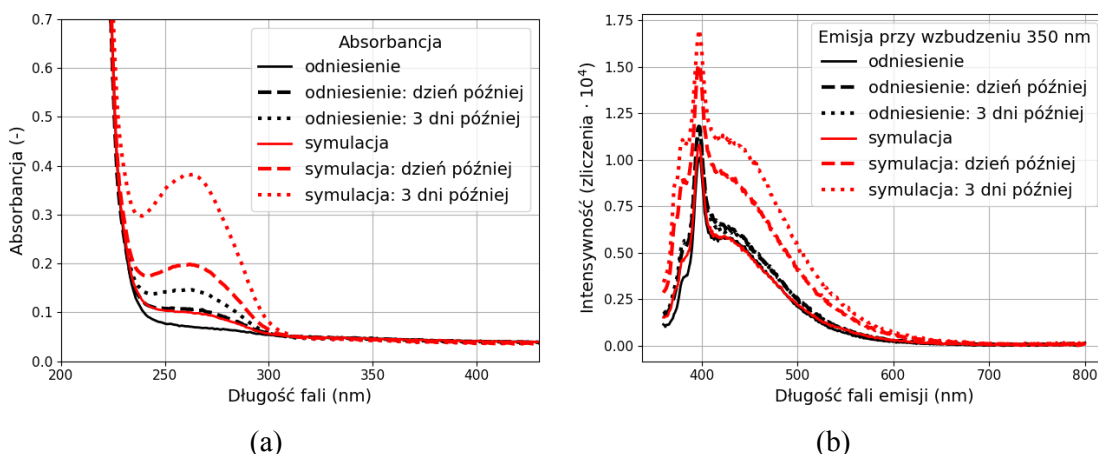
Ponadto, do tej pory wykazano, że po dwuetapowym procesie ablacji własności zawiesiny cząstek w odczynniku zmieniają się w stosunku do próbki odniesienia. Na początku założono, że zmiana ta wynika tylko z obecności nanocząstek węglowych. Jak pokazały dalsze eksperymenty, nie można wykluczyć, że na obu etapach procesu syntezy dochodzi do produkcji dodatkowych molekuł, które nie są związane z nanocząstkami węglowymi (podobnie jak w przypadku cząstek otrzymanych na drodze syntez chemicznych), a dominują emisję zawiesin.

Kolejną część eksperymentów poświęcono zatem próbie odtworzenia warunków ablacji bez obecności tarczy grafitowej (w dalszej części zwanej „symulacją”). Ich celem było

określenie, czy procesy towarzyszące produkcji nanocząstek zmieniają własności optyczne odczynnika, w którym odbywa się proces ablacji.

Tę część badań prowadzono dla trzech odczynników: w EDA, PEI oraz w 40% (wag.) wodnym roztworze mocznika. Porównywano własności optyczne próbki odniesienia, tj. odczynnika bez oddziaływania z wiązką laserową oraz próbki właściwej, tj. odczynnika po próbie odtworzenia warunków ablacji („symulacji”).

Na Rys. 5.9 przedstawiono bezwzględne sygnały absorpcji i emisji roztworu EDA po „symulacji” oraz próbki odniesienia.

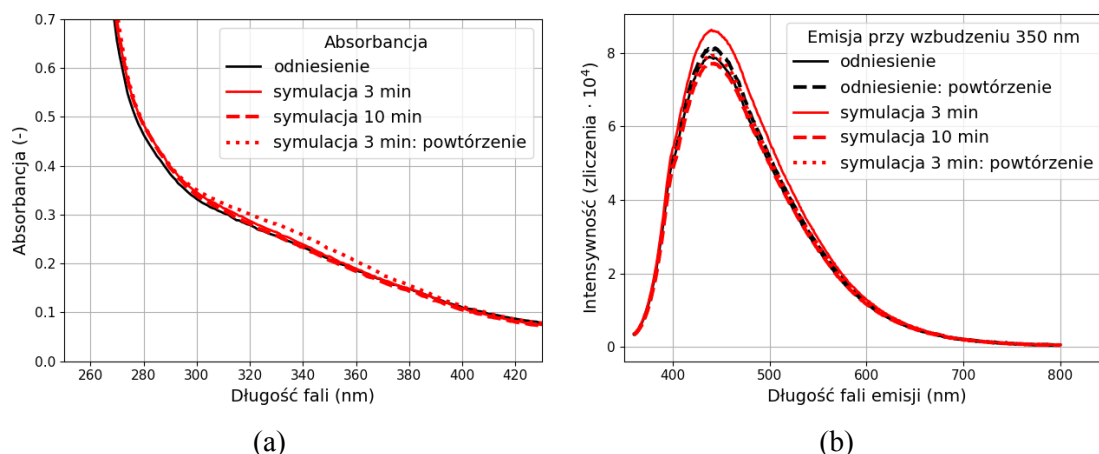


Rysunek 5.9 Porównanie własności optycznych odczynnika EDA bez oddziaływania z wiązką laserową („odniesienie”) i po odtworzeniu warunków ablacji bez obecności tarczy grafitowej („symulacja”) w czasie 3 dni: (a) absorpcja, (b) emisja przy wzbudzeniu falą o długości 350 nm

Odtworzenie warunków ablacji bez obecności tarczy grafitowej w EDA spowodowało zmianę absorpcji odczynnika względem próbki odniesienia w zakresie 240-300 nm (Rys. 5.9a). Absorbancja obu próbek zmienia się w czasie od wykonania eksperymentu („symulacji”), tj. pochłanianie w zakresie 240-300 nm zwiększa się, jednakże zmiany te są znacząco większe w przypadku próbki EDA po symulacji. Zmiany absorpcji próbki odniesienia nie wpływają znacząco na jej emisję przy wzbudzeniu falą o długości 350 nm (Rys. 5.9b) – intensywność emisji próbki referencyjnej jedynie nieznacznie rośnie w czasie. W przypadku próbki EDA po przebiegu zauważyć można znaczącą zmianę widma emisji – intensywność emisji znacząco rośnie w czasie. Zmiana własności tego odczynnika jest zatem spowodowana oddziaływaniem z wiązką laserową, a efekt oddziaływania staje się bardziej zauważalny wraz z upływem czasu.

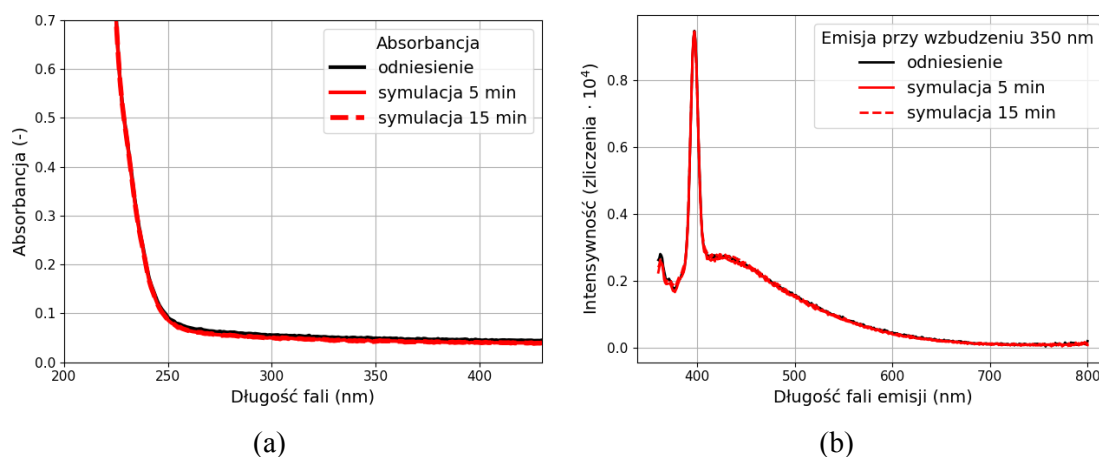
Na Rys. 5.10 przedstawiono bezwzględne sygnały absorpcji i emisji roztworu PEI po symulowanej ablacji oraz dla próbki odniesienia. W tym przypadku, wydłużanie czasu trwania eksperymentu lub powtórzenie trzyminutowej symulowanej ablacji nie spowodowały znaczących zmian absorpcji (Rys. 5.10a) – pochłanianie PEI nieznacznie zwiększyło się jedynie w przypadku powtórnego trzyminutowego eksperymentu. Zmiany pochłaniania PEI wskutek „symulacji” nie znajdują odzwierciedlenia na widmie emisji – emisja odczynnika po jednej trzyminutowej symulowanej ablacji jest większa od emisji próbki referencyjnej, a po powtórnym eksperymencie „symulacji” – mniejsza

(Rys. 5.10b). Zależność intensywności emisji nie jest również proporcjonalna do czasu trwania eksperymentu – wydłużenie czasu trwania „symulacji” spowodowało obniżenie intensywności emisji. Jak można zauważyć, oddziaływanie wiązki laserowej z PEI powoduje losowe zmiany emisji tego odczynnika.



Rysunek 5.10 Porównanie własności optycznych odczynnika PEI bez oddziaływania z wiązką laserową („odniesienie”) i po odtworzeniu warunków ablacji bez obecności tarczy grafitowej („symulacja”): (a) absorbanca, (b) emisja przy wzbudzeniu falą o długości 350 nm

Na Rys. 5.11 przedstawiono bezwzględne sygnały absorbancji i emisji mocznika po symulowanej ablacji oraz próbki odniesienia. Odtworzenie warunków ablacji bez obecności tarczy grafitowej w moczniku nie spowodowało zmian zarówno w widmie absorbancji, (Rys.5.11a), jak i emisji (Rys.5.11b). Na zmianę własności optycznych nie wpłynęło również wydłużenie czasu trwania eksperymentu.



Rysunek 5.11 Porównanie własności optycznych mocznika bez oddziaływania z wiązką laserową („odniesienie”) i po odtworzeniu warunków ablacji bez obecności tarczy grafitowej („symulacja”): (a) absorbanca, (b) emisja przy wzbudzeniu falą o długości 350 nm

5.1.3.1 Wnioski z odtworzenia warunków ablacji bez obecności tarczy grafitowej

W punkcie 5.1.3 pokazano, że odtworzenie warunków ablacji bez obecności tarczy grafitowej (zwane „symulacją”) może prowadzić do zmian własności optycznych odczynników. Zmiany te silnie zależą od rodzaju użytego odczynnika, mogą być losowe (jak pokazano na przykładzie PEI) lub nasilone wskutek upływu czasu od wykonania eksperymentu „symulacji” (jak pokazano na przykładzie EDA).

Tym samym wykazano, że nie można wykluczyć modyfikacji własności cieczy wskutek jej oddziaływania z wiązką laserową. Oddziaływanie to może prowadzić do dekompozycji odczynnika i tworzenia molekuł świecących. Zatem, w przypadku ablacji tarczy grafitowej, nie można wykluczyć współlistnienia w powstałej zawieszynie nanocząstek węglowych i dodatkowych molekuł (jako produktu rozkładu cieczy). Produkty ablacji mogą być powiązane ze sobą wiązaniami chemicznymi, ale mogą również występować w zawieszynie jako odrębne jej składniki. Ponadto, jak pokazano na przykładzie EDA, emisja zmodyfikowanego wiązką laserową odczynnika może zmieniać się w czasie, a dekompozycja odczynnika może być losowa (jak pokazano na przykładzie PEI).

Rozkład cieczy wskutek oddziaływania z wiązką laserową może stanowić przyczynę trudności w ustaleniu mechanizmu emisji zawieszin nanocząstek, np. wskutek zdominowania emisji przez powstałe dodatkowe molekuły. Na podobny problem zwrócili uwagę badacze otrzymujący nanocząstki węglowe metodami chemicznymi [81-83], o czym wspomniano w podpunkcie 3.1.2.3.

Powyższe wnioski stanowią przesłankę do ograniczenia ilości i zmniejszenia stężenia odczynnika używanego w trakcie ablacji i/lub prowadzenia procesu w odczynniku, którego własności optyczne nie zmieniają się istotnie wskutek oddziaływania z wiązką laserową. Ograniczenie ilości odczynnika w trakcie procesu ablacji laserowej ma na celu wyeliminowanie powstawania dodatkowych molekuł.

5.1.4 Analiza wpływu wiązki laserowej w drugim etapie procesu na własności zawiesziny

Dotychczas, w oparciu o [60], zakładano, że dwuetapowy proces ablacji laserowej sprzyja poprawie własności optycznych zawiesziny z dwóch powodów: po pierwsze, optymalizacja wartości fluencji na każdym etapie procesu, a po drugie – rozdrabnianie cząstek węglowych w drugim etapie produkcji.

Jednakże, w punkcie 5.1.3 pokazano, że w trakcie procesu ablacji tarczy grafitowej może dochodzić do jednoczesnej produkcji nanocząstek węglowych i rozkładu odczynnika wskutek jego oddziaływania z wiązką laserową, co znacząco utrudnia ustalenie mechanizmu emisji zawiesziny. Dlatego też w tym punkcie analizowano wpływ wiązki laserowej na własności zawiesziny nanocząstek węglowych powstałej po pierwszym etapie syntezy i, tym samym, weryfikowano przypuszczenie dotyczące rozdrabniania cząstek w drugim etapie procesu.

5.1.4.1 Uzasadnienie celowości podziału syntezy na dwa etapy na podstawie oszacowań

Jak już w niniejszej pracy wspomiano, w przypadku jednostopniowego procesu wytwarzania nanocząstek węglowych, tj. ablacji tarczy grafitowej w cieczy bez dalszej modyfikacji powstałej zawiesiny, zagadnienia produkcji nanocząstek i optymalizacji ich rozmiaru stanowią złożony problem z uwagi na wzajemnie wykluczające się wymogi dotyczące parametrów wiązki laserowej (zob. Rozdział 3).

Jak pokazano w pracy [60], wprowadzenie dodatkowego etapu naświetlania wiązką laserową nanocząstek otrzymanych po ablacji prowadzi do polepszenia ich własności optycznych. Autorzy [60] sugerowali, że efekt ten może być związany z optymalizacją fluencji na każdym etapie procesu i rozdrobnieniem cząstek powstałych po etapie ablacji. W przywołanej publikacji autorzy jedynie eksperymentalnie wyznaczyli odpowiednie wartości fluencji na każdym etapie procesu.

Celem niniejszego podpunktu jest uzasadnienie na podstawie oszacowań celowości podziału procesu ablacji na dwa etapy oraz rachunkowe wyznaczenie optymalnych wartości fluencji na każdym z nich.

Wartość progową fluencji niezbędną do odparowania materiału z powierzchni tarczy można ocenić na podstawie bilansu energetycznego. Energia impulsu laserowego pochłonięta przez bardzo małą objętość tarczy musi być większa lub równa energii koniecznej do odparowania tej objętości [26]:

$$(1 - R)\alpha F_0 \exp(-\alpha h) = \rho L, \quad (5.1)$$

gdzie F_0 to progowa fluencja, h to głębokość ablacji, ρ – gęstość materiału, L – utajone ciepło parowania i topnienia, $\alpha=4\pi k/\lambda$ to współczynnik absorpcji, gdzie λ – długość fali wiązki laserowej, natomiast R – współczynnik odbicia o następującej postaci:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}, \quad (5.2)$$

gdzie n i k , to odpowiednio rzeczywista i urojona część współczynnika załamania światła [84].

Po przekształceniu (5.1), z uwzględnieniem (5.2), otrzymujemy następującą zależność na progową wartość fluencji:

$$F_0 = \frac{\rho L \exp(\alpha h)}{\alpha(1 - R)}. \quad (5.3)$$

Biorąc następujące uśrednione wartości gęstości $\rho = 2 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, ciepła utajonego $L = 60 \text{ MJ/kg}$ dla tarczy grafitowej [85], wartości $R=0,42$ oraz $R=0,29$ odpowiednio dla wiązki laserowej o długości 1064 nm i 355 nm [86], a także przyjmując $h = 0$ (bardzo cienka warstwa), otrzymujemy wartości przedstawione w pierwszej części Tabeli 5.5.

Tabela 5.5 Progowe wartości fluencji F_0 dla dwóch wartości głębokości ablacji h i dwóch długości fali lasera λ [26]

h (nm)	F_0 (J/cm ²)	λ (nm)
0	0,84	1064
	0,36	355
35	1,8	1064
	2,0	355

W rzeczywistości, nawet przy wartościach progowych niewielka grubość warstwy ulega ablacji. Nie można określić grubości tej warstwy, stosując przytoczony elementarny model; jednakże wzór (5.3) daje prawidłową wartość dolnej granicy fluencji progowej. Dla grafitu wartości te wahają się w przybliżeniu w zakresie podanym w drugiej części Tabeli 5.5 (dla $h = 35$ nm).

Jak wspomniano w punktach 3.2.3 i 3.2.4, zwiększenie fluencji znacznie powyżej progu wiąże się zarówno ze zwiększeniem wydajności ablacji, jak i występowaniem innych, niepożądanych zjawisk, m.in. eksplozji faz. W efekcie tego zjawiska zachodzącego dla wartości fluencji powyżej 10 J/cm², oprócz nanocząstek w zawieszynie powstawać mogą duże odłamki. W przypadku grafitu odpryskiwanie dużych kawałków tarczy pod wpływem ciśnienia odrzutu występuje przy stosunkowo niskiej fluencji wynoszącej ok. 6 J/cm² w próżni [45]. Zanurzenie w cieczy podwaja ciśnienie odrzutu, ograniczając dopuszczalną fluencję do wartości 3 J/cm² [45].

Oznacza to, że aby uniknąć tworzenia niepożądanych dużych struktur, ablację tarczy grafitowej w celu wytworzenia nanocząstek węglowych w cieczy można przeprowadzić tylko w bardzo wąskim zakresie fluencji impulsu laserowego 2-3 J/cm².

Rozdrobnienie powstałych po ablacji nanocząstek zachodzić będzie wskutek ich parowania w wyniku pochłonięcia energii wiązki laserowej.

Przyjmując, że minimalną wartość fluencji wiązki F_0 na etapie rozdrabniania można ocenić na podstawie bilansu energetycznego, gdzie energia wiązki laserowej pochłonięta przez cząstkę musi być równa energii niezbędnej do jej odparowania, otrzymujemy równanie postaci:

$$F_0 A Q_{ab} = L \rho V, \quad (5.4)$$

gdzie V to objętość cząstki, A jest polem rzutu cząstki na płaszczyznę prostopadłą do wiązki laserowej, Q_{ab} jest bezwymiarowym współczynnikiem wydajności absorpcji zależnym od długości fali wiązki laserowej, rozmiaru cząstki i współczynników załamania [87].

Przekształcając (5.4) otrzymujemy:

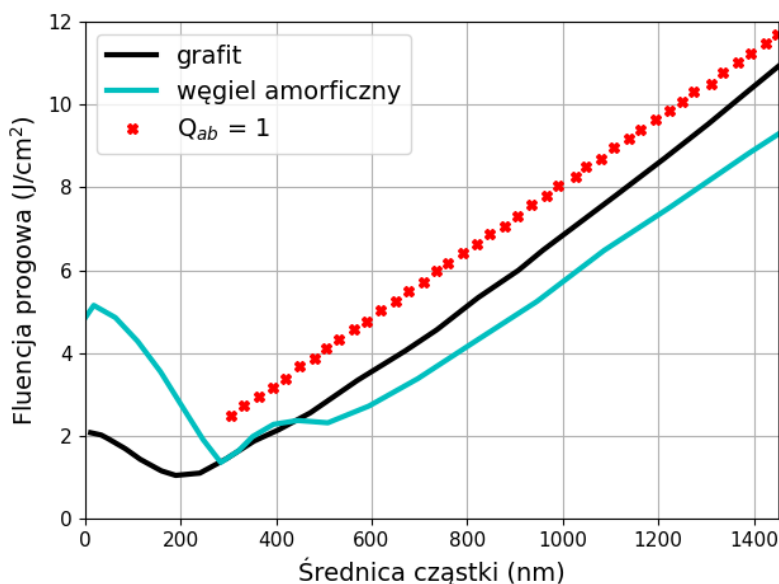
$$F_0 = \frac{L \rho V}{A Q_{ab}}, \quad (5.5)$$

Przyjmując przypadek sferycznej cząstki o średnicy D :

$$F_0 = \frac{2L\rho D}{3Q_{ab}}, \quad (5.6)$$

W przypadku cząstek kulistych możliwe jest uzyskanie dokładnych wyników wydajności absorpcji Q_{ab} [88].

Jak pokazano w pracy [26], współczynnik wydajności absorpcji można obliczyć z teorii Mie dotyczącej rozpraszania i pochłaniania płaskiej fali elektromagnetycznej przez kulę [26] i [88]. Do obliczeń wykorzystano ogólnodostępny program miepython [89] napisany w języku programowania Python na podstawie [90]. Ponieważ trudno jest określić dokładną strukturę świeżo utworzonych cząstek węgla, przeprowadzono obliczenia zarówno dla węgla amorficznego, jak i grafitu [26], [91] i [92]. Oba wyniki przedstawiono na Rysunku 5.12 dla długości fali wiązki laserowej 1064 nm.



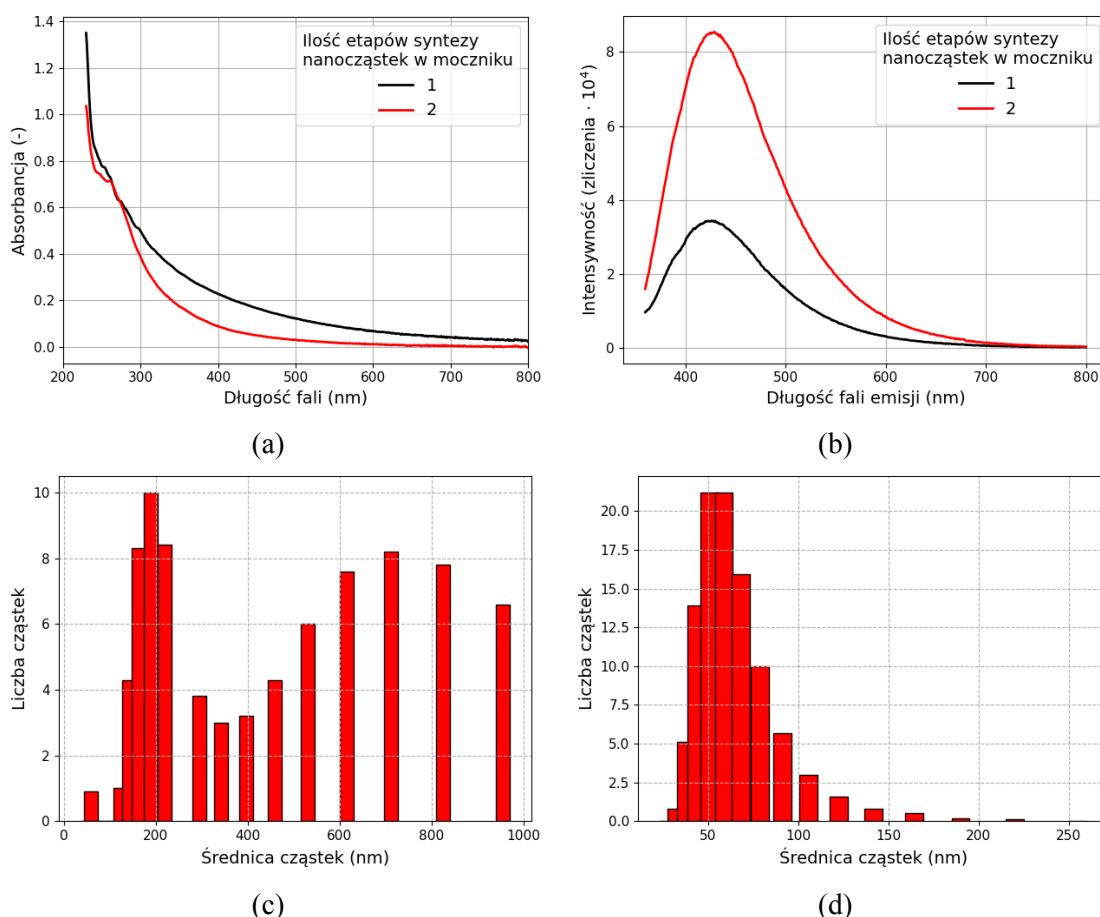
Rysunek 5.12 Progowa fluencja niezbędna do odparowania kulistych cząstek węgla w wodzie przez wiązkę laserową o długości fali 1064 nm [26]

Jak pokazano na Rys. 5.12 [26], wartość progowa fluencji wiązki dla etapu rozdrabniania wzrasta wraz ze wzrostem wielkości cząstek. Fakt ten ma istotne konsekwencje dla dynamiki procesu. Cząstki mogą uniknąć procesu parowania, zwiększając swój rozmiar na drodze koagulacji – gdy w zawieszynie obecne są cząstki zbyt duże do odparowania – mogą one rosnąć przy użyciu materiału uwolnionego z odparowanych cząstek. Zamiast zmniejszać rozmiar, etap drugi procesu ostatecznie doprowadzi do powstania większych cząstek.

5.1.4.2 Dwuetapowa synteza laserowa w moczniku – eksperymentalna weryfikacja oszacowań

Aby w jak największym stopniu uniknąć możliwości rozkładu cieczy wskutek oddziaływania z wiązką laserową, do badań nad wpływem drugiego etapu procesu na własności cząstek wybrano mocznik, którego własności optyczne nie zmieniają się w procesie ablacji (zob. punkt 5.1.3).

Na Rysunku 5.13 porównano własności optyczne i rozmiar nanocząstek węglowych w moczniku po pierwszym i drugim etapie syntezy laserowej.



Rysunek 5.13 Porównanie własności nanocząstek węglowych w moczniku po obu etapach syntezy: (a) absorbancje, (b) widma emisji przy wzbudzeniu falą o długości 350 nm; rozkład rozmiarów cząstek uzyskany metodą DLS po ablacji tarczy grafitowej (c) i po drugim etapie procesu (d)

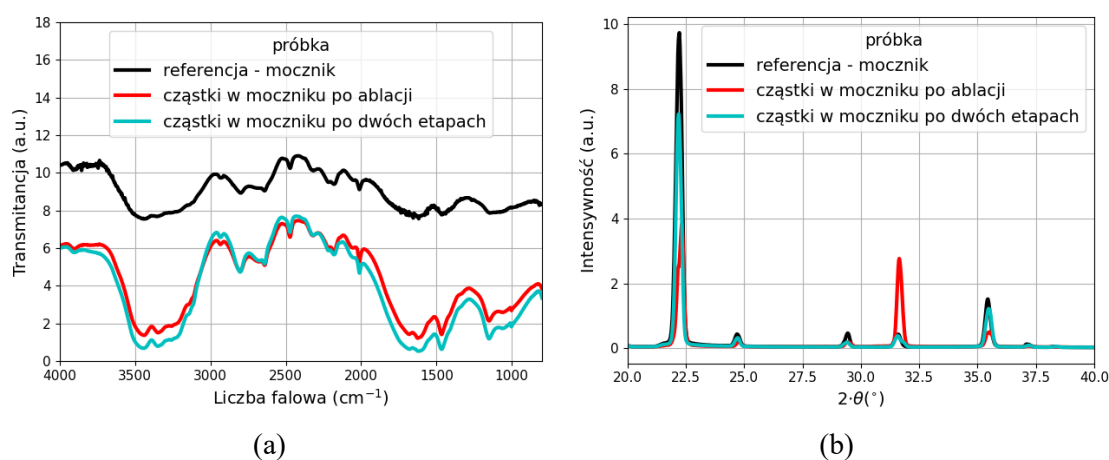
Na Rys. 5.13a pokazano względne sygnały pochłaniania nanocząstek po etapie ablacji i po drugim etapie syntezy. Ogólny charakter pochłaniania zawiesin po obu etapach jest podobny – każda próbka charakteryzuje się pasmem pochłaniania występującym przy ok. 280 nm. Ale, w porównaniu z zawiesiną po ablacji, próbka po dwóch etapach syntezy wykazuje większe pochłanianie w zakresie 230-320 nm i mniejsze w dalszym zakresie rejestrowanego widma.

Jak można zauważyć z Rys. 5.13b, zawiesiny nanocząstek węglowych po dwuetapowym procesie charakteryzują się zwiększoną intensywnością emisji w stosunku do cząstek po ablacji.

Porównanie rozkładów wielkości cząstek po jednym (Rys. 5.13c) i dwóch (Rys. 5.13d) etapach syntezy prowadzi do wniosku, że druga część procesu skutkuje zmniejszeniem rozmiaru powstałych cząstek oraz ujednoczeniem ich rozmiarów, co w efekcie prowadzi do poprawy ich własności optycznych (zwiększona intensywność emisji). Wnioski te potwierdzają wyniki uzyskane w pracy [60].

W celu sprawdzenia, czy poprawa intensywności emisji nanocząstek węglowych po drugim etapie procesu związana jest jedynie ze zmniejszeniem rozmiaru, przeprowadzono badania struktury chemicznej i krystalicznej. Należy jednak podkreślić, że analiza mikrostruktury, tj. obrazowanie nanocząstek w moczniku za pomocą mikroskopów SEM i TEM była niemożliwa z uwagi na krystalizację mocznika w trakcie suszenia próbek.

Na Rys. 5.14 przedstawiono widma spektroskopii FTIR i dyfraktogramy XRD nanocząstek węglowych w moczniku po obu etapach syntezy oraz próbki referencyjnej (mocznika). Jak można zauważyć, otrzymane sygnały pochodzące od zawiesin cząstek w moczniku nieznacznie różnią się od sygnału próbki referencyjnej, zarówno w przypadku widma w podczerwieni (Rys. 5.14a), jak i dyfraktogramu XRD (Rys. 5.14b).



Rysunek 5.14 Porównanie własności nanocząstek węglowych w moczniku po obu etapach syntezy i mocznika: (a) widma spektroskopii FTIR, (b) dyfraktogramy XRD struktury krystalicznej

Widma spektroskopii FTIR cząstek po jedno- i dwustopniowym procesie w moczniku jedynie nieznacznie różnią się względną intensywnością pasm, co wskazuje na to, że ilość i rodzaj wiązań chemicznych obecnych w obu próbkach nie zmienia się zasadniczo z wydłużaniem procesu syntezy (Rys. 5.14a). W przypadku obu próbek uzyskane widma w podczerwieni wykazują obecność pasm charakterystycznych dla mocznika. O obecności nanocząstek węglowych świadczyć może pojawiające się na widmie obu zawiesin cząstek w moczniku pasmo przy 1675 cm^{-1} , wskazujące na obecność grupy $C=O$. Zmianie względem próbki referencyjnej ulegają również pasma zlokalizowane

przy 3000-2850 cm^{-1} i 1200-1020 cm^{-1} , pochodzące odpowiednio od grup $-\text{CH}_2-$ i $-\text{OH}$ (wiązanie $\text{C}-\text{OH}$) [93].

Podobnie jak w przypadku widm FTIR (Rys. 5.14a), dyfraktogramy zawiesin nanocząstek nieznacznie różnią się od dyfraktogramu próbki referencyjnej (Rys. 5.14b). Próbkę różnią się między sobą (i próbką referencyjną) względną intensywnością poszczególnych refleksów. Natomiast, położenie refleksów krystalograficznych zawiesin cząstek w moczniku nie zmienia się względem próbki odniesienia. Może to wskazywać na to, że zmianie ulega jedynie rozmiar komórki elementarnej, natomiast nie jej rodzaj.

Uzyskane wyniki badań DLS (Rys. 5.13c,d) pozwalają na powiązanie własności optycznych nanocząstek węglowych z ich rozmiarem. Na podstawie uzyskanych wyników badań strukturalnych nie można z całą pewnością stwierdzić, czy polepszenie własności optycznych wynika jedynie ze zmniejszenia rozmiaru cząstek. Dodatkowo, własności użytego odczynnika utrudniają ustalenie związku pomiędzy strukturą krystaliczną i chemiczną a własnościami optycznymi nanocząstek.

5.1.4.3 Zaproponowana przez autorkę modyfikacja procesu syntezy laserowej, mająca na celu ograniczenie ilości odczynnika

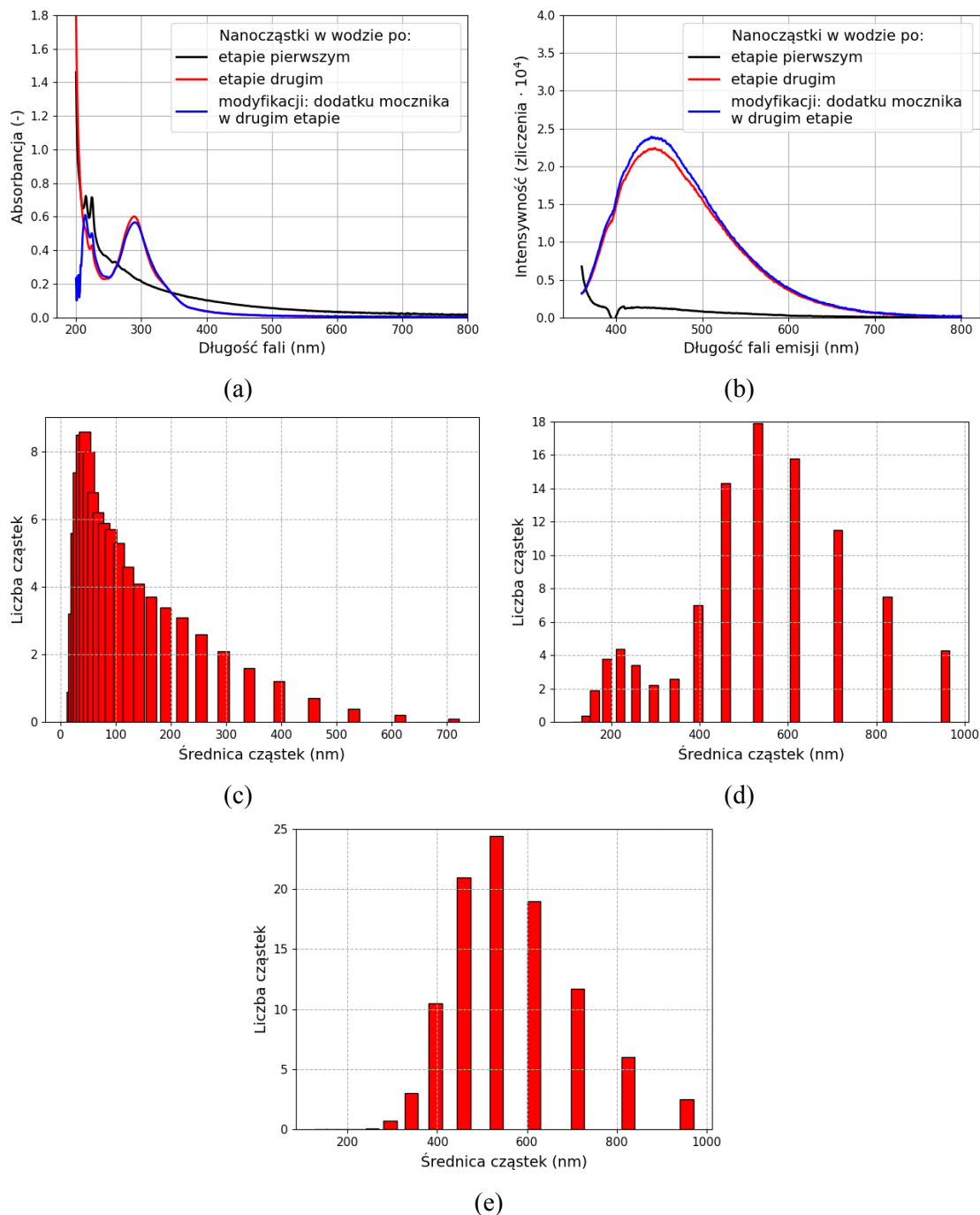
Aby ustalić zależność między własnościami strukturalnymi a optycznymi nanocząstek węglowych, proces syntezy został zmodyfikowany przez autorkę tak, by ograniczyć ilość (również stężenie) użytego odczynnika (por. punkt 4.2.1).

Autorski pomysł na alternatywny sposób prowadzenia syntezy laserowej polegał na dodaniu niewielkiej ilości (ok. 1 ml) mocznika dopiero na etapie naświetlania wiązką laserową zawiesiny nanocząstek węglowych (por. punkt 4.2.1). W takim sposobie syntezy, próbkę referencyjną stanowiła zawiesina cząstek w wodzie otrzymana po dwóch fazach procesu, tj. po ablacji i naświetlaniu wiązką laserową, bez dodatku odczynnika w drugim etapie.

Część wyników została opublikowana w pracy [26] ze współudziałem autorki rozprawy.

Na Rysunku 5.15a zestawiono absorbancje zawiesin nanocząstek węglowych. Nanocząstki węglowe po ablacji w wodzie wykazują dwa wyraźne i wąskie pasma pochłaniania w obszarze 210-225 nm. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [94], pochłanianie w tym zakresie można powiązać z występowaniem liniowych łańcuchów węglowych. W zakresie dłuższych fal nie widać wyraźnych i charakterystycznych pasm pochłaniania. Zawiesina cząstek – po ablacji w wodzie – poddana dalszemu oddziaływaniu z wiązką laserową (drugi etap) charakteryzuje się mniejszym pochłanianiem w zakresie 210-225 nm w porównaniu do cząstek po ablacji oraz pojawieniem się dodatkowego wyraźnego pasma pochłaniania przy 290 nm. Pasma pochłaniania przy 290 nm przypisywane jest strukturom grafenowym i grafenopodobnym [94], co pozwala przypuszczać, że skutek drugiego etapu syntezy laserowej w wodzie doszło do częściowej zmiany postaci nanostruktur – z liniowej na płatkową. Jak można zauważyć, pochłanianie zawiesiny cząstek po dodaniu mocznika w drugim etapie procesu

jest bardzo zbliżone do pochłaniania próbki po dwuetapowym procesie w wodzie. Porównując absorbancję modyfikowanej próbki po dodaniu mocznika z Rys. 5.15a do cząstek syntezowanych bezpośrednio w moczniku (Rys. 5.13a) można zauważyć znaczące różnice między widmami.



Rysunek 5.15 Porównanie własności nanocząstek węglowych w wodzie i z dodatkiem mocznika po obu etapach syntezy: (a) absorbancje, (b) widma emisji przy wzbudzeniu 350 nm; rozkład rozmiarów cząstek uzyskany metodą DLS po (c) ablacji tarczy grafitowej w wodzie, (d) drugim etapie procesu w wodzie, (e) drugim etapie procesu z dodatkiem mocznika

Na podstawie widm emisji zestawionych na Rysunku 5.15b można stwierdzić, że nanocząstki węglowe po jednym etapie procesu (ablacja tarczy w wodzie) wykazują zanedbywalnie niską intensywność emisji. Zgodnie z oczekiwaniami (i wynikami przedstawionymi na Rys. 5.13b dotyczącymi syntezy w moczniku), po drugim etapie procesu zarówno nanocząstki węglowe w wodzie jak i cząstki z dodatkiem mocznika wykazują emisję o zwiększonej intensywności. Porównując intensywności emisji przy wzbudzeniu 350 nm dla mieszaniny nanocząstek z mocznikiem i dla nanocząstek węglowych w wodzie po drugim etapie procesu, można zobaczyć, że wartości te jedynie nieznacznie się różnią. Ta obserwacja może stanowić przesłankę ku stwierdzeniu, że zmiana intensywności emisji zawiesiny nanocząstek po drugim etapie procesu nie jest związana z obecnością dodatkowego odczynnika.

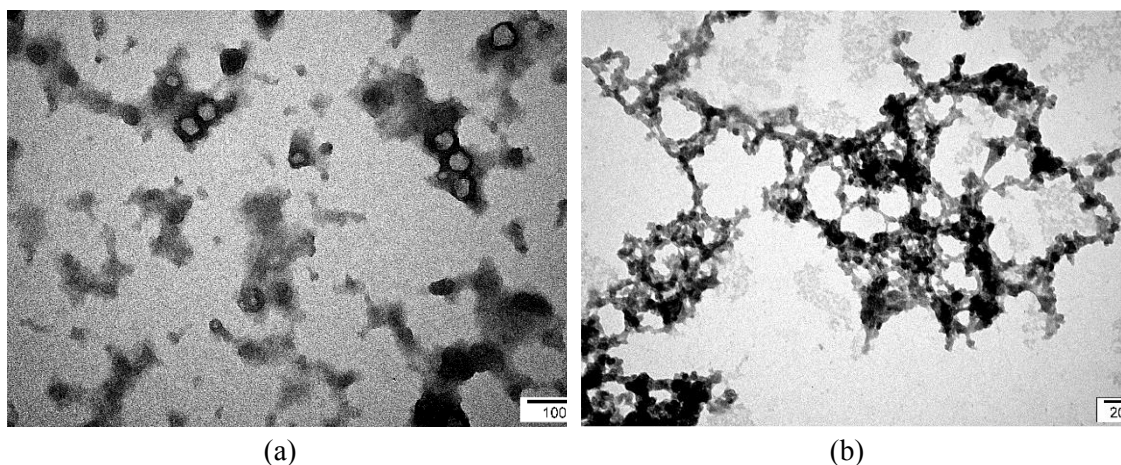
Porównując rozkłady rozmiarów zawiesin nanocząstek po każdym etapie procesu przedstawione na Rys. 5.15c-e, można zauważyć, że po drugim etapie procesu (w obecności niewielkiej ilości mocznika lub tylko w wodzie) rozmiary cząstek obecnych w zawieszynie zwiększają się. Należy zauważyć, że pomimo wzrostu rozmiaru, emisja cząstek uległa znaczącej poprawie bez względu na obecność (lub jej brak) mocznika (Rys. 4.15b). Wyniki te są różne od tych, gdy cały proces był realizowany w obecności mocznika (por. Rys. 5.13c,d), jak i z wnioskami publikacji [60].

Dotychczasowe obserwacje prowadzą do wniosku, że emisja cząstek otrzymanych alternatywną (własną) metodą jest powiązana z oddziaływaniem wiązki laserowej na powstałe cząstki, natomiast nie zależy od obecności dodatkowego odczynnika.

Aby potwierdzić wyniki uzyskane metodą DLS, przeprowadzono badania mikrostruktury próbek mikroskopem TEM. Obrazowanie nanocząstek z dodatkiem mocznika było niemożliwe z uwagi na krystalizację mocznika w trakcie suszenia próbek. Wyniki badań mikrostruktury nanocząstek węglowych w wodzie po obu etapach procesu przedstawiono na Rys. 5.16. Nanocząstki węglowe bezpośrednio po ablacji nie są jednorodne – na Rys. 5.16a można zaobserwować zarówno kuliste fragmenty (przypominające odłamki), jak i klastry przypominające płatki. Niejednorodność form i kształtów powstałych nanocząstek, pokazana na Rys. 5.16a, potwierdza wyniki uzyskane metodą DLS (por. Rys. 5.15b), gdzie rozkład rozmiarów produktów ablacji był szeroki. Powstawanie niejednorodnej zawiesiny cząstek po etapie ablacji może świadczyć o tym, że wybrane parametry procesu, takie jak fluencja i czas trwania ablacji, nie są optymalne. Fakt ten może wskazywać na to, że: a) mechanizm ablacji uległ niekontrolowanej zmianie z procesu termicznego na eksplozję faz lub fragmentację wskutek ciśnienia odrzutu (por. punkt 3.2.2), a także b) na wtórne oddziaływanie wiązki laserowej z produktami ablacji (por. punkt 3.2.1), prowadzące do powstawania dwuwymiarowych struktur (w kształcie płatków, por. punkt 3.2.4).

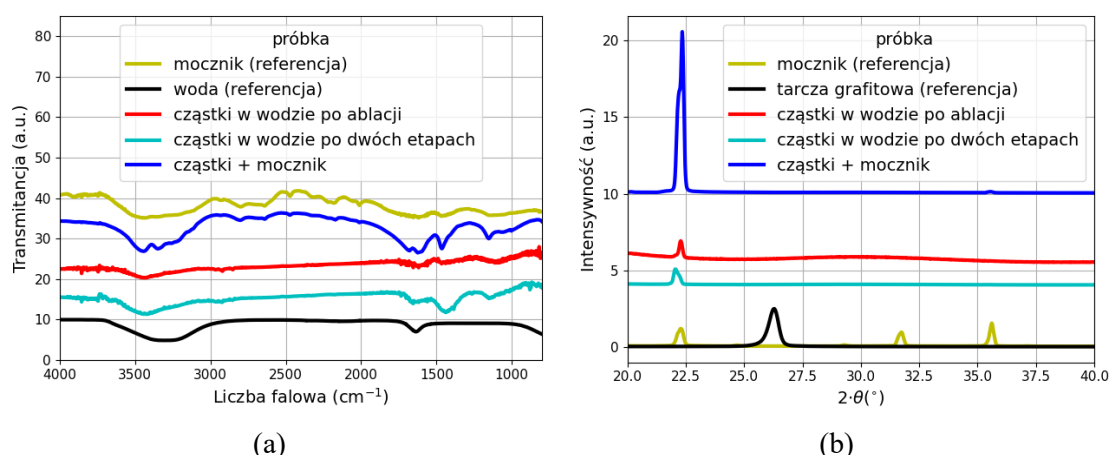
Drugi etap procesu skutkuje dalszym wzrostem rozmiaru aglomeratów i rozwinięciem ich powierzchni (Rys. 5.16b), co potwierdza wyniki uzyskane metodą DLS (por. Rys. 5.15c-e). Produkty ablacji obecne w zawieszynie mogły zwiększyć swój rozmiar na drodze koagulacji pod wpływem oddziaływania z wiązką laserową. Znaczna część nanocząstek otrzymanych po pierwszym etapie procesu (w wodzie) mogła być zbyt duża

do odparowania (rozdrobienia), w drugim etapie rosły one zatem kosztem materiału uwolnionego z innych mniejszych cząstek w procesie parowania (por. podpunkt 5.1.4.1) [26]. Inną przyczyną zwiększenia rozmiaru i rozwinięcia powierzchni nanostruktur po drugim etapie procesu może być to, że w trakcie oddziaływania wiązki laserowej z produktami ablacji, część cząstek zostaje odparowana, a wskutek kondensacji par powstają różne nanostruktury – w tym dwuwymiarowe, takie jak płatki grafenowe [26] i [94] (por. punkt 3.2.4). Wyniki uzyskane metodami DLS i TEM – wskazujące na niejednorodność zawiesin nanocząstek węglowych po obu etapach procesu – potwierdzają wnioski z charakterystyki absorbancji (Rys. 5.15a).



Rysunek 5.16 Obrazy TEM mikrostruktury nanocząstek węglowych w wodzie po (a) ablacji tarczy grafitowej i (b) drugim etapie procesu

Aby sprawdzić, czy własności optyczne nanocząstek otrzymanych alternatywną metodą mogą zależeć od ich struktury chemicznej i krystalicznej, przeprowadzono badania spektroskopii w podczerwieni (FTIR) i dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), których wyniki przedstawiono na Rys. 5.17.



Rysunek 5.17 Porównanie własności nanocząstek węglowych w wodzie i z dodatkiem mocznika po obu etapach syntezy: (a) widma spektroskopii FTIR, (b) dyfraktogramy XRD struktury krystalicznej

Na podstawie widm spektroskopii FTIR przedstawionych na Rys. 5.17a można stwierdzić duże podobieństwo obu zawiesin cząstek w wodzie. Szerokie pasma w zakresie 3700-

3100 cm^{-1} z maksimum przy ok. 3400 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym wiązania ($O-H$) w grupie hydroksylowej ($-OH$). Należy zwrócić uwagę na przesunięcie maksimum tych pasm w porównaniu do widma FTIR wody, na którym maksimum jest widoczne przy ok. 3300 cm^{-1} . Może to być spowodowane przyłączeniem grup hydroksylowych do nanocząstek – modyfikacją ich powierzchni tymi grupami. Powtarzające się pasma o małej intensywności w zakresie 3000-2850 cm^{-1} , niewidoczne w widmie FTIR wody, odpowiadają drganiom rozciągającym (symetrycznym i asymetrycznym) wiązania $C-H$ w grupie $-CH_2-$. Wąskie pasmo z maksimum przy 1630 cm^{-1} obecne jest również w widmie FTIR wody i odpowiada drganiom nożycowym grup $-OH$. Dalsze pasma o niskiej intensywności są niewidoczne w widmie FTIR wody. Szerokie pasma w zakresie 1450-1250 cm^{-1} odpowiadają drganiom nożycowym atomów wodoru w grupach $-CH_2-$. Natomiast pasma w zakresie 1200-1020 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym wiązania $C-OH$ przyłączonych grup hydroksylowych [93]. Obie próbki różnią się między sobą jedynie intensywnością pasm w zakresie 1500-1300 cm^{-1} i 1200-1020 cm^{-1} – zawiesina cząstek w wodzie po dwuetapowym procesie cechuje się wyższą intensywnością pasm w tych zakresach, co może wskazywać na większą ilość odpowiednich wiązań chemicznych.

Podobnie jak w przypadku cząstek otrzymywanych bezpośrednio w moczniku (por. Rys. 5.14a), widma FTIR cząstek z mocznikiem dodanym w drugim etapie procesu jedynie nieznacznie różnią się względną intensywnością pasm w stosunku do próbki odniesienia (Rys. 5.17a). O obecności cząstek świadczyć może pojawiające się na widmie obu zawiesin cząstek w moczniku pasmo przy 1675 cm^{-1} , wskazujące na obecność grupy $C=O$. Zmianie względem próbki referencyjnej ulegają również pasma zlokalizowane przy 3000-2850 cm^{-1} i 1200-1020 cm^{-1} , pochodzące odpowiednio od grup $-CH_2-$ i $-OH$ [93].

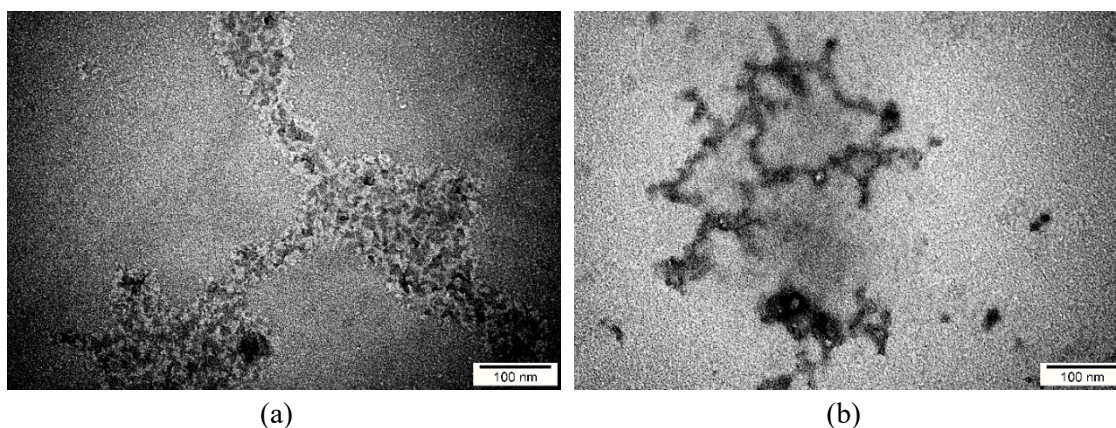
Zarówno w przypadku cząstek w wodzie, jak i cząstek z dodatkiem mocznika, zmiany zaobserwowane na widmach w podczerwieni występują w tych samych zakresach pasm.

Strukturę krystaliczną próbek oraz odniesień (tarczy grafitowej i mocznika) przedstawiono na Rys. 5.17b. Cząstki w wodzie po obu etapach syntezy charakteryzują się występowaniem pojedynczego refleksu przy 22° . Na dyfraktogramie tarczy grafitowej zanotowano jeden refleks położony przy 26° . Przesunięcie refleksu charakterystycznego dla cząstek w wodzie w stronę niższych kątów w stosunku do materiału wyjściowego sugeruje zwiększenie rozmiaru krystalitów. Cząstki z dodatkiem mocznika również wykazują obecność jednego refleksu zlokalizowanego przy 22° . Ponadto, próbka z dodatkiem mocznika nie wykazuje podobieństwa strukturalnego do próbki odniesienia, czyli do samego mocznika, natomiast w znacznym stopniu przypomina strukturę cząstek w wodzie.

Wyniki badań struktury chemicznej i krystalicznej nie pozwalają na jednoznaczne określenie wpływu własności strukturalnych na własności optyczne nanocząstek. Jak wykazano do tej pory, na podstawie wyników badań cząstek otrzymanych zmodyfikowaną syntezą laserową, na poprawę własności emisyjnych cząstek wpływa ich

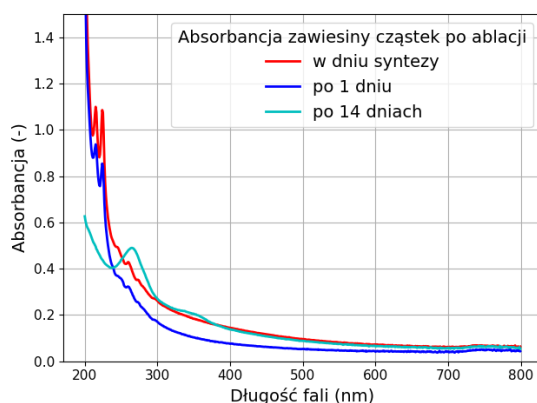
oddziaływanie z wiązką laserową w drugim etapie procesu, prowadzące do zwiększenia rozmiaru i rozwinięcia powierzchni cząstek (powstawanie płatków grafenowych). Wprowadzenie niewielkiej ilości odczynnika (innego niż woda) nie prowadzi do znaczącej zmiany emisji i struktury nanocząstek węglowych.

W kolejnym etapie badań sprawdzono, w jaki sposób długość czasu trwania drugiego etapu procesu prowadzonego w wodzie wpływa na rozmiar cząstek. Na Rys. 5.18 przedstawiono obrazy TEM mikrostruktury cząstek po półgodzinnym (Rys. 5.18a) i godzinnym (Rys. 5.18b) etapie oddziaływania wiązki laserowej z zawiesiną cząstek w wodzie. Porównanie obu obrazów mikrostruktury pokazuje, że wydłużenie drugiego etapu procesu skutkuje powstawaniem struktur o bardziej rozwiniętej powierzchni (w formie płatków).



Rysunek 5.18 Obrazy TEM mikrostruktury nanocząstek węglowych w wodzie po (a) półgodzinnym i (b) godzinnym drugim etapie procesu syntezy laserowej

Na Rys. 5.19 przedstawiono ewolucję w czasie po syntezie absorbancji zawiesiny nanocząstek w wodzie. Pochłanianie cząstek zmienia się w czasie – pasma pochłaniania w zakresie 215-225 nm zmniejszają się, a po 14 dniach od zakończenia syntezy na widmie pojawia się pasmo zlokalizowane przy 290 nm. Porównując absorbancję cząstek po ablacji po 14 dniach (Rys. 5.19) z absorbancją cząstek po dwuetapowym procesie laserowym (por. Rys. 5.15a) można zauważyć, że pochłanianie dla obu próbek jest podobne. Prowadzi to do wniosku, że niejednorodna zawiesina cząstek w wodzie po ablacji wykazuje tendencję do aglomeracji, a oddziaływanie cząstek z wiązką laserową przyspiesza proces koagulacji i prowadzi do powstawania struktur o bardziej rozwiniętej powierzchni (dwuwymiarowych), jak wspomniano wyżej (por. omówienie wyników przedstawionych na Rys. 5.15 i 5.16).



Rysunek 5.19 Absorbancja zawiesiny nanocząstek w wodzie po ablacji w czasie 14 dni od syntezy

5.1.4.4 Wnioski z badania wpływu wiązki laserowej w drugim etapie procesu na własności zawiesiny

Na drodze oszacowań przedstawionych w punkcie 5.1.4 uzasadniono celowość podziału procesu na dwa etapy z optymalnymi wartościami fluencji na każdym z nich.

Weryfikacja eksperymentalna przeprowadzona w moczniku o dużym stężeniu (ok. 40% wag.) wykazała, że w drugim etapie procesu dochodzi do rozdrobnienia cząstek. Jak pokazano, zmniejszenie rozmiaru cząstek prowadzi do zwiększenia intensywności światła emitowanego przez zawiesinę cząstek w moczniku. Przeprowadzone badania własności strukturalnych cząstek nie pozwoliły na jednoznaczne powiązanie zmian własności optycznych ze strukturą nanocząstek. Niejednoznaczność wyników związana jest z dużym stężeniem użytego odczynnika, co utrudnia analizę.

Aby znaleźć powiązanie między własnościami strukturalnymi a optycznymi nanocząstek węglowych, proces syntezy został zmodyfikowany przez autorkę, tak by ograniczyć ilość (również stężenie) użytego odczynnika. Jak pokazano, przy takim sposobie prowadzenia syntezy, drugi etap procesu prowadzi zarówno do koagulacji (zwiększenia rozmiaru cząstek), jak i powstawania dwuwymiarowych nanostruktur w postaci płatków (rozwiniecie powierzchni). Pomimo wzrostu rozmiaru i rozwinięcia powierzchni, emisja cząstek uległa znaczącej poprawie bez względu na obecność (lub jej brak) mocznika.

W Tabeli 5.6 podsumowano dotychczasowe wyniki dotyczące oddziaływania wiązki laserowej na zawiesiny nanocząstek węglowych w wodzie, moczniku lub w wodzie z dodatkiem mocznika.

Tabela 5.6 Wpływ oddziaływania wiązki laserowej na rozmiar i emisję zawiesin nanocząstek węglowych w wodzie, moczniku lub w wodzie z dodatkiem mocznika

Nanocząstki węglowe	Wpływ na rozmiar nanocząstek węglowych	Wpływ na intensywność emisji
w wodzie	Rozwinięcie struktur (większy rozmiar)	Wzrost
zawieszony w moczniku 40%	Rozdrobnienie (mniejszy rozmiar)	Wzrost
mieszanka z mocznikiem (zawartość mocznika: 1,5%)	Rozwinięcie struktur (większy rozmiar)	Wzrost

Jak można zauważyć z Tabeli 5.6, wszystkie rodzaje zawiesin nanocząstek węglowych po drugim etapie syntezy wykazywały wyższą intensywność emisji niż po pierwszym etapie. Wpływ wiązki laserowej w drugim etapie na rozmiar struktur nie jest jednoznaczny – zależnie od środowiska może prowadzić zarówno do rozdrobnienia cząstek, jak i do zwiększenia ich rozmiarów oraz rozwinięcia powierzchni (powstawanie dwuwymiarowych struktur). Jak pokazano, im większe stężenie (dodatkowego) odczynnika w zawiesinie, tym większe prawdopodobieństwo powstania mniejszych struktur, natomiast wprowadzenie niewielkiej ilości odczynnika (innego niż woda) nie prowadzi do znaczącej zmiany emisji i struktury nanocząstek węglowych. Na rodzaj oddziaływania cząstek z wiązką laserową wpływa zatem stężenie użytego odczynnika.

Jak pokazano, już nanocząstki węglowe powstałe bezpośrednio po ablacji nie są jednorodne – w zawiesinie współistnieją cząstki różniące się kształtem i rozmiarem. Wtórne oddziaływanie wiązki laserowej z produktami ablacji jest czynnikiem powodującym koagulację aglomeratów i powstawanie dwuwymiarowych nanostruktur (w postaci płatków). Niejednorodność zawiesiny cząstek po ablacji wskazuje również na to, że mechanizm ablacji zmienia się w trakcie procesu w niekontrolowany sposób.

5.1.5 Wnioski z wyników przedstawionych w podrozdziale 5.1

W podrozdziale 5.1 przedstawiono wyniki badań nad syntezą nanocząstek węglowych metodą ablacji laserowej w odczynnikach z grupami aminowymi (tj. EDA, PEI i mocznik), stosowanych jako prekursorzy reakcji w syntezach chemicznych. Celem badań było zastosowanie metody ablacji laserowej do otrzymywania nanocząstek węglowych, optymalizacja parametrów procesu oraz porównanie własności otrzymanych zawiesin z własnościami cząstek uzyskiwanych na drodze syntez chemicznych. W badaniach opisywanych w podrozdziale 5.1 sprawdzano również, czy metoda ablacji laserowej pozwala na uniknięcie produkcji dodatkowych molekuł, które w przypadku syntez chemicznych stanowią wtórny produkt reakcji. Jednym z zadań prowadzonych eksperymentów było ustalenie mechanizmu emisji nanocząstek węglowych.

Pierwszym istotnym wnioskiem z badań przedstawionych w podrozdziale 5.1 jest fakt, że w przypadku syntez w maksymalnie stężonym odczynniku, możliwe jest określenie warunków syntezy sprzyjających uzyskaniu zawiesin cząstek o wysokiej intensywności emisji i wydajnościach kwantowych emisji zbliżonych do wartości uzyskiwanych w przypadku syntez chemicznych. Jednakże, z uwagi na duże stężenia odczynnika i związaną z tym konieczność prowadzenia procesu dializ, wskazanie konkretnego mechanizmu emisji nanocząstek węglowych jest w znacznym stopniu utrudnione.

Ponadto, jak wykazały eksperymenty z odtworzeniem warunków ablacji bez obecności tarczy, nie można wykluczyć rozkładu cieczy wskutek jej oddziaływania z wiązką laserową, który może prowadzić do zmian własności optycznych odczynników. Zmiany te silnie zależą od rodzaju użytego odczynnika, mogą być losowe (jak pokazano na przykładzie PEI) lub nasilone wskutek upływu czasu (jak pokazano na przykładzie EDA). Rozkład cieczy może prowadzić do powstawania molekuł świecących, które współistnieją w zawiesinie z nanocząstkami węglowymi, dominując własności optyczne układu.

Tym samym wykazano konieczność ograniczenia ilości i zmniejszenia stężenia odczynnika używanego w trakcie ablacji i/lub prowadzenia procesu w odczynniku, którego własności optyczne nie zmieniają się wskutek oddziaływania z wiązką laserową. Ograniczenie ilości odczynnika w trakcie procesu ablacji laserowej ma na celu wyeliminowanie powstawania dodatkowych molekuł.

W tym celu zaproponowano autorską modyfikację procesu syntezy laserowej, polegającą na dodaniu niewielkiej ilości (ok. 1 ml) odczynnika dopiero w drugim etapie procesu. Tym samym zaproponowana ścieżka syntezy składała się z etapu ablacji tarczy grafitowej w wodzie dejonizowanej oraz etapu rozdrabniania i jednoczesnej funkcjonalizacji niewielką ilością dodanego odczynnika (mocznika). Własności otrzymanej zawiesiny cząstek z dodatkiem mocznika porównano z własnościami zawiesiny cząstek w wodzie bez dodatku odczynnika w drugim etapie.

Wyniki badań cząstek otrzymanych autorską metodą syntezy wykazały, że wpływ wiązki laserowej na rozmiar i własności optyczne nanocząstek nie jest jednoznaczny. Oddziaływanie zawiesiny cząstek z wiązką laserową może prowadzić zarówno do

zmniejszenia, jak i zwiększenia ich rozmiarów oraz rozwinięcia ich powierzchni. W każdym przypadku, intensywność emisji cząstek po drugim etapie procesu zwiększa się. Jak pokazano, im większe stężenie (dodatkowego) odczynnika w zawiesinie, tym większe prawdopodobieństwo rozdrobnienia struktur, natomiast wprowadzenie niewielkiej ilości odczynnika (innego niż woda) na drugim etapie syntezy nie prowadzi do znaczącej zmiany emisji i struktury nanocząstek węglowych. Na rodzaj oddziaływania cząstek z wiązką laserową wpływa zatem stężenie użytego odczynnika w zawiesinie.

Autorska modyfikacja procesu syntezy wykazała również, że już nanocząstki węglowe bezpośrednio po ablacji nie są jednorodne – w zawiesinie współistnieją zarówno kuliste fragmenty, jak i klastry przypominające płatki. Wtórne oddziaływanie wiązki laserowej z produktami ablacji jest czynnikiem powodującym koagulację aglomeratów i powstawanie dwuwymiarowych nanostruktur (w postaci płatków). Niejednorodność zawiesiny cząstek po ablacji wskazuje również na to, że mechanizm ablacji zmienia się w trakcie procesu w niekontrolowany sposób.

Najistotniejszym wnioskiem z badań opisanych w podrozdziale 5.1 jest konieczność odzyskania kontroli nad procesem otrzymywania nanocząstek węglowych w wodzie. Dopiero uzyskanie stabilnych cząstek o znanym rozmiarze i własnościach optycznych stanowić może podstawę do rozważań dotyczących dalszej modyfikacji i optymalizacji własności optycznych nanocząstek węglowych.

5.2 Synteza nanocząstek węglowych w wodzie dejonizowanej

Do tej pory, badania (opisane w podrozdziale 5.1) prowadzone były w taki sposób, by jednocześnie optymalizować zarówno rozmiar, strukturę, kształt, jak i własności optyczne nanocząstek węglowych. Jednakże, jak pokazano, wysokie stężenia odczynników o złożonej budowie, stosowane w celu poprawy własności emisyjnych nanocząstek, zaburzają analizę i opis własności nanocząstek. W dużych ilościach odczynnika rozmiar i mikrostrukturę udało się kontrolować przez podział procesu na dwa etapy z różnymi wartościami fluencji, ale ustalenie mechanizmu emisji było utrudnione (wskutek obecności dodatkowych molekuł). Z kolei zmniejszenie stężenia odczynnika poprzez zastąpienie go wodą dejonizowaną ujawniło problem z brakiem kontroli nad mechanizmem powstawania cząstek.

Głównym wnioskiem z badań opisanych w podrozdziale 5.1 była konieczność odzyskania kontroli nad procesem produkcji nanocząstek węglowych. Zagadnienie to stanowi przedmiot i cel drugiego zadania badawczego, opisanego w niniejszym podrozdziale. Aby zrealizować to zadanie, autorka zaproponowała rezygnację z optymalizacji własności optycznych cząstek. W tym celu, zaniechano używania odczynników innych niż woda dejonizowana. Ponadto, wskutek niejednoznacznego wpływu drugiego etapu procesu na własności nanocząstek, odstąpiono od niego, w zamian skupiając się na analizie warunków sprzyjających termicznemu mechanizmowi ablacji oraz optymalizacji parametrów jednostopniowego procesu w taki sposób, aby uzyskać stabilną i jednorodną zawiesinę nanocząstek w wodzie o określonym rozmiarze.

Część wyników badań została opublikowana w pracy [95] ze współudziałem autorki rozprawy.

5.2.1 Analiza parametrów procesu ablacji sprzyjających tworzeniu nanocząstek w wyniku kondensacji par węgla

Jak pokazano w podpunkcie 5.1.4.1, z uwagi na sprzeczne wymogi związane z różnymi mechanizmami tworzenia i rozdrabniania nanocząstek, proces syntezy powinien zostać rozdzielony na dwa etapy. Taki podział pozwala na optymalizację parametrów lasera (tj. fluencji) na każdym etapie w celu osiągnięcia konkretnych rezultatów, tzn. nanocząstek o określonym kształcie i rozmiarze. Przy tym, aby uniknąć kruszenia tarczy grafitowej (i powstawania makroskopowych odłamków w zawiesinie), fluencję na etapie ablacji należy ograniczyć do wartości 2-3 J/cm².

W niniejszym podpunkcie sprawdzano, czy wspomniany zakres fluencji wystarcza do zapewnienia tworzenia cząstek wskutek kondensacji par węgla.

5.2.1.1 Oszacowanie optymalnych parametrów ablacji (ciśnienie i temperatura plazmy)

Podczas ablacji za pomocą nanosekundowego impulsu laserowego warstwa powierzchniowa tarczy jest podgrzewana do temperatury kilku tysięcy kelwinów i odparowywana. Pojawiający się obłok plazmy, składający się z częściowo zjonizowanego odparowanego materiału, nadal pochłania promieniowanie laserowe i nagrzewa się jeszcze bardziej. Po ustaniu impulsu laserowego, temperatury elektronów i ciężkich cząstek wyrównują się. Dalsza część procesu, niezależnie od szczegółów fazy

początkowej, to rozprężanie i ochładzanie oparów wytwarzanych i ogrzewanych podczas impulsu laserowego. Energia maleje w wyniku chłodzenia i pracy wykonanej przez rozszerzające się pary, co można opisać procesem izochorycznym lub adiabatycznym w zależności od intensywności chłodzenia. Ponieważ układ jest dynamiczny, tj. pary zawsze się rozprężają, więc procesu izochorycznego nie można użyć do jego opisu.

Dla warunków na samym początku ekspansji można w prosty sposób oszacować czas chłodzenia radiacyjnego zakładając, że płaski dysk gęstej plazmy po podgrzaniu impulsem lasera emituje promieniowanie jak ciało doskonale czarne:

$$t_{chl} = \frac{F}{2\sigma T^4}, \quad (5.7)$$

gdzie F – fluencja wiązki laserowej, σ – stała Stefana-Boltzmana, T – temperatura plazmy. Współczynnik 2 w mianowniku pojawia się, ponieważ płaska warstwa plazmy promieniuje jednakowo w dwie przeciwne strony („górze” – „dół”) [95].

Przyjmując dane z eksperymentu [96] $F = 15 \text{ J/cm}^2$ i $T = 25000 \text{ K}$, otrzymujemy wartość $t_{chl} = 3 \text{ }\mu\text{s}$, czyli chłodzenie trwa znacznie dłużej niż potrzeba do znacznej zmiany objętości i kształtu płaskiej warstwy w wyniku rozszerzania. Wyniki badań eksperymentalnych wczesnej fazy ekspansji są skąpe, ale w wyniku modelowania otrzymuje się szybkość 10000 m/s (zob. [96], Rys. 8 tamże). Podobne wartości można uzyskać eksperymentalnie dla czasów do 50 ns (zob. [97], Rys.2c tamże). Dla czasów dłuższych ekspansja spowalnia, ale straty energii zmniejszają się jeszcze szybciej ze względu na niższą temperaturę i mniejsze gradienty temperatury. Niemniej jednak, całkowity spadek ciśnienia jest sumą rozszerzania się i zmniejszania temperatury pary w wyniku chłodzenia [95].

Aby móc obliczyć ścieżkę ekspansji adiabatycznej dla konkretnego eksperymentu ablacyjnego, konieczne jest wyznaczenie punktu startowego (T_0, p_0) z danych eksperymentalnych. I tu pojawia się poważna trudność. Parametry plazmy określa się za pomocą spektroskopii emisyjnej. Temperaturę elektronów wyznacza się z intensywności linii widmowych (wykres Boltzmana), natomiast gęstość elektronów wyznacza się z poszerzenia linii na skutek efektu Starka. Obie te metody wymagają rejestracji dobrze odseparowanych linii widmowych. W parach o dużej gęstości silnie poszerzone linie pojawiają się na tle intensywnego widma ciągłego lub znikają całkowicie zdominowane przez promieniowanie kontinuum. Co więcej, gęsta plazma ma na początku ekspansji postać płaskiego, cienkiego dysku. Powyżej dysku znajdują się obszary o niskiej gęstości silnie nagrzone przez impuls laserowy, w których promieniują linie widmowe. Jest to wyraźnie widoczne przy próbie oceny ciśnienia pary na podstawie danych spektroskopowych. Stwierdzone tymi metodami parametry plazmy prowadzą do ciśnienia poniżej 1 MPa dla ablacji w gazie lub próżni, na podstawie danych różnych autorów. Największe ciśnienie obliczone na podstawie danych zebranych podczas ablacji podwodnej [96] wynosiło nie więcej niż 20 MPa . Z kolei ciśnienie wywierane na blachę stalową mierzone było za pomocą czujnika PVDF i w szczytowym momencie wynosiło około 2 GPa [98]. Pomiaru te były w pełni zgodne z wynikami kompleksowego

modelowania komputerowego, który daje ciśnienie 200-500 MPa w 1 atm argonu i 750-2000 MPa pod wodą dla fluencji impulsu laserowego odpowiednio 10-20 J/cm² i 6-20 J/cm² [98].

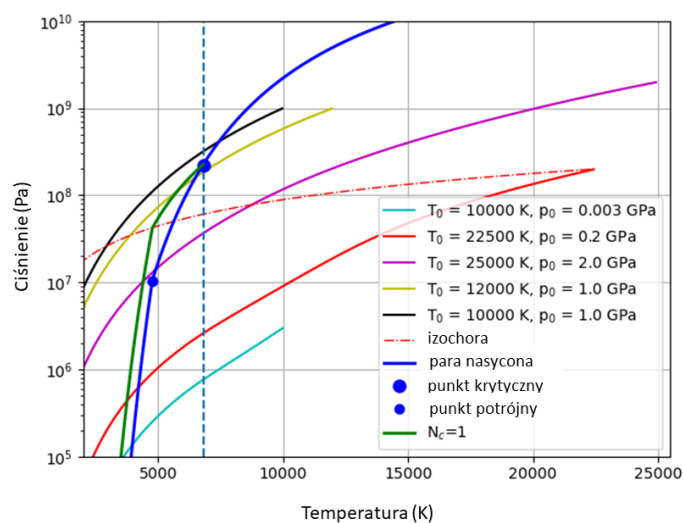
Bardziej przydatne są pomiary widma ciągłego emitowanego przez gęstą plazmę. Niestety, na ich podstawie można określić tylko temperaturę, a ciśnienie trzeba oszacować inaczej. Ponadto warto zauważyć, że samo podobieństwo zarejestrowanego widma do promieniowania ciała doskonale czarnego nie wystarcza do prawidłowego wyznaczenia temperatury. Natężenie promieniowania powinno być skalibrowane bezwzględnie [96].

Podczas rozprężania pary węgla zmienia się jej skład cząsteczkowy, zachodzą procesy tworzenia i dysocjacji cząsteczek, które wpływają na ciepło właściwe. W rezultacie wykładnik adiabatyczny jest funkcją (T, p), dlatego w obliczeniach, o ile było to możliwe, wykorzystano efektywny wykładnik adiabatyczny z [99]. Dla danych warunków początkowych (T_0, p_0) kolejne kroki na ścieżce ekspansji adiabatycznej obliczono korzystając ze wzorów:

$$p_{i+1} = p_i(1 - \epsilon) \quad (5.8)$$

$$T_{i+1} = T_i \left(\frac{p_{i+1}}{p_i} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = T_i(1 - \epsilon)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, \quad (5.9)$$

gdzie małe $\epsilon > 0$ określa krok obliczeniowy, a $\gamma = \gamma(T_i, p_i)$ jest bieżącym wykładnikiem adiabatycznym obliczanym w każdym kroku. Ścieżkę procesu izochorycznego można obliczyć w analogiczny sposób, przyjmując $\gamma=1$. Analizując powyższe procesy ekspansji adiabatycznej, należy pamiętać, że w rzeczywistości obłok jest niejednorodny, a temperatury i ciśnienia spadają na jego obrzeżach.



Rysunek 5.20 Ścieżki ekspansji adiabatycznej. Linia w kolorze błękitnym odpowiada fluencji 4 J/cm² w argonie, w kolorze czerwonym – fluencji 15 J/cm² w argonie, różowym – fluencji 15 J/cm² pod wodą, żółtym – fluencji 6 J/cm² pod wodą, natomiast w kolorze czarnym – fluencja 4 J/cm² pod wodą [95]

Rysunek 5.20 przedstawia ścieżki ekspansji adiabatycznej dla kilku warunków początkowych w oparciu o [96] i [98]. Każda ścieżka zaczyna się w punkcie początkowym po prawej stronie diagramu. Następnie, w wyniku rozszerzania, ciśnienie i temperatura spadają, tak że ścieżka prowadzi w lewo w dół. Z Rysunku 5.20 jasno wynika, że ablacja w gazie nie zapewnia warunków do wydajnej produkcji nanocząstek. Ablacja podwodna zapewnia znacznie lepsze warunki, ale obniżenie fluencji z 15 J/cm^2 do $4\text{-}6 \text{ J/cm}^2$ jeszcze bardziej poprawia te warunki, z dodatkową korzyścią w postaci zmniejszenia prawdopodobieństwa zjawiska eksplozji faz i wyrzucenia odłamków z tarczy (por. punkty 3.2.2, 3.2.3 i podpunkt 5.1.4.1). Ścieżka dla 6 J/cm^2 została obliczona na podstawie danych z prac [96] i [98]. Dodatkowo przedstawiono hipotetyczną ścieżkę dla fluencji 4 J/cm^2 [95].

5.2.1.2 Dobór parametrów impulsu laserowego (długość fali wiązki laserowej, fluencja)

Z analizy przedstawionej w podpunkcie 5.2.1.1 wynika, że parametry ablacji należy tak dobrać, aby temperatura generowanego obłoku plazmy była jak najniższa przy zachowaniu maksymalnego jego ciśnienia. Największy wpływ na ciśnienie ma ośrodek, w którym odbywa się ablacja – najkorzystniejsze warunki stwarza ablacja w płynie. Woda jako czynnik roboczy ma wiele zalet, jednak z mechanicznego punktu widzenia uzyskiwania wysokich ciśnień odpowiednia jest każda ciecz o podobnej lub większej gęstości.

Jeśli chodzi o temperaturę, problem jest bardziej złożony, ponieważ temperatura plazmy po ablacji może zależeć zarówno od długości fali, jak i fluencji impulsu laserowego. Dostępne opublikowane pomiary temperatury plazmy węglowej w zależności od długości fali lasera nie są rozstrzygające. Co więcej, dotyczą ich wcześniejsze zastrzeżenia; ponieważ ablacja odbywała się w próżni, a temperaturę wyznaczano z linii widmowych, więc ich zastosowanie do gęstej plazmy podwodnej jest ryzykowne.

Więcej praktycznych informacji można uzyskać analizując wydajność ablacji, mierzoną jako funkcja fluencji. W przypadku grafitu zależność ta dla $F > F_0$, gdzie F_0 jest fluencją progową, może być dopasowana za pomocą funkcji logarytmicznej:

$$Y(F) = Y_0 \log\left(\frac{F}{F_0}\right), \quad (5.10)$$

z parametrami $Y_0 = 21,6 \text{ } \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{impuls})$ i $F_0 = 1,5 \text{ J/cm}^2$ [43], [45].

Logarytmiczny kształt funkcji wydajności ablacji jest bezpośrednim wynikiem częściowej absorpcji energii impulsu laserowego przez plazmę powstającą podczas ablacji. W przypadku węgla zostało to pokazane za pomocą prostego modelu w [45] oraz symulacji numerycznych w [43]. Niedawna praca [100] dotyczy konkretnie absorpcji energii impulsu laserowego podczas ablacji impulsem laserowym i potwierdza logarytmiczny trend wydajności ablacji oraz objętości pęcherzyka kawitacyjnego. Gdyby absorpcja w plazmie nie wystąpiła, wydajność ablacji byłaby półprostą, rozpoczynającą się w punkcie $F = F_0$. Tak więc kształt rzeczywistej funkcji dostarcza informacji o absorpcji plazmy, a więc o jej temperaturze.

Pierwszą ważną obserwacją jest to, że funkcja i jej parametry są praktycznie takie same dla wszystkich trzech długości fali lasera 1064, 532 i 355 nm [43]. Można zatem przypuszczać, że wynikające z tego wnioski zachowują ważność również dla tych długości fal.

Pierwszym wnioskiem jest to, że temperatura gęstej plazmy jest tylko słabo zależna od długości fali i nie ma wyraźnej potrzeby preferowania którejkolwiek z wymienionych długości fal.

Wpływ fluencji na temperaturę pary wymaga bardziej szczegółowego rozważenia. Można to zrobić za pomocą bardzo uproszczonego rozumowania. W przypadku fluencji poniżej progu cała energia impulsu jest wykorzystywana do ogrzania tarczy, bez parowania. Gdy fluencja jest większa, następuje odparowanie warstwy o grubości h , w której fluencja przekracza wartość progową. Materiał na głębokości mniejszej niż h otrzymuje nadmiar energii, który podnosi jego temperaturę. Tym samym temperatura par wzrasta wraz z przekroczeniem progu ablacji. Jednak prowadzenie procesu ablacji przy wartości progowej jest niepraktyczne i może dawać słabo powtarzalne wyniki.

Ponieważ wydajność ablacji rośnie wolniej niż liniowo, warto zbadać, kiedy całkowita odparowana masa będzie maksymalna dla danej stałej energii impulsu. Całkowita odparowana masa $m(F)$ dla jednostkowej energii impulsu jest równa:

$$m(F) = \frac{AY_0}{P} \log\left(\frac{F}{F_0}\right), \quad (5.11)$$

gdzie A – powierzchnia przekroju wiązki laserowej na powierzchni tarczy, P – moc impulsu laserowego. Z drugiej strony, powierzchnia przekroju wiązki, moc impulsu laserowego i fluencja F są powiązane wzorem:

$$F = \frac{P}{A}. \quad (5.12)$$

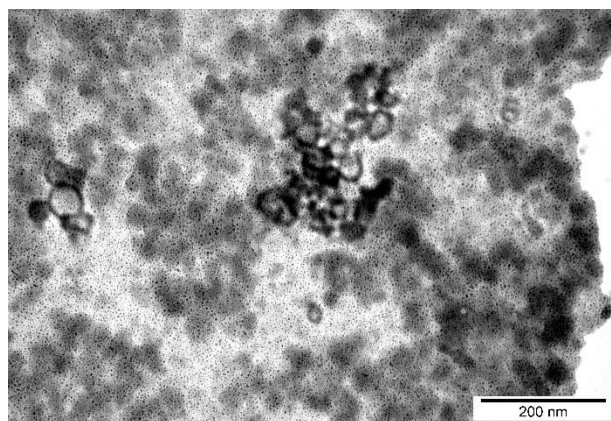
Podstawiając równanie (5.12) do równania (5.11), a następnie różniczkując tak przekształcone równanie (5.11) względem F , znajdujemy pozycję, gdy odparowana masa osiąga maksimum:

$$F_m = eF_0, \quad (5.13)$$

gdzie $e = 2,71828\dots$ – podstawa logarytmów naturalnych. Dla powyższych danych maksimum przypada na $F_m = 4 \text{ J/cm}^2$. F_m to zalecana wartość fluencji impulsu laserowego, optymalna do produkcji nanocząstek węgla. Jest to wartość rozsądna, nieprzekraczająca zbytnio progu, a jednocześnie zapewniająca najwyższą możliwą skuteczność ablacji dla danej energii impulsu laserowego. Wysoka wydajność ablacji pozwala na skrócenie jej czasu trwania z dodatkową korzyścią w postaci zminimalizowania wtórnej obróbki już wytworzonych cząstek.

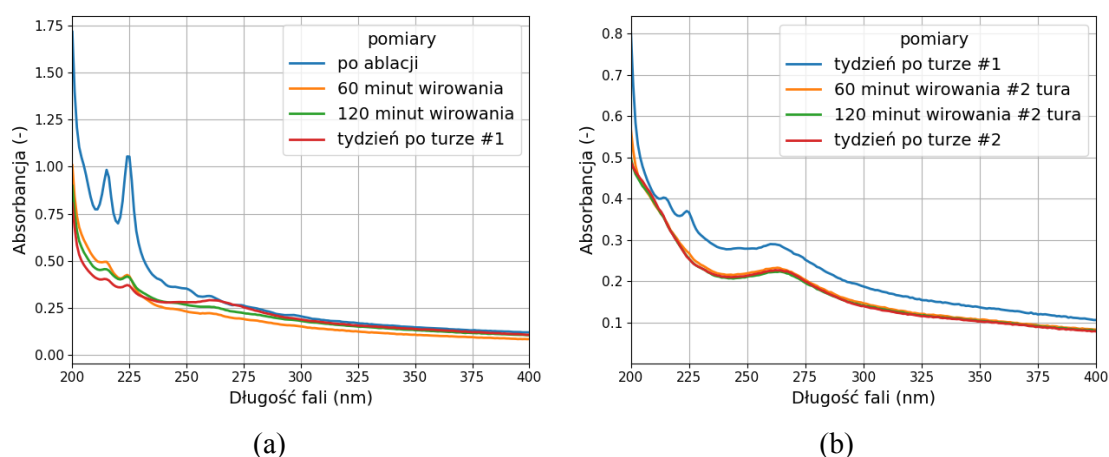
5.2.2 Weryfikacja eksperymentalna parametrów procesu wyznaczonych w punkcie 5.2.1

Na Rys. 5.21 przedstawiono mikrostrukturę nanocząstek otrzymanych po pięciominutowej ablacji w wodzie z fluencją 4 J/cm^2 . Jak można zauważyć, skrócenie czasu ablacji oraz prowadzenie procesu z fluencją obliczoną w punkcie 5.2.1 spowodowało znaczne ujednocnienie rozmiaru i kształtu otrzymanych struktur (w porównaniu do cząstek pokazanych w podpunkcie 5.1.4.2, Rys. 5.16a). Z Rys. 5.21 widać, że oprócz sferycznych cząstek o rozmiarach ok. 3-5 nm, w zawieszynie obecne są również większe obiekty, będące produktem wtórnego oddziaływania z wiązką laserową, o którym wspomniano w punkcie 5.2.1 [95].



Rysunek 5.21 Obraz TEM mikrostruktury nanocząstek węglowych po pięciominutowej ablacji w wodzie

W następnym kroku sprawdzono, czy większe obiekty powstałe po ablacji można usunąć z zawiesziny poprzez wirowanie (por. punkt 4.2.2).



Rysunek 5.22 Wpływ czasu wirowania na absorbancję nanocząstek węglowych w wodzie po (a) pierwszej i (b) drugiej turze testów

Na Rys. 5.22 zestawiono widma pochłaniania nanocząstek węglowych w wodzie po różnych etapach wirowania. Jak pokazano na Rys. 5.22a, zawiesina nanocząstek węglowych po ablacji wykazuje największe pochłanianie w całym zakresie widma i charakteryzuje się obecnością dwóch pasm pochłaniania przy 210 i 225 nm, które, zgodnie z interpretacją przedstawioną w podpunkcie 5.1.4.3, można przypisać liniowym formom węgla. 60 minut wirowania prowadzi do zmniejszenia pochłaniania w całym zakresie widma, co jest szczególnie zauważalne w przypadku pasm przy 210 i 225 nm. Wydłużenie wirowania o kolejne 60 minut (czyli do 120 minut) nie powoduje już istotnego zmniejszenia intensywności pasm, natomiast pochłanianie w pozostałym zakresie nieznacznie się zwiększa (Rys. 5.22a). Po tygodniu, od pierwszej tury testów wpływu wirowania, intensywność istniejących pasm zmniejszyła się, natomiast w tym samym czasie wykształciło się pasmo pochłaniania przy 260 nm.

Należy zaznaczyć, że zmiany w przebiegu absorbancji w pierwszej turze testów (Rys. 5.22a) są najbardziej znaczące w przypadku pierwszego wirowania (pierwsze 60 minut), pozostałe zmiany nie są już tak zauważalne. Może to wskazywać na to, że większość frakcji wpływających na duże pochłanianie w zakresie do 250 nm została usunięta w trakcie pierwszego wirowania, a dalsze zmiany mogą być spowodowane reorganizacją struktur w bardziej rozwinięte [94].

W drugiej turze testów, zawiesinę wirowaną dwukrotnie poddano kolejnym testom wirowania (Rys. 5.22b). Ponownie, wirowanie przez 60 minut pozwoliło na zmniejszenie pochłaniania w całym zakresie widma. Tym razem wraz ze zmniejszeniem pochłaniania doszło do usunięcia charakterystycznych pasm pochłaniania przy 210 i 225 nm, natomiast pasmo pochłaniania przy 260 nm pozostało. Kolejne wirowanie i upływ tygodnia od drugiej tury testów nie spowodowało zmiany pochłaniania w całym zakresie, co wskazuje na to, że próbka jest stabilna zarówno optycznie, jak i morfologicznie – występuje w niej tylko jeden rodzaj struktury pochłaniającej światło (pasmo przy 260 nm).

Na podstawie wyników przedstawionych na Rys. 5.22 można stwierdzić, że warunki wirowania, prowadzące do optymalnych własności cząstek, to 60 minut wirowania.

W Tabeli 5.7 porównano wartości potencjału elektrokinetycznego (zeta potencjału) nanocząstek węglowych w wodzie po ablacji i po 60-minutowym procesie wirowania. Jak pokazano, średnie wartości bezwzględne zeta potencjału cząstek po ablacji znacząco wzrosły z wirowaniem. Zgodnie z interpretacją przedstawioną w [101] oznacza to, że proces wirowania wzmacnia stabilność nanocząstek węglowych. Ponadto, nanocząstki węglowe w wodzie po obu etapach są ujemnie naładowane.

Tabela 5.7 Wartości potencjału elektrokinetycznego (zeta potencjału) nanocząstek węglowych w wodzie po ablacji i wirowaniu

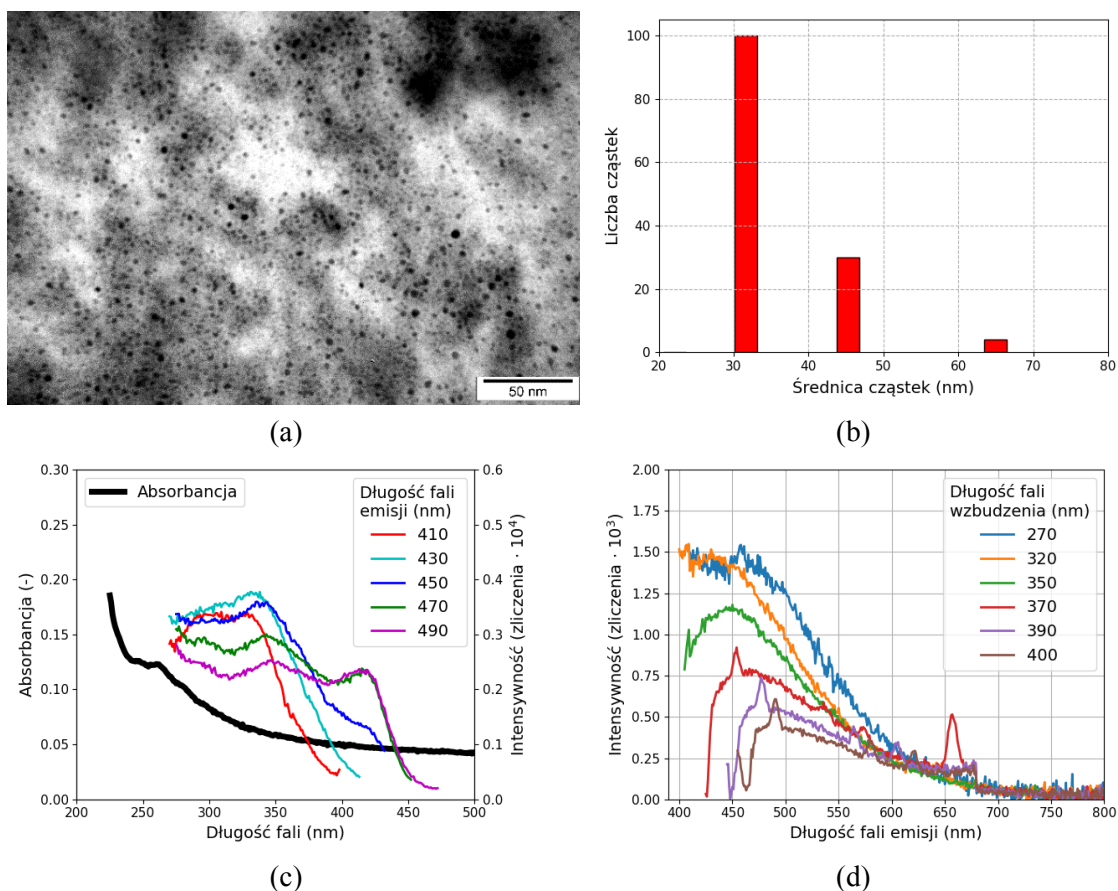
Nanocząstki węglowe po ablacji		Nanocząstki węglowe po wirowaniu	
Nr pomiaru	Zeta potencjał (mV)	Nr pomiaru	Zeta potencjał (mV)
1	-35,6	1	-73,3
2	-26,9	2	-70,7
3	-29,2	3	-65,8
4	-32,4	4	-77,3
5	-33,6	5	-75,3
Średnia wartość	-31,5	Średnia wartość	-72,5

Aby oszacować stężenie cząstek w wodzie po ablacji, można posłużyć się równaniem (5.11) z podpunktu 5.2.1.2 [95]. Uwzględniając w równaniu (5.11) następujące wartości parametrów eksperymentalnych: $A=0,24 \text{ cm}^2$, $P=10 \text{ W}$, $Y_0 = 21,6 \text{ } \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{impuls})$, $F_0=1,5 \text{ J}/\text{cm}^2$ i $F=4 \text{ J}/\text{cm}^2$, otrzymujemy następującą masę cząstek po ablacji po jednym impulsie laserowym: $m(F) = 2,5 \text{ } \mu\text{g}/\text{impuls}$. W trakcie pięciominutowego procesu ablacji laser wygeneruje 3000 impulsów, zatem całkowita masa cząstek po pięciominutowym procesie będzie miała wartość 7,5 mg. Zatem, stężenie zawiesiny cząstek w 25 ml wody, w której odbywał się proces, będzie miało wartość ok. 0,3 mg/ml.

Wskutek wirowania część cząstek o dużych rozmiarach zostaje usunięta z roztworu, w związku z tym stężenie zawiesiny cząstek po wirowaniu jest mniejsze niż po ablacji. Dokładne określenie stężenia zawiesiny po wirowaniu nie jest możliwe przy stosowanych metodach eksperymentalnych.

5.2.3 Podsumowanie własności nanocząstek węglowych w wodzie otrzymanych w ustalonych warunkach ablacji

Po ustaleniu optymalnych wartości parametrów otrzymywania nanocząstek i ich odwirowania, otrzymaną zawiesinę cząstek w wodzie zbadano ze względu na ich kształt, rozmiar i własności optyczne. Wyniki badań mikrostruktury i własności optycznych przedstawiono na Rys. 5.23.



Rysunek 5.23 Własności nanocząstek węglowych w wodzie po ablacji i wirowaniu: (a) obraz TEM mikrostruktury, (b) rozkład rozmiarów uzyskany metodą DLS, (c) widmo absorpcji UV-Vis i widma wzbudzenia rejestrowane dla długości fali emisji z zakresu 410-490 nm, (d) widma emisji rejestrowane dla fal wzbudzających o długościach z zakresu 270-400 nm

Nanocząstki węglowe otrzymane w wodzie po procesie wirowania charakteryzują się sferycznymi kształtami i rozmiarami w zakresie 3-5 nm (Rys. 5.23a). Rozkład rozmiarów nanocząstek węglowych uzyskany metodą DLS wskazuje na to, że w zawiesinie występują głównie cząstki o rozmiarach z zakresu 30-40 nm. Należy zauważyć, że wyniki rozmiarów cząstek w zawiesinach uzyskane metodą DLS znacznie różnią się od rozmiarów cząstek uzyskanych przy użyciu mikroskopu TEM. Różnicę między pomiarami TEM i DLS można wytłumaczyć odpowiednio brakiem lub obecnością warstwy hydratacyjnej na powierzchni nanocząstek. DLS pozwala na uzyskanie promienia hydrodynamicznego cząstki, natomiast TEM - oszacowanie średnicy rzutowanego obszaru. Dodatkowa kluczowa różnica między tymi technikami polega na tym, że DLS jest zwykle obserwacją opartą na intensywności sygnału. Dlatego

bezpośredni rozkład wielkości intensywności może być z natury ważony do większych rozmiarów niż rozkład liczbowy, ze względu na fakt, że intensywność rozpraszania jest proporcjonalna do szóstej potęgi promienia cząstki [102].

Widmo absorpcji nanocząstek węglowych (Rys. 5.23c) charakteryzuje się jednym pasmem przy ok. 280 nm. Zgodnie z interpretacją przedstawioną w podpunkcie 5.1.4.3, pasmo to można przypisać strukturze grafenopodobnym i przejściom typu $\pi-\pi^*$ wiązań C=C [103]. Przedstawione na Rys. 5.23c widma wzbudzeń pokazują, że nanocząstki węglowe wykazują emisję zależną od długości fali wzbudzenia, chociaż w zarejestrowanym zakresie emisji, tj. 410-490 nm, długość fali wzbudzenia zmienia się tylko nieznacznie (od 320 do 350 nm). Ponadto, intensywność emisji jest niska. Widma emisji zarejestrowane w zakresie wzbudzeń 270-400 nm (Rys. 5.23d) potwierdzają nieznaczną zależność fali emisji od fali wzbudzenia. Przesunięcie Stokesa dla tak otrzymanych nanocząstek węgla w wodzie wynosi ok. 210 nm.

5.2.4 Wnioski z wyników przedstawionych w podrozdziale 5.2

W podrozdziale 5.2 przedstawiono analizę parametrów procesu ablacji sprzyjających tworzeniu nanocząstek w wyniku kondensacji par węgla. Jak wykazano, parametry procesu należy dobrać w taki sposób, aby temperatura powstałej plazmy była jak najniższa, przy jak najwyższym jej ciśnieniu. Jak wspomniano, z punktu widzenia temperatury i ciśnienia obłoku plazmowego, istotne jest, aby ośrodkiem, w którym odbywa się ablacja, była ciecz. Rodzaj cieczy z punktu widzenia zapewnienia optymalnych warunków ablacji ma drugorzędne znaczenie.

Jak pokazano, temperatura plazmy rośnie wraz z fluencją impulsu laserowego. Aby zapewnić niską temperaturę w trakcie ablacji, proces powinien odbywać się przy niskich wartościach fluencji. Aby ablacja miała jedynie charakter termiczny i by uniknąć zjawisk niepożądanych, takich jak kruszenie tarczy grafitowej wskutek ciśnienia odrzutu, obliczono optymalną wartość fluencji, której wartość powinna być równa około 2,7-krotności progu ablacji, co w przypadku tarczy grafitowej używanej w eksperymencie oznacza około 4 J/cm^2 . Jak zasugerowano, aby w możliwie największym stopniu uniknąć efektu wtórnego oddziaływania wiązki z produktami ablacji, należy skrócić proces.

Otrzymana przy zastosowaniu oszacowanych parametrów zawiesina nanocząstek węglowych w wodzie charakteryzuje się dużym stopniem jednorodności – otrzymane cząstki są sferyczne o rozmiarach z zakresu 3-5 nm. Jak pokazano, w znacznym stopniu udało się ograniczyć wpływ wtórnego oddziaływania wiązki z produktami ablacji. Powstałe duże frakcje można z łatwością usunąć z zawiesiny poprzez wirowanie.

5.3 Sposób modyfikacji własności optycznych nanocząstek węglowych i badania mechanizmu ich emisji, zaproponowany przez autorkę

Jak opisano w podrozdziale 5.2, aby odzyskać kontrolę nad procesem wytwarzania nanocząstek węglowych, zrezygnowano z używania innych odczynników niż woda dejonizowana i zaniechano optymalizacji własności optycznych nanocząstek poprzez oddziaływanie z wiązką laserową w obecności odczynnika. Optymalizacja parametrów ablacji tarczy grafitowej w wodzie umożliwiła kontrolę nad mechanizmem tworzenia cząstek (tj. na drodze kondensacji z par węgla). Powstała w ten sposób stabilna zawiesina cechuje się określonym niewielkim rozmiarem cząstek o sferycznym kształcie, charakteryzujących się niską intensywnością emisji.

W konsekwencji, kolejnym zagadnieniem badawczym rozważanym w toku badań nad nanocząstkami węglowymi była zmiana ich własności optycznych. W oparciu o dotychczasowe wnioski, zaproponowano autorskie podejście do modyfikacji własności nanocząstek węglowych poprzez dodatek niewielkiej ilości odczynnika do zawiesiny cząstek o określonych własnościach (por. punkt 4.2.3). Po dodaniu reagenta, powstała mieszanina nie była poddawana żadnym procesom obróbki (np. termicznym w celu ogrzania mieszaniny, czy oddziaływaniu wiązki laserowej). W ten sposób zaobserwowana zmiana własności optycznych zawiesiny cząstek po dodaniu odczynnika może być przypisana jedynie oddziaływaniu nanocząstek z grupami funkcyjnymi użytego reagenta.

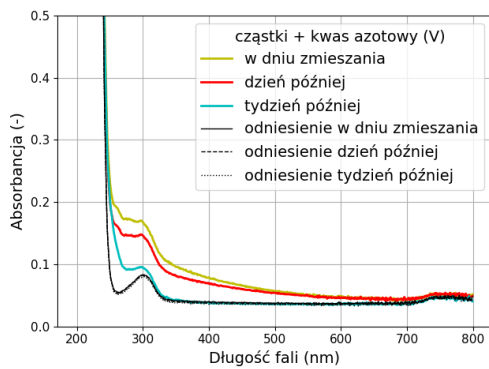
W zamyśle autorki rozprawy, takie podejście do modyfikacji własności optycznych nanocząstek powinno ułatwić określenie mechanizmu emisji powstałej zawiesiny.

5.3.1 Wpływ rodzaju odczynnika na własności optyczne powstałej mieszaniny

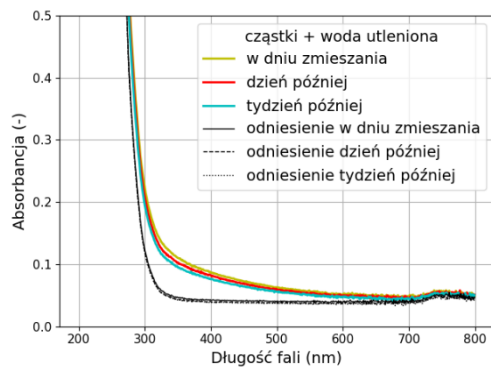
W pierwszej kolejności sprawdzano, czy i w jaki sposób rodzaj odczynnika dodawanego do zawiesiny nanocząstek węglowych w wodzie wpływa na własności optyczne (absorbancja i emisja) powstałej mieszaniny. Następnie, sprawdzano również, w jaki sposób własności optyczne mieszaniny zmieniają się z upływem czasu od dodania odczynnika. I, wreszcie, określono, jaki rodzaj odczynnika powoduje największe zmiany własności optycznych mieszaniny.

Odczynnik dodawano do nanocząstek węglowych w taki sposób, aby jego zawartość w mieszaninie była zawsze jednakowa (ok. 1% obj.). Ponadto, odczynniki dobrano w taki sposób, by uwzględnić wpływ pH reagenta na zmiany własności optycznych mieszaniny.

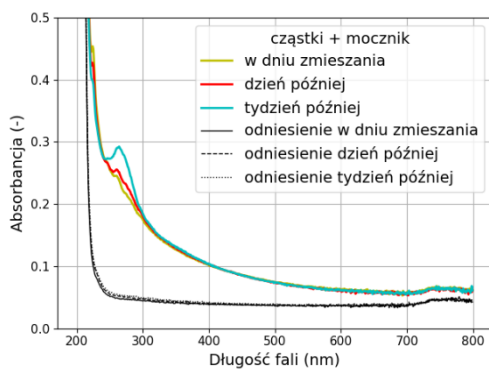
Jak wspomniano, zmianę własności optycznych mieszanin nanocząstek węglowych i odczynnika badano zarówno tuż po sporządzeniu mieszanin, jak i po siedmiu dniach. Badano również ewolucję w czasie absorbancji i emisji próbek odniesienia, tj. wodnych roztworów danego odczynnika o stężeniu ok. 1% obj. We wszystkich przypadkach absorbancja i emisja próbek odniesienia była stała.



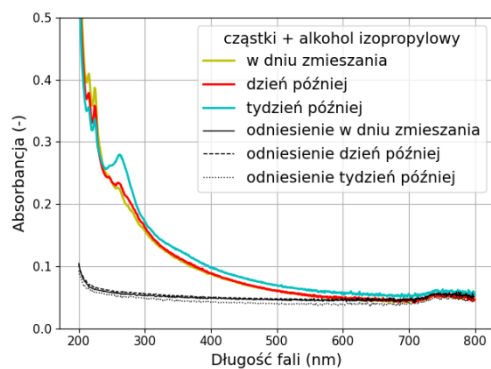
(a)



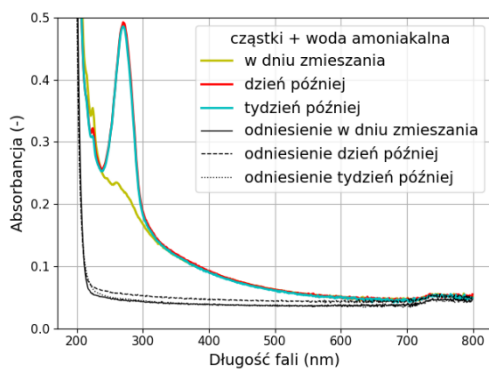
(b)



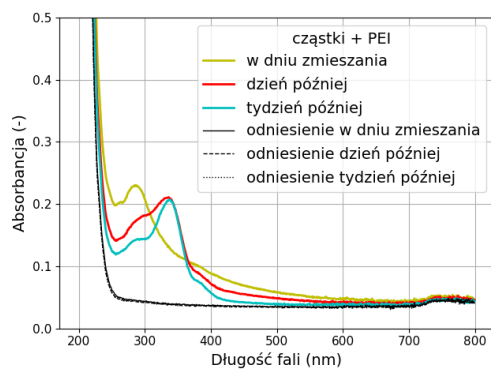
(c)



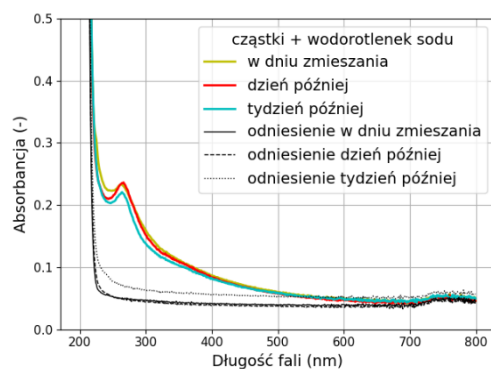
(d)



(e)



(f)



(g)

Rysunek 5.24 Zmiana absorbancji w czasie mieszanin nanocząstek węglowych z: (a) kwasem azotowym (V), (b) wodą utlenioną, (c) mocznikiem, (d) alkoholem izopropylowym, (e) wodą amoniakalną, (f) polietylenoiminą (PEI) i (g) wodorotlenkiem sodu

Na Rys. 5.24 przedstawiono zmianę w czasie absorbancji mieszanin nanocząstek węglowych z kwasem azotowym (V), wodą utlenioną, mocznikiem, alkoholem izopropylowym, wody amoniakalnej, polietylenoiminy (w opisie tej próbki stosowany będzie skrót PEI) i wodorotlenku sodu. Absorbancje roztworów referencyjnych pokazano na Rys. 5.25a-g czarnymi liniami ciągłymi (w dniu zmieszania), przerywanymi (dzień po zmieszaniu) i kropkowanymi (tydzień po zmieszaniu).

Na wstępie należy zaznaczyć, że po tygodniu od sporządzenia mieszanin, jedynie z mieszaniny cząstek z kwasem azotowym (V) wytrącił się osad, w pozostałych przypadkach sedymentacji nie zaobserwowano.

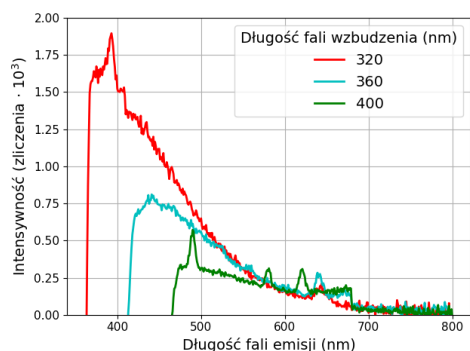
Jak pokazano na Rys. 5.24a-g, w przypadku mieszanin nanocząstek ze wszystkimi odczynnikami, pochłanianie zmienia się w czasie, podczas gdy absorbancja próbek odniesienia nie zmienia się. W przypadku cząstek zmieszanych z kwasem azotowym (V) (Rys.5.24a), wodą utlenioną (Rys.5.24b) i wodorotlenkiem sodu (Rys. 5.24g), pochłanianie maleje wraz z upływem czasu. Dla cząstek z kwasem azotowym jest to zasadnicza zmiana, co można powiązać z wytrąceniem się osadu i zmniejszeniem stężenia cząstek w mieszaninie (Rys. 5.24a). W przypadku mieszanin z mocznikiem (Rys. 5.24c), alkoholem izopropylowym (Rys. 5.25d) i wodą amoniakalną (Rys. 5.24e), dochodzi do zwiększenia pochłaniania pasma zlokalizowanego w zakresie 260-270 nm. Z kolei w przypadku cząstek z PEI dochodzi do przesunięcia pasma pochłaniania w stronę dłuższych fal, tzn. z 280 na 330 nm (Rys. 5.24f).

Mieszaniny cząstek z kwasem azotowym (V) i wodą utlenioną wykazują absorbancję o charakterze zbliżonym do roztworu odniesienia (odpowiednio, Rys. 5.24a,b). Obserwowana różnica to zwiększone względem odniesienia pochłanianie w całym mierzonym zakresie.

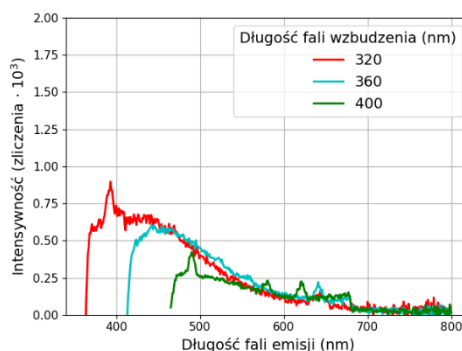
Pozostałe mieszaniny (nanocząstki węglowe z mocznikiem, alkoholem izopropylowym, wodą amoniakalną, PEI i wodorotlenkiem sodu) znacząco różnią się charakterem pochłaniania od roztworów odniesienia. Po zmieszaniu cząstek z odczynnikami dochodzi zarówno do zwiększenia absorbancji w zakresie 250 – 400 nm, jak i wyodrębnienia pasma pochłaniania przy 280 nm. Porównując kształt absorbancji tych mieszanin do przebiegu zarejestrowanego dla nanocząstek węglowych w wodzie (por. Rys. 5.22 i 5.23) można zaobserwować podobieństwa w położeniu charakterystycznych pasm. Zmiana absorbancji mieszanin w czasie jest zbliżona do zmiany pochłaniania nanocząstek węgla w wodzie, opisanej w podpunkcie 5.1.4.3 (zob. Rys. 5.19) – zanik pasm pochłaniania przy ok. 215 nm i wzrost pasma pochłaniania przy 260 nm.

Na Rys. 5.25 przedstawiono widma emisji mieszanin nanocząstek z odczynnikami dla trzech długości fal wzbudzających, tj. 320, 360 i 400 nm w dniu sporządzenia mieszanin. Wszystkie mieszaniny charakteryzują się tą samą zależnością długości fali emisji od długości fali wzbudzającej. Ponadto, ze wzrostem długości fali wzbudzającej intensywność emisji maleje. W przypadku mieszaniny nanocząstek z PEI, maksymalna intensywność emisji przypada dla wzbudzenia falą o długości 360 nm, a długość emitowanej fali to ok. 470 nm (Rys. 5.25f). W przypadku pozostałych mieszanin,

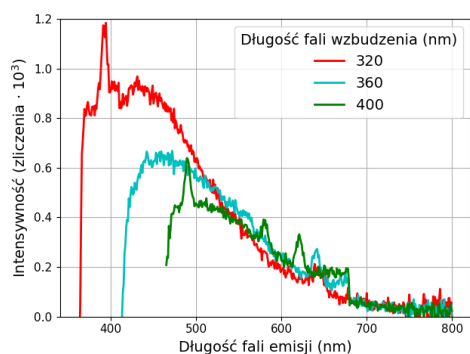
maksimum emisji przypada dla wzbudzenia falą o długości 320 nm, a długość emitowanej fali to ok. 420 nm.



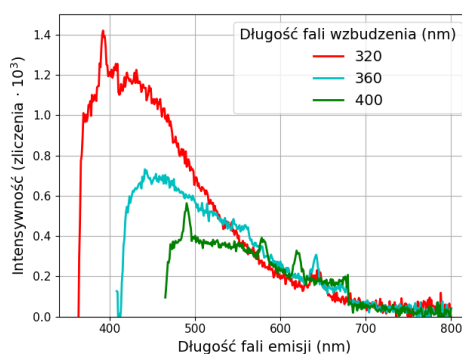
(a)



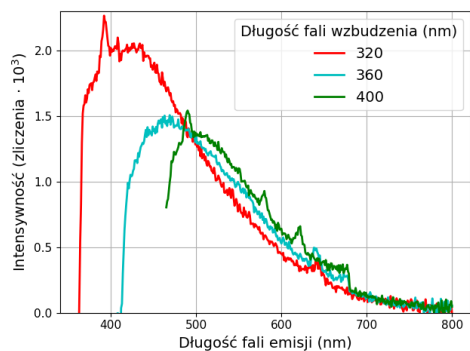
(b)



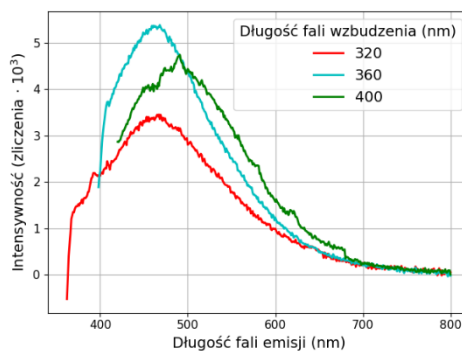
(c)



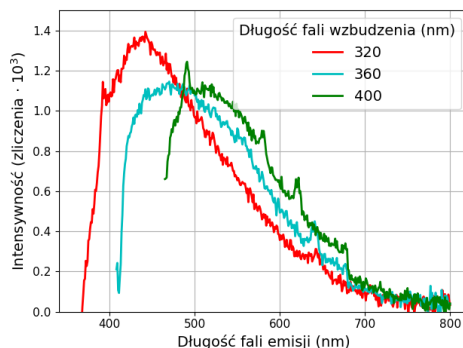
(d)



(e)



(f)

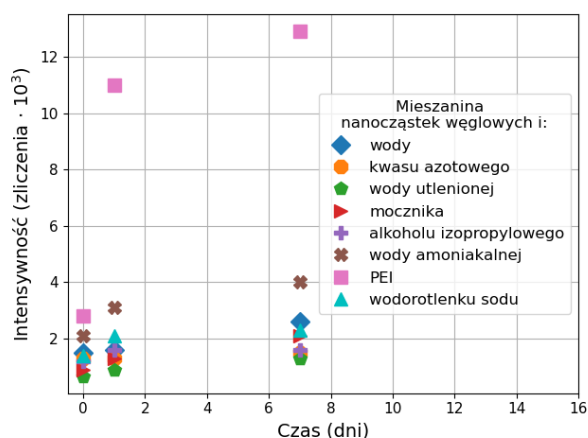


(g)

Rysunek 5.25 Emisje przy wzbudzeniach 320, 360 i 400 nm mieszanin nanocząstek węglowych z: (a) kwasem azotowym (V), (b) wodą utlenioną, (c) mocznikiem, (d) alkoholem izopropylowym, (e) wodą amoniakalną, (f) polietylenoiminą (PEI) i (g) wodorotlenkiem sodu w dniu sporządzenia mieszanin

Porównując absorbancje zestawione na Rys. 5.24 i widma emisji z Rys. 5.25 można powiedzieć, że różnice między odczynnikami (pH, stopień złożoności struktury) i zmiany absorbancji poszczególnych mieszanin nie wpływają znacząco na widma emisji.

Na Rysunku 5.26 porównano intensywności emisji mieszanin cząstek przy wzbudzeniu falą o długości 320 nm w czasie siedmiu dni od sporządzenia roztworów. Intensywność emisji mieszanin rośnie z czasem w podobny sposób, tj. największe zmiany w intensywności występują po pierwszej dobie, z czasem tempo zmian spowalnia. Najdobitniej zależność tę można zaobserwować w przypadku mieszaniny nanocząstek węglowych z PEI. Jak można zauważyć, mieszanina ta charakteryzuje się najwyższą intensywnością emisji w całym mierzonym zakresie.



Rysunek 5.26 Zmiana intensywności emisji mieszanin nanocząstek węglowych z różnymi odczynnikami przy wzbudzeniu falą o długości 320 nm zaraz po zmieszaniu, oraz po jednym i po siedmiu dniach od zmieszania

Aby uchwycić zmiany pomiędzy własnościami optycznymi mieszanin, w Tabeli 5.8 zestawiono parametry (położenie, intensywność, szerokość połówkową) charakterystycznych pasm pochłaniania i emisji po tygodniu od sporządzenia roztworów. W Tabeli 5.8 zebrano również wyjściowe (tj. przed zmieszaniem z nanocząstkami węglowymi) wartości pH użytych odczynników. Mieszaniny nanocząstek węglowych z odczynnikami uszeregowano w Tabeli 5.8 w kolejności odpowiadającej wzrastającym wartościom pH roztworu odniesienia odczynnika (tzn. od najsilniejszego kwasu do najsilniejszej zasady).

Wartości zebrane w Tabeli 5.8 nie pozwalają na wskazanie jakiegoś powiązania między pH roztworu a emisją układu, tj. nie ma proporcjonalności (prostej lub odwrotnej) pomiędzy intensywnością emisji a wartością pH.

Z wyjątkiem mieszaniny cząstek z PEI, pozostałe zawiesiny charakteryzują się zbliżonymi wartościami przesunięć Stokesa i szerokością połówkową pasma emisji. Ponadto, intensywności emisji mieszanin są stosunkowo niskie (ponownie, z wyjątkiem mieszaniny cząstek z PEI).

Tabela 5.8 Własności optyczne mieszanin nanocząstek po tygodniu od sporządzenia roztworów wraz z wyjściowymi wartościami pH odczynników użytych do modyfikacji własności optycznych nanocząstek węglowych

Wartość pH (-)	Mieszanina nanocząstek węglowych i:	Maksimum pasma (nm)		Przesunięcie Stokesa (nm) $\lambda_{em}^{max} - \lambda_a^{max}$	Intensywność emisji (zliczenia $\cdot 10^3$)	FWHM (nm)
		Absorbancja λ_a^{max}	Emisja λ_{em}^{max}			
1	kwasy azotowego (V)	300	420	120	1,5	150
5	wody utlenionej	-	430	-	1,3	140
6	mocznika	260	440	180	2,1	190
6,5	alkoholu izopropylowego	215 260	450	225 190	1,6	195
11,5	wody amoniakalnej	270	430	160	4,0	160
12	PEI	330	470	140	11,3	106
14	wodorotlenku sodu	265	430	165	2,3	170

Chociaż w literaturze fachowej znaleźć można sugestie dotyczące wpływu grup aminowych na znaczącą poprawę własności optycznych [69, 70], to uzyskane wyniki (Tabela 5.8) nie pozwalają na zdecydowane poparcie tej tezy. Jak pokazano, wyższe intensywności emisji zanotowano zarówno dla związków zawierających azot (PEI, mocznik, woda amoniakalna), jak i tych pozbawionych tego pierwiastka (wodorotlenek sodu).

Porównując względne intensywności emisji zestawione w Tabeli 5.8, należy powiedzieć, że z uwagi na największą zmianę własności mieszaniny cząstek z PEI w czasie, to funkcjonalizację tym odczynnikiem należy uznać za najbardziej efektywną.

5.3.1.1 Wnioski z analizy wpływu rodzaju odczynnika na własności optyczne powstałej mieszaniny

W punkcie 5.3.1 udowodniono zasadność założenia dotyczącego tego, że niewielka ilość odczynnika dodana do zawiesiny cząstek w wodzie wystarczy do znaczącej zmiany ich własności.

W podpunkcie 3.1.2.3 wspomniano, że w literaturze fachowej opisuje się trzy główne ścieżki emisji nanocząstek węglowych: emisja związana ze strukturą rdzenia węglowego, grupami funkcyjnymi lub obecnością dodatkowych molekuł. Jak wykazano na podstawie wyników opisanych w podrozdziale 5.1, wpływ struktury cząstek na ich emisję nie jest jednoznaczny, a emisja zawiesin nanocząstek zdominowana jest głównie przez obecność dodatkowych molekuł świecących.

Z analizy wyników nad zaproponowaną przez autorkę metodą modyfikacji własności optycznych nanocząstek przedstawioną w punkcie 5.3.1 wynika, że mechanizm emisji nanocząstek nie jest związany z rodzajem użytego odczynnika, a w konsekwencji – z rodzajem przyłączonych grup funkcyjnych. Stanowi to przesłankę do rozważań nad czwartym możliwym rodzajem mechanizmu emisji nanocząstek węglowych (por. podpunkt 3.1.2.3), tj. emisji związanej (sprzężonej) z agregacją cząstek.

5.3.2 Własności strukturalne i optyczne mieszanin nanocząstek węglowych z PEI

Do badań nad koncepcją mechanizmu emisji związanej z agregacją cząstek wybrano polietylenoiminę, ponieważ, jak pokazano w punkcie 5.3.1, zmiana własności optycznych mieszaniny cząstek z PEI była największa spośród wszystkich badanych.

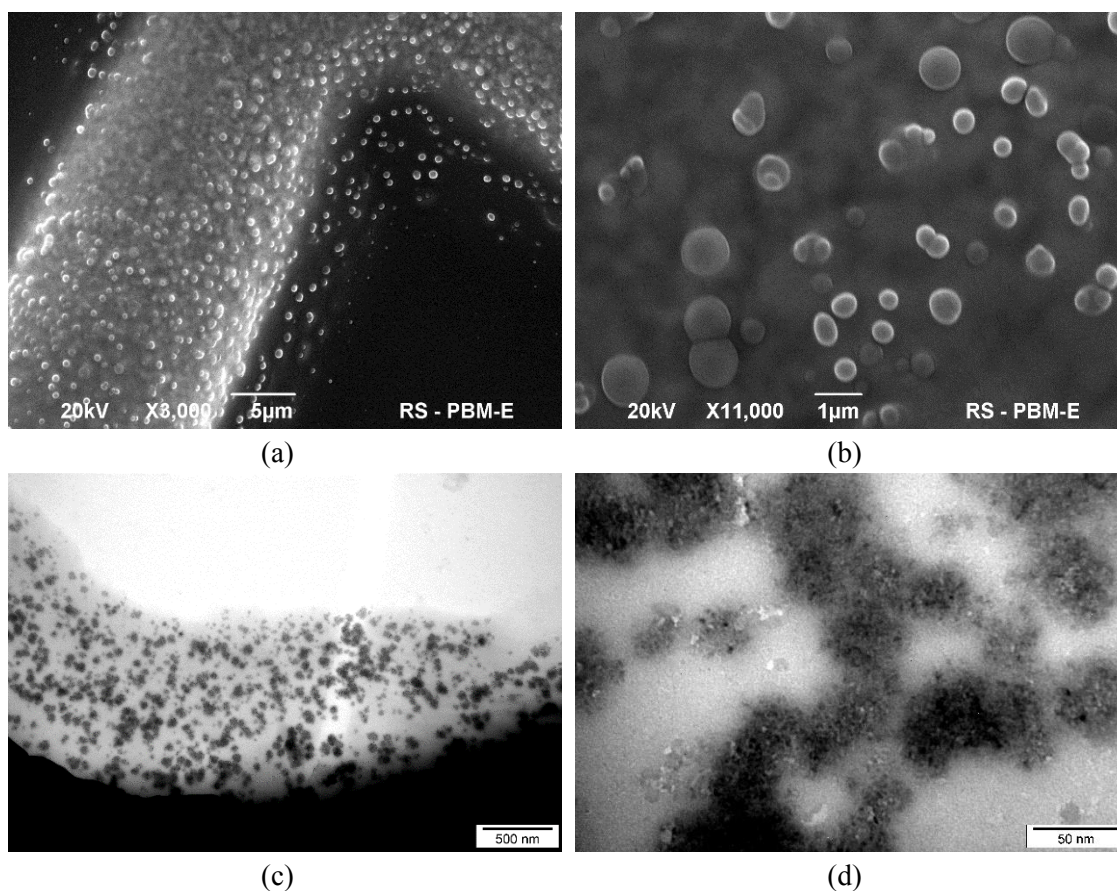
W tej części rozprawy przedstawiono wyniki badań rozmiaru, mikrostruktury i własności optycznych mieszanin nanocząstek węglowych z PEI. Aby zbadać wpływ stężenia PEI na własności mieszaniny, sporządzono trzy zawiesiny cząstek różniące się zawartością polimeru. W Tabeli 5.9 zestawiono zawartości PEI w każdej z trzech mieszanin wraz z próbką odniesienia, tj. nanocząstkami węglowymi w wodzie.

Tabela 5.9 Mieszaniny nanocząstek węglowych z PEI

Nazwa próbki	Zawartość PEI w mieszaninie (% obj.)
Nanocząstki węglowe w wodzie	0
C/PEI-0,014	0,014
C/PEI-0,33	0,33
C/PEI-1,67	1,67

Na Rys. 5.27 zestawiono obrazy mikrostruktury próbki C/PEI-1,67 stanowiącej reprezentatywny przykład mieszanin cząstek i PEI. Jak pokazano na Rys. 5.27a,b, dodatek PEI do nanocząstek węglowych spowodował powstanie skupisk o kulistym kształcie i wymiarach ok. 0.5-2 μm . Podobnych struktur nie zaobserwowano w roztworze odniesienia polimeru o tym samym stężeniu bez obecności nanocząstek węglowych (nie było możliwe uzyskanie obrazów roztworu odniesienia PEI bez obecności cząstek). Można zatem wnioskować, że powstające aglomeraty są wynikiem oddziaływań między nanocząstkami węglowymi a PEI. Obecność klastrów w próbce C/PEI-1,67 była dalej

badana za pomocą mikroskopu TEM (Rys. 5.27c). Obserwowane klastry są niejednorodne pod względem kształtu i wielkości. Jak widać na zbliżeniu (Rys. 5.27d), skupiska te składają się z rdzenia węglowego i powłoki polimerowej (szara otoczka wokół cząstek węglowych). Średnia wielkość aglomeratu wynosi około 50 nm.

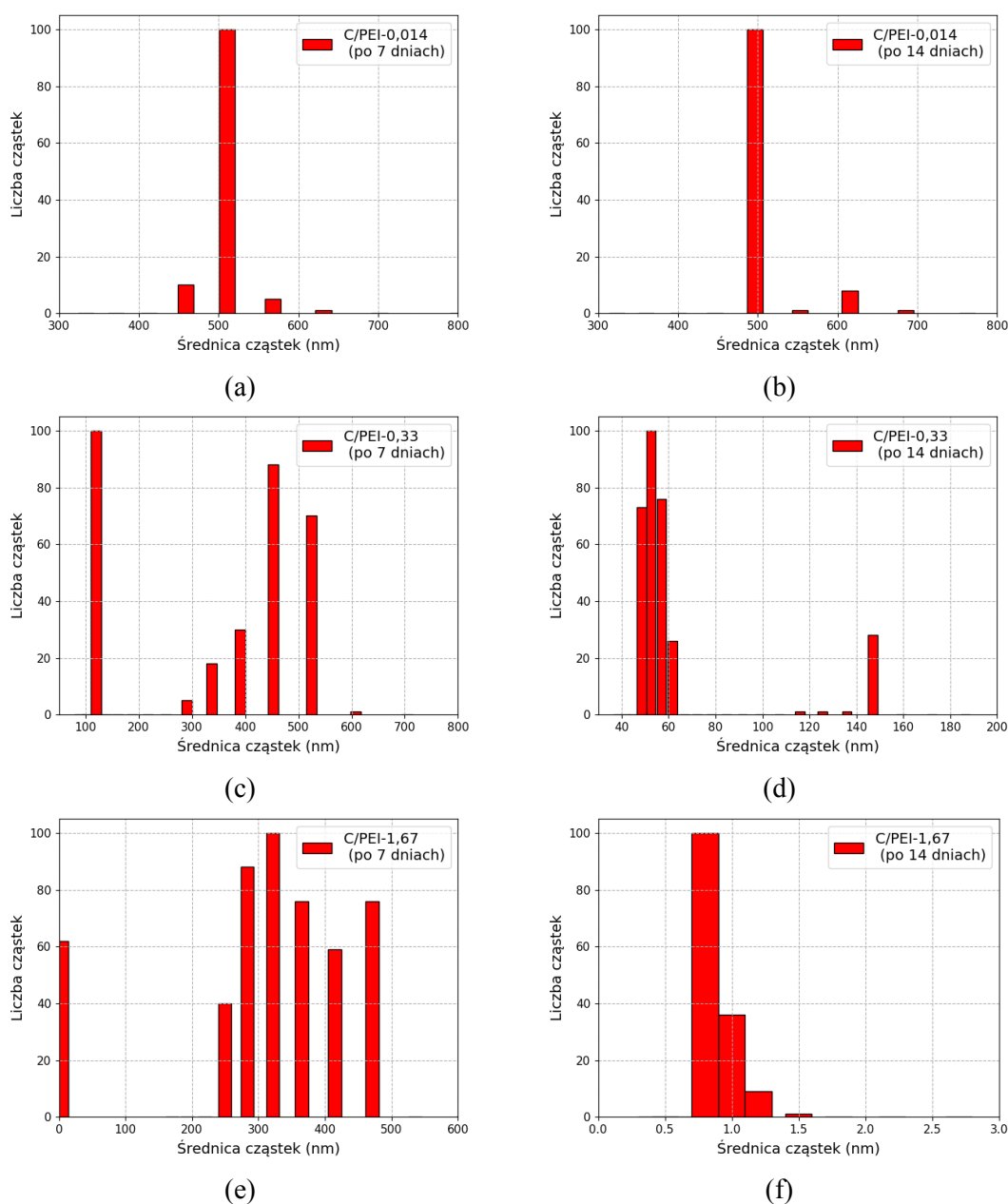


Rysunek 5.27 Obrazy mikrostruktury próbki C/PEI-1,67; (a) i (b) uzyskane mikroskopem SEM, oraz (c) i (d) – mikroskopem TEM

Aglomerację nanocząstek w obecności PEI potwierdzono również za pomocą metody dynamicznego rozpraszania światła (Rys. 5.28). W porównaniu z cząstkami w wodzie (por. Rys. 5.23b z punktu 5.2.3), rozmiar cząstek po dodaniu polimeru do zawiesiny wyraźnie się zwiększył. Aglomerację cząstek w obecności PEI można przypisać oddziaływaniom elektrostatycznym pomiędzy kationowym PEI i ujemnie naładowanymi nanocząstkami (por. wartości zeta potencjału z Tabeli 5.7 z punktu 5.2.2), prowadzącymi do kompensacji ładunku powierzchniowego [104] i [105].

Należy zauważyć, że próbki C/PEI-0,33 i C/PEI-1,67 nie wykazywały agregacji prowadzącej do sedymentacji, natomiast w przypadku próbki C/PEI-0,014 zaobserwowano osad na dnie naczynia po czterech dniach od sporządzenia mieszaniny. Prawdopodobnie w przypadku tej ostatniej próbki, stężenie polimeru w mieszaninie było niewystarczające, by zapobiec procesowi flokulacji mostkowej lub mozaikowej podczas adsorpcji [105]. Dlatego nie jest zaskakujące, że w próbce C/PEI-0,014 obecne są tylko duże cząstki (500 nm), które są stabilne i nie zwiększają rozmiaru między siódmym a czternastym dniem po zmieszaniu (Rys. 5.28a,b).

Porównanie wielkości cząstek w próbkach C/PEI-0,33 i C/PEI-1,67 siedem dni po zmieszaniu (Ryc. 5.28c,e) wyraźnie pokazuje, że obie próbki wykazują wielomodalny rozkład wielkości. W obu przypadkach wielkość klastrów zmniejsza się w czasie. W przypadku próbki C/PEI-0,33 siedem dni po zmieszaniu (Ryc. 5.28c) obserwuje się zarówno małe (100 nm), jak i duże (300-600 nm) agregaty, natomiast tydzień później (Rys. 5.28d) w mieszaninie obecne są tylko mniejsze cząstki. Również w przypadku mieszaniny C/PEI-1,67 obserwuje się spadek frakcji dużych z upływem czasu. Można to przypisać reorganizacji klastrów. Pomimo dodatniego ładunku netto utworzonych klastrów, odpychanie steryczne jest zbyt słabe, aby zapobiec oddziaływaniom van der Waalsa między agregatami i ich dalszej rekonfiguracji [105].



Rysunek 5.28 Rozkłady wielkości rozmiarów cząstek w próbkach C/PEI-0,014, C/PEI-0,33, C/PEI-1,67, odpowiednio 7 (a),(c),(e) i 14 (b),(d),(f) dni po sporządzeniu mieszanin

Na Rysunku 5.29 porównano właściwości optyczne mieszanin nanocząstek i PEI. Jak pokazano na Rys. 5.29a, zarówno roztwory odniesienia PEI, jak i mieszaniny cząstek z PEI wykazują liniową zależność między intensywnością emisji a stężeniem polimeru w mieszaninie. Można zatem stwierdzić, że podobnie jak polietylenoimina [106-108], mieszaniny cząstek i PEI wykazują emisję związaną z agregacją (z ang. *Aggregation Induced Emission*, AIE) [109]. Chociaż w obu przypadkach liniowe dopasowanie obejmuje tylko trzy punkty pomiarowe, to wysokie wartości R^2 pokazują, że zależność między stężeniem a intensywnością można uznać za liniową zarówno w roztworach odniesienia PEI, jak i mieszaninach cząstek z PEI.

Jednak, jak widać na Rys. 5.29a, nachylenie prostej w przypadku roztworu odniesienia polimeru różni się od nachylenia prostej dla mieszaniny cząstek i PEI – wzrost intensywności emisji jest szybszy dla roztworu PEI. Może to sugerować, że w obecności nanocząstek węglowych proces agregacji łańcuchów polimerowych jest wolniejszy.

Co ciekawe, porównując wartości intensywności emisji polimeru i mieszanin cząstek i PEI, można zaobserwować, że obecność nanocząstek węglowych znacząco wpływa na emisję tylko dla niskich zawartości PEI w mieszaninie (Rys. 5.29a). Należy przypomnieć, że stężenie nanocząstek węglowych we wszystkich mieszaninach było stałe (maksymalnie 0,3 mg/ml, por. punkt 5.2.2). Stąd można stwierdzić, że wyższa zawartość PEI w mieszaninie spowalnia szybkość agregacji, głównie ze względu na efekt zawady sterycznej [109].

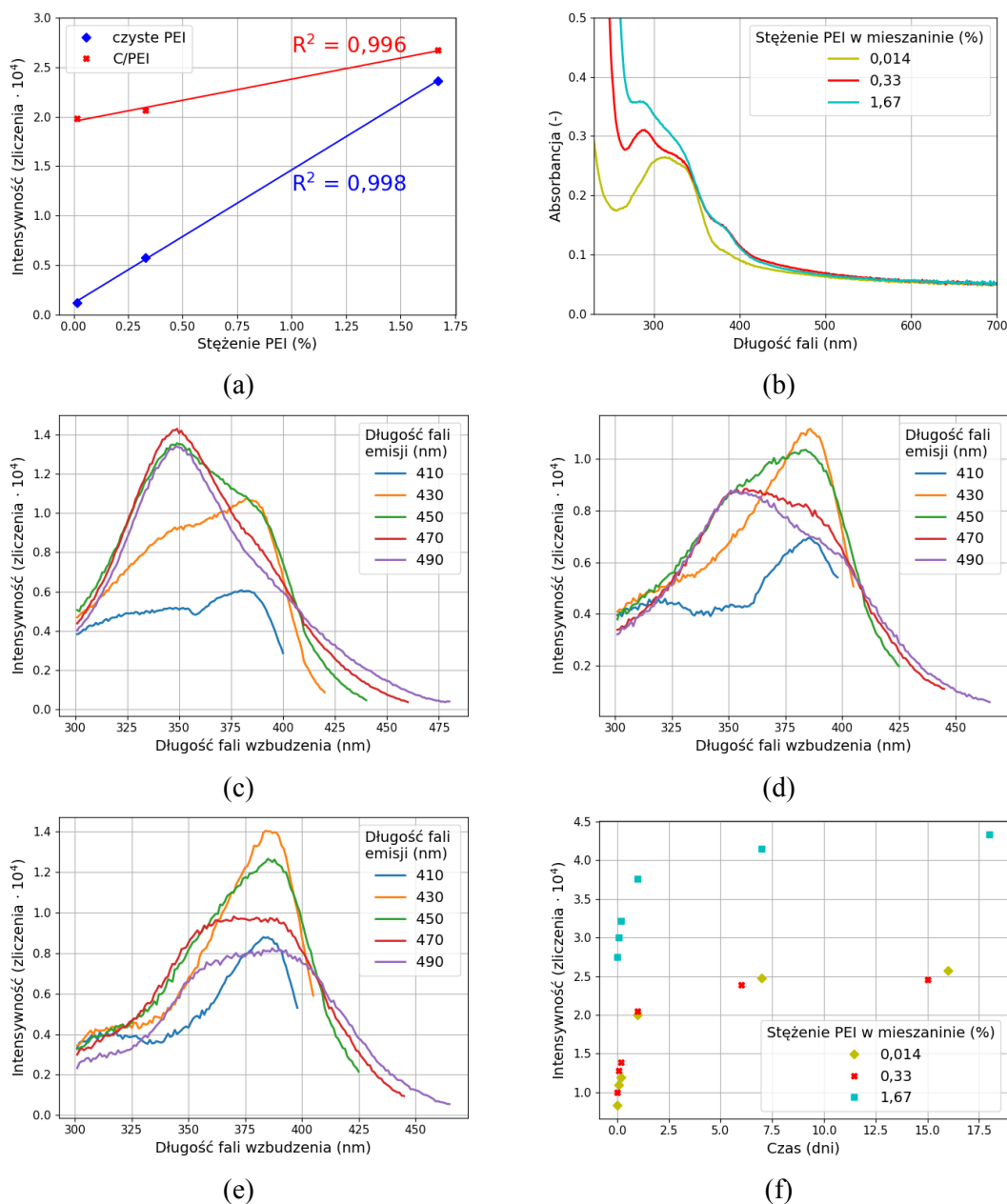
Rys. 5.29b przedstawia charakterystyczne pasma absorpcji dla mieszanin cząstek i PEI. Mieszaniny C/PEI-0,33 i C/PEI-1,67 wykazują wyraźne pasmo zlokalizowane przy 280 nm i szersze pasma przy 340 i 380 nm. Te pierwsze można przypisać przejściu $\pi-\pi^*$ wiązań $C=C$ [103], dwa pozostałe – przejściom typu $n-\pi^*$ [104]. Absorbancja mieszaniny C/PEI-0,014 charakteryzuje się indywidualnym pasmem zlokalizowanym przy 325 nm.

Wszystkie mieszaniny cząstek i PEI charakteryzują się emisją zależną od wzbudzenia, jak pokazano na Rys. 5.29c-e. Wraz ze wzrostem zawartości polimeru w mieszaninie, maksymalna długość fali emisji przesuwa się w stronę krótszych fal (od 470 nm dla C/PEI-0,014 do 430 nm w pozostałych próbkach).

Należy zauważyć, że widma absorbancji i emisji przedstawione na Rys. 5.29b-e to reprezentatywne przykłady optycznych własności próbek w rozważanym okresie 18 dni po sporządzeniu mieszanin. W tym czasie nie zarejestrowano istotnych zmian w położeniu pasm absorbancji i emisji, jednak intensywność emisji próbek wzrosła w czasie.

Dlatego na Rys. 5.29f pokazano ewolucję intensywności emisji w czasie dla wszystkich mieszanin cząstek i PEI. Dla wszystkich zawartości polimerów w mieszaninie istnieje jedna nieliniowa zależność, tj. gwałtowny skok wartości intensywności w ciągu pierwszej doby po sporządzeniu mieszaniny i szeroki obszar nasycenia emisji. Należy zauważyć, że zmiany wielkości klastrów zarejestrowane między 7 a 14 dniem (Rys. 5.28) odpowiadają fazie *plateau* ewolucji emisji (ryc. 5.29f). Stąd wniosek, że procesy

zachodzące w ciągu pierwszej doby są fundamentalne dla ustalenia właściwości emisyjnych mieszanin cząstek i PEI.



Rysunek 5.29 Właściwości optyczne mieszanin nanocząstek i PEI: (a) Zależność emisji od stężenia mieszanin cząstek i PEI i czystego PEI przy wzbudzeniu falą o długości 350 nm, (b) absorbancja, (c)-(e) widma wzbudzeń mieszanin C/PEI-0,014, C/PEI-0,33, C/PEI-1,67, (f) ewolucja emisji w czasie. Widma emisji i absorbancji zarejestrowano dzień po sporządzeniu mieszanin

Wraz ze wzrostem zawartości polimeru w mieszaninie obserwuje się stopniowe zmniejszanie przesunięcia Stokesa dla cząstek węglowych w wodzie i mieszanin C/PEI (Tab. 5.10). Sugeruje to, że ilość oscylacji i drgań zmniejsza się poprzez wprowadzenie polimeru do zawiesiny [110]. Tym samym, następuje zmniejszenie ilości przejść niepromienistych, co stanowi dowód na mechanizm emisji mieszanin cząstek i PEI związanej z agregacją [107], [108].

Tabela 5.10 Przesunięcia Stokesa cząstek węglowych w wodzie oraz mieszanin C/PEI

Próbka	Polożenie pasma (nm)		Przesunięcie Stokesa (nm) $\lambda_{em}^{max} - \lambda_a^{max}$
	Absorbancja λ_a^{max}	Emisja λ_{em}^{max}	
Nanocząstki węglowe w wodzie	260	430	170
C/PEI-0,014	325	470	145
C/PEI-0,33	340	430	90
C/PEI-1,67	340	430	90

5.3.3 Koncepcja badań kinetyki adsorpcji polimeru na powierzchni nanocząstek, zaproponowana przez autorkę

W punkcie 5.3.2 na podstawie zwiększenia zarówno rozmiaru cząstek, jak i intensywności emisji mieszanin cząstek i PEI wykazano, że takie układy wykazują mechanizm emisji sprzężonej z agregacją. Wysznuo również przypuszczenie, że agregacja cząstek w obecności polimeru związana jest z elektrostatycznym oddziaływaniem między ujemnie naładowanymi nanocząstkami węglowymi a kationami PEI.

Aby wyjaśnić przyczynę zależności intensywności emisji mieszanin od czasu (Rys. 5.29f), przeprowadzono badania kinetyki adsorpcji. Zazwyczaj proces adsorpcji jest opisywany za pomocą modeli pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu, które w postaci liniowej można przedstawić w następujący sposób:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (5.14)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5.15)$$

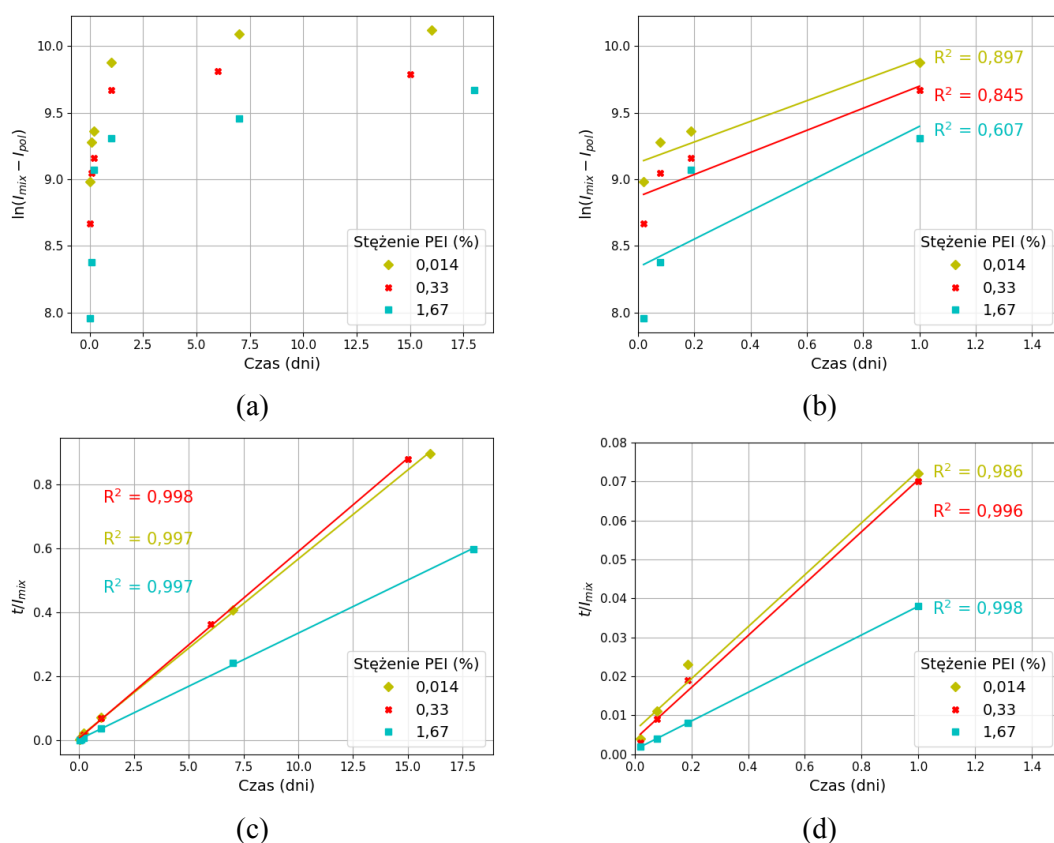
gdzie k_1 (min^{-1}) to stała adsorpcji w modelu pierwszego rzędu, q_e i q_t to odpowiednio, ilość zaadsorbowanego materiału (mg/g) w równowadze i po czasie t (min), natomiast k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$) to stała adsorpcji w stanie równowagi w modelu drugiego rzędu [111-113].

Z uwagi na to, że w eksperymentach opisanych w tej części pracy nie było możliwości zebrania danych na temat ilości polimeru zaadsorbowanego na powierzchni cząstek, zaproponowano autorski sposób interpretacji zmiennych q_e i q_t .

Przyjęto, że wartość intensywności emisji mieszaniny cząstek i PEI może służyć jako pośrednia miara ilości cząsteczek polimeru zaadsorbowanych na powierzchni cząstek. Założenie to opiera się na wcześniej wspomnianych obserwacjach dotyczących znacznego wzmocnienia emisji mieszanin C/PEI w porównaniu z nanocząstkami węgla w wodzie lub roztworów odniesienia PEI (jak pokazano na Rys. 5.29a). Dlatego zmienne q_e i q_t zostały zastąpione w równaniach (5.14) i (5.15) przez I_{pol} i I_{mix} , odpowiadające intensywnościom emisji czystego polimeru i mieszanin C/PEI.

Na Rys. 5.30a,b przedstawiono model kinetyczny pseudo-pierwszego, natomiast na Rys. 5.30c,d – model kinetyczny drugiego rzędu. Dla każdego modelu obliczono współczynnik korelacji R^2 .

Po pierwsze, należy zauważyć, że wszystkie próbki, pomimo różnic w zawartości polimeru, wykazują podobny stopień dopasowania do obu rozpatrywanych modeli. Można zatem stwierdzić, że w przypadku stosowanych w eksperymencie stężeniach polimeru w próbkach, jego wartość nie ma znaczenia dla agregacji, jak również, że istnieje jeden mechanizm przyłączania dla wszystkich próbek.



Rysunek 5.30 Autorska modyfikacja modelu pseudo-pierwszego rzędu w ciągu (a) 18 i (b) 1 dnia od zmieszania, oraz modelu pseudo-drugiego rzędu w ciągu (c) 18 i (d) 1 dnia od zmieszania. Dla każdego modelu przedstawiono współczynniki R^2 w kolorach odpowiadających punktom eksperymentalnym każdej próbki

Wyniki przedstawione na Rys. 5.30a,b pokazują, że dane eksperymentalne odbiegają od liniowości zarówno w długim (między 1 a 18 dniem), jak i krótkim czasie (pomiar w pierwszym dniu) po zmieszaniu roztworu. Tym samym można stwierdzić, że zmiana emisji (a w konsekwencji adsorpcja polimeru na powierzchni cząstek) nie podlega kinetyce pierwszego rzędu.

Dane eksperymentalne wykazują dobrą zgodność z równaniem pseudo-drugiego rzędu (Rys. 5.30c,d). Można zatem stwierdzić, że zmiana emisji mieszanin podlega kinetyce pseudo-drugiego rzędu ze względu na wysoką jakość dopasowania danych. Jednak, jak

wskazują autorzy publikacji [114], nie ma racjonalnego wyjaśnienia tego faktu, ponieważ model pseudo-drugiego rzędu (jak również pseudo-pierwszego rzędu) jest ściśle empiryczny i nie ma fizycznego uzasadnienia dla uzyskanych wartości stałej kinetycznej.

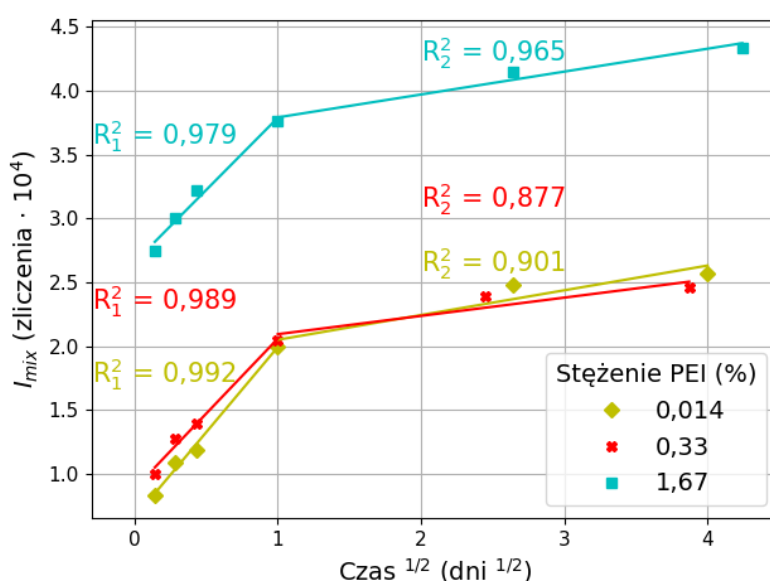
Dokładność dopasowania danych eksperymentalnych do modelu pseudo-drugiego rzędu przez autorów publikacji [114] jest określana jako sztuczna i przypisywana metodzie obróbki danych. Zatem pomimo wysokiej jakości dopasowania (wysokie wartości R^2), model pseudo-drugiego rzędu nie dostarcza informacji o mechanizmie adsorpcji polimeru na powierzchni cząstek.

Czasowa zależność emisji mieszanin może wskazywać na to, że transport polimeru do powierzchni cząstek zachodzi w procesie dyfuzji [114]. Dlatego dane eksperymentalne zostały przeanalizowane przy użyciu modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej w następującej postaci:

$$q_t = k_i \sqrt{t} + C \quad (5.16)$$

gdzie k_i ($\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$) to stała dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej, a C (mol/g) to grubość warstwy granicznej [111-113].

Na Rys. 5.31 przedstawiono wykres modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej adsorpcji polimeru na powierzchni nanocząstek. Ponownie, zgodnie z autorską koncepcją, wartość q_t zastąpiono przez I_{mix} w równaniu (5.16).



Rysunek 5.31 Autorska modyfikacja modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej dla mieszanin cząstek węglowych i PEI. Współczynniki dopasowania R^2 dla każdego etapu dyfuzji przedstawiono w kolorach odpowiadających punktom eksperymentalnym dla każdej próbki

Jak pokazano na Rys. 5.31, dane eksperymentalne wykazują bardzo dobrą zgodność ze zmodyfikowanym modelem dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej w całym badanym przedziale czasowym. Można zatem stwierdzić, że zmiana emisji w czasie jest kontrolowana przez proces dyfuzji i tym samym, że mechanizm agregacji klastrów

podlega dyfuzji. Należy podkreślić, że wysoka jakość dopasowania danych (wysokie wartości R^2) do modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej jest bezpośrednim dowodem słuszności założenia autorki, że zmiana emisji może służyć jako pośrednia miara adsorpcji cząsteczek polimeru do powierzchni cząstek węglowych. Co więcej, wszystkie próbki wykazują podobny stopień dopasowania (podobne wartości R^2) do modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej pomimo różnic w zawartości polimeru. Można zatem stwierdzić, że mechanizm agregacji jest taki sam dla wszystkich próbek.

Należy jednak zauważyć, że proces dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej jest stopniowy, na co wskazują różne nachylenia krzywych (k_i) (Rys. 5.31, Tab. 5.11). Może to sugerować, że co najmniej dwa parametry wpływają na zmianę emisji (i proces sorpcji) [113]. Każda prosta na wykresie reprezentuje odrębny etap procesu dyfuzji. Jak zaobserwowano na Rys.5.31, pierwszy etap dyfuzji jest szybki – wartości intensywności emisji gwałtownie wzrosły. Drugi etap procesu jest wolniejszy, ponieważ intensywność emisji nie zmieniała się znacząco w czasie. To stopniowe zachowanie znajduje również odzwierciedlenie w obliczonym współczynniku szybkości dyfuzji przedstawionym w Tabeli 5.11 – druga faza dyfuzji jest około siedem razy wolniejsza niż faza początkowa.

Można zatem wnioskować, że o własnościach optycznych mieszaniny decyduje pierwszy (szybki) etap procesu dyfuzji. Ta obserwacja jest zgodna z wnioskami przedstawionymi w punkcie 5.3.2 (Rys. 5.28 i 5.29).

Tabela 5.11 Współczynniki dyfuzji obliczone dla każdego etapu procesu

Stężenie PEI w mieszaninie (% obj.)	Obliczona szybkość dyfuzji k_i ($\cdot 10^4$ intensywność/dni ²)		Stosunek współczynników dyfuzji $\frac{k_i^1}{k_i^2}$
	Pierwszy etap k_i^1	Drugi etap k_i^2	
0,014	1,33	0,19	7,00
0,33	1,17	0,14	8,36
1,67	1,13	0,18	6,28

Jak wspomniano wcześniej, PEI jest polimerem polikationowym [105], podczas gdy nanocząstki węglowe mają ujemny ładunek. Stąd początkowo po zmieszaniu siłą napędową adsorpcji jest przyciąganie elektrostatyczne między przeciwnie naładowanymi cząstkami/cząsteczkami [104]. Pierwszy etap dyfuzji można zatem powiązać z neutralizacją ładunku, gdy polimer adsorbuje na powierzchni cząstek [105] i [115]. Po wyrównaniu ładunku kończy się pierwszy etap mieszania i z grubsza ustalają się właściwości emisyjne układu (Rys. 5.31).

Ponieważ jednak nowo utworzone cząsteczki (molekuły) posiadają ładunek dodatni netto, mogą nadal oddziaływać ze sobą, co może prowadzić do dalszej reorganizacji molekuł w mieszaninie. Niemniej jednak, jak wspomniano, tego typu oddziaływania nie wpływają na emisję.

Stopniową zmianę intensywności emisji można również wyjaśnić na podstawie równania Stokesa-Einsteina (5.17):

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d} \quad (5.17)$$

gdzie D to współczynnik dyfuzji, k stała Boltzmanna, T temperatura, η lepkość dynamiczna, natomiast d to średnica cząstki [116].

W Tabeli 5.12 podsumowano obliczone współczynniki dyfuzji przy użyciu równania (5.17) dla przykładowych rozmiarów cząstek pojawiających się w mieszaninach C/PEI. Przyjmuje się, że ze względu na bardzo niskie stężenia polimeru w roztworze, jako lepkość roztworu można w obliczeniach przyjąć lepkość wody (0,89 cPa). Obliczenia wykonano również dla stałej temperatury $T=300$ K.

Ponadto, możliwe jest powiązanie obliczonych współczynników dyfuzji z przemieszczeniem cząstek za pomocą następującej zależności jednowymiarowego błędzenia losowego w przestrzeni 3D (5.18):

$$x = \sqrt{2Dt} \quad (5.18)$$

gdzie x to przemieszczenie cząstki, D jest współczynnikiem dyfuzji, a t to czas, który upłynął od zmieszania [117].

Wartości obliczonych przemieszczeń w czasie $t = 24$ godzin zestawiono w Tabeli 5.12.

Tabela 5.12 Parametry dyfuzji mieszanin cząstek i PEI

Rozmiar (nm)	Współczynnik dyfuzji D ($\cdot 10^4$ nm ² /s)	Przemieszczenie x (mm) w ciągu 24 godzin
5	9812	4,12
10	4906	2,91
30	1635	1,68
50	981	1,30
100	490	0,92
200	245	0,65

Zakładając, że podczas mieszania cząstek z polimerem zarówno lepkość, jak i temperatura są stałe, współczynnik dyfuzji jest odwrotnie proporcjonalny do średnicy cząstek. Rzeczywiście, jak pokazano w Tabeli. 5.12, dyfuzyjność cząstek maleje wraz ze wzrostem ich średnicy. Dlatego początkowy etap szybkiej dyfuzji można przypisać obecności w roztworze małych cząstek (nanocząstek), a co za tym idzie ich dużej ruchliwości. Wskutek adsorpcji molekuł PEI, cząstki stopniowo zwiększają swój rozmiar i tworzą duże agregaty. Tak więc dyfuzja spowalnia wraz z powiększaniem się klastrów [116]. Mniejsza ruchliwość dużych agregatów przekłada się na mniejsze przemieszczenia cząstek.

5.3.4 Wnioski z badań opisanych w podrozdziale 5.3

W podrozdziale 5.3 przedstawiono koncepcję badań autorki nad mechanizmem emisji nanocząstek węglowych. Po pierwsze, zaproponowano sposób modyfikacji własności nanocząstek węglowych otrzymanych po ablacji tarczy grafitowej w wodzie, tj. poprzez dodatek niewielkiej ilości odczynnika bez dalszych procesów obróbki. W ten sposób zaobserwowana zmiana własności optycznych zawiesiny cząstek po dodaniu odczynnika może być przypisana jedynie oddziaływaniu nanocząstek z grupami funkcyjnymi użytego reagenta. Po drugie, zaproponowano autorską modyfikację modeli kinetyki adsorpcji polimeru na powierzchni cząstki, aby uzasadnić zmiany w czasie emisji układu i uzasadnić sposób transportu reagenta do powierzchni cząstek.

Uzyskane wyniki badań pokazały zasadność założenia, że niewielka ilość odczynnika dodana do zawiesiny cząstek w wodzie wystarczy do znaczącej zmiany ich własności. Analiza wyników wykazała ponadto, że mechanizm emisji nanocząstek nie jest związany z rodzajem użytego odczynnika, a w konsekwencji – z rodzajem przyłączonych grup funkcyjnych. Jak pokazano, stanowi to przesłankę do rozważań nad innym od dotychczas rozważanych rodzajem mechanizmu emisji nanocząstek węglowych, tj. emisji związanej z agregacją cząstek.

Na przykładzie własności mieszanin nanocząstek węglowych z PEI wykazano, że w obecności polimeru dochodzi do agregacji cząstek i zwiększenia intensywności emisji układu, potwierdzając tym samym koncepcję mechanizmu emisji sprzężonej z aglomeracją cząstek. Zauważono, że proces agregacji cząstek w obecności polimeru związany jest z elektrostatycznym oddziaływaniem między ujemnie naładowanymi nanocząstkami węglowymi a kationami PEI.

Jak pokazano, emisja mieszanin zmienia się w czasie, co może wskazywać na zmianę szybkości procesu przyłączania polimeru do powierzchni cząstek. Aby zrozumieć zmianę emisji mieszanin w czasie, przeanalizowano trzy modele adsorpcji polimeru na powierzchni cząstek.

Z uwagi na to, że w eksperymentach opisanych w niniejszym podrozdziale nie było możliwości zebrania bezpośrednich danych dotyczących ilości polimeru zaadsorbowanego na powierzchni cząstek, zaproponowano autorski sposób ich oceny. Przyjęto, że wartość intensywności emisji mieszaniny cząstek i PEI może służyć jako pośrednia miara ilości cząsteczek polimeru zaadsorbowanych na powierzchni cząstek.

Jak pokazano, dane eksperymentalne wykazują bardzo dobrą zgodność jedynie ze zmodyfikowanym modelem dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej w całym badanym przedziale czasowym. Można zatem przyjąć, że zmiana emisji w czasie jest kontrolowana przez proces dyfuzji i tym samym, że mechanizm agregacji klastrów podlega dyfuzji. Wysoka jakość dopasowania danych do zmodyfikowanego modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej potwierdza słuszność założenia autorki, że zmiana emisji może służyć jako pośrednia miara adsorpcji cząsteczek polimeru do powierzchni cząstek węglowych. Co więcej, wszystkie próbki wykazują podobny stopień dopasowania do

modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej pomimo różnic w zawartości polimeru. Można zatem stwierdzić, że mechanizm agregacji jest taki sam dla wszystkich próbek.

Dopasowanie danych do zmodyfikowanego modelu dyfuzji pozwoliło potwierdzić przypuszczenie o zmiennej dynamice procesu adsorpcji. Jak pokazano, o własnościach optycznych mieszaniny decyduje pierwszy (szybki) etap procesu dyfuzji, w którym siłą napędową adsorpcji jest przyciąganie elektrostatyczne między przeciwnie naładowanymi cząstkami/cząsteczkami. Po wyrównaniu ładunku kończy się pierwszy etap mieszania i z grubsza ustalają się właściwości emisyjne układu. Ponieważ jednak nowo utworzone cząsteczki (molekuły) posiadają ładunek dodatni netto, mogą nadal oddziaływać ze sobą, co może prowadzić do dalszej rekonfiguracji molekuł w mieszaninie. Niemniej jednak, jak wspomniano, tego typu oddziaływania nie wpływają na emisję.

Ponadto, opierając się na oszacowaniu współczynnika dyfuzji, początkowy etap szybkiej dyfuzji przypisano obecności w roztworze małych cząstek (nanocząstek) i ich dużej ruchliwości. Wskutek adsorpcji molekuł PEI, cząstki stopniowo zwiększają swój rozmiar i tworzą duże agregaty. Pokazano też, że dyfuzja spowalnia wraz z powiększaniem się klastrów. Biorąc powyższe pod uwagę, na przykładzie mieszaniny nanocząstek i PEI pokazano, że nanocząstki węglowe charakteryzują się mechanizmem emisji związanej z agregacją wymuszoną dodaniem odczynnika.

6 Podsumowanie i wnioski końcowe

Głównym celem niniejszej rozprawy było poszukiwanie powiązań między parametrami procesu ablacji laserowej w cieczy a własnościami nanocząstek węglowych. Istniejące w tej kwestii niejednoznaczności stanowią podstawowy problem badawczy, którego rozstrzygnięcie ma istotne znaczenie dla różnych zastosowań obiecującego materiału, jakim są nanocząstki węglowe.

Badania w ramach rozprawy podzielono na trzy zadania badawcze. Pierwsze z nich dotyczyło zastosowania metody ablacji laserowej do otrzymywania nanocząstek węglowych z użyciem odczynników z grupami aminowymi (tj. EDA, PEI i mocznik), które stosowane są jako prekursory reakcji w syntezach chemicznych. W ramach pierwszego zadania badawczego optymalizowano parametry procesu w celu uzyskania jak najlepszych własności optycznych nanocząstek. Celem pierwszego zadania badawczego była odpowiedź na pytanie, czy zastosowanie ablacji laserowej do syntezy nanocząstek węglowych pozwoli na uniknięcie tworzenia innych struktur niż cząstki węglowe, oraz, tym samym, próba ustalenia mechanizmu emisji otrzymanych zawiesin.

Wyniki badań nad pierwszym zagadnieniem badawczym wykazały, że jednoczesna kontrola rozmiaru, struktury, kształtu i własności optycznych nanocząstek węglowych jest w znaczący sposób utrudniona. Podstawową przeszkodę stanowią wysokie stężenia odczynników oraz ich złożona budowa. Jak pokazano, możliwe jest określenie warunków syntezy sprzyjających uzyskaniu zawiesin cząstek o wysokiej intensywności emisji i wydajnościach kwantowych emisji zbliżonych do wartości uzyskiwanych w przypadku syntez chemicznych. Jednakże, z uwagi na duże stężenia odczynnika i związaną z tym konieczność prowadzenia procesu dializ, wskazanie konkretnego mechanizmu emisji nanocząstek węglowych jest w znacznym stopniu utrudnione. Ponadto, jak wykazały eksperymenty z odtworzeniem warunków ablacji bez obecności tarczy, nie można wykluczyć rozkładu cieczy wskutek jej oddziaływania z wiązką laserową, co może prowadzić do zmian własności optycznych odczynników. Zmiany te silnie zależą od rodzaju użytego odczynnika, a rozkład cieczy może prowadzić do powstawania molekuł świecących, które współistnieją w zawiesinie z nanocząstkami węglowymi, dominując własności optyczne układu. Przy dużych ilościach odczynnika, rozmiar i mikrostrukturę udało się kontrolować poprzez podział procesu na dwa etapy (tj. ablację tarczy grafitowej i naświetlanie wiązką laserową powstałej po ablacji zawiesiny) z różnymi wartościami fluencji, ale ustalenie mechanizmu emisji było utrudnione wskutek obecności dodatkowych molekuł.

Tym samym wykazano konieczność ograniczenia ilości i zmniejszenia stężenia odczynnika używanego w trakcie ablacji i/lub prowadzenia procesu w odczynniku, którego własności optyczne nie zmieniają się wskutek oddziaływania z wiązką laserową. Zaproponowana autorska koncepcja modyfikacji procesu syntezy wykazała, że wpływ

wiązki laserowej na rozmiar i własności optyczne nanocząstek nie jest jednoznaczny. Oddziaływanie wiązki laserowej z zawiesiną nanocząstek węglowych może prowadzić zarówno do zmniejszenia, jak i zwiększenia rozmiarów cząstek oraz rozwinięcia ich powierzchni. W każdym przypadku, intensywność emisji cząstek po drugim etapie procesu zwiększa się. Na tej podstawie wysnuto wniosek, że na rodzaj oddziaływania cząstek z wiązką laserową wpływa stężenie użytego odczynnika.

Autorska modyfikacja procesu syntezy wykazała również, że już nanocząstki węglowe bezpośrednio po ablacji nie są jednorodne – w zawiesinie współistnieją cząstki różniące się kształtem i rozmiarem. Wtórne oddziaływanie wiązki laserowej z produktami ablacji jest czynnikiem powodującym koagulację aglomeratów i powstawanie dwuwymiarowych nanostruktur (w postaci płatków). Niejednorodność zawiesiny cząstek po ablacji wskazuje również na to, że mechanizm ablacji zmienia się w trakcie procesu w niekontrolowany sposób.

Głównymi wnioskami z badań nad pierwszym zagadnieniem badawczym były: konieczność odzyskania kontroli nad procesem produkcji nanocząstek węglowych (tj. ablacji tarczy grafitowej) oraz rezygnacja z jednoczesnego optymalizowania własności mikrostrukturalnych i optycznych, a zatem, z używania odczynników innych niż woda dejonizowana w trakcie procesu. Ponadto odstąpiono od drugiego etapu w formie obróbki laserowej zawiesiny nanocząstek węglowych po ablacji, wskutek jej niejednoznacznego wpływu na własności cząstek. W efekcie, zaproponowano autorską metodę dwuetapowego procesu syntezy nanocząstek węglowych. Pierwszy jej etap polegał na ablacji wiązką laserową tarczy grafitowej w wodzie. Następnie, do otrzymanej zawiesiny nanocząstek węglowych dodawano niewielką ilość odczynnika. Tak powstałej mieszaniny nie modyfikowano wiązką laserową.

Drugie zadanie badawcze miało na celu uzyskanie większej kontroli nad mechanizmem ablacji tarczy grafitowej w wodzie, by otrzymać stabilną i jednorodną zawiesinę nanocząstek węglowych w wodzie, o określonych rozmiarach. W tym celu dokonano analizy parametrów procesu ablacji sprzyjających tworzeniu nanocząstek jedynie w wyniku kondensacji par węgla.

Jak wykazano, parametry procesu należy dobrać w taki sposób, by temperatura powstałej plazmy była jak najniższa przy jak najwyższym jej ciśnieniu. Jak pokazano, temperatura plazmy rośnie wraz z fluencją impulsu laserowego. W celu zapewnienia niskiej temperatury w trakcie ablacji, proces powinien odbywać się przy niskich wartościach fluencji. Aby ablacja miała jedynie charakter termiczny bez zjawisk niepożądanych, takich jak kruszenie tarczy grafitowej wskutek ciśnienia odrzutu, oszacowano optymalną wartość fluencji – jej wartość powinna być równa około 2,7-krotności progu ablacji, w przypadku tarczy grafitowej to około 4 J/cm^2 . Zaproponowano skrócenie procesu ablacji, by w możliwie największym stopniu uniknąć efektu wtórnego oddziaływania wiązki z jej produktami.

Stosując oszacowane parametry, przeprowadzono ablację tarczy grafitowej w wodzie. Otrzymana zawiesina nanocząstek węglowych w wodzie charakteryzowała się dużym stopniem jednorodności – otrzymane cząstki były sferyczne o rozmiarach z zakresu 3-5 nm. Pokazano też, że w znacznym stopniu udało się ograniczyć wpływ wtórnego oddziaływania wiązki z produktami ablacji. Powstałe duże frakcje można z łatwością usunąć z zawiesiny poprzez wirowanie.

Trzecim rozważanym zagadnieniem badawczym w toku badań nad nanocząstkami węglowymi była zmiana ich własności optycznych poprzez dodanie niewielkiej ilości odczynnika do zawiesiny nanocząstek w wodzie. Zaobserwowana zmiana własności optycznych zawiesiny cząstek po dodaniu odczynnika może być przypisana jedynie oddziaływaniu nanocząstek z grupami funkcyjnymi użytego reagenta. Zaproponowano też autorską modyfikację modeli kinetyki adsorpcji polimeru na powierzchni cząstki, by uzasadnić zarówno obserwowane zmiany w czasie emisji układu, jak i uzasadnić sposób transportu reagenta do powierzchni cząstek.

Uzyskane wyniki pokazały zasadność założenia dotyczącego tego, że niewielka ilość odczynnika dodana do zawiesiny cząstek w wodzie wystarczy do znaczącej zmiany ich własności. Dalsza analiza wyników wykazała, że mechanizm emisji nanocząstek nie jest związany z rodzajem użytego odczynnika, a w konsekwencji – z rodzajem przyłączonych grup funkcyjnych. Wyniki skłoniły do uwzględnienia innego, od dotychczas rozważanych, mechanizmu emisji nanocząstek węglowych, tj. emisji związanej (sprzężonej) z agregacją cząstek. Tę koncepcję mechanizmu emisji potwierdzono na przykładzie analizy własności mieszanin nanocząstek węglowych z PEI. Agregacja cząstek w obecności polimeru prowadzi do zwiększenia intensywności emisji układu. Jak pokazano, proces agregacji cząstek związany jest z elektrostatycznym oddziaływaniem między ujemnie naładowanymi nanocząstkami węglowymi a kationami PEI.

Analiza zmodyfikowanych przez autorkę modeli kinetyki adsorpcji wykazała, że zmiana emisji w czasie jest kontrolowana przez proces dyfuzji, co oznacza, że mechanizm agregacji klastrów podlega dyfuzji. Wysoka jakość dopasowania danych do zmodyfikowanego modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej wydaje się potwierdzać słuszność autorskiego założenia, że zmiana emisji może służyć jako pośrednia miara adsorpcji cząsteczek polimeru do powierzchni cząstek węglowych. Dopasowanie danych do zmodyfikowanego modelu dyfuzji pozwoliło potwierdzić przypuszczenie o zmiennej w czasie dynamice procesu adsorpcji. Pokazano też, że o własnościach optycznych mieszaniny decyduje pierwszy (szybki) etap procesu dyfuzji, w którym siłą napędową adsorpcji jest przyciąganie elektrostatyczne między przeciwnie naładowanymi cząstkami/cząsteczkami.

Na podstawie przedstawionych wniosków można stwierdzić, iż cel pracy, którym było udowodnienie postawionych tez, został osiągnięty.

W efekcie badań przeprowadzonych w ramach rozprawy zaproponowano nową metodę syntezy nanocząstek węglowych, która umożliwia kontrolę nad rozmiarem, mikrostrukturą i własnościami optycznymi nanocząstek. Wykonane badania stanowią krok w kierunku lepszego poznania i zrozumienia procesów funkcjonalizacji nanocząstek węglowych. Warto zauważyć, że przedstawione wyniki nie rozwiązują wielu napotkanych problemów badawczych.

Z punktu widzenia skali laboratoryjnej, metoda ablacji laserowej w cieczy stanowi alternatywę dla metod chemicznych, ponieważ umożliwia produkcję nanocząstek węglowych w wodzie, które potem można modyfikować dodatkiem niewielkiej ilości odczynnika. Tym samym opis podstawowych zjawisk fizycznych prowadzących do uzyskania określonych własności materiałowych jest ułatwiony. Jednak, z uwagi na niskie stężenia cząstek w zawiesinach (ok. 0,3 mg/ml), zastosowanie metod laserowych w skali przemysłowej jest znacznie utrudnione. Mimo tego, wykorzystanie metod laserowych może być użyteczne przy kontynuowaniu badań nad nanocząstkami węglowymi, biorąc pod uwagę ich potencjalne zastosowania.

BIBLIOGRAFIA

- [1] W. Przygocki i A. Włochowicz, *Fulereny i nanorurki*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
- [2] A. Vibhute, T. Patil, R. Gambhir i A. Tiwari, *Fluorescent carbon quantum dots: Synthesis methods, functionalization and biomedical applications*, Applied Surface Science Advances, tom 11, str. 100311, 2022.
- [3] D. Holmannova, P. Borsky, T. Svadlakova, L. Borska i Z. Fiala, *Carbon Nanoparticles and Their Biomedical Applications*, Applied Sciences, tom 12, nr 15, str. 7865, 2022.
- [4] A. Kokorina, E. Prikhozhenko, G. Sukhorukov, A. Sapelkin i I. Goryacheva, *Luminescent carbon nanoparticles: synthesis, methods of investigation, applications*, Russian Chemical Reviews, tom 86, nr 11, str. 1157-1171, 2017.
- [5] G. Yogesh, S. Shukla, D. Sastikumar i P. Poinkar, *Progress in pulsed laser ablation in liquid (PLAL) technique for the synthesis of carbon nanomaterials: a review*, Applied Physics A, tom 127, nr 11, str. 810, 2021.
- [6] M. Langer, M. Palonciová, M. Medved', M. Pykal, D. Nachtigallová, B. Shi, A. Aquino, H. Lischka i M. Otyepka, *Progress and challenges in understanding of photoluminescence properties of carbon dots based on theoretical computations*, Applied Materials Today, tom 22, str. 100924, 2021.
- [7] A. Huczko, *Nanorurki węglowe. Czarne diamenty XXI wieku*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 2004.
- [8] V. Georgakilas, J. Perman, J. Tucek i R. Zboril, *Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures*, Chemical Reviews, tom 115, nr 11, str. 4744–4822, 2015.
- [9] R. Kelsall, I. Hamley i M. Geoghegan, *Nanotechnologie*, PWN, Warszawa 2008.
- [10] L. Zapór, *Zagrożenia nanomaterialami w przemyśle tworzyw sztucznych. Zalecenia do oceny i ograniczania ryzyka zawodowego*, CIOP PIB, Warszawa 2013.
- [11] X. Yuan, X. Zhang, L. Sun, Y. Wei i X. Wei, *Cellular Toxicity and Immunological Effects of Carbon-based Nanomaterials*, Particle and Fibre Toxicology, tom 16, nr 18, 2019.
- [12] A. Cayuela, M. Soriano, C. Carrillo-Carrión i M. Valcárcel, *Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: The need for consistency*, Chemical Communications, tom 52, nr 7, str. 1311-1326, 2016.
- [13] S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang i B. Yang, *The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective*, Nano Research, tom 8, str. 355-381, 2015.
- [14] B. Wang i S. Lu, *The light of carbon dots: From mechanism to applications*, Matter, tom 5, nr 1, str. 110-149, 2022.

- [15] C. Carbonaro, R. Corpino, M. Salis, F. Mocci, S. Thakkar, C. Olla i P. Ricci, *On the Emission Properties of Carbon Dots: Reviewing Data and Discussing Models*, C, tom 5, nr 4, str. 60, 2019.
- [16] J.-R. Macairan, T. d. Medeiros, M. Gazzetto, F. Villanueva, A. Cannizzo i R. Naccache, *Elucidating the mechanism of dual-fluorescence in carbon dots*, Journal of Colloid and Interface Science, tom 606, nr 1, str. 67-76, 2022.
- [17] S. Zhu, L. Wang, N. Zhou, X. Zhao, Y. Song, S. Maharjan, J. Zhang, L. Lu, H. Wang i B. Yang, *The crosslink enhanced emission (CEE) in non-conjugated polymer dots: from the photoluminescence mechanism to the cellular uptake mechanism and internalization*, Chemical Communications, tom 50, str. 13845-13848, 2014.
- [18] S. Lim, W. Shena i Z. Gao, *Carbon quantum dots and their applications*, Chemical Society Reviews, tom 44, str. 362-381, 2014.
- [19] B. v. Dam, H. Nie, B. Ju, E. Marino, J. Paulusse, P. Schall, M. Li i K. Dohnalová, *Excitation-Dependent Photoluminescence from Single-Carbon Dots*, Small, tom 13, nr 48, str. 1702098, 2017.
- [20] A. Kaczmarek, J. Hoffman, J. Morgiel, T. Mościcki, L. Stobiński, Z. Szymański i A. Małolepszy, *Luminescent carbon dots synthesized by the laser ablation of graphite in polyethylenimine and ethylenediamine*, Materials, tom 14, nr 4, str. 729-1-13, 2021.
- [21] S. Kazaryana i N.F. Starodubtseva, *Study of the Optical and Luminescent Properties of Carbon Nanoparticles Using the Microphotoluminescence Method*, Inorganic Materials: Applied Research, tom 11, str. 243-256, 2020.
- [22] H. Liu, X. Zhao, F. Wang, Y. Wang, L. Guo, J. Mei, C. Tian, X. Yang i D. Zhao, *High-Efficient Excitation-Independent Blue Luminescent Carbon Dots*, Nanoscale Research Letters, tom 12, nr 399, 2017.
- [23] K. Nguyen, I.-A. Baragau, R. Gromicova, A. Nicolaev, S. Thomson, A. Rennie, N. Power, M. Sajjad i S. Kellici, *Investigating the effect of N-doping on carbon quantum dots structure, optical properties and metal ion screening*, Scientific Reports, tom 12, str. 13806, 2022.
- [24] S. Yoo, Y. Song i S. Hahn, *Ultralong persistent luminescence from carbon dots*, Light: Science & Applications, tom 11, str. 132, 2022.
- [25] A. Sciortino, A. Cayuela, M. Soriano, F. Gelardi, M. Cannas, M. Valcárcel i F. Messina, *Different natures of surface electronic transitions of carbon nanoparticles*, Physical Chemistry Chemical Physics, tom 19, str. 22670-22677, 2017.
- [26] A. Kaczmarek, P. Denis, M. Krajewski, T. Mościcki, A. Małolepszy i J. Hoffman, *Improved laser ablation method for the production of luminescent carbon particles in liquids*, Materials, tom 14, nr 9, pp. 2365-1-17, 2021.
- [27] Y. Song, S. Zhu, S. Zhang, Y. Fu, L. Wang, X. Zhao i B. Yang, *Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism: A type of carbon dots from the pyrolysis of citric acid and an amine*, Journal of Materials Chemistry C, tom 3, str. 5976-5984, 2015.

- [28] Y.-J. Tong, L.-D. Yu, Y. Huang, Y. Li, N. Li, Q. Fu, Y.-X. Ye, F. Zhu, J. Pawliszyn, J. Xu i G. Ouyang, *High-quality full-color carbon quantum dots synthesized under an unprecedentedly mild condition*, *iScience*, tom 25, nr 6, str. 104421, 2022.
- [29] K. Kurzydłowski i M. Lewandowska (Redaktorzy), *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*, PWN, Warszawa 2015.
- [30] F. Bruno, A. Sciortino, G. Buscarino, M. Soriano, Á. Ríos, M. Cannas, F. Gelardi, F. Messina i S. Agnello, *A Comparative Study of Top-Down and Bottom-Up Carbon Nanodots and Their Interaction with Mercury Ions*, *Nanomaterials*, tom 11, str. 1265, 2021.
- [31] J. Zhang, M. Terrones, C. R. Park, R. Mukherjee, M. Monthieux, N. Koratkar, J. Zhang, M. Terrones, C. Park, R. Mukherjee, M. Monthieux, N. Koratkar, Y. Kim, R. Hurt, E. Frackowiak, T. Enoki, Y. Chen i Y. Chen, *Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives*, *Carbon*, tom 98, str. 708-732, 2016.
- [32] M. Shamsipur, A. Barati, A. Taherpour i M. Jamshidi, *Resolving the multiple emission centers in carbon dots: From fluorophore molecular states to aromatic domain states and carbon-core states*, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, tom 9, str. 4189-4198, 2018.
- [33] S. Lu, L. Sui, M. Wu, S. Zhu, X. Yong i B. Yang, *Graphitic nitrogen and high-crystalline triggered strong photoluminescence and room-temperature ferro-magnetism in carbonized polymer dots*, *Advanced Science*, tom 6, nr 2, str. 1801192, 2019.
- [34] Y. Xiong, J. Schneider, E. Ushakova i A. Rogach, *Influence of molecular fluorophores on the research field of chemically synthesized carbon dots*, *Nano Today*, tom 23, str. 124-139, 2018.
- [35] D. Zhang i H. Wada, *Laser Ablation in Liquids for Nanomaterial Synthesis and Applications*, w: *Handbook of Laser Micro- and Nano-Engineering*, Springer Nature, 2021, str. 1-35.
- [36] R. Altuwirqi, *Graphene Nanostructures by Pulsed Laser Ablation in Liquids: A Review*, *Materials*, tom 15, str. 5925, 2022.
- [37] Z. Yan i D. B. Chrisey, *Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanosstructure generation*, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, tom 13, str. 204-223, 2012.
- [38] J. Xiao, P. Liu, C. Wang i G. Yang, *External field-assisted laser ablation in liquid: An efficient strategy for nanocrystal synthesis and nanosstructure assembly*, *Progress in Materials Science*, tom 87, str. 140-220, 2017.
- [39] A. Nyabadza, M. Vazquez i D. Brabazon, *A Review of Bimetallic and Monometallic Nanoparticle Synthesis via Laser Ablation in Liquid*, *Crystals*, tom 13, nr 2, str. 253, 2023.
- [40] M.-R. Kalus, R. Lanyumba, S. Barcikowski i B. Gökce, *Discrimination of ablation, shielding, and interface layer effects on the steady-state formation of persistent bubbles under liquid flow conditions during laser synthesis of colloids*, *Journal of Flow Chemistry*, tom 11, str. 773-792, 2021.

- [41] R. Streubel, G. Bendt i B. Gökce, *Pilot-scale synthesis of metal nanoparticles by high-speed pulsed laser ablation in liquids*, Nanotechnology, tom 27, str. 205602, 2016.
- [42] E. Fazio, B. Gökce, A. D. Giacomo, M. Meneghetti, G. Compagnini, M. Tommasini, F. Waag, A. Lucotti, C. Zanchi, P. Ossi, M. Dell'aglio, L. D'urso, M. Condorelli, V. Scardaci, F. Biscaglia, L. Litti, M. Gobbo, G. Gallo, M. Santoro, S. Trusso i F. Neri, *Nanoparticles Engineering by Pulsed Laser Ablation in Liquids: Concepts and Applications*, Nanomaterials, tom 10, nr 11, str.2317, 2020.
- [43] J. Hoffman, J. Chrzanowska, S. Kucharski, T. Mościcki, I. Mihailescu, C. Ristoscu i Z. Szymański, *The effect of laser wavelength on the ablation rate of carbon*, Applied Physics A: Materials Science and Processing, tom 117, str. 395-400, 2014.
- [44] P. Debenedetti, *Metastable Liquids: Concepts and Principles*, Princeton University Press, 1997.
- [45] J. Hoffman, *The effect of recoil pressure in the ablation of polycrystalline graphite by a nanosecond laser pulse*, Journal of Physics D-Applied Physics, tom 48, nr 23, str. 235201-1-8, 2015.
- [46] A. Kanitz, J. Hoppius, M. Fiebrandt, P. Awakowicz, C. Esen, A. Ostendorf i E. Gurevich, *Impact of liquid environment on femtosecond laser ablation*, Applied Physics A, tom 123, str. 674, 2017.
- [47] D. Zhang, B. Gökce, S. Sommer, R. Streubel i S. Barcikowski, *Debris-free rear-side picosecond laser ablation of thin germanium wafers in water with ethanol*, Applied Surface Science, tom 367, str. 222-230, 2016.
- [48] L. Escobar-Alarcón, M. Espinosa-Pesqueira, D. Solis-Casados, J. Gonzalo, J. Solis, M. Martinez-Orts i E. Haro-Poniatowski, *Two-dimensional carbon nanostructures obtained by laser ablation in liquid: effect of an ultrasonic field*, Applied Physics A, tom 124, str. 141-148, 2018.
- [49] G. Kiran, B. Chandu, S. Acharyya, S. Rao i V. Srikanth, *One-step synthesis of bulk quantities of graphene from graphite by femtosecond laser ablation under ambient conditions*, Philosophical Magazine Letters, tom 97, str. 229-234, 2017.
- [50] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. Dresselhaus i J. Kong, *Large Area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition*, Nano Letters, tom 9, str. 30-35, 2008.
- [51] G. Yang i J. Wang, *Pulsed-laser-induced transformation path of graphite to diamond via an intermediate rhombohedral graphite*, Applied Physics A, tom 72, str. 475-479, 2001.
- [52] S. Hu, Y. Dong, J. Yang, J. Liu i S. Cao, *Simultaneous synthesis of luminescent carbon nanoparticles and carbon nanocages by laser ablation of carbon black suspension and their optical limiting properties*, Journal of Materials Chemistry, tom 22, str. 1957-1961, 2012.
- [53] S. Hu, K. Niu, J. Sun, J. Yang, N. Zhao i X. Du, *Onestep synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation*, Journal of Materials Chemistry, tom 19, str. 484-488, 2009.

- [54] P. Russo, A. Hu, G. Compagnini, W. Duley i N. Zhou, *Femtosecond laser ablation of highly oriented pyrolytic graphite: A green route for large-scale production of porous graphene and graphene quantum dots*, *Nanoscale*, tom 6, str. 2381-2389, 2014.
- [55] A. Narasimhan, S. Lakshmi, T. Santra, M. Rao i G. Krishnamurthi, *Oxygenated graphene quantum dots (GQDs) synthesized using laser ablation for long-term real-time tracking and imaging*, *RSC Advances*, tom 7, str. 53822-53829, 2017.
- [56] X. Li, H. Wang, Y. Shimizu, A. Pyatenko, K. Kawaguchi i N. Koshizaki, *Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents*, *Chemical Communications*, tom 47, str. 932-934, 2011.
- [57] S. Pearce, S. Henley, F. Claeysens, P. May, K. Hallam, J. Smith i K. Rosser, *Production of nanocrystalline diamond by laser ablation at the solid/liquid interface*, *Diamond and Related Materials*, tom 13, str. 661-665, 2004.
- [58] L. Basso, N. Bazzanella, M. Cazzanelli i A. Miotello, *On the route towards a facile fluorescent nanodiamonds laser-synthesis*, *Carbon*, tom 153, str. 148-155, 2019.
- [59] V. Nguyen, L. Y. J. Si i X. Hou, *Direct demonstration of photoluminescence originated from surface functional groups in carbon nanodots*, *Carbon*, tom 108, str. 268-273, 2016.
- [60] A. Małolepszy, S. Błoński, J. Chrzanowska-Giżyńska, M. Wojasiński, T. Płociński, L. Stobiński i Z. Szymański, *Fluorescent carbon and graphene oxide nanoparticles synthesized by the laser ablation in liquid*, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, tom 124, str. 282-1-7, 2018.
- [61] E. Ghavidel, A. Sari i D. Dorrnian, *Experimental investigation of the effects of different liquid environments on the graphene oxide produced by laser ablation method*, *Optics & Laser Technology*, tom 103, str. 155-162, 2018.
- [62] E. Vaghri, D. Dorrnian i M. Ghoranneviss, *Effects of CTAB concentration on the quality of graphene oxide nanosheets produced by green laser ablation*, *Materials Chemistry and Physics*, tom 203, str. 235-242, 2017.
- [63] K. Habiba, V. Makarov, J. Avalos, M. Guinel, B. Weiner i G. Morell, *Luminescent graphene quantum dots fabricated by pulsed laser synthesis*, *Carbon*, tom 64, str. 341-350, 2013.
- [64] I. N.-D. León, J. Johnny, S. Vázquez-Rodríguez, N. García-Gómez, S. Carranza-Bernal, I. Mendivil, S. Shaji i S. Sepúlveda-Guzmán, *Tuning the luminescence of nitrogen-doped graphene quantum dots synthesized by pulsed laser ablation in liquid and their use as a selective photoluminescence on-off-on probe for ascorbic acid detection*, *Carbon*, tom 150, str. 455-464, 2019.
- [65] X. Hu, N. Takada, S. Machmudah, Wahyudiono, H. Kanda i M. Goto, *Ultrasonic-Enhanced Fabrication of Metal Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, tom 59, nr 16, str. 7512-7519, 2020.
- [66] D. Amans, W. Cai i S. Barcikowski, *Status and demand of research to bring laser generation of nanoparticles in liquids to maturity*, *Applied Surface Science*, tom 488, str. 445-454, 2019.

- [67] S. Kanakillam, B. Krishnan, D. Avellaneda i S. Shaji, *Surfactant free stable cobalt oxide nanocolloid in water by pulsed laser fragmentation and its thin films for visible light photocatalysis*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, tom 594, str. 124657, 2020.
- [68] W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, str. 100-105, PWN, Warszawa 2008.
- [69] S. Shin, J. Song i S. Park, *Preparation of polyynes by laser ablation of graphite in aqueous media*, Applied Surface Science, tom 257, nr 12, str. 5156-5158, 2011.
- [70] O. Wolfbeis, *An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging*, Chemical Society Reviews, tom 44, nr 14, str. 4743-4768, 2015.
- [71] V. Nguyen, L. Yan, J. Si i X. Hou, *Femtosecond laser-induced size reduction of carbon nanodots in solution: Effect of laser fluence, spot size, and irradiation time*, Journal of Applied Physics, tom 117, nr 8, str. 084304, 2015.
- [72] J. Jokerst, T. Lobovkina, R. Zare i S. Gambhir, *Nanoparticle PEGylation for imaging and therapy*, Nanomedicine (Lond), tom 6, nr 4, str. 715-728, 2011.
- [73] D. Qu, M. Zheng, L. Zhang, H. Zhao, Z. Xie, X. Jing, R. Haddad, H. Fan i Z. Sun, *Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots*, Scientific Reports, tom 4, str. 1-9, 2014.
- [74] S. Zhu, J. Shao, Y. Song, X. Zhao, J. Du, L. Wang, H. Wang, K. Zhang, J. Zhang i B. Yang, *Investigating the surface state of graphene quantum dots*, Nanoscale, tom 7, str. 7927-7933, 2015.
- [75] Y. Wang, S. Kalytchuk, Y. Zhang, H. Shi, S. Kershaw i A. Rogach, *Thickness-dependent full-color emission tunability in a flexible carbon dot ionogel*, The Journal of Physical Chemistry Letters, tom 5, str. 1412-1420, 2014.
- [76] Y. Song, S. Zhu, S. Zhang, Y. Fu, L. Wang, X. Zhao i B. Yang, *Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism: A type of carbon dots from the pyrolysis of citric acid and an amine*, Journal of Materials Chemistry C, tom 3, str. 5796-8984, 2015.
- [77] B. Valeur i M. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, 2012.
- [78] J. Albani, *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy*, Blackwell Publishing, 2007.
- [79] J. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Publishing, 2006.
- [80] S. Bhattacharyya, F. Ehrat, P. Urban, R. Teves, R. Wyrwich, M. Döblinger, J. Feldmann, A. Urban i J. Stolarczyk, *Effect of nitrogen atom positioning on the trade-off between emissive and photocatalytic properties of carbon dots*, Nature Communications, tom 8, str. 1-9, 2017.
- [81] X. Liu, H. Li, L. Shi, X. Meng, Y. Wang, X. Chen, H. Xu, W. Zhang, X. Fang i T. Ding, *Structure and photoluminescence evolution of nanodots during pyrolysis of citric acid:*

- From molecular nanoclusters to carbogenic nanoparticles*, Journal of Materials Chemistry C, tom 5, str. 10302-10312, 2017.
- [82] W. Kasprzyk, S. Bednarz i D. Bogdał, *Luminescence phenomena of biodegradable photoluminescent poly(diols citrates)*, Chemical Communications, tom 49, str. 6445-6447, 2013.
- [83] Q. Fang, Y. Dong, Y. Chen, C. Lu, Y. Chi, H. Yang i T. Yu, *Luminescence origin of carbon based dots obtained from citric acid and amino group-containing molecules*, Carbon, tom 118, str. 319-326, 2017.
- [84] C. Bohren i D. Huffman, *Reflection and Transmission at a Plane Boundary*, [w:] *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, 1998, str. 32.
- [85] N. Bulgakova i A. Bulgakov, *Pulsed laser ablation of solids: Transition from normal vaporization to phase explosion*, Applied Physics A, tom 73, str. 199-208, 2001.
- [86] A. Borghesi i G. Guizzetti, *Graphite*, w: *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, 1991, str. 449-460.
- [87] C. Bohren i D. Huffman, *Extinction, Scattering, and Absorption*, [w:] *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, 1998, str. 72.
- [88] C. Bohren i D. Huffman, *Absorption and Scattering by a Sphere*, [w:] *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, 1998, str. 82-129.
- [89] Dokumentacja „Miepython 1.3.2.” [Online]. Dostęp: <https://miepython.readthedocs.io/en/latest/>. [Data uzyskania dostępu: 14 Marzec 2021].
- [90] W. Wiscombe, *Mie Scattering Calculations: Advances in Technique and Fast, Vector-speed Computer Codes* (No. NCAR/TN-140+STR), University Corporation for Atmospheric Research, 1979.
- [91] W. Duley, *Refractive indices for amorphous carbon*, The Astrophysical Journal, tom 287, str. 694-696, 1984.
- [92] A. Borghesi i G. Guizzetti, *Graphite*, [w:] *Handbook of Optical Constants of Solid*, Academic Press, 1991, str. 449-460.
- [93] R. Silverstein, F. Webster i D. Kiemle, *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, PWN, Warszawa 2007.
- [94] K. Bagga, R. McCann, M. Wang, A. Stalcup, M. Vázquez i D. Brabazon, *Laser assisted synthesis of carbon nanoparticles with controlled viscosities for printing applications*, Journal of Colloid and Interface Science, tom 447, str. 263-268, 2015.
- [95] A. Kaczmarek i J. Hoffman, *The best conditions for the nucleation of carbon nanoparticles in laser-induced plasma*, Nanotechnology, tom 33, nr 35, str. 355602-1-11, 2022.
- [96] J. Hoffman, J. Chrzanowska, T. Mościcki, J. Radziejewska, L. Stobiński i Z. Szymański, *Plasma generated during underwater pulsed laser processing*, Applied Surface Science, tom 417, str. 130-135, 2017 .

- [97] S. Palanco, S. Marino, M. Gabás, S. Bijani, L. Ayala i J. Ramos-Barrado, *Particle formation and plasma radiative losses during laser ablation suitability of the Sedov-Taylor scaling*, Optics Express, tom 22, str. 16552, 2014.
- [98] J. Radziejewska, A. Kaczmarek, T. Mościcki i J. Hoffman, *Temporal evolution of pressure generated by a nanosecond laser pulse used for assessment of adhesive strength of the tungsten–zirconium–borides coatings*, Materials, tom 14, str. 7111-1-13, 2021 .
- [99] B. Reznikov, N. Alekseev, S. Bobashev, B. Zhukov, S. Ponyaev, R. Kurakin i S. Rozov, *Equilibrium composition and the effective adiabatic exponent of a clustering carbon plasma*, Technical Physics, tom 56, str. 1106-1111, 2011.
- [100] S. Dittrich, S. Barcikowski i B. Gökce, *Plasma and nanoparticle shielding during pulsed laser ablation in liquids cause ablation efficiency decrease*, Opto-Electronic Advances, tom 4, str.200072, 2021.
- [101] P. Pomastowski, E. Dziubakiewicz i B. Buszewski, *Potencjal zeta – jego rola i znaczenie*, Analityka, tom 2, str. 19-23, 2012.
- [102] T. Zheng, S. Bott i Q. Huo, *Techniques for Accurate Sizing of Gold Nanoparticles Using Dynamic Light Scattering with Particular Application to Chemical and Biological Sensing Based on Aggregate Formation*, ACS Applied Materials and Interfaces, tom 8, nr 33, str. 2158-21594, 2016.
- [103] A. Hao, X. Guo, Q. Wu, Y. Sun, C. Cong i W. Liu, *Exploring the interactions between polyethyleneimine modified fluorescent carbon dots and bovine serum albumin by spectroscopic methods*, Journal of Luminescence, tom 170, str. 90-96, 2016.
- [104] C. Cheng, M. Xing i Q. Wu, *Green synthesis of fluorescent carbon dots/hydrogel nanocomposite with stable Fe³⁺ sensing capability*, Journal of Alloys and Compounds, tom 790, str. 221-227, 2019.
- [105] N. Hoogeveen, M. C. Stuart i G. Fleer, *Can charged (block co)polymers act as stabilisers and flocculants of oxides?*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, tom 117, str. 77-88, 1996.
- [106] V. Tóth, P. Hermann, D. Végh, T. Zelles i Z. Gécsi, *Study of the Intrinsic Fluorescence of a Highly Branched Cationic Dendrimer, Poly(Ethyleneimine) (PEI)*, Molecules, tom 24, nr 20, str.3690-1-9, 2019.
- [107] W. Yuan i Y. Zhang, *Nonconventional Macromolecular Luminogens with Aggregation-Induced Emission Characteristics*, Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry, tom 55, str. 574, 2017.
- [108] H. Zhang, Z. Zhao, P. McGonigal, R. Ye, S. Liu, J. Lam, R. Kwok, W. Yuan, J. Xie, A. Rogach i B. Tang, *Clusterization-triggered emission: Uncommon luminescence from common materials*, Materials Today, tom 32, str. 275-292, 2020.
- [109] Z. Liu, Z. Wu, M. Gao, H. Liu i C. Huang, *Carbon dots with aggregation induced emission enhancement for visual permittivity detection*, Chemical Communications, tom 52, str. 2063-2066, 2016.

- [110] T.-B. Ren, W. Xu, W. Zhang, X.-X. Zhang, Z.-Y. Wang, Z. Xiang, L. Yuan i X. Zhang, *A General Method To Increase Stokes Shift by Introducing Alternating Vibronic Structures*, Journal of the American Chemical Society, tom 140, nr 24, str. 7716-7722, 2018.
- [111] M. Maruthapandi, V. Kumar, J. Luong i A. Gedanken, *Kinetics, Isotherm, and Thermodynamic Studies of Methylene Blue Adsorption on Polyaniline and Polypyrrole Macro-Nanoparticles Synthesized by C-Dot-Initiated Polymerization*, ACS Omega, tom 3, str. 7196-7203, 2018.
- [112] R. El-Sharkawy i H. El-Ghamry, *Multi-walled carbon nanotubes decorated with Cu(II) triazole Schiff base complex for adsorptive removal of synthetic dyes*, Journal of Molecular Liquids, tom 282, str. 515-526, 2019.
- [113] M. Sabzehmeidani, S. Mahnaee, M. Ghaedi, H. Heidari i V. Roy, *Carbon based materials: a review of adsorbents for inorganic and organic compounds*, Materials Advances, tom 2, str. 598-627, 2021.
- [114] M. Kostoglou i T. Karapantsios, *Why Is the Linearized Form of Pseudo-Second Order Adsorption Kinetic Model So Successful in Fitting Batch Adsorption Experimental Data?*, Colloids Interfaces, tom 6, str. 55, 2022.
- [115] W. Nowicki i G. Nowicka, *Adsorption of large macromolecules on fine colloidal particles*, Colloid and Polymer Science, tom 273, str. 473-479, 1995.
- [116] E. Mun, C. Hannell, S. Rogers, P. Hole, A. Williams i V. Khutoryanskiy, *On the Role of Specific Interactions in the Diffusion of Nanoparticles in Aqueous Polymer Solutions*, Langmuir, tom 30, nr 1, str. 308-317, 2014.
- [117] M. Catipovic, P. Tyler, J. Trapani i R. Carter, *Improving the quantification of Brownian motion*, American Journal of Physics, tom 81, str. 485, 2013.

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 3.1	Elementy układu do syntezy nanocząstek węglowych metodą ablacji laserowej w cieczy [37]	s.18
Rysunek 3.2	Zależności pomiędzy poszczególnymi elementami procesu ablacji [37]	s.23
Rysunek 5.1	Widmo absorpcji zawiesin nanocząstek węglowych otrzymywanych w PEI i EDA. Rysunki (a) i (b) przedstawiają widmo pochłaniania nanocząstek w PEI odpowiednio w całym (200-800 nm) i zawężonym zakresie widma (250-800 nm). Rysunki (c) i (d) przedstawiają pochłanianie nanocząstek w EDA odpowiednio w całym i zawężonym zakresie widma	s.33
Rysunek 5.2	Widma wzbudzenia zawiesin cząstek otrzymywanych w (a) PEI i (b) EDA	s.34
Rysunek 5.3	Emisja zawiesin nanocząstek węglowych otrzymywanych w (a),(b) PEI i (c), (d) EDA dla fali wzbudzającej o długości 350 nm. Na Rysunkach (a) i (c) przedstawiono sygnały brutto zawiesiny nanocząstek i próbki odniesienia, natomiast na Rysunkach (b) i (d) sygnały netto	s.35
Rysunek 5.4	Porównanie emisji netto zawiesin nanocząstek w (a) PEI i (b) EDA dla fali wzbudzającej o długości 350 nm	s.36
Rysunek 5.5	Obrazy HRTEM mikrostruktury nanocząstek węgla w PEI (a) retentat i (b) filtrat oraz w EDA (c) retentat i (d) filtrat	s.39
Rysunek 5.6	Widma spektroskopii FTIR nanocząstek węgla w (a) PEI i (b) EDA po dializie	s.40
Rysunek 5.7	Absorbancja nanocząstek węglowych w (a) PEI, (b) EDA po dializie	s.41
Rysunek 5.8	Emisja nanocząstek węglowych w PEI i EDA po dializie dla długości fal wzbudzających z zakresu 280-400 nm. Rysunki (a),(c) przedstawiają, odpowiednio, retentat w PEI i EDA, natomiast (b), (d) – filtrat w PEI i EDA	s.42
Rysunek 5.9	Porównanie własności optycznych odczynnika EDA bez oddziaływania z wiązką laserową („odniesienie”) i po odtworzeniu warunków ablacji bez obecności tarczy grafitowej („symulacja”) w czasie 3 dni: (a) absorbancja, (b) emisja przy wzbudzeniu falą o długości 350 nm	s.45
Rysunek 5.10	Porównanie własności optycznych odczynnika PEI bez oddziaływania z wiązką laserową („odniesienie”) i po odtworzeniu warunków ablacji bez obecności tarczy grafitowej („symulacja”): (a) absorbancja, (b) emisja przy wzbudzeniu falą o długości 350 nm	s.46
Rysunek 5.11	Porównanie własności optycznych mocznika bez oddziaływania z wiązką laserową („odniesienie”) i po odtworzeniu warunków ablacji bez obecności tarczy grafitowej („symulacja”): (a) absorbancja, (b) emisja przy wzbudzeniu falą o długości 350 nm	s.46
Rysunek 5.12	Progowa fluencja niezbędna do odparowania kulistych cząstek węgla w wodzie przez wiązkę laserową o długości fali 1064 nm [26]	s.50

Rysunek 5.13	Porównanie własności nanocząstek węglowych w moczniku po obu etapach syntezy: (a) absorbancje, (b) widma emisji przy wzbudzeniu falą o długości 350 nm; rozkład rozmiarów cząstek uzyskany metodą DLS po ablacji tarczy grafitowej (c) i po drugim etapie procesu (d)	s.51
Rysunek 5.14	Porównanie własności nanocząstek węglowych w moczniku po obu etapach syntezy i mocznika: (a) widma spektroskopii FTIR, (b) dyfraktogramy XRD struktury krystalicznej	s.52
Rysunek 5.15	Porównanie własności nanocząstek węglowych w wodzie i z dodatkiem mocznika po obu etapach syntezy: (a) absorbancje, (b) widma emisji przy wzbudzeniu 350 nm; rozkład rozmiarów cząstek uzyskany metodą DLS po (c) ablacji tarczy grafitowej w wodzie, (d) drugim etapie procesu w wodzie, e) drugim etapie procesu z dodatkiem mocznika	s.54
Rysunek 5.16	Obrazy TEM mikrostruktury nanocząstek węglowych w wodzie po (a) ablacji tarczy grafitowej i (b) drugim etapie procesu	s.56
Rysunek 5.17	Porównanie własności nanocząstek węglowych w wodzie i z dodatkiem mocznika po obu etapach syntezy: (a) widma spektroskopii FTIR, (b) dyfraktogramy XRD struktury krystalicznej	s.56
Rysunek 5.18	Obrazy TEM mikrostruktury nanocząstek węglowych w wodzie po (a) półgodzinnym i (b) godzinnym drugim etapie procesu syntezy laserowej	s.58
Rysunek 5.19	Absorbancja zawiesiny nanocząstek w wodzie po ablacji w czasie 14 dni od syntezy	s.59
Rysunek 5.20	Ścieżki ekspansji adiabatycznej. Linia w kolorze błękitnym odpowiada fluencji 4 J·cm ⁻² w argonie, w kolorze czerwonym – fluencji 15 J·cm ⁻² w argonie, różowym – fluencji 15 J·cm ⁻² pod wodą, żółtym – fluencji 6 J·cm ⁻² pod wodą, natomiast w kolorze czarnym – fluencja 4 J·cm ⁻² pod wodą [95]	s.65
Rysunek 5.21	Obraz TEM mikrostruktury nanocząstek węglowych po pięciominutowej ablacji w wodzie	s.68
Rysunek 5.22	Wpływ czasu wirowania na absorbancję nanocząstek węglowych w wodzie po (a) pierwszej i (b) drugiej turze testów	s.68
Rysunek 5.23	Własności nanocząstek węglowych w wodzie po ablacji i wirowaniu: (a) obraz TEM mikrostruktury, (b) rozkład rozmiarów uzyskany metodą DLS, (c) widmo absorpcji UV-Vis i widma wzbudzenia rejestrowane dla długości fali emisji z zakresu 410-490 nm, (d) widma emisji rejestrowane dla fal wzbudzających o długościach z zakresu 270-400 nm	s.71
Rysunek 5.24	Zmiana absorbancji w czasie mieszanin nanocząstek węglowych z: (a) kwasem azotowym (V), (b) wodą utlenioną, (c) mocznikiem, (d) alkoholem izopropylowym, (e) wodą amoniakalną, (f) polietylenoiminą (PEI) i (g) wodorotlenkiem sodu	s.74

Rysunek 5.25	Emisje przy wzbudzeniach 320, 360 i 400 nm mieszanin nanocząstek węglowych z: (a) kwasem azotowym (V), (b) wodą utlenioną, (c) mocznikiem, (d) alkoholem izopropylowym, (e) wodą amoniakalną, (f) polietylenoiminą (PEI) i (g) wodorotlenkiem sodu w dniu sporządzenia mieszanin	s.76
Rysunek 5.26	Zmiana intensywności emisji mieszanin nanocząstek węglowych z różnymi odczynnikami przy wzbudzeniu falą o długości 320 nm zaraz po zmieszaniu, oraz po jednym i po siedmiu dniach od zmieszania	s.77
Rysunek 5.27	Obrazy mikrostruktury próbki C/PEI-1,67; (a) i (b) uzyskane mikroskopem SEM, oraz (c) i (d) – mikroskopem TEM	s.80
Rysunek 5.28	Rozkłady wielkości rozmiarów cząstek w próbkach C/PEI-0,014, C/PEI-0,33, C/PEI-1,67, odpowiednio 7 (a),(c),(e) i 14 b),d),f) dni po sporządzeniu mieszanin	s.81
Rysunek 5.29	Własności optyczne mieszanin nanocząstek i PEI: (a) Zależność emisji od stężenia mieszanin cząstek i PEI i czystego PEI przy wzbudzeniu falą o długości 350 nm, (b) absorbanca, (c)-(e) widma wzbudzeń mieszanin C/PEI-0,014, C/PEI-0,33, C/PEI-1,67, (f) ewolucja emisji w czasie. Widma emisji i absorbancji zarejestrowano dzień po sporządzeniu mieszanin	s.83
Rysunek 5.30	Autorska modyfikacja modelu pseudo-pierwszego rzędu w ciągu (a) 18 i (b) 1 dnia od zmieszania, oraz modelu pseudo-drugiego rzędu w ciągu (c) 18 i (d) 1 dnia od zmieszania. Dla każdego modelu przedstawiono współczynniki R^2 w kolorach odpowiadających punktom eksperymentalnym każdej próbki	s.85
Rysunek 5.31	Autorska modyfikacja modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej dla mieszanin cząstek węglowych i PEI. Współczynniki dopasowania R^2 dla każdego etapu dyfuzji przedstawiono w kolorach odpowiadających punktom eksperymentalnym dla każdej próbki	s.86

SPIS TABEL

Tabela 4.1	Parametry syntez nanocząstek węglowych w odczynnikach z grupami aminowymi	s.26
Tabela 4.2	Parametry badań wstępnych syntezy nanocząstek węglowych w odczynnikach z grupami aminowymi	s.27
Tabela 5.1	Przesunięcie Stokesa dla zawiesin nanocząstek węglowych w PEI i EDA	s.35
Tabela 5.2	Charakterystyka pasm emisji zawiesin nanocząstek w PEI i EDA przy stałym, piętnastominutowym, czasie trwania ablacji	s.37
Tabela 5.3	Przesunięcie Stokesa dla zawiesin nanocząstek węglowych w PEI i EDA po dializie	s.43
Tabela 5.4	Szerokość połówkowa pasm emisji zawiesin nanocząstek w PEI i EDA po dializie	s.43
Tabela 5.5	Progowe wartości fluencji F_0 dla dwóch wartości głębokości ablacji h i dwóch długości fali lasera λ [26]	s.49
Tabela 5.6	Wpływ oddziaływania wiązki laserowej na rozmiar i emisję zawiesin nanocząstek węglowych w wodzie, moczniku lub w wodzie z dodatkiem mocznika	s.60
Tabela 5.7	Wartości potencjału elektrokinetycznego (zeta potencjału) nanocząstek węglowych w wodzie po ablacji i wirowaniu	s.70
Tabela 5.8	Własności optyczne mieszanin nanocząstek po tygodniu od sporządzenia roztworów wraz z wyjściowymi wartościami pH odczynników użytych do modyfikacji własności optycznych nanocząstek węglowych	s.78
Tabela 5.9	Mieszaniny nanocząstek węglowych z PEI	s.79
Tabela 5.10	Przesunięcia Stokesa cząstek węglowych w wodzie oraz mieszanin C/PEI	s.84
Tabela 5.11	Współczynniki dyfuzji obliczone dla każdego etapu procesu	s.87
Tabela 5.12	Parametry dyfuzji mieszanin cząstek i PEI	s.88