

POLITECHNIKA SZCZECIŃSKA
WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
INSTYTUT TECHNOLOGII CHEMICZNEJ NIEORGANICZNEJ I
INŻYNIERII ŚRODOWISKA

mgr inż. Alicja Bachmatiuk

BADANIA NAD TECHNOLOGIĄ
OTRZYMYWANIA I WŁAŚCIWOŚCIAMI
NANORUREK WĘGLOWYCH

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
prof. dr hab. inż. Ryszarda J. Kaleńczuka

SZCZECIN 2008

*Składam serdeczne podziękowania
Panu prof. dr hab. inż. Ryszardowi J. Kaleńczukowi oraz wszystkim
pracownikom Instytutu Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska za okazaną życzliwość, zrozumienie, pomoc
oraz cenne uwagi przekazywane w trakcie przygotowywania
niniejszej pracy*

Wstęp.....	5
Część literaturowa.....	6
Rozdział 1. Nanostruktury molekularne – nowe materiały.....	7
Rozdział 2. Budowa i rodzaje nanorurek węglowych.....	7
2.1. Modele nanorurek węglowych.....	7
2.2. Chiralność nanorurek węglowych.....	10
Rozdział 3. Właściwości nanorurek węglowych.....	12
3.1. Właściwości elektryczne.....	12
3.2. Właściwości magnetyczne.....	18
3.3. Właściwości mechaniczne.....	19
3.4. Właściwości optyczne.....	20
Rozdział 4. Zastosowania nanorurek węglowych.....	21
4.1. Nanorurki w medycynie.....	22
4.2. Nanorurki w ochronie środowiska.....	22
4.3. Nanoelektronika.....	22
4.4. Nanokompozyty.....	23
4.5. Nanokontenery – magazynowanie wodoru	24
Rozdział 5. Metody otrzymywania nanorurek węglowych.....	25
5.1. Metoda elektrołukowa.....	25
5.2. Metoda laserowa.....	26
5.3. Metoda pirolizy katalitycznej.....	27
5.4. Inne metody syntezy nanorurek węglowych	29
5.5. Metody oczyszczania nanorurek węglowych.....	30
Rozdział 6. Mechanizm wzrostu nanorurek węglowych.....	32
Rozdział 7. Metody charakteryzacji nanorurek węglowych.....	35
7.1. Spektroskopia Ramana.....	35
7.2. Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (TEM).....	38
7.3. Skaningowa Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (STEM) połączona z analizą dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS)	40
7.4. Spektroskopia strat energii elektronów (EELS).....	40

7.5. Dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD).....	42
Część doświadczalna.....	44
Cel pracy.....	45
Rozdział 8. Badania nad otrzymywaniem nanorurek węglowych	45
8.1. Przygotowanie katalizatora Co/Fe-MgO do syntezy materiałów nanorurkowych.....	45
8.2. Synteza dwuściennych nanorurek węglowych (DWCNT).....	45
8.3. Synteza jednościennych nanorurek węglowych (SWCNT).....	54
8.4. Synteza wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT).....	64
8.5. Kontrolowana synteza nanocząstek metalicznych do produkcji nanorurek węglowych	70
Rozdział 9. Funkcjonalizacja nanorurek węglowych.....	75
9.1. Funkcjonalizacja endohedralna nanorurek węglowych.....	75
9.1.1. Wypełnianie nanorurek węglowych żelazem.....	75
9.1.2. Wypełnianie nanorurek węglowych chlorkiem srebra (AgCl).....	80
9.2. Funkcjonalizacja egzohedralna nanorurek węglowych.....	84
9.2.1. Funkcjonalizacja egzohedralna jednościennych nanorurek węglowych za pomocą związków tytanu.....	84
Rozdział 10. Podsumowanie i wnioski.....	87
Wykaz rysunków.....	90
Literatura.....	96
Spis publikacji autora	104

Wstęp

Odkrycie nowych nanomateriałów węglowych, których budowanie odbywa się na poziomie atomowym – atom po atomie, spowodowało gwałtowny wzrost zainteresowania badaniami związanymi z nowymi krystalicznymi formami węgla. Te nowe formy węgla fulereny i nanorurki węglowe są ciągle ciekawym obiektem badawczym. Ich właściwości są nie do końca poznane, a potencjalne zastosowania liczne.

Fulereny to molekuły o kształcie kulistym. Najmniejszy, zbudowany z 60 atomów węgla ułożonych w struktury połączonych heksagonów i pentagonów ma formę piłki. Nanorurki węglowe są opisywane jako cylindrycznie zwinięte płaszczyzny grafenowe. Z powodu ich specjalnej jednowymiarowej struktury mają one interesujące właściwości fizyczne. Sposób ułożenie kolejnych atomów węgla (chiralność) wpływa na ich właściwości elektronowe (struktury o charakterze metalicznym lub półprzewodnikowym). Możliwe są różne typy nanorurek węglowych. Występują one w formie rurek jednościennych (SWCNT, ang. single wall carbon nanotube), gdzie ściankę tworzy jedna warstwa grafenowa, lub wielościennych, gdzie liczba ścian jest większa (MWCNT, ang. multiwall carbon nanotube). Unikalne właściwości nanorurek są wykorzystywane do różnorodnych aplikacji

Celem tej pracy jest opracowanie metod syntezy nanomateriałów węglowych, jak również opracowanie metod ich modyfikacji celem uzyskania nowych materiałów o pożądanych właściwościach.

Część literaturowa

Rozdział 1. Nanostruktury molekularne – nowe materiały

Wiedza o nanostrukturach i ich technologii obejmuje zagadnienia z wielu dziedzin. Jest interdyscyplinarna, a jej rozwój w przeciągu ostatnich lat był bardzo gwałtowny w badaniach naukowych i rozwojowych na całym świecie. Zrozumienie zakresu i natury funkcjonalności nanostruktur jest początkiem rozwinięcia ich potencjału do zrewolucjonizowania metod wytwarzania nowych materiałów. Te materiały mają znaczny wpływ na rozwój różnych dziedzin nauki i techniki. Ich rola będzie ciągle rosła. Nanomateriały są interesującymi obiektami zarówno od strony podstawowych badań ich właściwości fizycznych, jak również pod względem zastosowań w nowych urządzeniach. Stąd takie nanostruktury są syntezowane i badane w celu sprawdzenia ich specjalnych właściwości optycznych czy elektronicznych.

Jednym z najciekawszych materiałów są nanorurki węglowe, które posiadają interesujące właściwości istotne dla zastosowań technologicznych. Są one używane na przykład w takich układach jak emiterzy polowe, czy systemy do magazynowania wodoru. Badane są również ich zastosowania w układach elektronicznych, w nanonauce jak również w nanotechnologii.

Rozdział 2. Budowa i rodzaje nanorurek węglowych

Nanorurki węglowe zbudowane są ze zwiniętych w rurkę warstw grafenowych [1]. Sposób zwijania płaszczyzn nie jest jednakowy dla każdej nanostruktury.

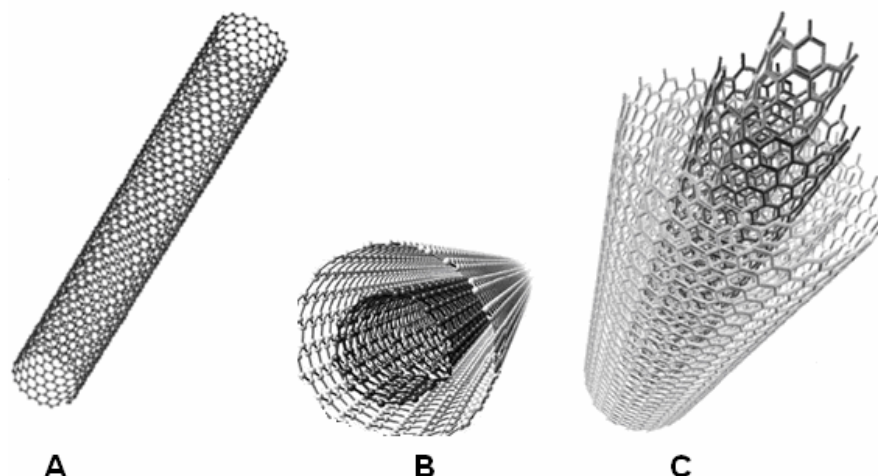
Nanorurki różnią się średnicą, długością i kątem skrętności [2]. Stosunek długości nanorurek do ich średnicy umożliwia traktowanie ich jako obiekty jednowymiarowe.

2. 1. Modele nanorurek węglowych.

Nanorurki węglowe ze względu na ich budowę, można podzielić na:

- jednościenne (SWCNT),
- dwuścienne (DWCNT),
- wielościenne (MWCNT).

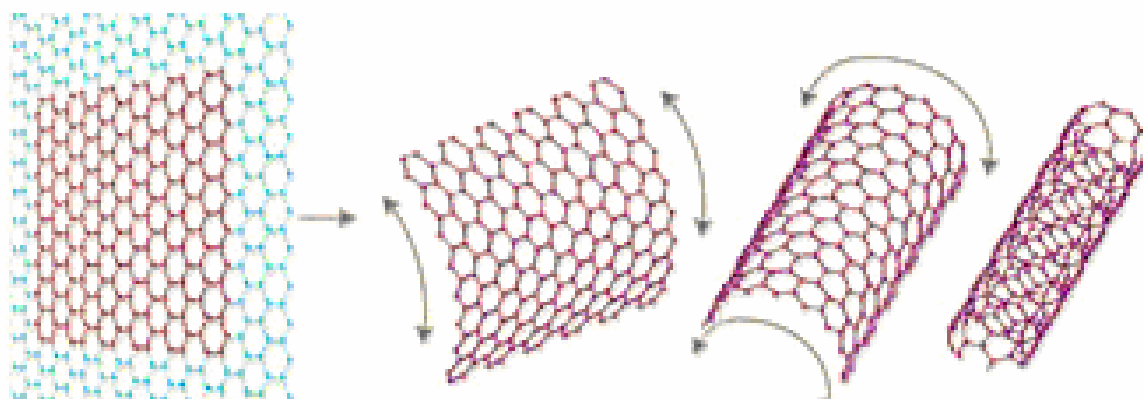
Schematycznie przedstawiono to na rysunku 1.



Rysunek. 1. Modele jednościennej (A), dwuściennej (B) i wielościennej (C) nanorurki węglowej [3]

Najważniejszymi strukturami są jednościenne oraz wielościenne nanorurki węglowe.

Jednościenne nanorurkę formuje cylinder [1] z pojedynczą płaszczyzną grafenową (schematycznie przedstawiono to na rysunku 2). Składa się ona z sieci heksagonalnej i 12 pierścieni pentagonalnych. Średnica takiej nanostruktury wynosi do kilku nanometrów (nm), długość natomiast jest równa nawet do 10^5 mikrometrów (μm) [4]. Powierzchnia cylindryczna jest zamknięta, co zapewnia wysycenie wiązań $C-C$ [3]. Odległość między atomami węgla w tej strukturze wynosi $0,144\ nm$ (dla grafitu jest równa $0,142\ nm$) [4].



Rysunek 2. Struktura jednościennej nanorurki węglowej [5]

Wśród nanorurek węglowych, nanorurki jednościenne są najbardziej homogeniczne i mają najmniej defektów sieciowych.

Obecnie otrzymywanie jednościennych nanorurek węglowych prowadzi się przy wykorzystaniu takich metod jak: wyładowanie w łuku elektrycznym [6], laserowe parowanie [7-9], chemiczne osadzanie par [10].

Na strukturę dwuściennej nanorurki węglowej składają się dwa zwinięte współosiowo cylindry [2]. Jest to materiał zachowujący interesujące właściwości elektroniczne jednościennych nanorurek węglowych (SWCNT) oraz właściwości mechaniczne charakterystyczne dla wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) [11]. Lepsza sztywność DWCNT w stosunku do SWCNT powoduje, iż lepiej nadają się do zastosowania dla emisji polowej lub mikroskopii skaningowej. Co więcej wewnętrzne i zewnętrzne rurki mogą przesuwać się i łatwo obracać względem siebie co powoduje, że są one dobrymi kandydatami do wykorzystania w nanourządzeniach elektronicznych i mechanicznych [12].

Stosuje się kilka sposobów otrzymywania DWCNT. Można je otrzymywać poprzez otoczkowanie fulerenów (C_{60}) we wnętrzu jednościennych nanorurek węglowych (tzw. peapods). Fulereny umieszczone wewnątrz SWCNT ulegają procesowi koalescencji tworząc wewnętrzną rurkę DWCNT [13]. Zjawisko tworzenia DWCNT można obserwować podczas procesu wygrzewania jednościennych nanorurek węglowych z umieszczonymi wewnątrz fulerenami, lub podczas syntezy nanorurek za pomocą wyładowania w łuku elektrycznym [14], lub podczas syntez metodą chemicznego osadzania par (CVD) [11, 15, 16].

Otrzymywanie DWCNT z konwersji peapods do nanorurek jest nieefektywne. Najwyższą wydajność jaką udało się uzyskać to około 30 % podzielonych na kawałki wewnętrznych rurek. Wynika to z niewystarczającej ilości węgla pochodzącego z liniowego łańcucha fulerenowego. Bardziej sensowne jest otrzymywanie na skalę masową DWCNT o jednolitej strukturze poprzez wyładowanie w łuku elektrycznym czy też z lepszą efektywnością przez CVD. Zarówno w metodzie CVD (jak i w wyładowaniach w łuku elektrycznym), parametry syntezy muszą być odpowiednio zoptymalizowane tak, by otrzymywać głównie dwuścienne nanorurki węglowe.

Wielościenna nanorurka zbudowana jest z koncentrycznych warstw grafenowych. Odległości pomiędzy cylindrami są jednakowe i wynoszą ok. 0,34 nm. Wartość ta może ulec zmianie pod wpływem defektów sieciowych. Obecność sił van der Waalsa odpowiada za wysoki stopień uporządkowania atomów [4].

MWCNTs można podzielić na trzy grupy:

- 1) *cyldryczne* – złożone z koncentrycznych współosiowych walców,
- 2) *poligonalne* – zbudowane z wielokątów,
- 3) *zwój grafenowy* – w kształcie spirali.

Średnica zewnętrzna MWCNTs może wynosić do kilkudziesięciu *nm*. Natomiast średnica rdzenia nie przekracza kilkunastu *nm*. Większość nanorurek zawiera niesymetryczne zamknięte końce [2].

Obecnie otrzymywanie wielościennych nanorurek węglowych prowadzi się przy wykorzystaniu takich metod jak: wyładowanie w łuku elektrycznym [17, 18], laserowe parowanie [19, 20], chemiczne osadzanie par [21].

Ta ostatnia technika wzbudza duże zainteresowanie z powodu otrzymywania materiału na dużą skalę, o wysokiej czystości i możliwość powiększania skali procesu.

2. 2. Chiralność nanorurek węglowych.

Istotnym elementem opisującym, w jaki sposób warstwa grafenowa jest zwinięta wokół osi nanorurek, jest chiralność (spiralność, skrętność właściwa). Związki odznaczające się chiralnością są optycznie czynne. Oznacza to możliwość skręcania w lewo lub prawo światła spolaryzowanego rozchodzącego się wzdłuż osi. Lustrzane odbicia i wzory przestrzenne nanostruktur nie pokrywają się wzajemnie.

Chiralność opisywana jest przez:

- 1) wskaźniki chiralności (n, m)

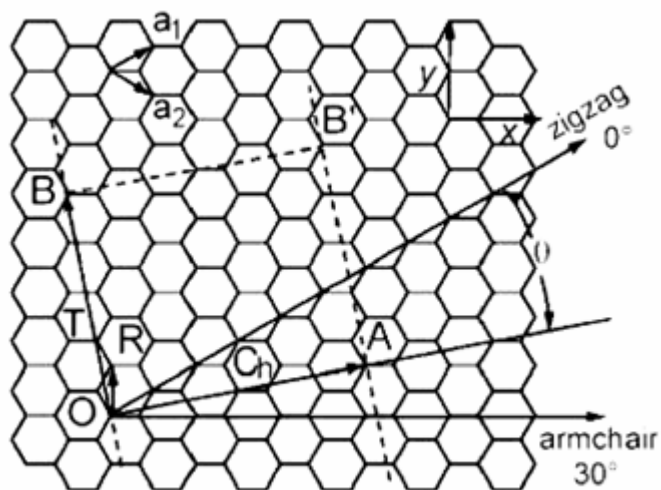
Oznaczają współrzędne sześciokąta na płaszczyźnie grafenowej. Wpływają na właściwości elektroniczne nanostruktur [3]. Współczynnik n dotyczy własności metalicznych, natomiast m – półprzewodnikowych [22]. SWCNTs, dla których $n - m = 3k$ (gdzie k jest największym wspólnym dzielnikiem współczynników n i m), zachowują się jak metale. Pozostałe są półprzewodnikami.

- 2) wektor chiralny $\vec{C}_h$

W przypadku heksagonalnej płaszczyzny grafenowej łączy on równoważne krystalograficzne węzły sieci. Wektor chiralny określany jest przez współczynniki n i m .

- 3) kąt chiralny θ

Zawarty jest między osią symetrii i wektorem chiralnym. Wartość jego mieści się w przedziale od 0 do 30° (rysunek 3).



Rysunek. 3. Płaszczyzna heksagonalna z wektorem i kątem chiralnym [23]

Wielkość kąta chiralnego decyduje o podziale SWCNTs na różne struktury schematycznie przedstawione na rysunku 4:

- 1) **fotelowa** (ang. armchair), $\theta = 30^\circ$, $n = m$, $m = 0$

Konfiguracja ta jest achiralna. Posiada płaszczyznę odbicia zwierciadlanego. Jest optycznie nieczynna.

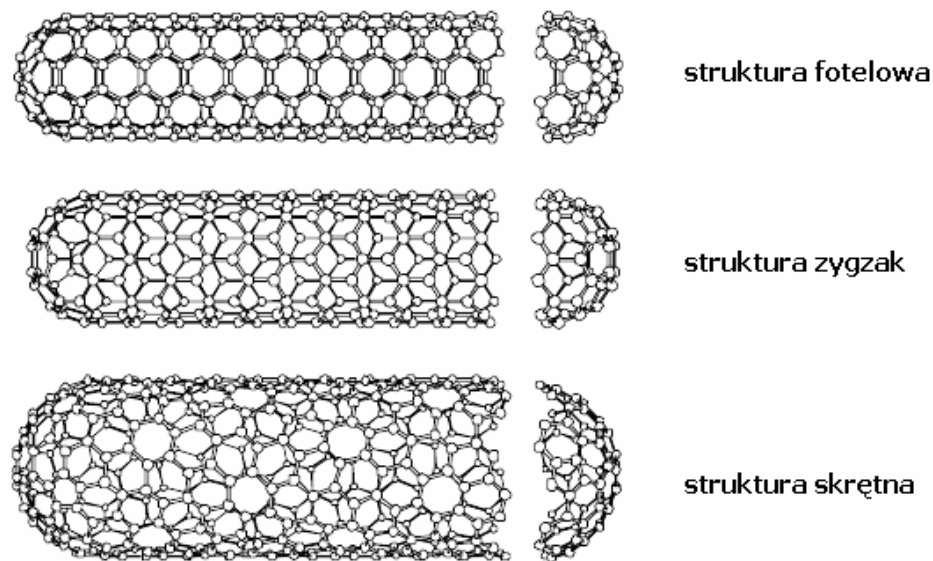
- 2) **zygzak** (ang. zigzag), $\theta = 0^\circ$, $n = m$, $m = 0$

Struktura ta nie jest chiralna. SWCNTs zachowują się jak metale, jeżeli $\frac{1}{3}n$ jest liczbą całkowitą.

- 3) **skrętna** (ang. chiral), $0 < \theta < 30^\circ$, $n \neq m$ [3].

Nanorurki te odznaczają się chiralnością. Jeżeli konfiguracja ta spełnia zależność $(2n + m) = 3q$, to SWCNTs można traktować jako metale. W przeciwnym razie, nanorurki zachowują się jak półprzewodniki.

Zjawisko chiralności można określić za pomocą dyfraktometrii elektronowej, neutronografii, mikroskopii STM i AFM, a także wysokorozdzielczej spektroskopii ramanowskiej (HRRS) [4].



Rysunek 4. Klasyfikacja SWCNTs pod względem skrętności [1]

Rozdział 3. Właściwości nanorurek węglowych

Nanorurki węglowe charakteryzują się wyjątkowymi właściwościami chemicznymi (odporność na działanie chemikaliów), mechanicznymi (duża sztywność oraz wytrzymałość mechaniczna), elektronowymi (duże przewodnictwo cieplne i elektryczne, np. jednościenne – mieszanina nanorurek przewodzących, a także półprzewodnikowych, wielościenne – przewodzące), optycznymi czy magnetycznymi.

Swoistość nanorurek węglowych wykorzystywana jest w wielu dziedzinach nauki [2].

3.1. Właściwości elektryczne

Struktura elektronowa i przewodnictwo decydują o zastosowaniach nanorurek węglowych, zarówno w nanotechnologii jak i w procesach miniaturyzacji urządzeń elektronicznych [22].

Nanorurki węglowe, ze względu na przewodnictwo, możemy podzielić na:

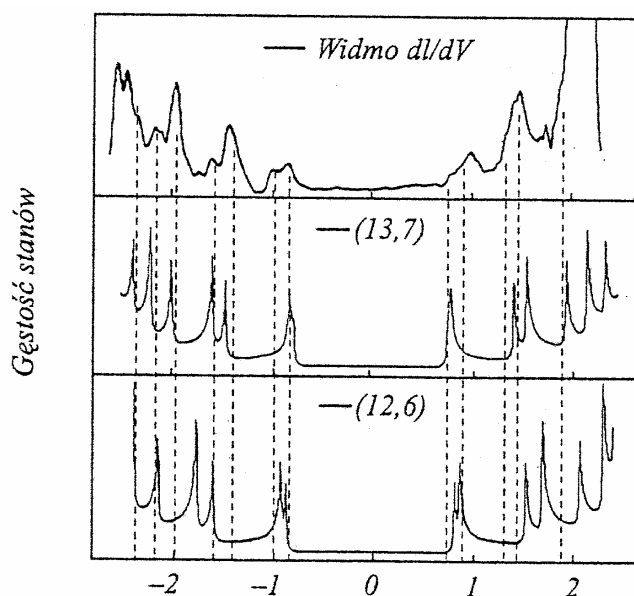
- 1) metaliczne,
- 2) półprzewodnikowe.

Jednościenna nanorurka węglowa może mieć charakter metaliczny lub półprzewodzący [24]. Mieszanina SWCNTs stanowić może półmetal wykazujący przewodność rzędu $10^5 S/m$ [2].

Jednościenne nanorurki węglowe mogą być jednowymiarowymi, czystymi, kwantowymi przewodnikami metalicznymi, które redukują się do kwantowych kropek przy małych wartościach ich długości (w niskich temperaturach przewodnictwo właściwe jest skwantowane) [1].

Wielościenne nanorurki węglowe w większości przypadków są przewodnikami prądu elektrycznego. Są one przewodnikami dwuwymiarowymi. Zachowaniem przypominają zachowanie włókien węglowych.

Na właściwości elektronowe ma wpływ średnica i chiralność nanorurek węglowych. Pojedyncze nanorurki węglowe o średnicy $\geq 0,7 nm$ swoją strukturą pasmową przypominają strukturę grafitu. Nanorurki o średnicach $\leq 0,7 nm$ są zdeterminowane krzywizną warstwy grafitowej i charakteryzują się przewodnictwem metalicznym.



Rysunek 5. Widmo stanów elektronowych w funkcji $I(V)$ [1]

Niewielkie różnice w średnicy i chiralności metalicznych nanorurek przyczyniają się do zmian w gęstości stanów elektronowych. Chiralne nanorurki węglowe mają większą liczbę pików V (zdefiniowane jako osobliwość van Hove'a) niż achiralne nanorurki o zbliżonych wartościach średnic. O przewodnictwie metalicznym nanorurek węglowych świadczy różna

od zera wartość gęstości stanów elektronowych wokół potencjału równego zero. Widmo stanów elektronowych przedstawione jest na rysunku 5 [1].

Okolo jednej trzeciej nanorurek (w tym wszystkie nanorurki o budowie fotelewej) posiadają taką średnicę i skrętność, że poziom Fermiego znajduje się w obszarze stanów dozwolonych. Poziom Fermiego oznacza najwyższy obsadzony przez elektrony orbital w temperaturze bliskiej zeru bezwzględnemu, przy obsadzeniu połowy najniżej położonych orbitali [25-26]. Liczba dozwolonych stanów elektronowych w przypadku nanorurek jest mniejsza niż dla grafitu. Spowodowane jest to ich małymi rozmiarami.

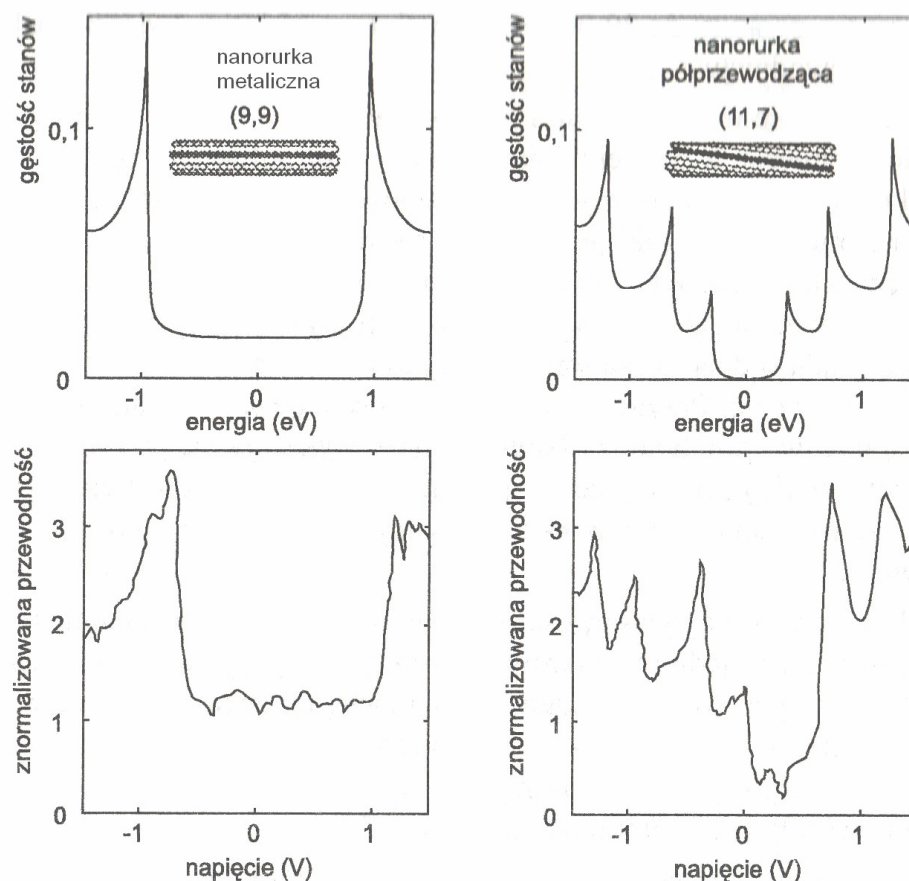
Trzy czwarte nanorurek wykazuje charakter półprzewodników. Oznacza to, że są w stanie przewodzić prąd pod warunkiem, że elektrony z pasma walencyjnego są przeniesione do pasma przewodnictwa pod wpływem oświetlenia czy podwyższonej temperatury. Wymagana energia przenoszenia elektronów zależy od różnicy między najwyższym pasmem walencyjnym, a najniższym pasmem przewodzenia. Energia ta nosi nazwę pasma energii wzbronionej lub przerwy energetycznej półprzewodnika. Przerwa w przypadku nanorurek węglowych, w zależności od struktury, mieści się w granicach od $0 \div 1,14 \text{ eV}$ [2].

Jednościenne nanorurki węglowe pozbawione są niestabilności Peierls'a. Oznacza to, że wartość przerwy energetycznej jest mała w porównaniu z wartością $k \cdot T$ (gdzie: k – stała Boltzmanna = $1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, T – temperatura). Spełnione jest to poza zakresem niskich temperatur [1].

W celu dokonania analizy elektronowej można nanorurki węglowe potraktować jako druty kwantowe. Przewodnictwo nanorurek następuje poprzez ściśle zdefiniowane stany elektronowe. Związane jest z właściwościami fali elektronowej w najcieńszym drucie.

Jeżeli długość odcinka przewodzenia jest mniejsza niż średnia droga swobodna elektronu, to transport elektronowy ma charakter balistyczny. Oznacza to, że elektrony przemieszczają się wzdłuż przewodnika nie tracąc energii podczas rozpraszania na defektach sieci krystalicznej [2]. Rozpraszaniu może towarzyszyć emisja kwantu energii o częstotliwości akustycznej – fononu [26]. Ruch elektronów jest prawie bezoporowy. Nie ma wzrostu temperatury na skutek rozpraszania energii w obrębie nanorurek przy wysokim natężeniu prądu rzędu 1 mA . Nanorurki węglowe wykazują zatem występowanie skwantowanego przewodnictwa o charakterze metalicznym.

Rysunek 6 przedstawia jednowymiarowy charakter przewodnictwa nanorurek węglowych, typowy dla drutów kwantowych.



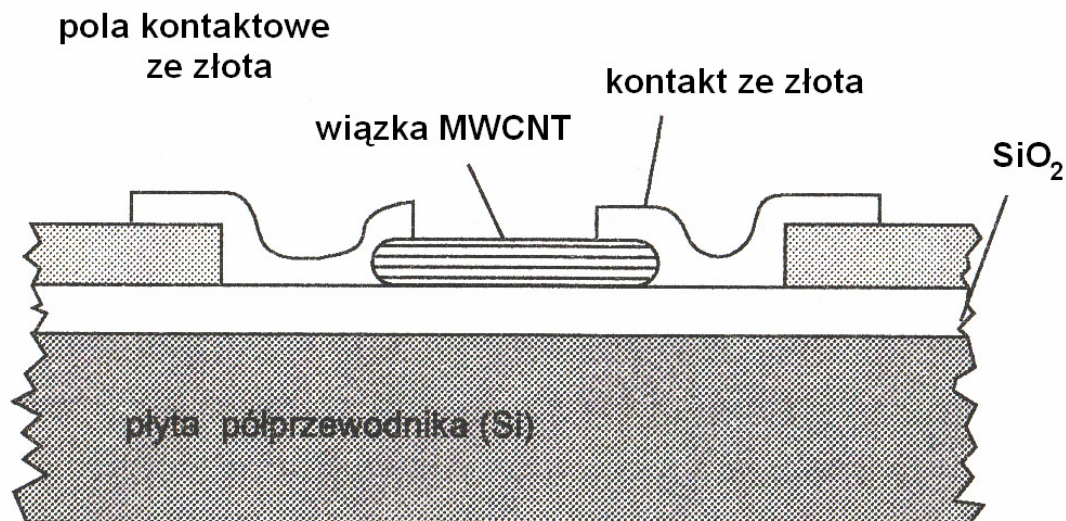
Rysunek 6. Obliczone i eksperymentalne właściwości elektronowe nanorurki metalicznej i półprzewodzącej [1]

Górne wykresy pokazują teoretyczną zależność gęstości w funkcji energii, dolne – zależność zmierzonego przewodnictwa od struktury nanorurek.

Pomiaru właściwości przewodzących nanorurek węglowych można dokonać w układzie przedstawionym na rysunku 7.

Warstwę wielościennych nanorurek węglowych nanosi się na półprzewodnikową powierzchnię krzemową, która zawiera układ elektrod wykonanych ze złota. Za pomocą sondy tunelowej mikroskopu skaningowego dokonuje się pomiaru przewodnictwa oraz oporności w funkcji temperatury (obniżenie temperatury do 30 *mK*) i pola magnetycznego.

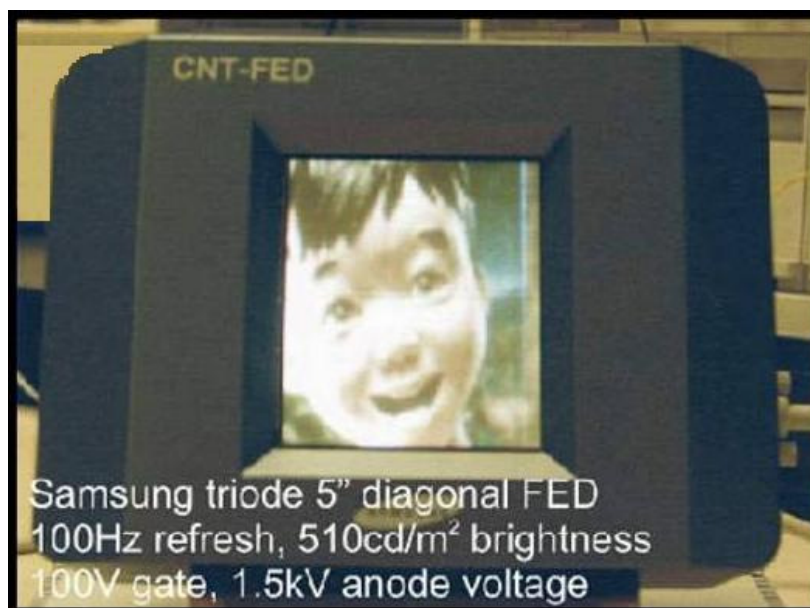
Strukturę elektronową nanorurek można kontrolować poprzez modulację pasm przewodzenia. Wewnątrz jednościennej nanorurki umieszcza się fulereny o dużych rozmiarach. Powoduje to zmiany naprężeń i wymiany ładunku w obszarze położenia fulerenu. Skutkiem tego jest podział nanorurki na sekwencje o długości rzędu 10 *nm*.



Rysunek 7. Schemat układu do pomiaru przewodności elektrycznej nanorurek węglowych [1]

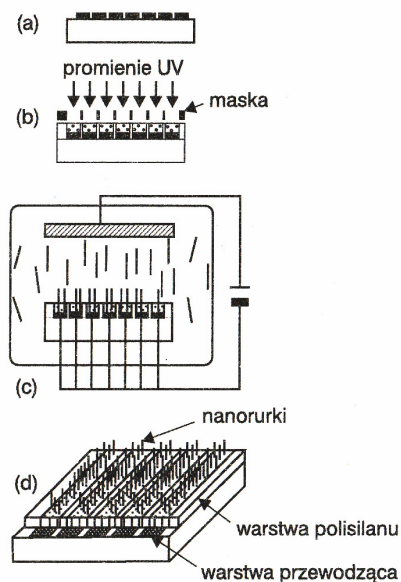
Nanorurki węglowe wykazują zdolność do wyprowadzania elektronów z ich końców. Właściwości emisyjne nanorurek zależą od struktury, którą można kontrolować poprzez zmianę parametrów procesu wzrostu. Budowa zakończeń pozwala osiągnąć wysokie natężenia pola elektrycznego, co wiąże się z ostrością tych zakończeń. Zapewnia to wysoką gęstość stabilnej emisji elektronów.

Nanorurki posiadające otwarte końce charakteryzują się lepszą emisją elektronów niż obserwowana w przypadku zamkniętych zakończeń. Właściwość ta umożliwia zastosowanie nanorurek węglowych w różnych urządzeniach, które wykorzystują pojedynczy strumień elektronów (np. mikroskop elektronowy), lub dużą liczbę niezależnych źródeł elektronów z warstwy uporządkowanych nanorurek (np. wysokiej jasności płaskoekranowe panele wyświetlające FED – *ang.* Field Emission Display, które można zastosować zamiast monitorów telewizyjnych czy komputerowych, jak i ekranów z ciekłymi kryształami – przykład takiego ekranu przedstawiono na rysunku 8).



Rysunek 8. *Plaskoekranowy panel wyświetlający FED oparty na nanorurkach węglowych [27]*

Na rysunku 9 przedstawiono schemat układu pomiarowego, za pomocą którego można mierzyć emisję elektronów przez nanorurki.



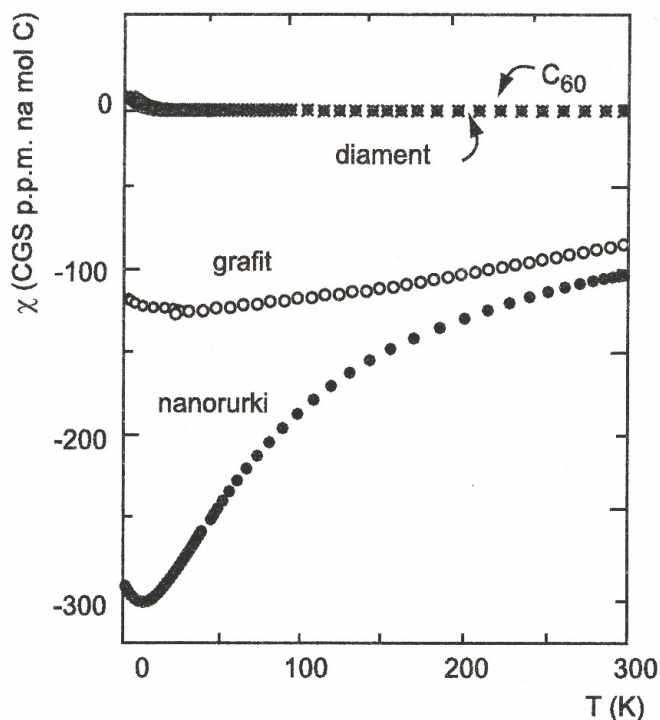
Rysunek 9. *Etapy przygotowania układu do pomiaru właściwości emisyjnych nanorurek węglowych: (a) kształtowanie przewodzącego podłoża; (b) nałożenie warstwy polisilanu i trawienie promieniowaniem UV; (c) wykorzystanie zjawiska elektroforezy w celu naniesienia warstwy nanorurek; (d) układ gotowy do pomiaru [1]*

Badania emisji elektronów przeprowadzone na różnych typach nanorurek węglowych wykazały, że najlepsze są niezdefektowane wielościenne nanorurki węglowe posiadające zamknięte końce. Wielościenne nanorurki węglowe z otwartymi końcami charakteryzują się gorszymi właściwościami emisyjnymi. Jednościenne nanorurki węglowe ulegają szybszej degradacji w porównaniu z MWCNTs z licznymi defektami [1].

3.2. Właściwości magnetyczne

Nanorurki węglowe zaliczane są do diamagnetyków [4]. Momenty magnetyczne atomów węgla są równe zero pod warunkiem, że nie występuje zewnętrzne pole magnetyczne. Do tej grupy związków należą substancje złożone z atomów lub jonów mających całkowicie wypełnione powłoki elektronowe, np. gazy szlachetne, wodór, azot, NaCl, woda, DNA i białka [25]. Według teorii diamagnetyzmu elektron poruszający się po zamkniętej orbicie elektronowej jest identyczny z zamkniętym obwodem prądu elektrycznego, który wytwarza pole magnetyczne [26].

Właściwości magnetyczne nanorurek są inne niż w przypadku pozostałych alotropowych odmian węgla (rysunek 10).



Rysunek 10. Podatności magnetyczne różnych odmian węgla w funkcji temperatury [1]

Podatność diamagnetyczna nanorurek jest wysoka i wzrasta wraz ze spadkiem temperatury [2].

Właściwości magnetyczne nanorurek można modyfikować poprzez wypełnianie wolnych przestrzeni cząsteczkami o odmiennych właściwościach magnetycznych. Przykładem może być tutaj wypełnianie pojedynczych nanorurek węglowych metalicznym żelazem. Zmodyfikowana w ten sposób nanorurka zachowuje się jak ferromagnetyk [28].

3.3. Właściwości mechaniczne

Nanorurki węglowe odznaczają się dużą powierzchnią właściwą, która dla wielościennych nanorurek wynosi $10 - 20 \text{ m}^2 / \text{g}$, a w przypadku nanorurek pojedynczych mieści się w granicach $100 - 200 \text{ m}^2 / \text{g}$. Dzięki obecności pustego rdzenia wewnętrznego, nanorurki posiadają małą gęstość ($\rho_{\text{SWCNTs}} = 0,6 \text{ g} / \text{cm}^3$, $\rho_{\text{MWCNTs}} = 1 - 2 \text{ g} / \text{cm}^3$).

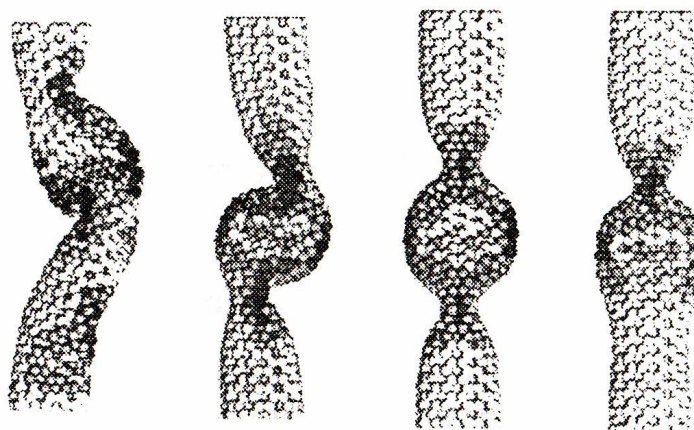
Jednościenne nanorurki węglowe są zaliczane do idealnych włókien molekularnych, które posiadają sieć zbudowaną z kowalencyjnych wiązań $C - C$, zatem należą do najmocniejszych materiałów w przyrodzie. Włókna grafitowe są tym mocniejsze, im płaszczyzny grafenowe są lepiej zorientowane wzdłuż osi włókna. Płaszczyzna grafenowa mimo, że jest najmocniejszym materiałem łatwo ulega odkształceniom wychodzącym poza płaszczyznę. Dzieje się to w wyniku zmiany hybrydyzacji wiązań $sp^2 - sp^3$, co wpływa na miękkość grafitu.

Wytrzymałość nanorurek węglowych na rozciąganie jest 50 – 100 razy większa niż analogiczna wielkość dla stali, przy czym masa nanorurek jest sześciokrotnie mniejsza. Podczas rozciągania długość nanorurki może powiększyć się do 40 %, bez naruszenia jej struktury.

Nanorurki węglowe charakteryzują się dużą elastycznością i sprężystością. Dlatego możliwe jest ich zginanie, skręcanie czy osiowe ściskanie.

Nanorurki wykazują zdolność do deformacji skręcania lub zginania. Zdeformowana nanorurka posiada zmienioną chiralność, a zatem zmieniają się jej właściwości elektryczne. Poddane deformacjom nanorurki w sposób odwracalny przechodzą od jednej formy strukturalnej do drugiej. Towarzyszy temu uwolnienie lub pochłonięcie energii.

Dla pewnych wartości odkształcenia ε nanorurki węglowe ulegają wygięciu lub wyrzuceniu. Tworzenie przewężeń pokazano na rysunku 11.

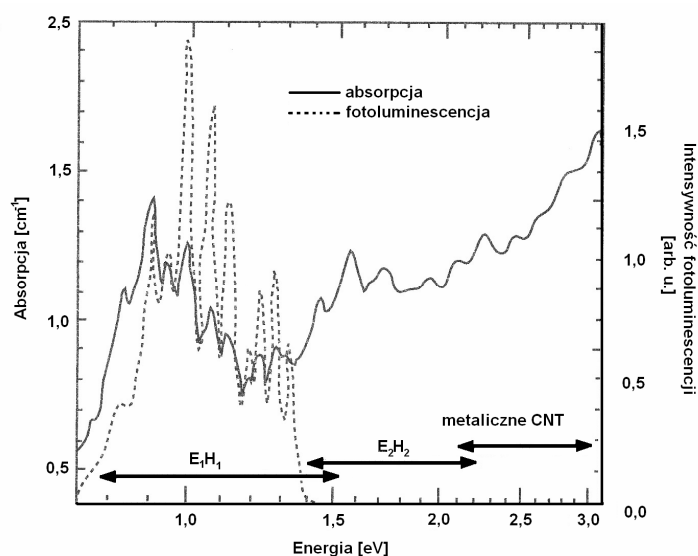


Rysunek 11. Modele matematyczne deformacji jednościennej nanorurek węglowych [1]

Inna z charakterystyk mechanicznych nanorurek – moduł Younga ma wartość zbliżoną do wartości modułu grafitu mierzonego wzdłuż płaszczyzny węglowej [1].

3.4. Właściwości optyczne

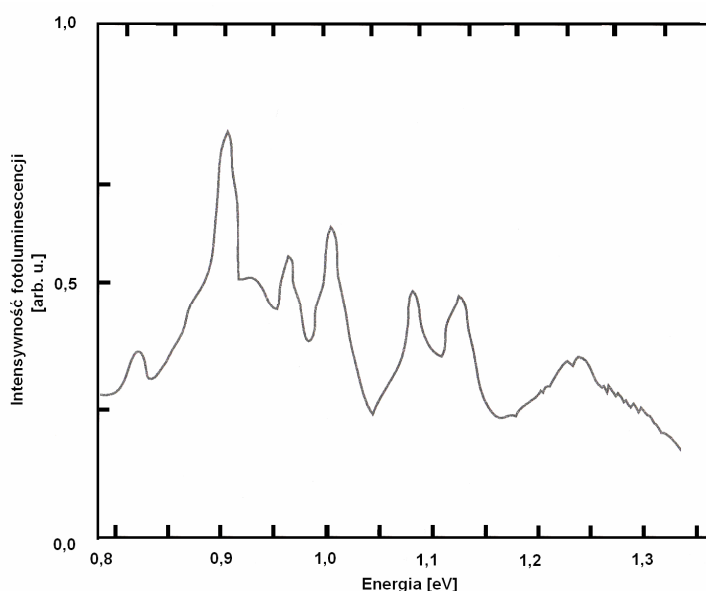
Pomiary optyczne stanowią wygodną i szybką technikę charakteryzacji jednościennej nanorurek węglowych. Od momentu odkrycia metody izolacji nanorurek, widma absorpcyjne nanorurek stały się ostre i wykazały zdolność do emisji fotoluminescencji w bliskiej podczerwieni. Źródłem fotoluminescencji nanorurek jest rekombinacja pary elektron – dziura w obrębie pasma energetycznego wzbronionego. Na podstawie widma liniowej absorpcji i fotoluminescencji można uzyskać ilościowe informacje na temat charakteru nanorurek oraz charakteru ich oddziaływań z otoczeniem.



Rysunek 12. Widmo absorpcyjne i fotoluminescencyjne izolowanych SWCNTs [1]

Piki absorpcji pojawiają się w zakresie bliska podczerwień – światło widzialne, natomiast piki fotoluminescencji obecne są w obszarze bliskiej podczerwieni. Schematycznie przedstawiono to na rysunku 12.

Amplituda pików fotoluminescencji związana jest z energią wzbudzenia laserowego. Określona energia emisji odpowiada określonej średnicy i skrętności pojedynczej nanorurki węglowej tak, jak to przedstawiono na rysunku 13.



Rysunek 13. Widmo fotoluminescencji izolowanych SWCNTs (temp. pokojowa, wzbudzenie przy pomocy lasera o długość fali 532 nm i energii 1,0 mW) [1]

Właściwości luminescencyjne materiału zależą od charakterystycznej elektronowej struktury pasmowej, a także od dyslokacji, domieszek, defektów powierzchniowych, pola magnetycznego i elektrycznego czy ciśnienia hydrostatycznego. Obecność tych czynników może zakłócić strukturę pasmową materiału [1].

Rozdział 4. Zastosowania nanorurek węglowych

Unikatowa struktura oraz elektroniczne, mechaniczne i inne właściwości nanorurek węglowych zapowiadają ich szeroki potencjał aplikacyjny w zakresie zaawansowanych zastosowań w nanotechnologii i przyrządach nanoelektronicznych [29].

Do potencjalnych obszarów zastosowań nanorurek zaliczyć można: technologie elektroniczne (komputery nowej generacji), wielofunkcyjne materiały kompozytowe, materiały elektrodowe (ogniwa elektrochemiczne nowej generacji) [1]. Za pomocą nanorurek

węglowych możliwe jest posługiwanie się materia o rozmiarach 10 – 100 *nm*. Dzięki nim staje się realna manipulacja w procesach, w których istotny wpływ mają makroskopowe właściwości materiałów. Można zatem konstruować obiekty makroskopowe z nanoskopową precyzją [4].

4.1. Nanorurki w ochronie środowiska

Nanorurki węglowe są w stanie usunąć dioksyny z produktów spalania odpadów komunalnych, chemicznych czy medycznych. Efektywność sorpcji dioksyn jest znacznie wyższa niż w przypadku takich sorbentów jak, węgiel aktywny, tlenek glinu, zeolity czy krzemiany [1].

4.2. Nanorurki w medycynie

Jednościenne nanorurki węglowe stwarzają szansę odzyskania sprawności sparaliżowanym mięśniom. Uszkodzone neurony mogą być zastąpione przez SWCNTs. Za pomocą nanorurek możliwe będzie kontrolowanie reakcji organizmów na bodźce zewnętrzne, a także pobudzanie pracy mięśnia sercowego. Napełnione cieczami jednościenne nanorurki stosowane są jako dozowniki leków do określonych miejsc [4].

4.3. Nanoelektronika

Największe nadzieje wykorzystania nanorurek związane są z elektroniką. Mogą one odegrać istotną rolę w konstrukcji nanokomputerów (pamięć magnetyczna), zastępując nimi ostrza krzemowe, co umożliwi szybsze przetwarzanie i zapisywanie danych na podłożu polimerowym w systemie binarnym [4].

Przy użyciu nanorurek węglowych możliwe jest skonstruowanie:

- Działającego w temperaturze pokojowej jednoelektronowego tranzystora (wzmacniacz mocy impulsów) zbudowanego z metalicznych SWCNTs. Duża gęstość upakowania aktywnych elementów przyspiesza przepływ sygnałów i powoduje wzrost sprawności układów mikroelektronicznych.
- Płaskościennego wyświetlacza, w którym jedno – i wielościenne nanorurki mogą wyprzeć molibdenowe końcówki. Wyświetlacz ten może zastąpić ekrany plazmowe lub ciekłokrystaliczne, bowiem możliwe będzie uzyskanie rozdzielczości obrazu tysiące razy lepszej od najdoskonalszych układów ciekłokrystalicznych.

- Mikrokatody, w której zastosowano osadzanie plazmowe nanorurek z fazy gazowej. Dzięki wykorzystaniu strumieni elektronów układ ten może stanowić podstawę litografii.
- Hiperłączy złożonych z dwóch połączonych nanorurek, gdzie jedna traktowana jest jako półprzewodnik, a druga jako metal. Istnieje możliwość nanorurkowych hiperłączy z krzemem.
- Superkondensatorów, dzięki obecności mikro– i makroporów.
- Urządzeń oświetlających, oporników kwantowych, dział elektronowych stosowanych w skaningowych mikroskopach elektronowych, łożysk beztarcowych, silników elektrycznych, transformatorów, czy generatorów [1, 4].
- Przewodów wykorzystywanych jako fotokatalityczne elektrody [30].

4.4. Nanokompozyty

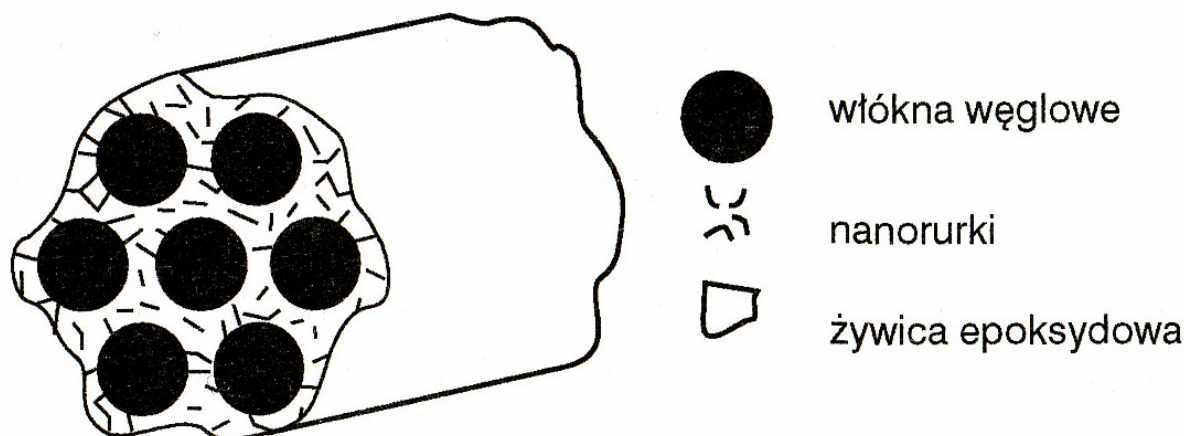
Nanorurki węglowe wzbudzają w ostatniej dekadzie wielkie zainteresowanie badaniami prowadzącymi do stosowania ich jako wypełniaczy kompozytów. Spowodowane jest to niezwykłym przewodnictwem cieplnym nanorurek, a także dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz małą gęstością [31].

Wielkie znaczenie może mieć wykorzystanie nanorurek węglowych jako wypełniaczy polimerowych, gdyż poprawiają właściwości kompozytów [4].

Kompozyty polimerowe wypełnione nanorurkami odznaczają się wysoką wytrzymałością mechaniczną, przewodnością elektryczną, odpornością na odkształcenia dynamiczne, ciągliwością, łatwością mechanicznej obróbki, a także niską masą.

Trudności w stosowaniu kompozytów opartych na nanorurkach związane są z brakiem rozpuszczalności struktur węglowych w rozpuszczalnikach organicznych (problemy w procesach przerobu), a także z koniecznością występowania dostatecznie dużych sił oddziaływania (adhezji) między powierzchnią nanorurki a polimerową matrycą. Nanorurki, o długości ok. 1 μm , dodawane do polimeru powinny być łatwo dyspergowalne w matrycy polimerowej.

W celu zmodyfikowania matrycy polimerowych stosuje się zarówno jednościenne jak i wielościenne nanorurki węglowe. Wykorzystuje się wysoką sztywność i wytrzymałość mechaniczną nanorurek. Schemat polimeru kompozytowego przedstawiono na rysunku 14.



Rysunek 14. Schemat polimeru kompozytowego opartego na nanorurkach [1]

Właściwości żywic przemysłowych takich jak, nylon, poliestry, poliwęglany, czy polieter etylenowy można poprawić przez dodanie nanorurek w ilościach poniżej 10 % wag.

Stwierdzono, że zastosowanie jednościennych nanorurek jako domieszki poprawiającej wytrzymałość ceramiki opartej na Al_2O_3 spowodowało dwukrotne podwyższenie odporności na złamanie otrzymanego kompozytu. Dodatek wielościennych nanorurek podwyższył odporność o ok. 25 %. Dodatek ok. 10 % wag. nanorurek do polimeru luminescencyjnego PPV powoduje poprawę nie tylko właściwości mechanicznych i odporności termicznej, ale 10 – krotnie zwiększa przewodnictwo elektryczne otrzymanego nanokompozytu .

Nanorurki powodują zwiększenie elektrostatycznej przyczepności nakładanego materiału do podłoża, co zostało wykorzystane w technologii pokrywania lakierami nanopolimerowymi nadwozi samochodów wykonanych ze stali. Stal zastąpiono nanokompozytem PEE (PA) CN, który jest odporny na wgniecenia i uderzenia [1, 4].

4.5. Nanokontenery

Dzięki pustym przestrzeniom nanostruktury węglowe można wypełniać różnymi związkami chemicznymi, metalami, cieczami, gazami, jak i węglnikami (TeC, TiC, Fe_3C czy Ni_3C).

1 g nanorurek jest w stanie zmagazynować 20 dm^3 wodoru. Możliwość przechowywania wodoru o wysokim stopniu koncentracji, stwarza szansę wykorzystania nanorurek w lotach kosmicznych, a także w silnikach spalinowych. Silniki napędzane tym

pierwiastkiem są bezpieczne dla środowiska, bowiem produktem spalania wodoru jest woda [1].

Rozdział 5. Metody otrzymywania nanorurek węglowych

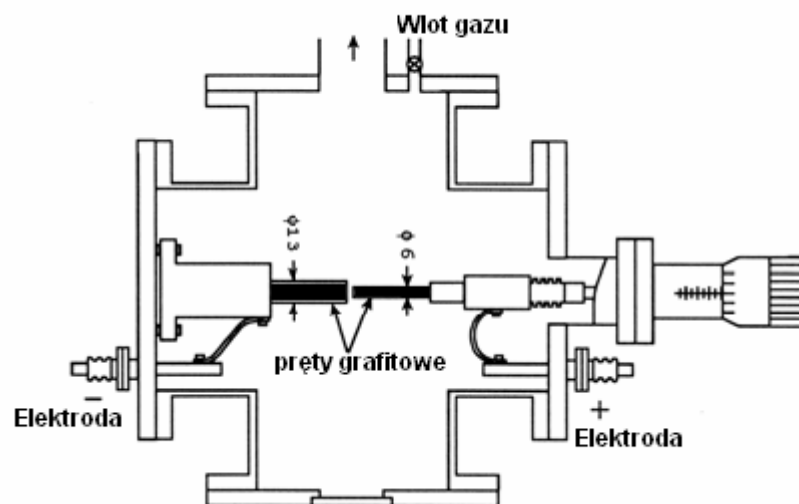
Wiele grup badawczych na świecie pracuje nad wytwarzaniem nanorurek węglowych. Wykorzystywane są w tym celu różne techniki, takie jak: metoda elektrołukowa, katalityczna synteza laserowa, a także różne typy technik chemicznego osadzania par (CVD) [30]. We wszystkich technikach w przeważającej liczbie przypadków stosuje się katalizatory. Jako substancje katalityczne stosuje się metale (np. Co, Fe, Ni czy Pt, Cu, Al) [32, 33, 34, 35, 36, 37], związki o charakterze półprzewodnikowym (np. SiC) [38], porowate tlenki metali (np. Al_2O_3) [39] lub syntezę można prowadzić bezkatalitycznie [40]. Ważnym elementem jest odpowiedni dobór parametrów procesu, takich jak temperatura, ciśnienie czy rodzaj źródła węgla [41]. Obecnie dąży się do otrzymywania nanorurek o wysokiej jakości, przy niskim nakładzie kosztów [42].

5.1. Metoda elektrołukowa

Metoda elektrołukowa należy do powszechnie stosowanych technik syntezy nanorurek węglowych. Przy wykorzystaniu tej techniki w łuku elektrycznym generowana wysoka temperatura ($>3000\text{ }^\circ\text{C}$) umożliwia odparowanie atomów węgla do stanu plazmy. Technika ta umożliwia wzrost zarówno wielo- jak i jednościennych nanorurek węglowych. Powstają tu także inne formy węglowe takie, jak na przykład „carbon whiskers” [43], sadza jak również i fulereny [44].

Rodzaj otrzymanego produktu jest ściśle związany z ciśnieniem i rodzajem gazu użytego podczas syntezy. Rysunek 15 przedstawia schemat typowego układu do syntezy nanorurek węglowych wykorzystującego metodę elektrołukową

Układ składa się z dwóch grafitowych elektrod – z cieńszej anody i z grubszej katody na której zachodzi osadzanie węgla pochodzącego. Podczas osadzania węgla anoda jest zużywana. Stosuje się napięcie od 20-25 V i natężenie w granicach od 50 do 120 A. Optymalne wykorzystywane ciśnienie helu w czasie syntezy dla uzyskania materiału nanorurkowego wynosi około 600 mbar, a dla fulerenów poniżej 130 mbar.



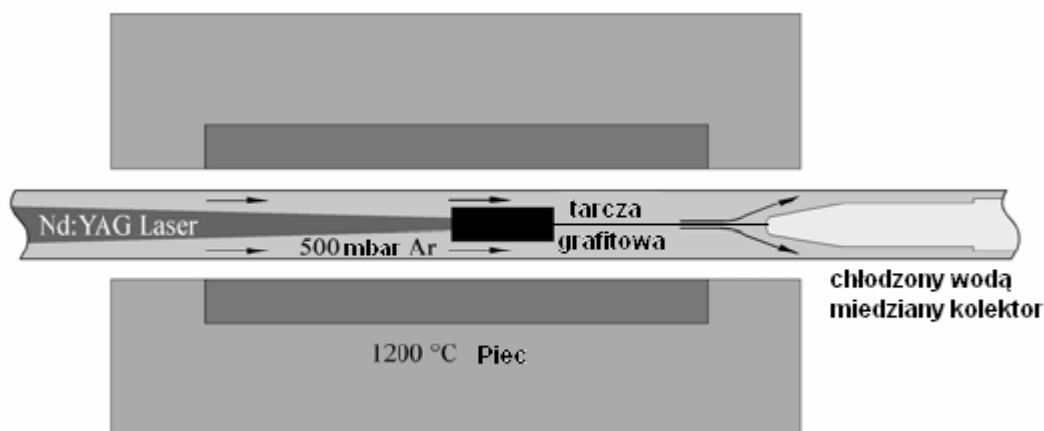
Rysunek 15. Schemat przedstawiający układ do syntezy nanorurek węglowych wykorzystujący metodę elektrołukową [45]

Do syntezy MWCNT tą techniką nie jest konieczna obecność cząstek katalizatora. Nanorurki węglowe osadzają się na wewnętrznej części katody i otoczone są warstwą mieszaniny takich struktur, jak nanocząstki, fulereny i węgiel amorficzny [46-48]. Do wytworzenia indywidualnych jednościennej nanorurek węglowych wykorzystuje się takie katalizatory jak Co, Ni, Fe, Y i Gd. Mieszaniny katalizatorów Fe/Ni, Co/Ni i Co/Pt są wykorzystywane do syntezy wiązek nanorurek [49]. Metaliczny katalizator po sproszkowaniu umieszcza się w otworze zrobionym w anodzie [50]. Jednościenne nanorurki węglowe formują się w komorze układu reakcyjnego w postaci pajęczej struktury, a nie na powierzchni katody. Przy wykorzystaniu tej techniki wytwarza się duże masy nanorurek przy dużej zawartości zanieczyszczeń. Podaje się, że najlepszy otrzymany materiał charakteryzowany był stosunkiem nanorurek do innych nanocząstek wynoszącym 2:1 [51]. Otrzymane nanorurki muszą być oczyszczone bezpośrednio po syntezie [52]. Jakość otrzymywanych tą techniką nanorurek jest bardzo dobra, gdyż posiadają one wysoki stopień grafityzacji.

5.2. Metoda laserowa

W metodzie laserowego parowania laser jest wykorzystywany jako czynnik powodujący odparowanie grafitu z tarczy, która jest umieszczona we wnętrzu pieca i która jest ogrzewana do temperatury ok. 1200 °C. Przepływający argon (500 mbar) „porywa” nanorurki z obszaru o wysokiej temperaturze, a następnie przenosi je na znajdujący się na

zewnątrz pieca chłodzony wodą miedziany kolektor [53, 54]. Rysunek 16 przedstawia układ do syntezy nanorurek węglowych metodą laserową.



Rysunek 16. Schemat otrzymywania nanorurek węglowych przy wykorzystaniu metody laserowej [55]

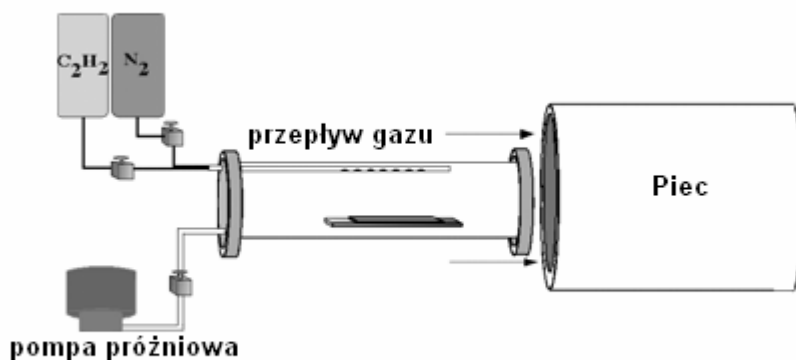
Gdy podczas syntezy wykorzystywana jest czysta tarcza grafitowa bez cząstek katalizatora, wówczas tworzą się wielościennie nanorurki węglowe [53], tak jak to opisano w przypadku syntezy przy wykorzystaniu metody elektrołukowej. Natomiast jeśli w skład tarczy grafitowej wchodzi katalizator np. 1,2 % mieszaniny Co/Ni o stosunku 1:1, wówczas tworzą się SWCNT [54].

Dzięki tej metodzie uzyskuje się wysokie wydajności powyżej 70-90 % konwersji grafitu w jednościenne nanorurki węglowe. Powstały materiał może zawierać wiązki jednościennych nanorurek węglowych o średnicach od 0,8 do kilkudziesięciu nanometrów, i o długości nawet do 100 μm . Średni rozmiar nanorurek i ich rozkład ich średnic jest kontrolowany przez różne parametry, takie jak: temperatura syntezy, skład i masa użytego katalizatora [56]. Dzięki optymalizacji warunków procesu otrzymuje się materiał o bardzo homogenicznym składzie.

5.3. Metoda pirolizy katalitycznej (CVD – chemical vapour deposition)

W metodzie pirolizy katalitycznej wykorzystywane są różne węglowodory, takie jak na przykład benzen, cykloheksan, acetylen, metan, itd. [57–60], jak również tlenek czy też dwutlenek węgla [61, 62]. Wykorzystywane są różne metaliczne katalizatory (np. Fe, Co, Ni, Cu) osadzone na nośnikach (np. MgO, Al₂O₃, ZrO₂, CaO, SiO₂) i naniesione różnymi

technikami. Temperatura syntezy nanorurek węglowych tą techniką zawiera się przeważnie w przedziale od 500 do 1200 °C. Przykładowy schemat otrzymywania nanorurek węglowych przy wykorzystaniu tej metody przedstawiono na rysunku 17.



Rysunek 17. Przykładowy schemat otrzymywania nanorurek węglowych przy wykorzystaniu metody pirolizy katalitycznej [63]

Metoda ta była wykorzystywana przez długi czas jedynie do syntezy włókien węglowych [64], ale nie było żadnych wskazań, że może ona być używana również do syntezy nanorurek węglowych. Yacamán et al. [65] po raz pierwszy zastosowali tę metodę jako prowadzącą do syntezy nanorurek węglowych. Różnica pomiędzy nanorurkami a włóknami węglowymi nie zawsze była oczywista. Włókna węglowe bardzo często są grubsze (od 100 nm do setek mikrometrów), mają niższy stopień grafityzacji i czasami posiadają inną strukturę niż rurki, np. tak zwane struktury „herringbone” lub struktury płytkowe [66, 67].

Gdy średnica włókien węglowych maleje wówczas przejawiają one właściwości zbliżone do nanorurek węglowych [68]. Wśród wielu metod syntezy nanorurek węglowych CVD (chemiczne osadzanie par) cieszy się największym zainteresowaniem ze względu na możliwości syntezy tych struktur na skalę masową. Zaletami tej techniki w przeciwieństwie do wyładowania w łuku elektrycznym, czy laserowej ablacji jest możliwość wzrostu nanorurek bezpośrednio na danym nośniku. Wzrost nanorurek jest kontrolowany poprzez kontrolowaną depozycję katalizatora, oprócz tego możliwa jest synteza „lasu” nanorurek o określonej orientacji. To główne powody dla których CVD jest najpopularniejszą techniką syntezy nanorurek węglowych. Istnieje wiele modyfikacji tej metody. Wykorzystuje się

układy zawierające pompy próżniowe lub inertne środowisko jest uzyskiwane dzięki wprowadzeniu do układu gazu obojętnego (np. Ar, N₂, He).

5.4. Inne metody syntezy nanorurek węglowych

Poza opisanymi powyżej znane są również inne metody syntezy nanorurek węglowych, które nie są tak powszechnie wykorzystywane, a są warte wspomnienia.

Są to:

- Energia słoneczna – metoda wykorzystująca do odparowania węgla z tarczy grafitowej bardzo natężone światło słoneczne pochodzące z pieca słonecznego [69],
- Elektroliza – główną zasadą tej techniki jest synteza nanorurek węglowych dzięki przepływającemu prądowi elektrycznemu w stopionej soli jonowej pomiędzy grafitowymi elektrodami [70],
- Synteza z masy polimerowej – wykorzystuje polimery zawierające głównie węgiel; wiązania pomiędzy atomami węgla ulegają rozerwaniu przez obróbkę cieplną umożliwiającą tworzenie się nanorurek węglowych [71],
- Piroliza w niskich temperaturach – nanorurki węglowe są syntetyzowane w grafitowym piecu w wysokich temperaturach (1200 ~ 1900 °C) przez konwencjonalną pirolizę ogniotrwałych, metastabilnych związków zawierających węgiel [72],
- Kataliza „in situ” – metoda ta umożliwia in situ syntezę SWCNT i MWCNT bezpośrednio podczas wytwarzania katalizatora [73].

Wykorzystuje się również pewne rodzaje modyfikacji procesów CVD, których celem jest poprawienie jakości otrzymywanych nanorurek na drodze tradycyjnego procesu CVD. Należą do nich głównie:

- Plazmowo wspomagane CVD – podczas tego procesu dochodzi do wyładowania jarzeniowego w komorze reakcyjnej dzięki zastosowaniu napięcia o wysokiej częstotliwości przyłożonego do obu elektrod. Nośnik umieszczony jest na uziemionej elektrodzie, a gaz reakcyjny jest dostarczany z przeciwnej strony podczas wyładowań w celu wytworzenia jednorodnej warstwy [74].
- Wzrost bezpośrednio z fazy gazowej – w tym przypadku wzrost nanorurek węglowych odbywa się bezpośrednio podczas dostarczania źródła węgla i katalizatora w postaci gazowej, cały proces przeprowadza się bez udziału nośnika [75].

- Aerożelowo wspomagane CVD – w przypadku tej metody nanorurki węglowe są wytwarzane dzięki rozkładowi tlenku węgla na katalizatorze osadzonym na aerożelowym nośniku. Wydajność procesu jest o wiele wyższa niż jest to w przypadku tradycyjnych metod CVD, z powodu wysokiej powierzchni właściwej, wysokiej porowatości, i ultralekkiej gęstości aerożelu [76].
- Laserowo wspomagane CVD (LA-CVD) – w przypadku tej metody wiązka lasera uderza prostopadle w tarczę z katalizatora powodując pirolizę cząstek katalitycznych w atmosferze źródła węgla; ostatecznie dochodzi do wzrostu nanorurek węglowych. Nanorurki węglowe powstają dzięki katalitycznym procesom przy wykorzystaniu bardzo małych cząstek katalitycznych powstałych dzięki zastosowaniu lasera [77].

5.5. Metody oczyszczania nanorurek węglowych

Otrzymane nanorurki węglowe zawierają znaczne ilości zanieczyszczeń, w skład których wchodzi: węgiel amorficzny, grafitowe cząstki, katalizatory metaliczne, fulereny. Stąd niezbędne jest ich oczyszczanie.

Metody oczyszczania uległy znacznemu rozwojowi, wykorzystywane są w nich różnice pomiędzy kształtami, wielkością cząstek składników, czy też szybkości ich utlenienia w odniesieniu do nanorurek. Większość zanieczyszczeń może być usunięta przez łączone zabiegi oczyszczające, ale powodują one uszkodzenia struktury nanorurkowej, tworząc defekty w sieci krystalicznej, nanorurki są cięte całkowicie lub ulegają reakcjom utleniania. Czas i temperatura procesów oczyszczania powinna być każdorazowo dobrana odpowiednio do rodzaju oczyszczanego materiału.

Na ogół metaliczne nanocząstki katalizatorów są otoczone warstwami węglowymi. Dlatego też, zanieczyszczenia węglowe muszą być usunięte w pierwszej kolejności tak, by możliwe było dalsze usunięcie innych zanieczyszczeń z otrzymanego produktu. W rezultacie, wiele procesów oczyszczania jest prowadzonych dwuetapowo. Łączenie różnych technik oczyszczania pozwala na osiągnięcie wysokiego stopnia czystości materiału nanorurkowego [78–80].

Wśród stosowanych technik można wyróżnić:

- **Utlenianie:** Przy wykorzystaniu tej metody usuwa się węglowe zanieczyszczenia (takie jak węgiel amorficzny), jak również warstwy grafitowe otaczające cząstki katalizatorów. Nanorurki utleniają się w dużo mniejszym stopniu niż zanieczyszczenia. Utlenianie w fazie gazowej wykorzystuje fakt, że różne są

szybkości termicznego utleniania nanorurek i innych cząstek węglowych [81]. Przy wyborze tej techniki trzeba starannie dobrać czas utleniania, temperaturę, jak również czynniki utleniające. Te parametry muszą być odpowiednie dla danej próbki, aby w możliwie jak najmniejszym stopniu uległa ona zniszczeniu (czynniki, które trzeba uwzględnić to fakt czy próbka składa się z jednościennych czy też wielościennych nanorurek węglowych, jak również jaka jest zawartość metali, bo katalizator metaliczny również ulega utlenieniu [82, 83]). Metoda utleniania może być zastosowana celem pozbycia się zanieczyszczeń węglowych lub jako obróbka wstępna do przygotowania próbki do usunięcia metali przez usunięcie warstw grafitowych pokrywających je od zewnątrz. Usunięcie zarówno cząstek węglowych jak i grafitowych osiąga się w powietrzu w temperaturze do 500 °C dla SWCNT i 760 °C dla MWCNT. Czasem mieszanina tlenu z bromem, siarkowodorem, z gazową mieszaniną chloru, parą wodną, czy też chlorowodorem jest używana w celu usunięcia niepożądanych form węglowych [84, 85]. Ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną w mediach utleniających takich jak H_2O_2 czy też HNO_3 prowadzi również do usunięcia zbędnych form węgla. Utlenianie w fazie ciekłej prowadzi do większego zniszczenia nanorurek, niż podczas procesów w fazie gazowej. Powoduje preferencyjne utlenianie SWCNT bez wprowadzania defektów w ścianie bocznej [78, 80–82, 86–91].

- **Za pomocą kwasu:** W tej metodzie usuwane są zanieczyszczenia metaliczne. W celu osiągnięcia tego efektu, powierzchnia metalu musi być poddana działaniu kwasu. Niezbędnym jest przeprowadzenie obróbki wstępnej, na przykład utleniania czy też homogenizacji próbki za pomocą ultradźwięków. Najczęściej używanymi kwasami są H_2SO_4 , HNO_3 lub HCl [80, 82, 83, 85–87, 90].
- **Działanie ultradźwiękami:** Aglomeraty różnych nanocząstek drgają i przez to łatwiej ulegają zdyspergowaniu. Proces ten zależy od rodzaju użytego medium (rodzaj surfaktantu, rozpuszczalnika, czy kwasu). Zachodzi tu separacja nanocząstek metali od materiału nanorurkowego (bez konieczności uprzedniego prowadzenia procesu utlenienia). Najczęściej używane media to: wodne roztwory surfaktantów, lub różne mieszaniny innych substancji (HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2). Podczas tego procesu zachodzi cięcie nanorurek na krótsze fragmenty. Również krótkie działanie ultradźwiękami ok. 10 minut powoduje zmniejszanie długości nanorurek [92–94].
- **Oczyszczanie magnetyczne:** Metoda ta opiera się wykorzystaniu magnetycznych właściwości cząstek katalizatora. Aby odseparować metale od oczyszczanej próbki w stałym polu magnetycznym, w pierwszej kolejności muszą być usunięte grafitowe

otoczki z ich powierzchni. Po zmieszaniu nanorurkowego materiału z nanocząstkami nieorganicznymi (przeważnie ZrO_2 lub CaCO_3) w łaźni ultradźwiękowej, usuwane są mechanicznie grafitowe warstwy otaczające cząstki metali [79].

- **Mikrofiltracja:** Ta technika oczyszczania wykorzystuje występowanie w próbce cząstek o zróżnicowanym rozmiarze (cząstki metali, czy nanorurki). Roztwór, w którym jest rozdypergowany materiał przepuszcza się przez odpowiednie membrany (o rozmiarze por w zakresie od 0,2 do 2 μm) wykorzystując w tym celu nadciśnienie lub podciśnienie, zależnie od sposobu filtracji. W celu uniknięcia wytrącania substancji na powierzchni filtrów, stosuje się dodatkowo ultradźwięki lub równomierne mieszanie roztworu. Materiał nanorurkowy zatrzymuje się w dużym stopniu na powierzchni membrany, podczas gdy większość zanieczyszczeń przechodzi do roztworu pofiltracyjnego. Proces filtracji jest powtarzany do momentu uzyskania roztworu pofiltracyjnego zawierającego wyłącznie rozpuszczalniki (woda, aceton, lub alkohol etylowy) użyte w celu przemywania materiału osadzonego na powierzchni membrany [78, 83, 92–94].
- **Wyrzewanie:** Po oczyszczaniu nanorurki można poddać procesom wygrzewania w warunkach wysokiej próżni (w zakresie $\sim 10^{-6}$ mbar), w temperaturze 800 – 1600 °C w celu usunięcia zarówno grafitowych form węgla, metali, pozostałości rozpuszczalników, jak również defektów struktury krystalograficznej nanorurek [89].

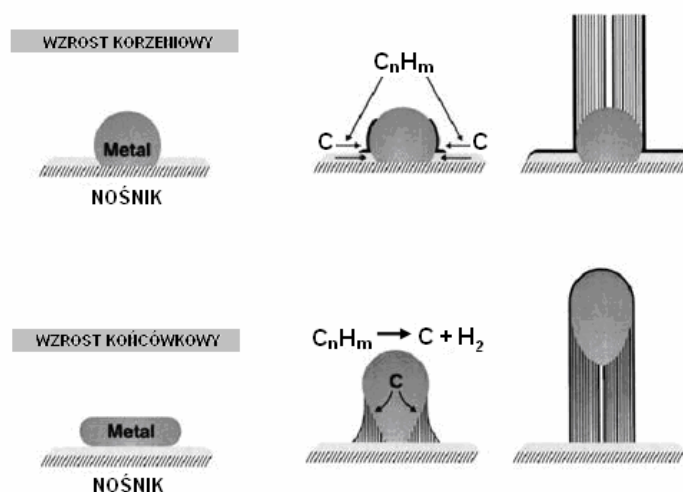
Rozdział 6. Mechanizm wzrostu nanorurek węglowych

Mechanizm wzrostu nanorurek węglowych (CNT) jest różny i zależy od metody jaka jest wykorzystywana podczas ich syntezy. Np. przy wykorzystaniu metody elektrołukowej i laserowej ablacji otrzymywane są MWCNT bez udziału metalicznego katalizatora, a w syntezie metodą CVD niezbędne jest stosowanie cząstek katalizatora [32, 33].

Mechanizm wzrostu nanorurek nie jest do końca poznany, proponuje się różne modele, ale żaden nie rozstrzyga sprawy jednoznacznie.

Cząsteczki metali lub węglików są prawdopodobnie niezbędne do wzrostu nanorurek, ponieważ można je często znaleźć we wnętrzu, w końcówkach lub pośrodku struktur.

W 1972 R. T. K. Baker zaproponował model wzrostu włókien węglowych przedstawiony schematycznie na rysunku 18.



Rysunek 18. Schematy mechanizmów wzrostu końcówkowego i korzeniowego dla włókien węglowych [95]

Acetylen będący źródłem węgla rozkłada się w temperaturze 600 °C na klastrze niklowym osadzonym na nośniku. Rozpuszczony węgiel dyfunduje w głąb cząstki metalu, a wytrącając się krawędziach tworzy włókno. Węgiel dyfunduje wzdłuż klastra z powodu termicznego gradientu powstałego w wyniku ciepła wydzielającego się podczas egzotermicznego rozkładu acetyleny. Energie aktywacji dla wzrostu włókien są zgodne z energiami aktywacji dla dyfuzji węgla w odpowiednich metalach (Fe, Co, Cr) [96, 97].

To czy cząstka metalu osadzona na nośniku jest unoszona ku górze z jego powierzchni (wzrost końcówkowy) czy też zostaje na powierzchni nośnika (wzrost korzeniowy) wynika ze słabszych lub silniejszych oddziaływań metal-nośnik [98].

Model przedstawiony przez Bakera zawiera wiele niedoskonałości, na przykład nie przedstawia tworzenia się włókien powstałych podczas endotermicznego procesu rozkładu metanu [98].

Oberlin et al. [99] zaproponował modyfikację tego modelu, tłumacząc, iż włókno formuje się w wyniku katalitycznego procesu wymagającego dyfuzji powierzchniowej węgla dookoła metalicznej cząstki, zamiast przez masową dyfuzję węgla wzdłuż katalitycznego klastra. W tym modelu klastr odpowiada tzw. „nasieniu” dla tworzenia się włókna.

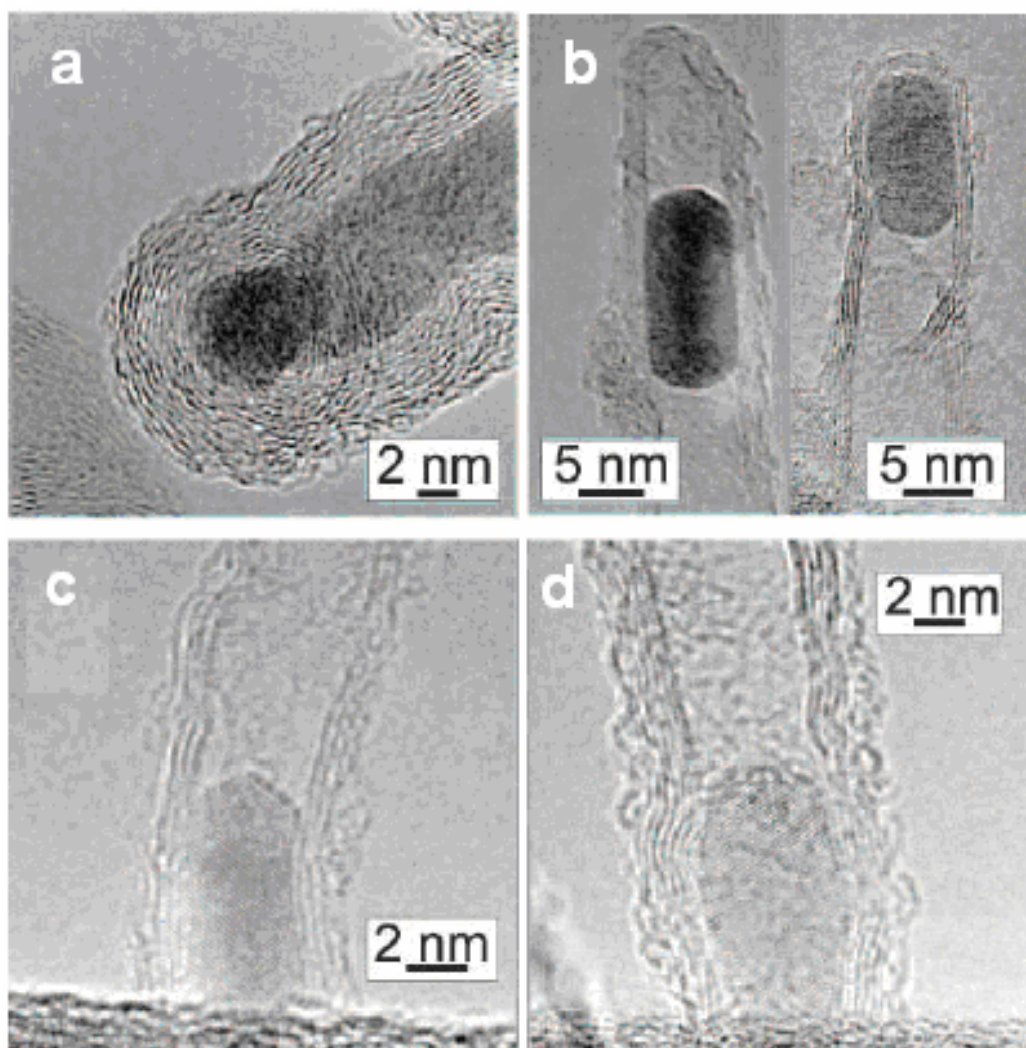
Amelinckx et al. [100] zaadaptowali przedstawiony przez Bakera model wzrostu do wyjaśnienia wzrostu nanorurek węglowych. Do syntezy nanorurek, metaliczne klastry muszą być obecne w formie cząstek o nanometrowych rozmiarach. Co więcej przypuszcza się, że metaliczne klastry mogą spełniać dwie funkcje: 1) jako katalizatory rozpadu cząstek źródła węgla, lub 2) węgiel dyfunduje na powierzchni metalicznego klastra lub w głąb metalu formując nanorurkę. Najbardziej aktywnymi metalami są Fe, Co, Ni, które stanowią dobre rozpuszczalniki dla węgla [101].

Wzrost korzeniowy i wzrost końcówkowy są dwoma prawdopodobnymi mechanizmami wzrostu dla nanorurek węglowych przy wykorzystaniu techniki CVD (chemical vapour deposition) chemicznej pirolizy węglowodorów [102].

Rozmiar cząstki katalizatora odgrywa ważną rolę we wzroście nanorurek. Dla większych krystalitów grafit otacza je powodując, iż wzrost nanorurek jest zablokowany [103]. Tworząca się otoczka grafitowa kapsułkuje cząstkę metalu tym samym blokując wzrost nanorurek. Dla mniejszych cząstek katalizatora powstałe nanorurki mają również mniejszą średnicę. Maksymalny rozmiar cząstki katalizatora odpowiedni dla nukleacji nanorurki jest ograniczony do różnych rozmiarów, zależnych od pozostałych decydujących czynników wzrostu SWCNT czy też MWCNT. W rezultacie rozmiar cząstki katalizatora jest ważnym czynnikiem determinującym zależność wzrostu określonego typu nanorurek.

Sposób w którym tworzą się nanorurki węglowe nie jest do końca poznany. Mechanizm wzrostu wzbudza wiele kontrowersji. Możliwe jest, iż podczas wzrostu nanorurek występuje równocześnie więcej niż jeden mechanizm wzrostu nanorurek.

Przykład takiego zjawiska opisał M. H. Rummeli, gdzie jako katalizator wykorzystano nanorozmiarowe cząstki żelaza osadzone na nośniku tlenkowym [104]. Przy wykorzystaniu wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej przeprowadzono szczegółowe obserwacje nanorurek węglowych (CNT) powstałych przy wykorzystaniu techniki chemicznego osadzania par (CVD). Szczegółowe obserwacje ujawniają zamknięte górne końce nanorurek węglowych i otwarte z drugiej strony końce stanowiące korzenie nanorurek (rysunek 19). Dodatkowo stwierdzono, że cząstki katalizatora podczas nukleacji określają średnicę CNT i liczbę ścian wchodzących w ich skład.



Rysunek 19. Zdjęcia z transmisyjnego mikroskopu elektronowego przedstawiające zamknięte górne końce nanorurek (a i b) oraz otwarte końce stanowiące korzenie nanorurek (c i d) [104]

Rozdział 7. Metody charakteryzacji nanorurek węglowych

7.1. Spektroskopia Ramana

Jedną z najpowszechniejszych metod charakteryzacji nanorurek węglowych, umożliwiającą również analizę ilościową, jest spektroskopia ramanowska.

Spektrometr wykorzystuje rozproszenie ramanowskie należące do spektroskopii oscylacyjnej w zakresie widzialnym i w nadfiolecie. Źródło rozproszonego promieniowania stanowią drgające dipole, generowane w badanych obiektach w wyniku ich polaryzowalności pod wpływem padającego promieniowania. Polaryzowalność jest tym większa, im większa

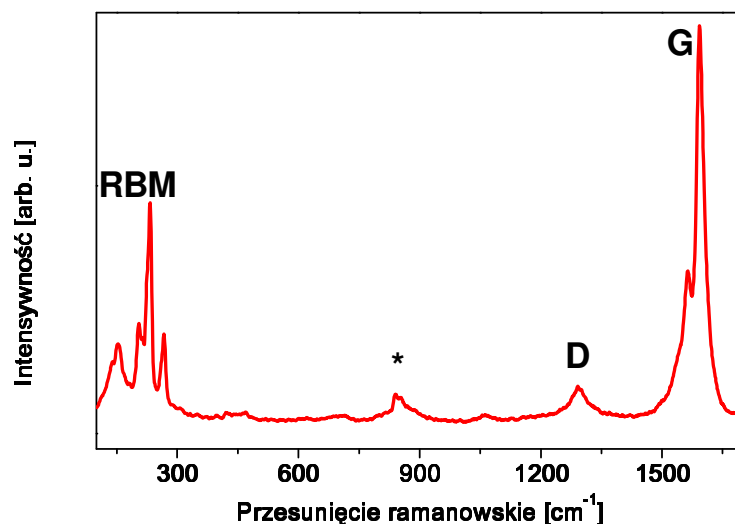
ruchliwość elektronów i słabsze ich związanie z jądrami molekuł. Zatem pomiar rozproszenia fali elektromagnetycznej może być źródłem informacji o oddziaływaniach elektronowych. Ponieważ intensywność promieniowania rozproszonego jest kilka rzędów mniejsza od intensywności promieniowania wzbudzającego, konieczne jest użycie źródeł promieniowania o wysokiej mocy (laserów), i czułych detektorów [105]. Na rysunku 20 przedstawiono zdjęcie mikroskopu ramanowskiego inVia firmy Renishaw.



Rysunek 20. Mikroskop ramanowski inVia firmy Renishaw

Struktura elektronowa systemu typu 1D może być badana dzięki sprzężeniu między fononami i elektronami. Sprzężenie to jest źródłem specyficznych widm Ramana powstających, gdy foton inicjujący proces rozpraszania jest w stanie rezonansu ze stanem elektronowym. Ze względu na to, iż stan elektronowy ściśle związany jest ze średnicą nanorurek, rezonansowy efekt ramanowski jest również funkcją średnicy. Czasami jesteśmy również w stanie zaobserwować zależność związaną ze skrętnością nanorurek węglowych [106].

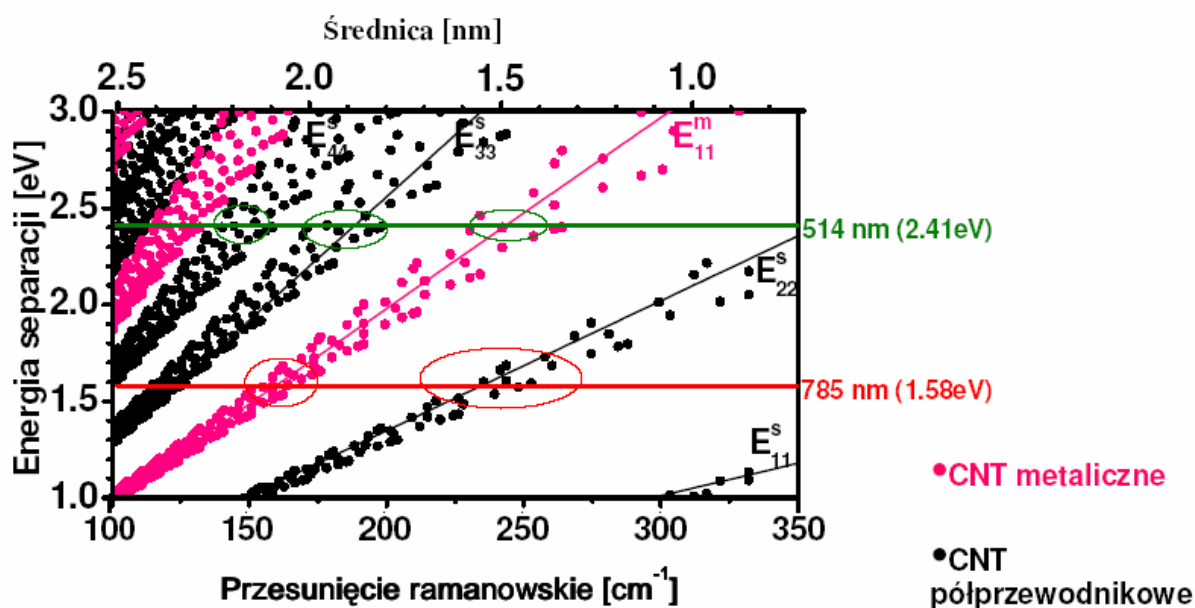
Na rysunku 21 przedstawiono charakterystyczne widmo Ramana jednościennych nanorurek węglowych. Patrząc na pasmo (mod) G, jesteśmy w stanie określić czystość CNT, a pasmo (mod) D opisuje obecność grup funkcyjnych lub defektów na powierzchni CNT.



Rysunek 21. Widmo Ramana jednościennych nanorurek węglowych zmierzone dla szerokiego zakresu częstości (użyty laser o długości fali 785 nm = 1,58 eV); RBM – drganie normalne „oddychające”; * - pasmo związane z podłożem, pasmo D – mod pochodzący z „nieuporządkowania”, pasmo G – „grafito pochodne” – mod tangencjalny

Stosunek G/D stanowi zatem informację o czystości (stopniu zdefektowania) CNT. Kształt pasma G jest dodatkowo w stanie udzielić nam informacji o charakterze SWCNT. Szerokie piki, powstające w wyniku oddziaływania promieniowania padającego z wolnymi elektronami i rozpraszania go, wskazują na typ CNT metalicznych. Wąskie piki natomiast wskazują na typ CNT półprzewodnikowych. Na podstawie pasma RBM, można obliczyć średnicę nanorurek z dokładnością do 5 % przy wykorzystaniu wzoru $RBM\omega = A/d(n,m) + B$, gdzie $RBM\omega$ – przesunięcie ramanowskie w obszarze pasm RBM, d – średnica nanorurek węglowych w nanometrach, A i B – wartości wyznaczone eksperymentalnie. W przypadku wyizolowanej CNT $A = 248 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}$ i $B = 0$, w przypadku wiązki nanorurek $A = 234 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}$ i $B = 10$ [106].

Dodatkowo z pasm w obszarze RBM można określić typ nanorurek węglowych ze względu na ich własności przewodzące [107]. Rysunek 22 przedstawia wykres Kataury powstały dla różnego typu jednościennych nanorurek węglowych pod względem ich rozmiarów i przewodności przy wykorzystaniu laserów o różnych energiach wzbudzenia. Wykorzystując laser o odpowiedniej energii (na przykład przedstawiony na wykresie 2,41 eV – linia zielona lub 1,58 eV – linia czerwona) dochodzi do wzbudzenia nanorurek węglowych w określonym obszarze (zaznaczone na wykresie zielone i czerwone okręgi).

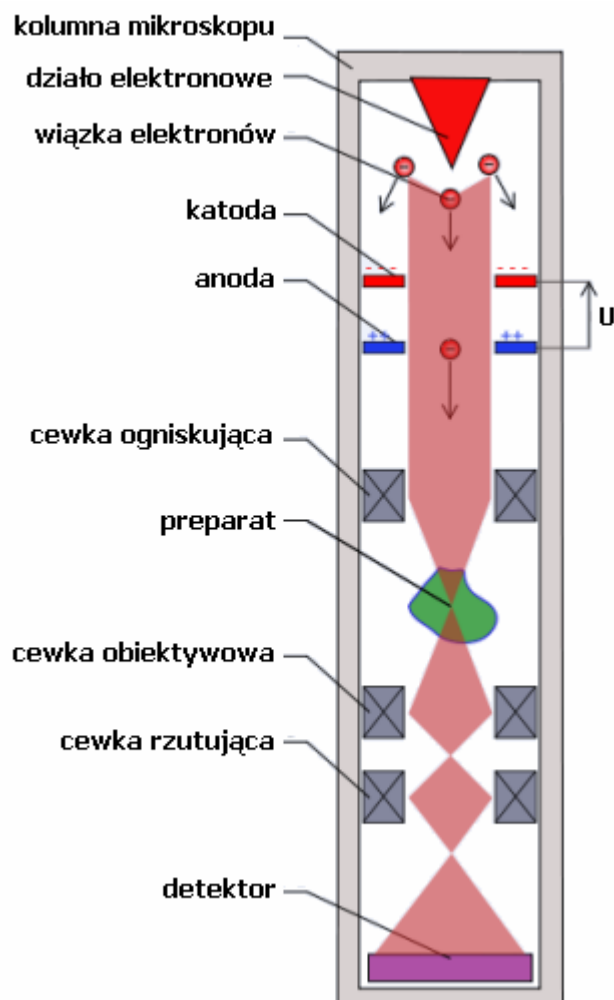


Rysunek 22. Wykres Kataury przedstawiający wzbudzenie odpowiednich nanorurek węglowych (kropki różowe – nanorurki metaliczne, kropki czarne – nanorurki półprzewodnikowe) o określonej średnicy w zależności od energii lasera użytego podczas pomiaru (w tym przypadku linia zielona – laser o energii 2.41 eV, linia czerwona – laser o energii 1.58 eV)

7.2. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Transmisyjny mikroskop elektronowy jako sondę używa elektrony przyspieszone pod napięciem w zakresie pomiędzy około 50 a 300 kV. Sprawia to, że przykładowo dla napięcia przyspieszającego równego 300 kV elektrony zachowują się jak fala o długości $\lambda = 0,0019 \text{ nm}$. Warunkiem obserwacji przedmiotu, przy użyciu mikroskopu, jest zastosowanie fali o długości mniejszej, niż rozmiar obiektu obserwowanego. Dlatego też używając TEM jesteśmy w stanie obserwować obiekty takie jak CNT [108].

Elektrony przenikając przez preparat (cienką spreparowaną folię) oddziałują z jego atomami ulegając częściowemu rozproszeniu oraz ugięciu, następnie po opuszczeniu dolnej powierzchni (przejściu przez próbkę) są skupiane przez obiektyw, tworząc obraz dyfrakcyjny i dalej interferując ze sobą tworzą powiększony obraz preparatu. Obraz powiększony przez soczewki magnetyczne (którymi sterować można za pomocą napięcia) jest rzutowany na ekran fluorescencyjny (obecnie zazwyczaj matryca CCD) [109] (rysunek 23 i 24).



Rysunek 23. Schemat transmisyjnego mikroskopu elektronowego [109]

7.3. Skaningowa Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (STEM) połączona z analizą dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS)

Skaningowa Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa jest typem mikroskopii transmisyjnej. W metodzie tej, elektrony przechodzą przez próbkę badaną, ale tak jak w mikroskopii skaningowej – wiązka elektronów skupiana jest na bardzo wąskim obszarze. Obszar ten jest przesuwany po próbce według odpowiedniej sekwencji [108].

W analizie dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego sondą jest wiązka promieniowania elektromagnetycznego, wzbudzająca atomy. W wyniku relaksacji elektrony wracają do swoich podstawowych stanów, emitując przy tym promieniowanie X, o długości fali charakterystycznej dla każdego pierwiastka [109].

STEM w połączeniu z EDS daje możliwość mapowania próbki.

Czułość tej metody jest niewielka dla pierwiastków o niskich liczbach atomowych.



Rysunek 24. Transmisyjny mikroskop elektronowy Tecnai F20 firmy FEI

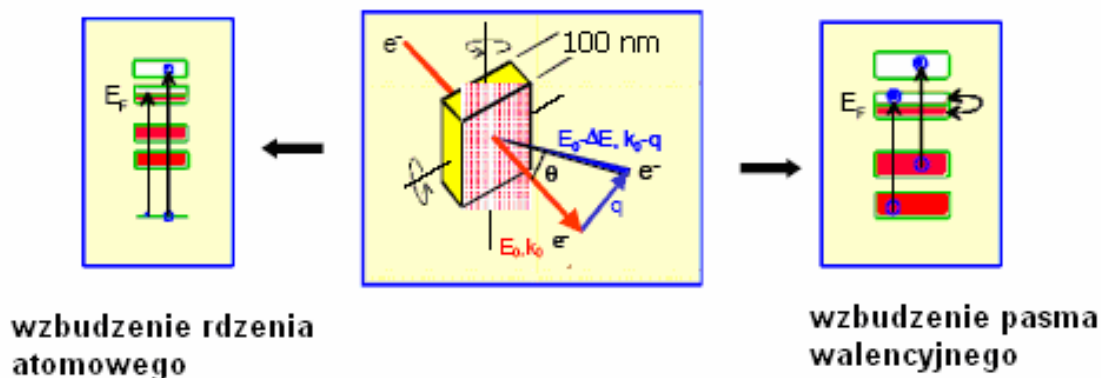
7.4. Spektroskopia strat energii elektronów (EELS)

Wykorzystanie elektronów jako próbnika atomowej i elektronowej struktury ciał stałych ma wiele zalet. Jedną z eksperymentalnych metod, które dostarczają informacji na temat elektronowej budowy ciał stałych jest spektroskopia strat energii elektronów (EELS) w transmisji.

Padające elektrony (170 keV) przechodzą przez próbkę grubości rzędu 100 nm , w związku z tym metoda ta dostarcza zarówno wiadomości z powierzchni próbki jak i z jej całej objętości. Elektrony pierwotne rozproszone przez ciało stałe są wykrywane wraz z ich energią – strata związana z energiami wzbudzenia w ciele stałym. Możliwe wzbudzenia i geometria rozpraszania są przedstawione na rysunku 25.

Padająca wiązka elektronów o energii równej E_0 i przenoszeniu pędowemu równemu k_0 uderza w próbkę. Następnie, elektrony o energii E_s są rozpraszane pod określonym kątem θ ,

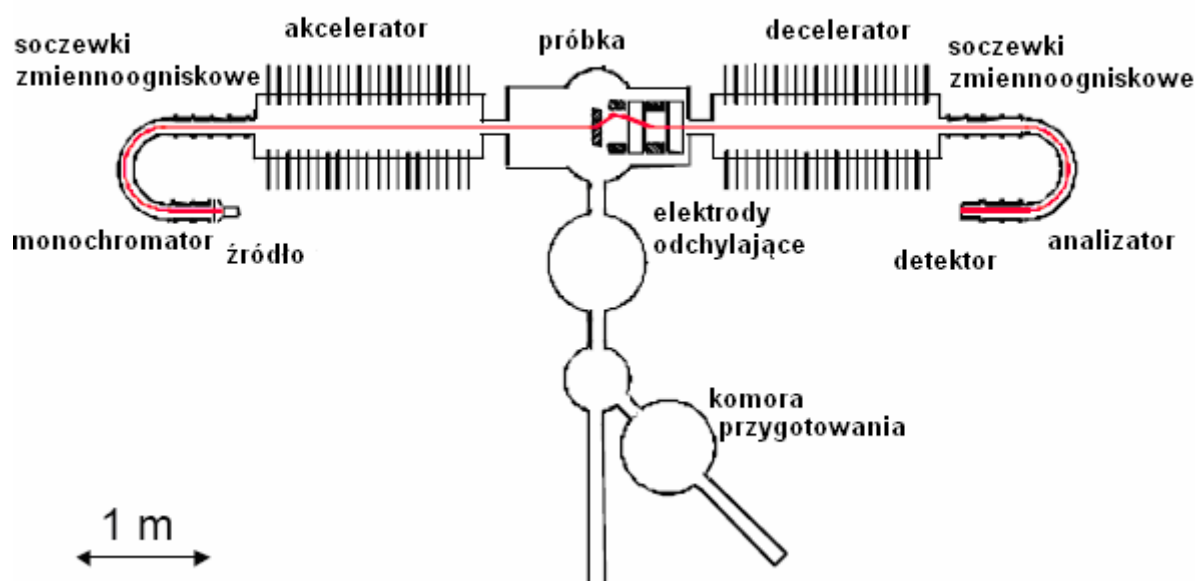
który odpowiada końcowemu przenoszeniu pędowemu k_s próbki. Następnie te elektrony są analizowane pod względem ich energii i przenoszenia pędowego.



Rysunek 25. Schemat przedstawiający możliwe wzbudzenia elektronowe (wzbudzenie rdzenia atomowego i wzbudzenie pasma walencyjnego) oraz geometrię rozproszonych elektronów (panel środkowy)

Technika EELS jest oparta na procesach nieelastycznych rozprośzeń. Obowiązują tu wszystkie zależności odnoszące się do zachowania energii i pędu. Występuje niezależny dostęp do energii przeniesienia i pędu przeniesienia. Przekrój rozproszenia jest definiowany jako liczba elektronów możliwych do zaobserwowania na jednostkę czasu, kąt ciała stałego i przerwa energetyczna dla zadanej intensywności wzbudzającej. Wartość ta jest proporcjonalna do dynamicznego współczynnika strukturalnego $S(\vec{q}, \omega)$. Współczynnik ten może dostarczać informacji na temat przestrzennej rozpiętości i rozproszenia wzbudzeń elektronowych przez pomiary zależące od pędu [110-113].

Analizy EELS przedstawione w tej pracy były wykonane przy wykorzystaniu spektrometru znajdującego się w Instytucie Ciała Stałego (IFW) w Dreźnie, którego schemat przedstawiony jest na rysunku 26. Parametry pomiarów wynosiły: energia i rozdzielczość pędu odpowiednio 180 meV i 0,03 $\text{\AA}^{-1}$ dla dyfrakcji elektronów i dla niskich energii – funkcja strat. W przypadku wzbudzeń rdzenia atomowego wykorzystano energię o wartości 330 meV i rozdzielczość pędu wynoszącą 0,1 $\text{\AA}^{-1}$. Próbnikowy obszar elektronów pierwotnych wiązki wynosi około 1 nm^2 , w związku z tym uzyskuje się informacje, które przedstawiają wyniki z wielu nanostruktur z których składa się próbka.



Rysunek 26. Schemat przedstawiający spektrometr strat energii elektronów znajdujący się w Instytucie Ciała Stałego (IFW) w Dreźnie

7.5. Dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD)

Analiza fazowa polega na identyfikacji faz krystalograficznych występujących w badanych materiałach i określeniu ich zawartości.

Wykorzystuje się dyfrakcję charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego o ściśle określonych długościach fal. Jakościowa analiza fazowa wykorzystuje natężenie całkowite linii dyfrakcyjnych faz występujących w danym materiale [114].

Stosując metodę rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej w badaniach ciała stałego można:

- Zbadać strukturę kryształów.
- Wyróżnić substancje krystaliczne od bezpostaciowych, jak również dokonać identyfikacji substancji krystalicznych.
- Oznaczyć przemiany fazowe oraz dokonać ilościowej analizy fazowej.
- Zbadać naprężenia wewnętrzne w kryształach włącznie z ich deformacją sieci krystalicznej.
- Badać chropowatość warstw na różnych materiałach, ich grubość i gęstość.
- Oznaczyć teksturę i określić budowę ciał niekrystalicznych, w których zachodzi częściowe uporządkowanie położenia atomów, jonów i cząsteczek.
- Przy wykorzystaniu tej techniki oblicza się wielkość kryształitów stosując wzór Scherrera –

$$D = \lambda / \Delta\theta \cdot \cos\theta$$
(D – wielkość kryształitów [nm], λ – długość fali promienia

rentgenowskiego [nm], θ – kąt w maksimum analizowanego refleksu, $\Delta\theta$ – szerokość refleksu w połowie jego wysokości po uwzględnieniu poszerzenia aparaturowego [rad].

Zalety metody to jednoznaczność, charakter nieniszczący, możliwość badania niewielkich ilości substancji, badanie cienkich przypowierzchniowych warstw materiału, możliwość bezpośredniego określania zmian struktury.

Metoda ta, jak każda inna, ma również pewne wady, np. niewielką głębokość wnikania promieniowania w różne materiały (np. badanie głębszych warstw dyfuzyjnych) [114].

Opisane w tej części metody badawcze zostały wykorzystane w trakcie badań przy wykonywaniu tej pracy. Parametry pomiarowe i szczegóły analityczne zostaną przedstawione w części doświadczalnej, w miejscu gdzie dana technika została wykorzystana.

Część doświadczalna

Cel pracy

Celem pracy jest opracowanie metod wytwarzania nanorurek węglowych i ich odpowiedniej modyfikacji w celach wytworzenia nowych materiałów do potencjalnych dalszych zastosowań. Jest to odpowiedź na jedno ze współczesnych wyzwań prowadzenia kontrolowanych procesów otrzymywania nanorurek węglowych w celu uzyskania materiału jednolitego pod względem liczby ścian, średnicy, czy długości, jak również analiza możliwości późniejszego wdrożenia procesu na wielką skalę [115-120].

Rozdział 8. Badania nad otrzymywaniem nanorurek węglowych

8. 1. Preparatyka katalizatora Co/Fe-MgO do syntezy materiałów nanorurkowych

W pracach nad syntezą nanorurek węglowych stosowano katalizator kobaltowo-żelazowy osadzony na tlenku magnezu o stosunku molowym Co:Fe:MgO równym odpowiednio 1:1:60. Prekursory katalizatora czterowodny octan kobaltu (II) – $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i octan żelaza (II) – $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$, zmieszano w odpowiednim stosunku wagowym z tlenkiem magnezu. Do tak powstałej mieszaniny dodano alkohol butylowy, a następnie całość dyspergowano w łaźni ultradźwiękowej w czasie jednej godziny. Następnie mieszaninę suszono w temperaturze 250 °C w celu odparowania alkoholu butylowego, ucierano w moździerzu do otrzymania katalizatora w formie proszkowej.

Tak otrzymany katalizator stosowano w dalszych badaniach otrzymywania nanorurek węglowych.

8.2. Synteza dwuściennych nanorurek węglowych (DWCNT)

W tej pracy zaproponowano technikę badawczą szybko potwierdzającą czy dany katalizator lub odpowiednio dobrany układ – katalizator i źródło węgla mogą prowadzić do wytworzenia DWCNT w procesie termicznego chemicznego osadzania par (T-CVD) po odpowiednim dobraniu warunków temperaturowych.

Przeprowadzono wstępny eksperyment CVD z wykorzystaniem energii lasera (CO_2) jako źródła temperatury (LA-CVD – laser assisted CVD) z zastosowaniem dwóch źródeł węgla: etanolu i metanu.

W procesie z użyciem lasera dochodzi do procesu CVD w bardzo szerokim zakresie temperatur, a przez to w jednym eksperymencie możliwe jest sprawdzenie, czy na danym

katalizatorze, z odpowiednim źródłem węgla, w danej temperaturze możliwy jest wzrost nanorurek dwuściennych. Jest to technika szybsza w porównaniu do tradycyjnego CVD, gdzie wymagane jest wykonanie wielu eksperymentów w określonych temperaturach.

Do przeprowadzenia procesu LA-CVD wykorzystano katalizator sprasowany pod ciśnieniem w tarczę o grubości 1 *cm* i średnicy 2 *cm*. Atmosfery reakcyjne i źródła węgla stanowiły odpowiednio etanol (pod ciśnieniem 60 *mbar* w warunkach temperatury pokojowej) i metan (pod ciśnieniem 1 *bara*). Czas reakcji zmieniano pomiędzy 30 a 60 sekund.

W celu potwierdzenia rezultatów otrzymanych przy wykorzystaniu LA-CVD przeprowadzono analogiczne procesy temperaturowego chemicznego osadzania par T-CVD z wykorzystaniem tego samego katalizatora i atmosfer reakcyjnych (odpowiednio etanolu i metanu). W tym celu 25 *mg* proszkowego katalizatora w korundowym tyglu umieszczono centralnie w rurze pieca oporowego. Temperatury w procesie T-CVD zmieniano w zakresie od 650 – 950 °C, a czas reakcji wynosił jedną godzinę. Otrzymany materiał oczyszczano w celu zredukowania zawartości cząstek katalizatora i nośnika.

Oczyszczanie przeprowadzono w następujący sposób. Surowy materiał przenoszono do roztworu 12 molowego kwasu solnego. Całość rozdyspergowano przy użyciu ultradźwięków i gotowano pod chłodnicą zwrotną przez 45 minut. Roztwór filtrowano i przemywano wodą celem usunięcia kwasu i soli. Następnie próbkę przemywano acetonem i suszono. Końcowym etapem oczyszczania było wygrzewanie w próżni w temperaturze 600 °C w czasie jednej godziny w celu usunięcia pozostałości po użytych rozpuszczalnikach (woda i aceton).

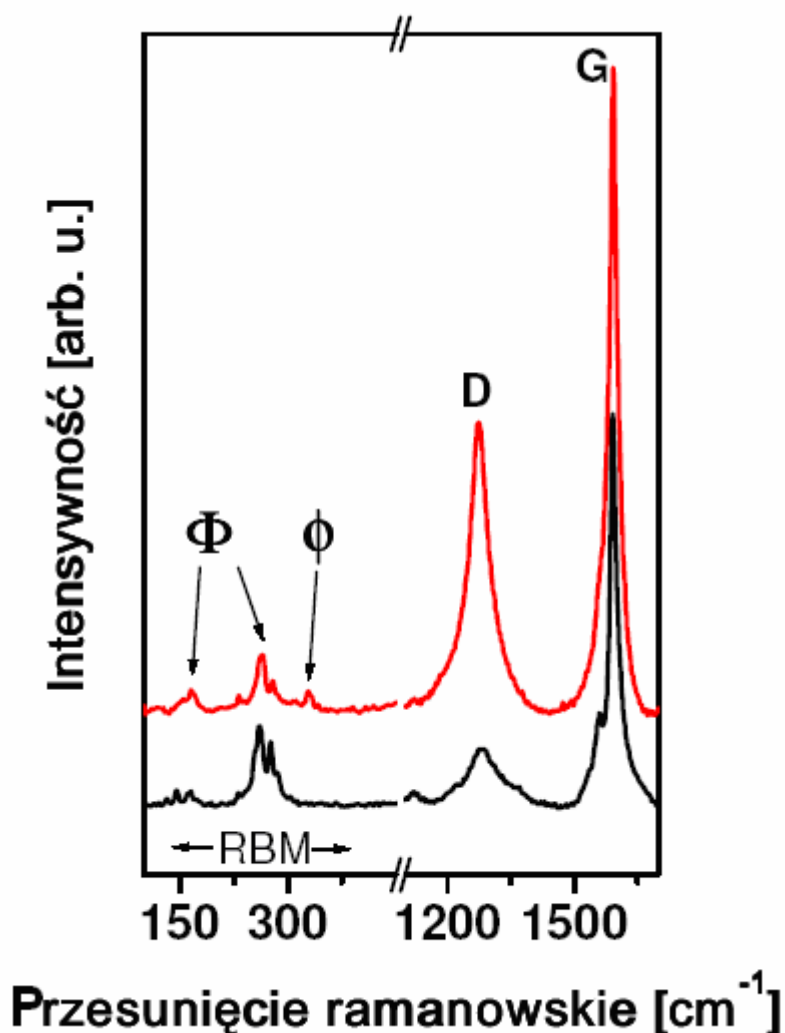
Badania morfologii próbek prowadzono przy wykorzystaniu wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego (HR-TEM) – FEI Tecnai F30. Spektroskopowe badania próbek przeprowadzono przy wykorzystaniu spektrometru ramanowskiego z transformatą fourierowską Bruker przy wykorzystaniu lasera o długości fali 1064 *nm*.

Podczas strzelania laserem CO₂ w tarczę z katalizatora w atmosferze odpowiedniego źródła węgla wytwarzał się mały obszar sadzy (o średnicy ok. 5 *mm*) w miejscu oddziaływania lasera z powierzchnią tarczy z katalizatora. Technika wykorzystująca laser nie daje odpowiedzi na pytanie, jaka temperatura jest optymalna do syntezy odpowiedniego materiału nanorurkowego z danego katalizatora w określonej atmosferze (w tym przypadku katalizatora Fe:Co:MgO w atmosferze metanu bądź etanolu). Powodem tego jest gradient temperaturowy powstały na skutek gęstości profilowej mocy wiązki lasera. „Najgorętszy” obszar działania wiązki lasera znajdował się po środku obszaru sadzowego i temperatura jego

obniżała się promieniowo na zewnątrz, dlatego też temperatura tworzenia się struktur nanorurkowych była różna.

Tak więc analiza sadzy wytworzonej w tym obszarze dostarcza przybliżonych informacji do określenia czy możliwe będzie otrzymywanie pożądanych typów nanorurek (w tym przypadku DWCNT).

Rysunek 27 przedstawia widma ramanowskie próbek powstałych z etanolu (linia czarna, dolna) i z metanu (linia czerwona, górna) wytworzonych przy użyciu techniki LA-CVD.



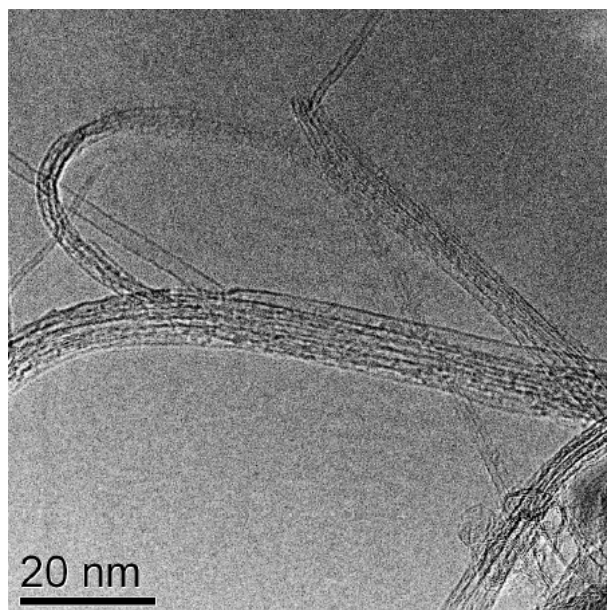
Rysunek 27. Widma ramanowskie nanorurek węglowych powstałych przy wykorzystaniu techniki LA-CVD z użyciem metanu (linia czerwona) i etanolu (linia czarna)

Podstawową różnicę pomiędzy dwoma widmami stanowi intensywność pasma D (1274 cm^{-1}) w stosunku do znormalizowanego pasma G (1593 cm^{-1}). Pasma D jest bardziej intensywne dla górnego widma odpowiadającego próbce wytworzonej przy wykorzystaniu

metanu. Jest to związane z wyższą liczbą defektów w strukturze grafitowej nanorurek węglowych wytworzonych przy użyciu metanu lub/i z większą zawartością węgla w postaci amorficznej. W przypadku obydwu widm są widoczne pasma RBM w obszarach od 135 do 185 cm^{-1} (oznaczone jako Φ) i od 220 do 280 cm^{-1} . Jednak w przypadku metanu (czerwona/górna linia) są zauważalne dodatkowe pasma RBM w obszarze od 320 do 350 cm^{-1} (oznaczone jako Φ). Zakładając odległość pomiędzy zewnętrzną, a wewnętrzną rurką w przedziale od 0,34 do 0,36 nm (odstęp van der Waalsa) różnica pomiędzy średnicą wewnętrzną a zewnętrzną nanorurki w przypadku DWCNT powinna wynosić od 0,68 do 0,72 nm.

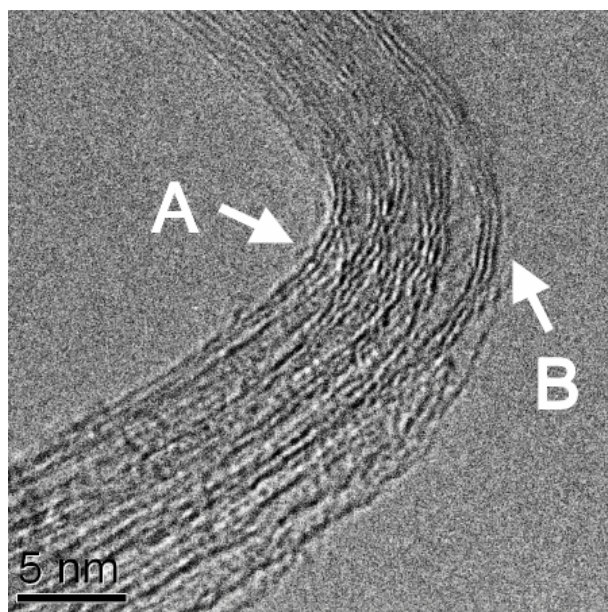
Obliczenia rozmiarów zewnętrznych rurek – Φ struktur DWCNT odpowiadają średnicom odnoszącym się do pasm RBM dla rurek wewnętrznych – Φ .

Analiza zdjęć z transmisyjnej mikroskopii elektronowej (rysunek 28) wykazała, iż w przypadku etanolu wytworzony materiał zawierał głównie SWCNT z niewielką ilością MWCNT i amorficznego węgla.



Rysunek 28. SWCNT otrzymane w wyniku LA-CVD z użyciem etanolu

Natomiast w przypadku eksperymentu wykorzystującego metan jako źródło węgla próbka składała się głównie z dwuściennych nanorurek węglowych (DWCNT), z niewielką ilością trójściennych (TWCNT) i wielościennych nanorurek węglowych (rysunek 29 A – nanorurki dwuścienne i B – nanorurki trójścienne).

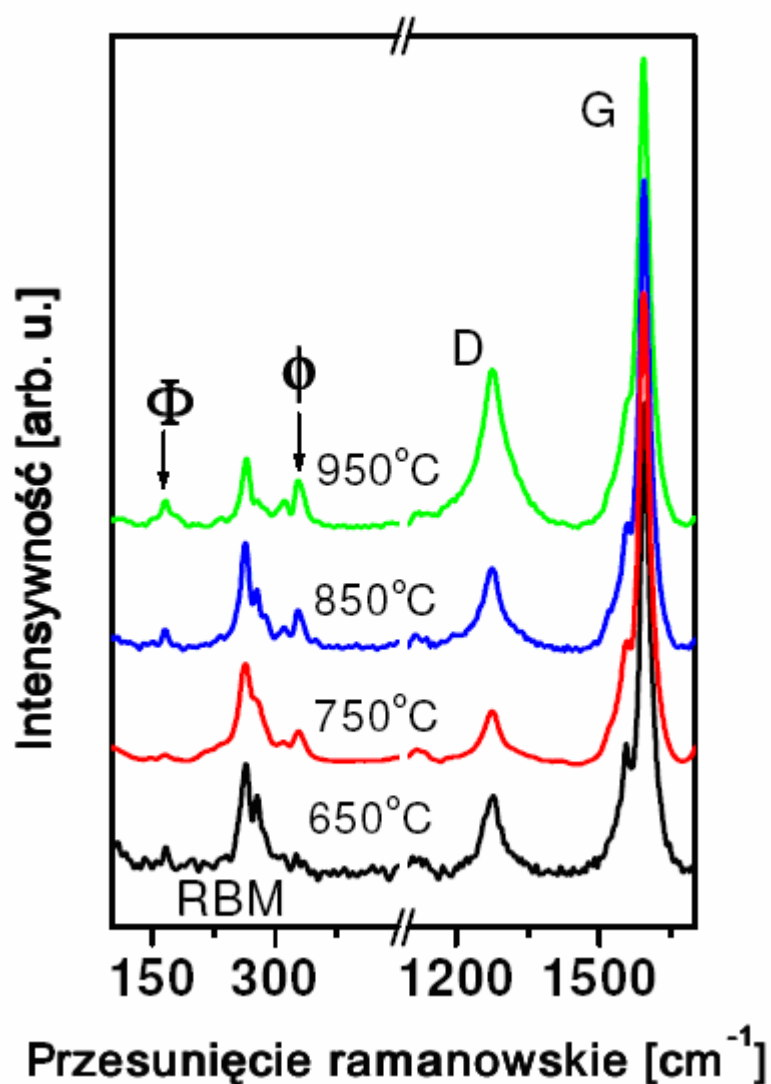


Rysunek 29. DWCNT – A i TWCNT – B otrzymane w wyniku LA-CVD z użyciem metanu

Transmisyjna mikroskopia elektronowa potwierdziła trafność analiz przeprowadzonych przy wykorzystaniu spektroskopii ramanowskiej pokazujące obszary pasm RBM co wytypowało właściwe źródło węgla do syntezy żadanego materiału węglowego (w tym przypadku DWCNT).

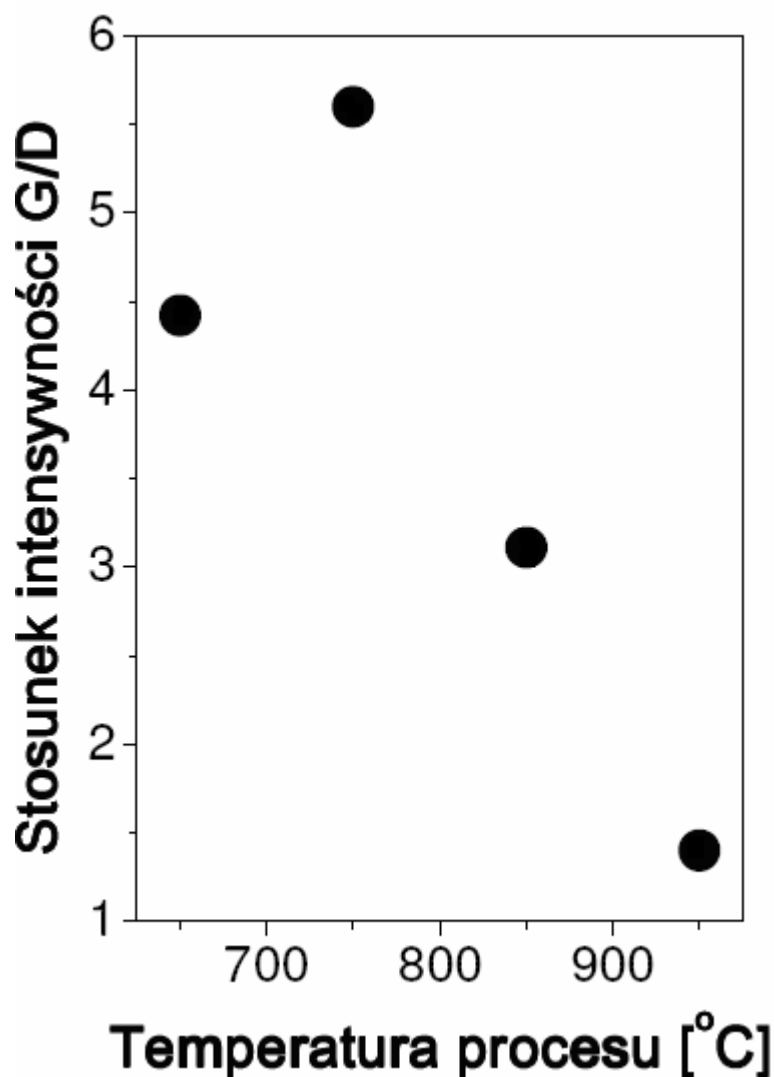
Aby potwierdzić wiarygodność wyników uzyskanych techniką LA-CVD, gdzie stwierdzono, iż metan jest bardziej odpowiedni do syntezy DWCNT, a etanol do syntezy SWCNT przeprowadzono eksperymenty wykorzystujące konwencjonalny system temperaturowego chemicznego osadzania par (T-CVD) w różnych temperaturach.

Rysunek 30 przedstawia widma ramanowskie materiałów wytworzonych z zastosowaniem metanu w różnych temperaturach odpowiednio: 650 °C (linia czarna), 750 °C (linia czerwona), 850 °C (linia niebieska), 950 °C (linia zielona).



Rysunek 30. Widma ramanowskie SWCNT i DWCNT powstałych w wyniku T-CVD przy użyciu metanu z wykorzystaniem różnych temperatur: 650 °C – linia czarna, 750 °C – linia czerwona, 850 °C – linia niebieska, 950 °C – linia zielona

Widma ramanowskie wskazują, że w temperaturze 650 °C pasma RBM odpowiadają nanorurkom o najmniejszych średnicach (Φ), a zawartość nanorurek o dużych średnicach (Φ) jest bardzo niska. Tylko środkowy obszar pasm RBM (220 – 280 cm^{-1}) jest bardzo wyraźny. Wraz ze wzrostem temperatury pojawiają się słabo zauważalne wcześniej pasma wskazujące na obecność DWCNT. W celu określenia wpływu temperatury na jakość nanorurek powstałych podczas wzrostu przy wykorzystaniu T-CVD widma ramanowskie zostały znormalizowane względem pasma G.



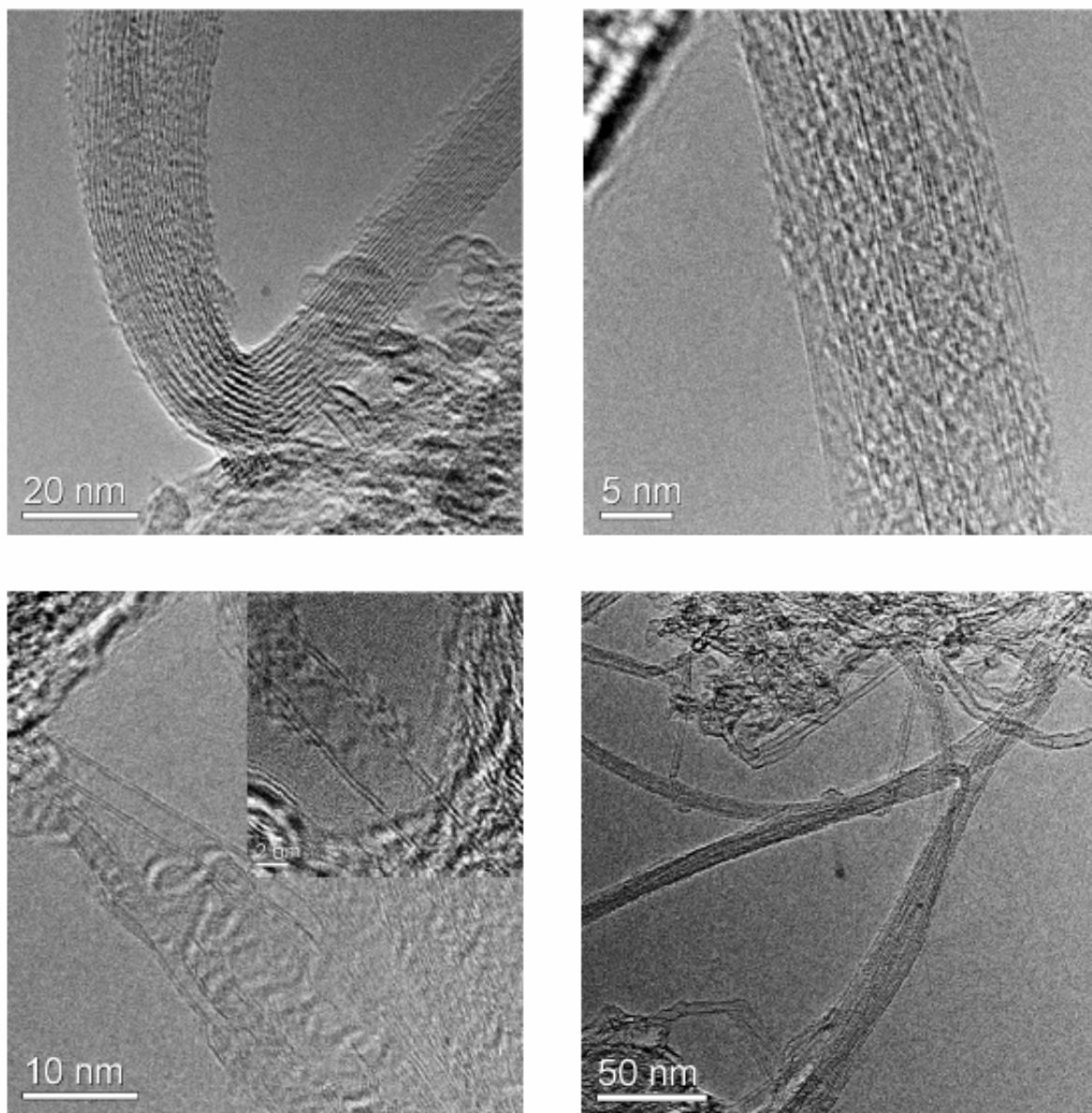
Rysunek 31. Stosunek pasm G i D widm ramanowskich nanorurek powstałych w procesie T-CVD przy użyciu metanu z wykorzystaniem różnych temperatur

Optimum jakości i czystości próbki (największa wartość G/D – rysunek 31) zaobserwowano w temperaturze 750 °C. Dalsze podwyższanie temperatury skutkowało podwyższaniem zawartości węgla amorficznego i większej zawartości defektów w grafitowych ścianach rurek. W związku z tym uznano, że pod względem wielkości cząstek katalizatora, użytego substratu, stabilności termicznej i temperatury rozkładu metanu (użytego jako źródła węgla), temperatura 750 °C jest temperaturą najbardziej odpowiednią w celu otrzymania materiału wysokiej jakości.

Do potwierdzenia wyniku analizy na zawartość DWCNT wykonanej przy użyciu spektroskopii ramanowskiej użyto transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Zdjęcia z TEM wykonane na próbce wytworzonej w temperaturze 750 °C (rysunek 32) pokazują

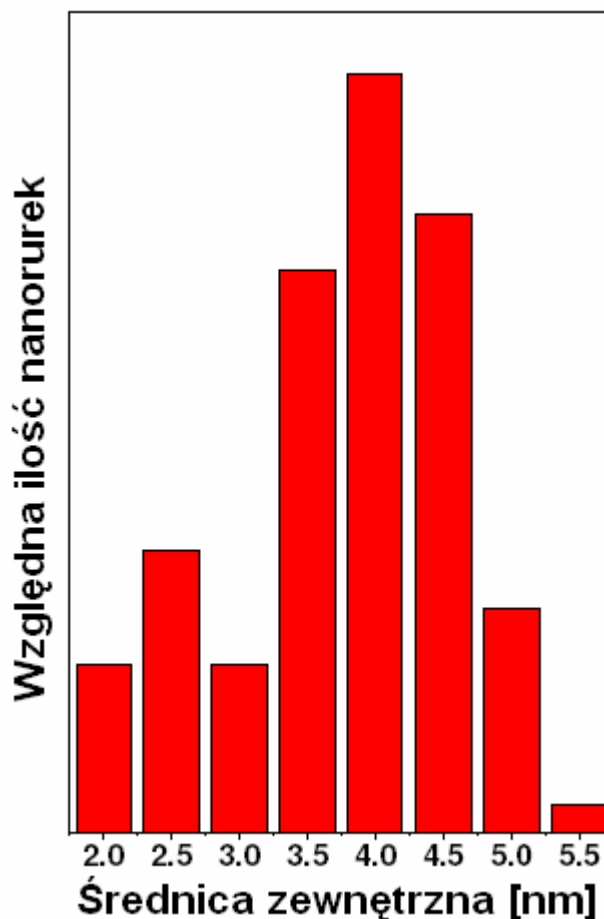
najwyższą zawartość DWCNT. Spektroskopia ramanowska pozwala na stwierdzenie, że udział DWCNT w próbkach może wzrastać wraz z dalszym podwyższaniem temperatury w eksperymentach. Niestety w tym samym czasie całkowita wydajność i jakość otrzymanego materiału ulegają znacznemu spadkowi.

Stwierdzono, że temperatura 750 °C jest temperaturą optymalną do produkcji DWCNT.



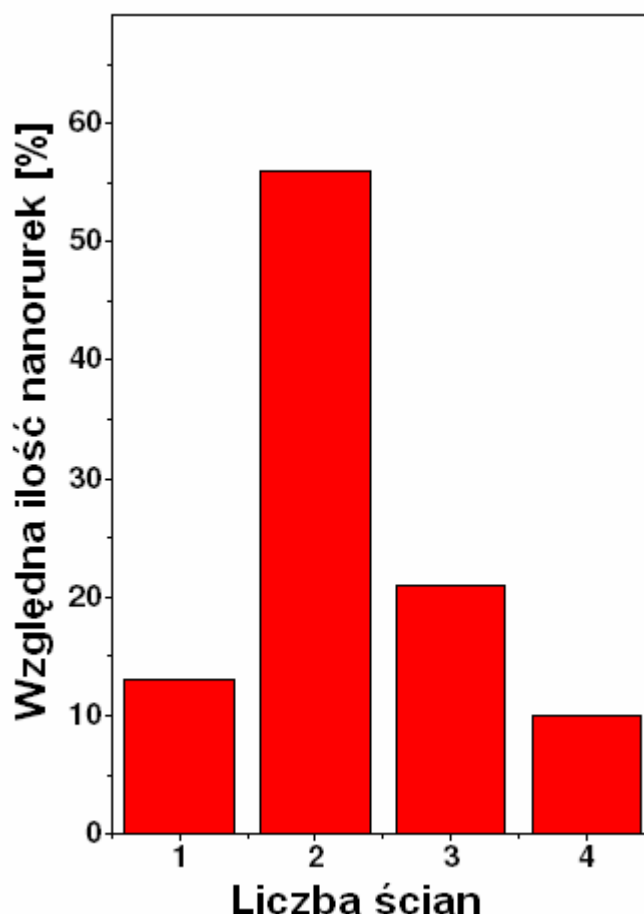
Rysunek 32. Zdjęcia TEM DWCNT powstałych w wyniku syntezy T-CVD w temperaturze 750 °C przy wykorzystaniu metanu

Na podstawie analizy zdjęć z TEM wyliczono rozkład średnic nanorurek w próbce. Wyniki przedstawione są jako histogram na rysunku 33, który przedstawia dystrybucję średnic (zewnętrznych rurek) DWCNT powstałych z metanu w temperaturze 750 °C.



Rysunek 33. Histogram średnic zewnętrznych nanorurek węglowych w DWCNT otrzymanych w procesie T-CVD przy użyciu metanu w temperaturze 750 °C

Stwierdzono, że dominująca jest frakcja nanorurek o średnicy zewnętrznej pomiędzy 3,5 nm i 4,5 nm. Jest to zgodne z wynikami uzyskanymi za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Wyznaczono również rozkład nanorurek według liczby ścian w rurce w otrzymanym produkcie.



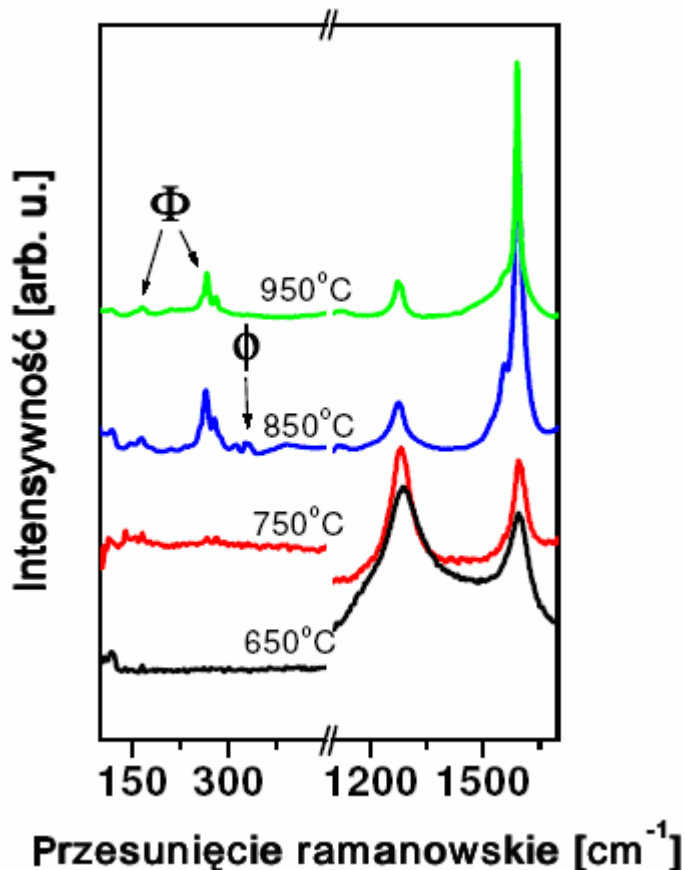
Rysunek 34. Histogram liczby ścian nanorurek węglowych otrzymanych w procesie T-CVD przy użyciu metanu w temperaturze 750 °C

Rysunek 34 przedstawia histogram względnej liczby ścian nanorurek wytworzonych w temperaturze 750 °C przy wykorzystaniu metanu jako źródła węgla. Histogram pokazuje, iż główną formą są DWCNT stanowiące 55 % nanorurek w próbce. Z tych danych wynika, że metan z katalizatorem Co/Fe stanowią układ odpowiedni do produkowania z dużą wydajnością dwuściennych nanorurek węglowych (DWCNT) o wysokiej czystości. Co więcej, wyniki szczegółowych analiz temperaturowych pokrywają się, z wynikami z szybkiego i uniwersalnego badania metodą LA-CVD.

8.3. Synteza jednościennych nanorurek węglowych (SWCNT)

W celu otrzymania materiału składającego się z jednościennych nanorurek węglowych i sprawdzenia wiarygodności metody LA-CVD wykonano serię doświadczeń z wykorzystaniem etanolu jako źródła węgla w temperaturowym procesie chemicznego osadzania par (T-CVD). Badania przeprowadzono w tym samym przedziale temperatur co

eksperymenty wykonane przy użyciu metanu, tj. w temperaturach 650 °C, 750 °C, 850 °C i 950 °C. Próbkę otrzymaną tą metodą badano za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Wyniki prezentuje rysunek 35.

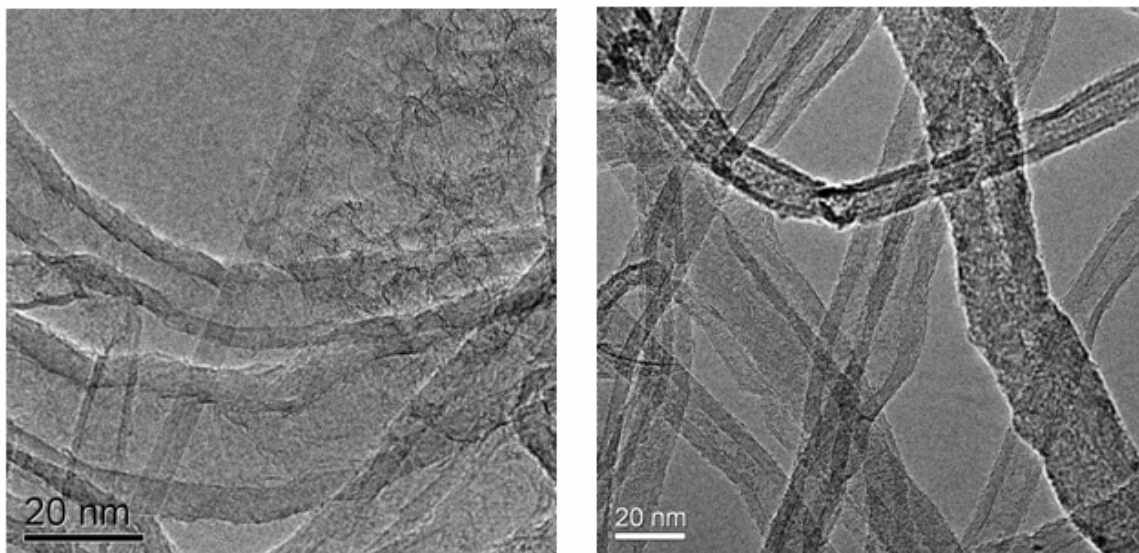


Rysunek 35. Widma ramanowskie MWCNT i SWCNT powstałych w wyniku T-CVD przy wykorzystaniu etanolu przy różnych temperaturach procesu: 650 °C – linia czarna, 750 °C – linia czerwona, 850 °C – linia niebieska, 960 °C – linia zielona

Analiza danych przedstawionych na rysunku 35 wykazuje, że w wyniku syntezy w temperaturze 650 °C (czarna linia) próbka zawiera wielościennie nanorurki węglowe (MWCNT). Podobny wniosek wynika z analizy widma próbki otrzymanej w procesie prowadzonym w 750 °C (linia czerwona). Dwie ostatnie próbki przedstawiają typowe pasma w obszarze RBM związane z obecnością jednościennych nanorurek węglowych (odpowiednio linia niebieska dla procesu w 850 °C i zielona dla 950 °C).

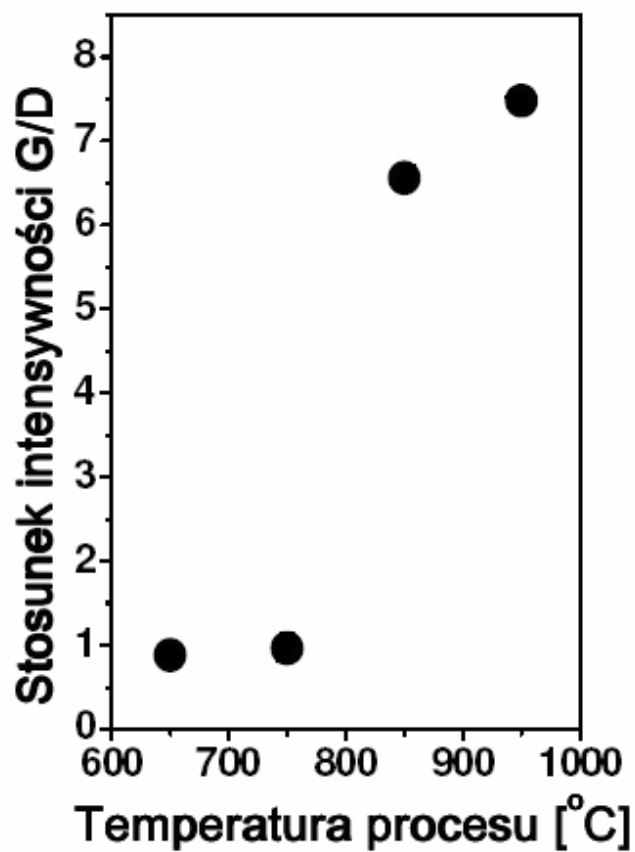
Dodatkowo, widmo próbki z procesu przeprowadzonego w 750 °C wskazuje, że może ona zawierać niewielką ilość DWCNT. Dowodem na to są pasma RBM (oznaczone odpowiednio na widmach jako Φ i Φ). Dodatkowo celem dokładnej charakteryzacji

otrzymanych materiałów zostały przeprowadzono badania próbek z syntez w 650 i 750 °C z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Potwierdziły one tworzenie z wysoką wydajnością MWCNT jako głównej fazy z wysoce zdefektowanymi ścianami (rysunek 36).

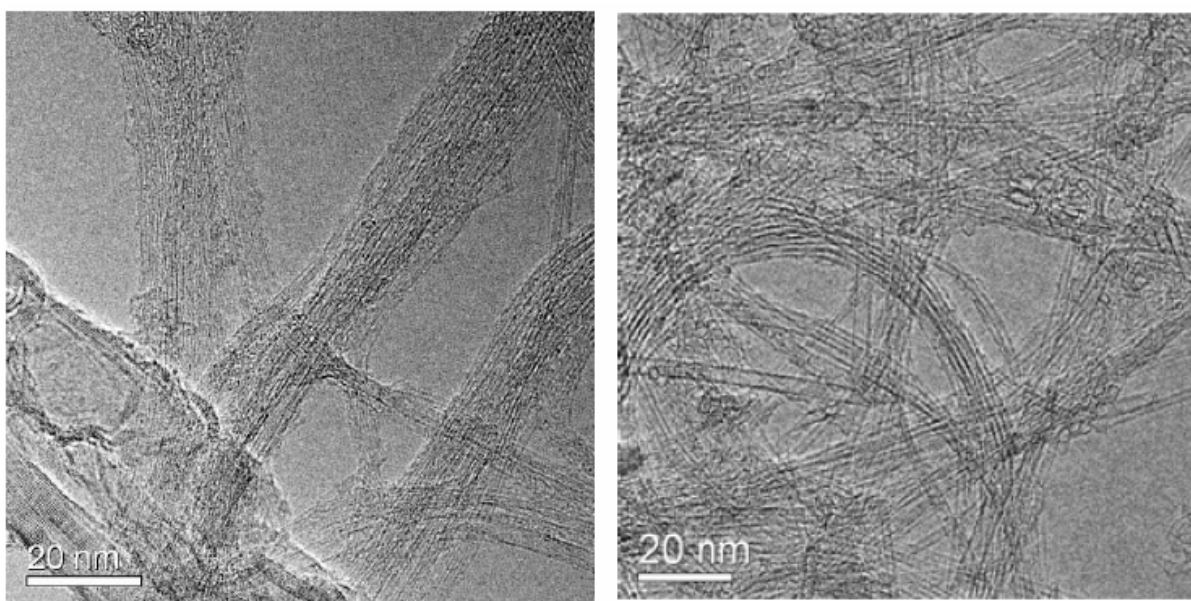


Rysunek 36. *Wielościenne nanorurki węglowe otrzymane w wyniku T-CVD z wykorzystaniem etanolu w temperaturze 650 °C (panel lewy) i w temperaturze 750 °C (panel prawy)*

Badania te potwierdzają dokładność analizy wykonanej techniką ramanowską, gdzie obliczony stosunek pasm G do pasm D (rysunek 37) wskazuje na wysoki stopień zdefektowania tych próbek (G/D wynosi około 1 dla próbek w 650 °C i 750 °C).



Rysunek 37. Stosunek pasm G i D widm ramanowskich nanorurek powstałych w procesie T-CVD przy użyciu etanolu w różnych temperaturach



Rysunek 38. Jednościenne nanorurki węglowe otrzymane w wyniku T-CVD z wykorzystaniem etanolu w temperaturze 850 °C (panel lewy) i w temperaturze 950 °C (panel prawy)

Analizy metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej przeprowadzone dla próbek wytworzonych w wyższych temperaturach (850 °C i 950 °C) wskazują, że składają się one głównie z jednościennych nanorurek węglowych, ze śladową zawartością MWCNT i amorficznego węgla (rysunek 38).

Wykonana dodatkowo seria doświadczeń metodą temperaturowego chemicznego osadzania par (T-CVD) z wykorzystaniem etanolu jako źródła węgla, w pełni potwierdza wnioski wyciągnięte na podstawie danych uzyskanych przy wykorzystaniu techniki LA-CVD. Do otrzymywania SWCNT przy wykorzystaniu katalizatora Co/Fe bardziej odpowiednim źródłem węgla okazał się etanol. Wyniki te znajdują potwierdzenie w literaturze [121–123].

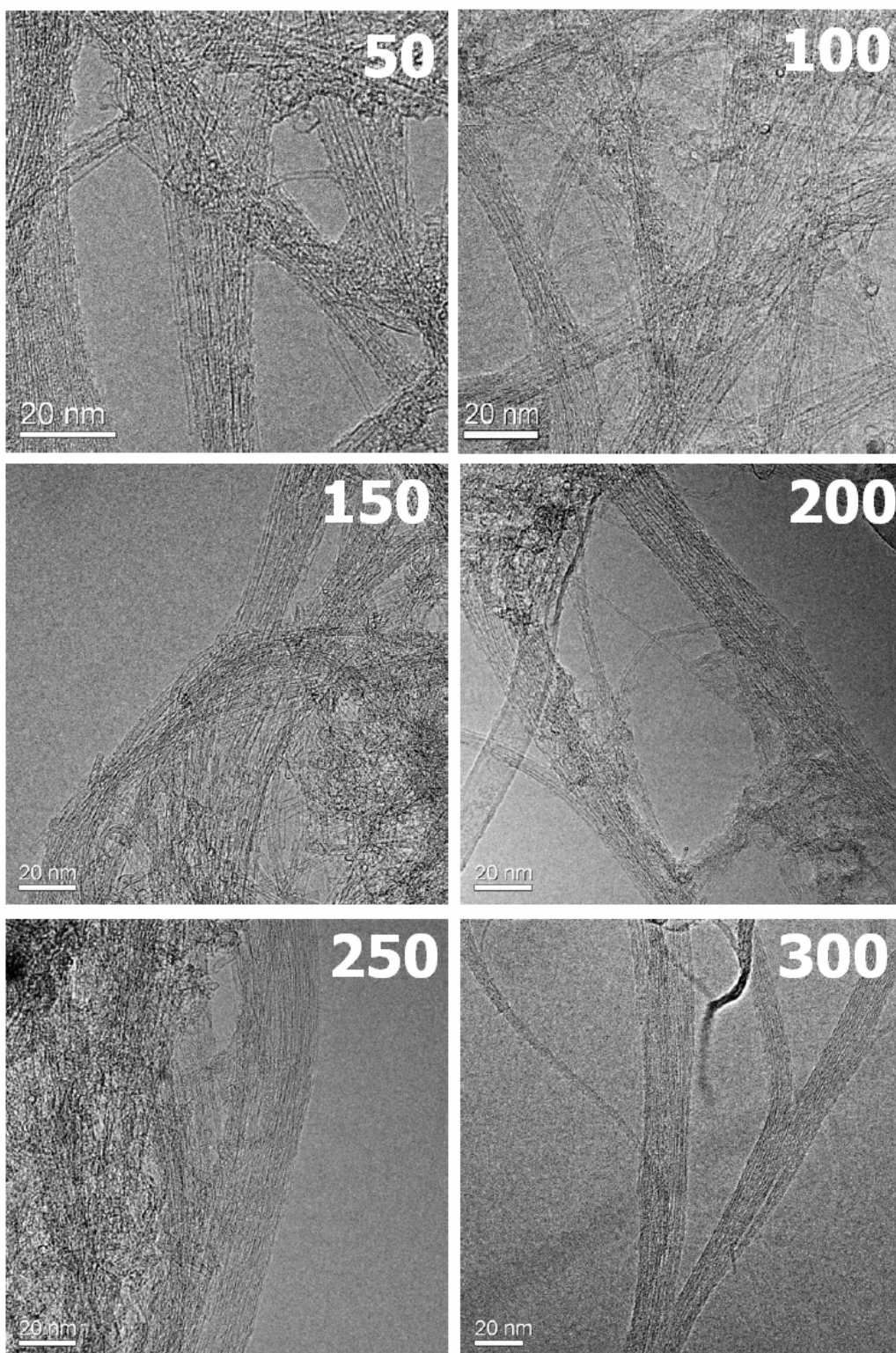
Połączenie dwóch technik CVD: z zastosowaniem lasera i termicznej, pozwala na szybką weryfikację przydatności danego katalizatora. Dzięki zastosowaniu techniki LA-CVD łatwo jest wybrać źródło węgla odpowiednie do żadanego materiału (SWCNT czy też DWCNT) i dokonać szybkiej optymalizacji procesu. Przeprowadzenie dodatkowych eksperymentów wykorzystujących termiczne chemiczne osadzanie par (T-CVD) potwierdza słuszność założeń eksperymentu wykorzystującego laser. Otrzymane w dwóch rodzajach doświadczeń wyniki po porównaniu ze sobą, pokazują znakomitą powtarzalność. Potwierdzono, że technika CVD wykorzystująca laser (LA-CVD) jest łatwym i prostym sposobem przyspieszenia i optymalizowania warunków produkcji. Pozwala dobrać odpowiednich dla wybranego materiału nanorurkowego katalizatora i źródła węgla.

Wykorzystanie LA-CVD pozwala na szybką odpowiedź na pytanie, czy dany katalizator z odpowiednim źródłem węgla będzie mógł być wykorzystany do syntezy DWCNT czy SWCNT. Przedstawione wyniki dowodzą, że metan jako źródło węgla jest bardziej odpowiedni do syntezy DWCNT w obecności katalizatora żelazowo kobaltowego niż etanol, przy wykorzystaniu którego otrzymano SWCNT.

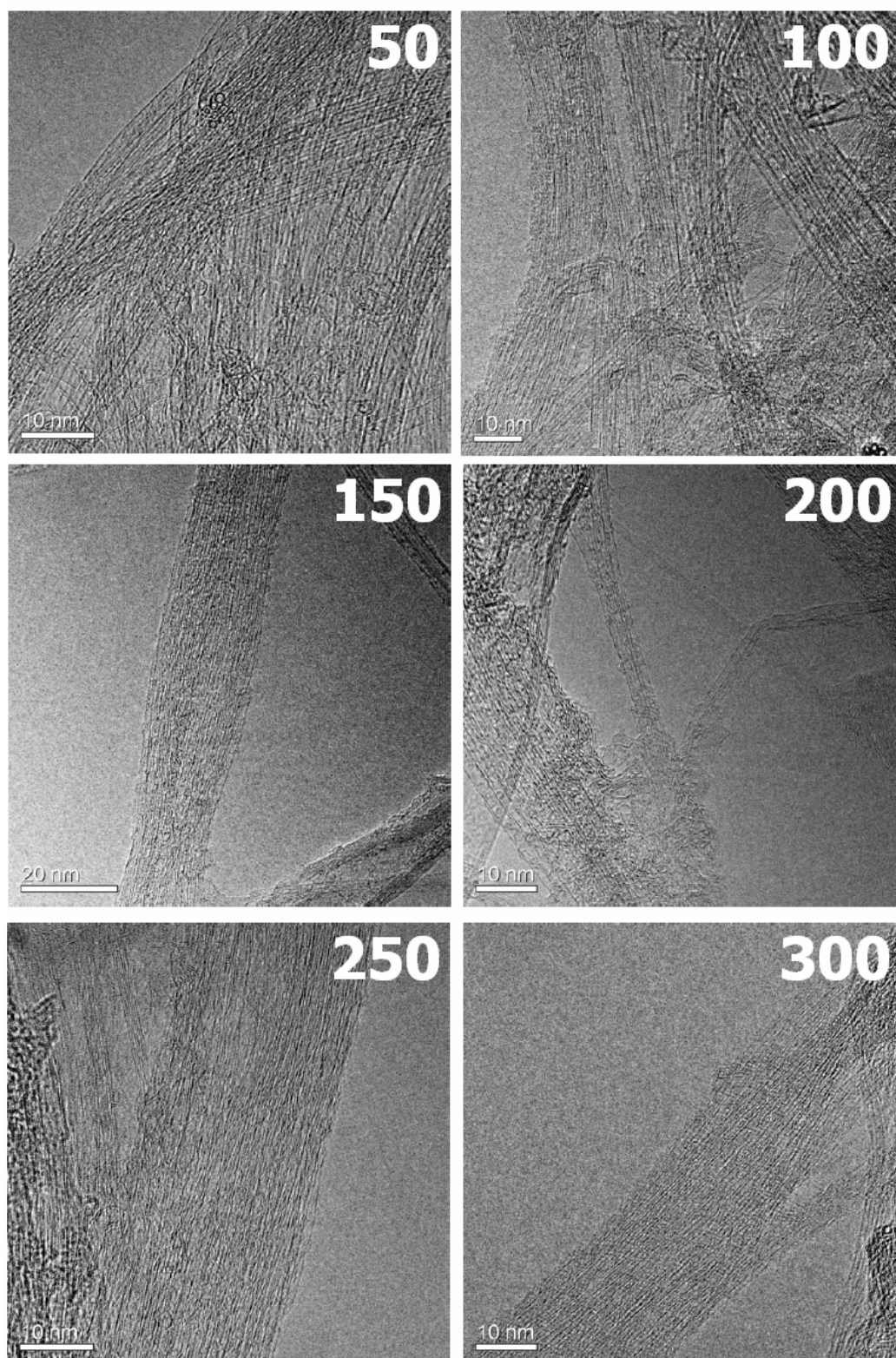
W celu optymalizacji otrzymywania jednościennych nanorurek węglowych z etanolu jako źródła węgla przeprowadzono serię badań przy wykorzystaniu katalizatorów o różnym składzie. Wykorzystano katalizatory o składach (stosunki molowe) Fe:Co:MgO = 1:1:50, 1:1:100, 1:1:150, 1:1:200, 1:1:250, 1:1:300 (oznaczonych odpowiednio w dalszej części pracy jako 50, 100, 150, 200, 250, 300). W trakcie charakteryzacji katalizatorów za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wyznaczono wielkości krystalitów metodą Scherrera. Dla katalizatora 50 uzyskano wielkość krystalitów – 62,3 nm, dla 100 – 24,57 nm, 150 – 24,3 nm, 200 – 23,65 nm, 250 – 22,78 nm, 300 – 20,73 nm. Przeprowadzono również obserwacje otrzymanych na nich materiałów nanorurkowych za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Obrazy mikroskopowe przedstawiono na rysunku 39 A i 39 B. Zdjęcia z

transmisyjnej mikroskopii elektronowej przedstawiają typowe wiązki jednościennych nanorurek węglowych (SWCNT). Wynika z nich również, że próbki prawie nie zawierały dodatkowych zanieczyszczeń takich jak cząstki katalizatora czy też cząstki amorficzne. Zauważono niewielką ilość wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT), których zawartość malała wraz ze zwiększeniem zawartości nośnika w katalizatorach. Wszystkie otrzymane jednościenne nanorurki węglowe, jak to wynika z analizy obrazów z transmisyjnej mikroskopii elektronowej miały średnicę około 1,3 nm.

A

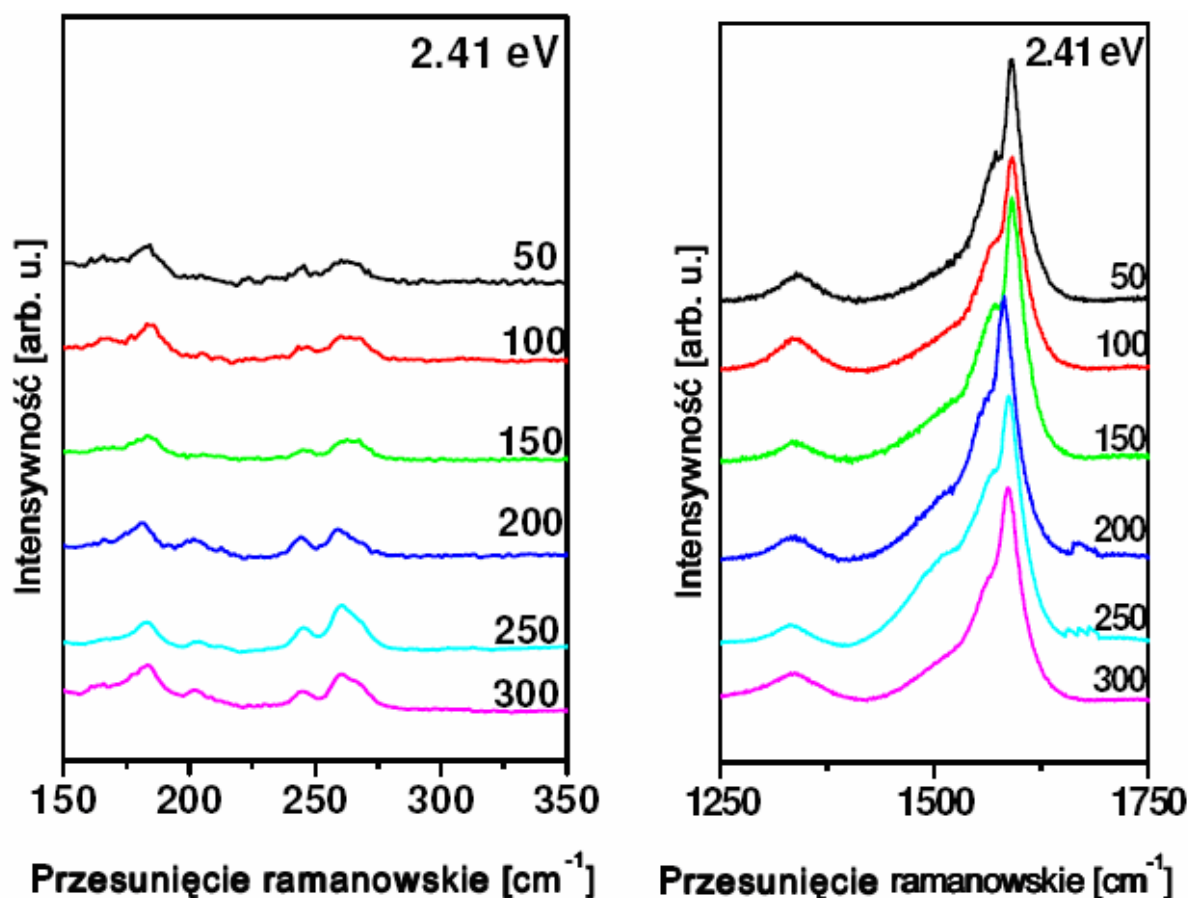


B



Rysunek 39 A i B. Zdjęcia TEM SWCNT otrzymanych na katalizatorach o różnym składzie molowym, powstałych w wyniku syntezy T-CVD w temperaturze 850 °C przy wykorzystaniu etanolu jako źródła węgla

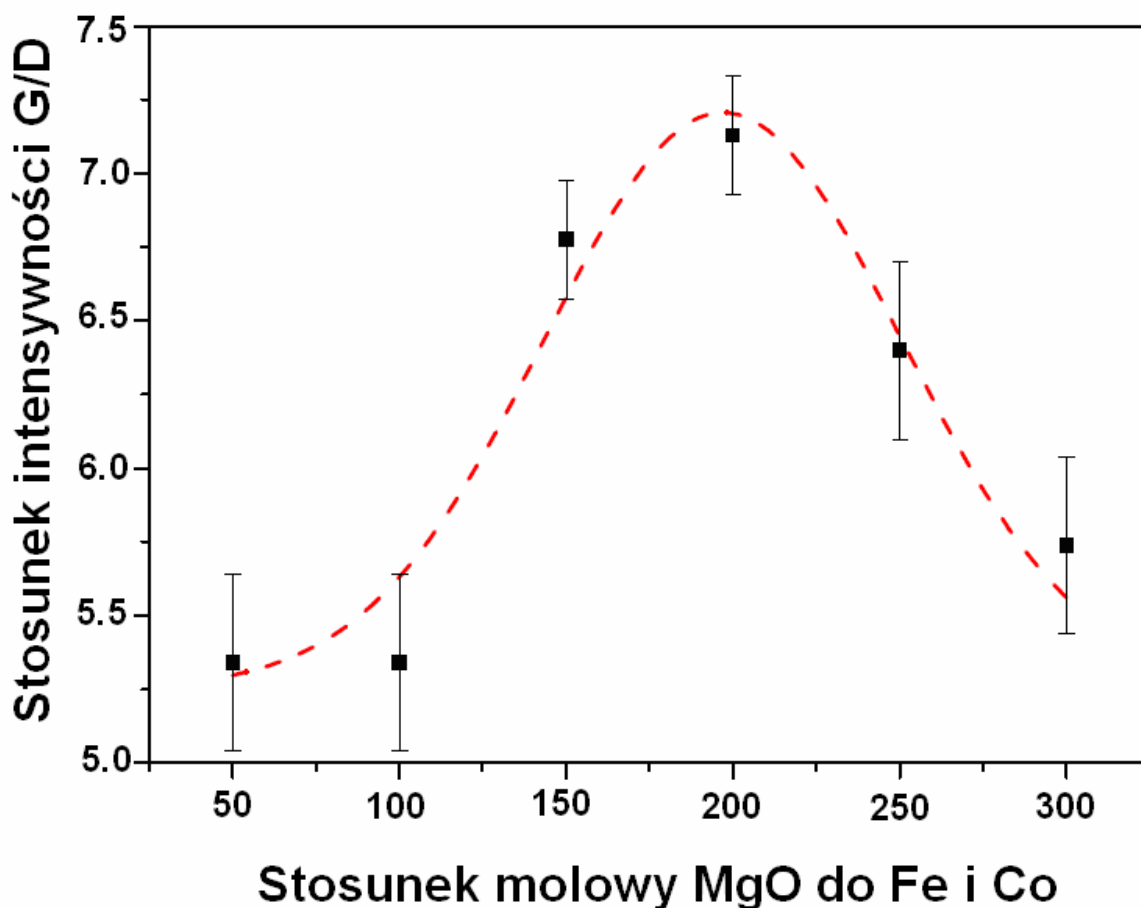
Celem sprawdzenia poprawności oznaczenia średnic otrzymanych materiałów tą metodą, przeprowadzono serię pomiarów analizy za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Wyniki przedstawiono na rysunku 40.



Rysunek 40. Widma ramanowskie SWCNT otrzymanych metodą T-CVD z użyciem etanolu na katalizatorach o różnej zawartości molowej MgO: 50 – linia czarna, 100 – linia czerwona, 150 – linia zielona, 200 – linia niebieska, 250 – linia błękitna, 300 – linia różowa. Panel lewy – obszar RBM, panel prawy – obszar pasm G i D

Z analizy widm ramanowskich wynika, że pasma w obszarze RBM o najwyższej intensywności obserwowane są dla nanorurek z przedziału między 0,9 i 1,35 nm. Natomiast przedział średnic nanorurek zawierał się w zakresie od 0,9 do 1,85 nm dla próbek, gdzie stosunek molowy MgO do metali był równy 50 i 100. Wzrost udziału MgO w katalizatorach prowadził do relatywnego wzrostu zawartości cienkich nanorurek (pasmo odpowiedzialne za obecność rurek o średnicy 0,9 nm – 276 cm^{-1}), do zawartości rurek o średnicy 1,35 nm (pasmo 184 cm^{-1}). Zauważono, że dla próbki gdzie stosunek molowy MgO do metali równy był 150 przedział średnic maleje o około 0,15 nm. Dzięki tej obserwacji można stwierdzić, że

wartość stosunku molowego MgO równa 50 jest prawdopodobnie wartością optymalną dla syntezy SWCNT na katalizatorze o takim składzie. Przeprowadzono dodatkowo analizę intensywności pasm w obszarze G i D. W jej wyniku stwierdzono, że dalsze rozcieńczanie katalizatora prowadzi początkowo do wzrostu stosunku pasm G/D do stosunku 200 (czystość próbek wzrasta wraz z rozcieńczaniem katalizatora), a następnie po dalszym rozcieńczaniu do spadku wartości tego stosunku. Tendencja ta przedstawiona jest na rysunku 41.



Rysunek 41. Krzywa przedstawiająca stosunek pasm G/D do odpowiedniej zawartości MgO w katalizatorach (1:1:10, 1:1:50, 1:1:100, 1:1:150, 1:1:200, 1:1:250, 1:1:300, – Fe:Co:MgO; stosunki molowe)

Następuje stopniowy wzrost czystości próbek wraz ze wzrostem udziału MgO w katalizatorze. Zależność osiąga maksimum dla stosunku molowego 200, a następnie ulega spadkowi. Podczas wzrostu udziału zawartości tlenku magnezu w katalizatorach następuje zmniejszenie zawartości i wielkości cząstek metali będących katalizatorami. Efektem tego podczas syntez jest redukcja rozmiaru średnic wielościennych nanorurek węglowych. Jest to

potwierdzenie znanego faktu, że powstawanie wielościennych nanorurek węglowych następuje na większych cząstkach metali.

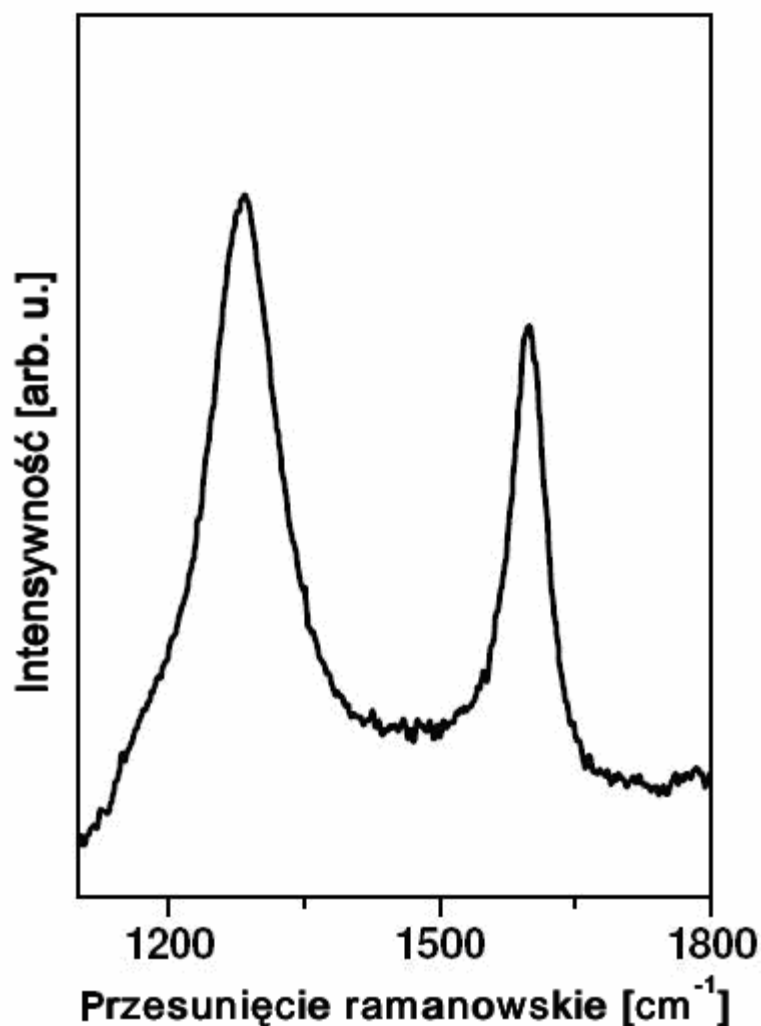
8.4 Synteza wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT)

Korzystając z obserwacji opisanych w poprzednich rozdziałach przeprowadzono badania mające na celu opracowanie parametrów syntezy materiału składającego się z MWCNT. Wykorzystano ten sam katalizator o stosunkach molowych Co:Fe:MgO równych 1:1:60. Jako źródła węgla użyto alkoholu etylowego. Biorąc pod uwagę poprzednie badania w wyniku których przy użyciu etanolu powstały jednościenne nanorurki węglowe (SWCNT), podwyższono zawartość źródła węgla podczas syntezy (z 50 *mbar* do 500 *mbar*). Założono, że pozwoli to na wbudowanie większej ilości atomów węgla w struktury nanorurek węglowych.

Proces prowadzono w niżej opisany sposób. 25 *mg* proszkowego katalizatora w korundowym tyglu umieszczono centralnie w rurze (o średnicy 20 *mm*) poziomego pieca oporowego. Płuczkę zawierającą alkohol etylowy umieszczono w płaszczu grzejnym i termostatowano w temperaturze 80 °C. Pary alkoholu etylowego za pomocą gazu nośnego (argonu) (przepływ wynoszący 600 *cm*³/*min*) wpływającego do płuczki przenoszone były do pieca rurowego. Czas reakcji wynosił 30 minut, a temperatura 850 °C. Po zakończeniu reakcji i ochłodzeniu próbki do temperatury pokojowej otrzymany produkt poddawano oczyszczaniu. Otrzymany materiał umieszczano w roztworze 12 molowego kwasu solnego i rozdyspergowano przy użyciu ultradźwięków. Następnie zawartość naczynia gotowano pod chłodnicą zwrotną przez 45 minut. Roztwór poddano procesowi filtracji i przemywania wodą w celu wymycia kwasu i soli z roztworu, a kolejno acetonem w celu osuszenia próbki. Jako końcowy etap oczyszczania próbkę poddawano wygrzewaniu w próżni ($\sim 10^{-2}$ *mbar*) w temperaturze 600 °C w czasie jednej godziny w celu usunięcia pozostałości po użytych rozpuszczalnikach (wodzie i acetonie).

Badania morfologii próbki prowadzono przy wykorzystaniu wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego (HR-TEM) – FEI Tecnai F30. Spektroskopowe badania próbki przeprowadzono przy wykorzystaniu spektroskopu ramanowskiego z transformatą fourierowską przy wykorzystaniu lasera o długości fali 1064 *nm*.

Rysunek 42 przedstawia widmo ramanowskie próbki wytworzonej przy użyciu par etanolu, pod ciśnieniem 500 *mbar* w temperaturze 850 °C.

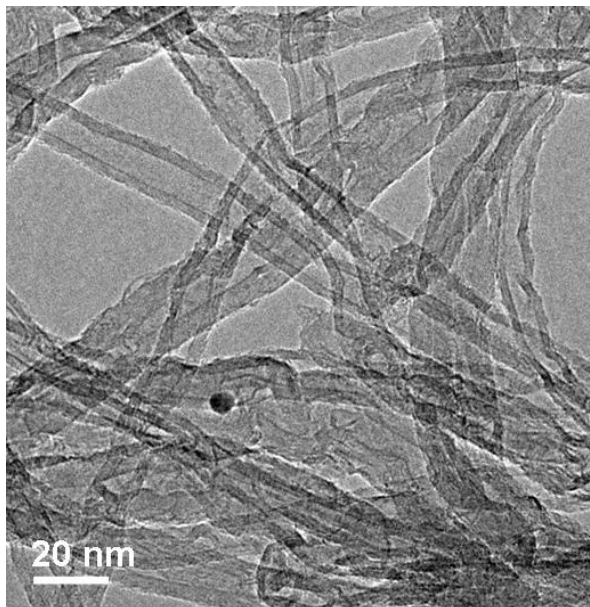


Rysunek 42. Widmo ramanowskie próbki MWCNT powstałej w temperaturze 850 °C przy wykorzystaniu etanolu przy ciśnieniu 500 mbar

Wyniki analizy próbki metodą spektroskopii ramanowskiej pozwalają stwierdzić, że nie stwierdzono obecności pasm w obszarze RBM, natomiast zauważono pasma w obszarach G i D. Wynika z tego, że próbka składała się z wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT). Biorąc pod uwagę, że pasmo G jest zauważalne w wyniku obserwowania struktury krystalicznej atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 , a pasmo D wywodzące się z obserwacji defektów w strukturze krystalicznej i zawartości cząstek amorficznego węgla w próbce, stosunek intensywności tych dwóch pasm (G/D) jest często używany w celach pomiaru jakości otrzymanej próbki.

Najbardziej widoczna różnica pomiędzy próbką z wykorzystaniem niskiego ciśnienia etanolu (50 mbar) i wysokiego ciśnienia etanolu (500 mbar), zauważona w trakcie analizy ramanowskiej jest taka, że brak jest odpowiednich pasm w obszarze RBM dla próbki przy

ciśnieniu 500 *mbar*, dodatkowo jest zauważalny znaczny spadek wartości stosunku pasma G do pasma D. Obserwacje próbki przy wykorzystaniu transmisyjnej mikroskopii elektronowej pokazują, że składa się ona z MWCNT. Widać to wyraźnie na rysunku 43.



Rysunek 43. MWCNT powstałe w temperaturze 850 °C przy wykorzystaniu etanolu przy ciśnieniu 500 *mbar*

Liczba ścian w nanorurkach zmienia się w przedziale od 3 do 15 ścian, a średnica nanorurek w przedziale od 9 do 25 *nm*. Zauważalna była również niewielka zawartość węgla amorficznego.

Podwyższenie udziału źródła węgla podczas syntezy prowadzi zatem do bardzo istotnych zmian w rodzaju otrzymywanego materiału. Biorąc pod uwagę badania z procesu otrzymania SWCNT przy wykorzystaniu niskiej zawartości źródła węgla (50 *mbar*), podwyższono zawartość tego źródła (500 *mbar*) i otrzymano MWCNT. Umożliwia to planowanie produkcji wybranego rodzaju otrzymywanych nanorurek na tym samym katalizatorze, przez dopasowanie zawartości wprowadzanego źródła węgla podczas syntezy.

Do tej pory nie wiadomo jaki jest powód tych znacznych różnic pomiędzy próbkami z niskiej i wysokiej zawartości źródła węgla. Jest to stosunkowo nowe odkrycie, dane na ten temat są ograniczone, a odpowiedź na to pytanie wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań. Jednakże otrzymane wyniki dostarczają wskazówek, dlaczego podczas syntez widoczne są tak znaczne różnice. Jedną z teorii może być fakt, że przy wyższym ciśnieniu

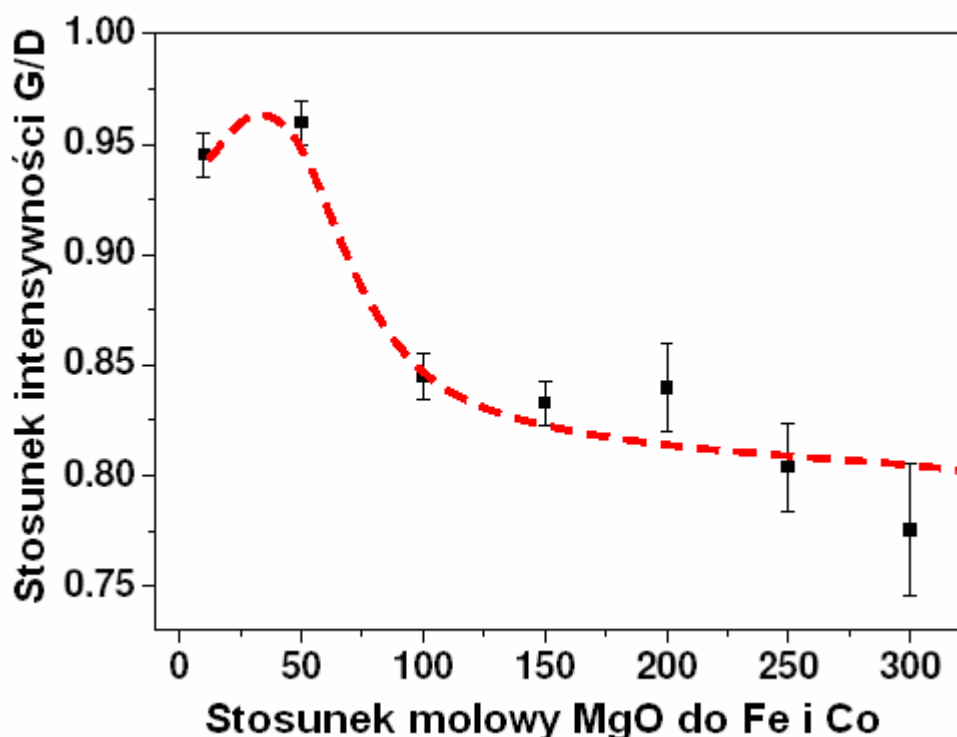
etanolu jest dostępna większa zawartość węgla. Może to prowadzić do zjawiska, że cząstki katalizatora osiągają postać węglkową bardzo szybko, a co za tym idzie umożliwia im to szybsze przechodzenie w stan ciekły i powoduje znaczną koalescencję w większe cząstki katalizatora w momencie nukleacji. Jest powszechnie wiadome, iż istnieje silna korelacja pomiędzy wielkością cząstek katalizatora a rodzajem otrzymywanych nanorurek [124].

Większe cząstki są odpowiedzialne za powstawanie MWCNT, a mniejsze za powstawanie SWCNT. Wynika to bezpośrednio z przeprowadzonych analiz wielkości cząstek katalizatorów po syntezach przy wykorzystaniu niższej (50 *mbar*) i wyższej (500 *mbar*) zawartości źródła węgla. W przypadku eksperymentów z niższą zawartością źródła węgla średnice katalizatorów zawierają się w przedziale od 2 do 17 *nm*, podczas gdy przy wyższej zawartości rozmiar ten zawiera się w przedziale pomiędzy 11 i 25 *nm*. Zjawisko koalescencji może również występować podczas chłodzenia do temperatury pokojowej materiału po eksperymencie. Dlatego też wartości te nie odpowiadają średnicom otrzymanych rurek. Podobne rezultaty ale wykorzystujące jako źródło węgla kamforę opisane są przez Kumara i Ando [125]. Otrzymywali oni również SWCNT przy niskiej i MWCNT przy wysokiej zawartości źródła węgla.

W celu optymalizacji otrzymywania materiału wielościennych nanorurek węglowych z etanolu jako źródła węgla przeprowadzono eksperymenty przy wykorzystaniu katalizatorów o różnym stężeniu metali. Wykorzystano katalizatory o stosunkach molowych Fe:Co:MgO = 1:1:10, 1:1:50, 1:1:100, 1:1:150, 1:1:200, 1:1:250, 1:1:300.

Podczas analizy widm za pomocą spektroskopii ramanowskiej nie stwierdzono obecności pasm w obszarze RBM, dowodzi to, że ani SWCNT, ani DWCNT nie powstawały podczas syntez z wykorzystaniem ciśnienia etanolu równego 500 *mbar*.

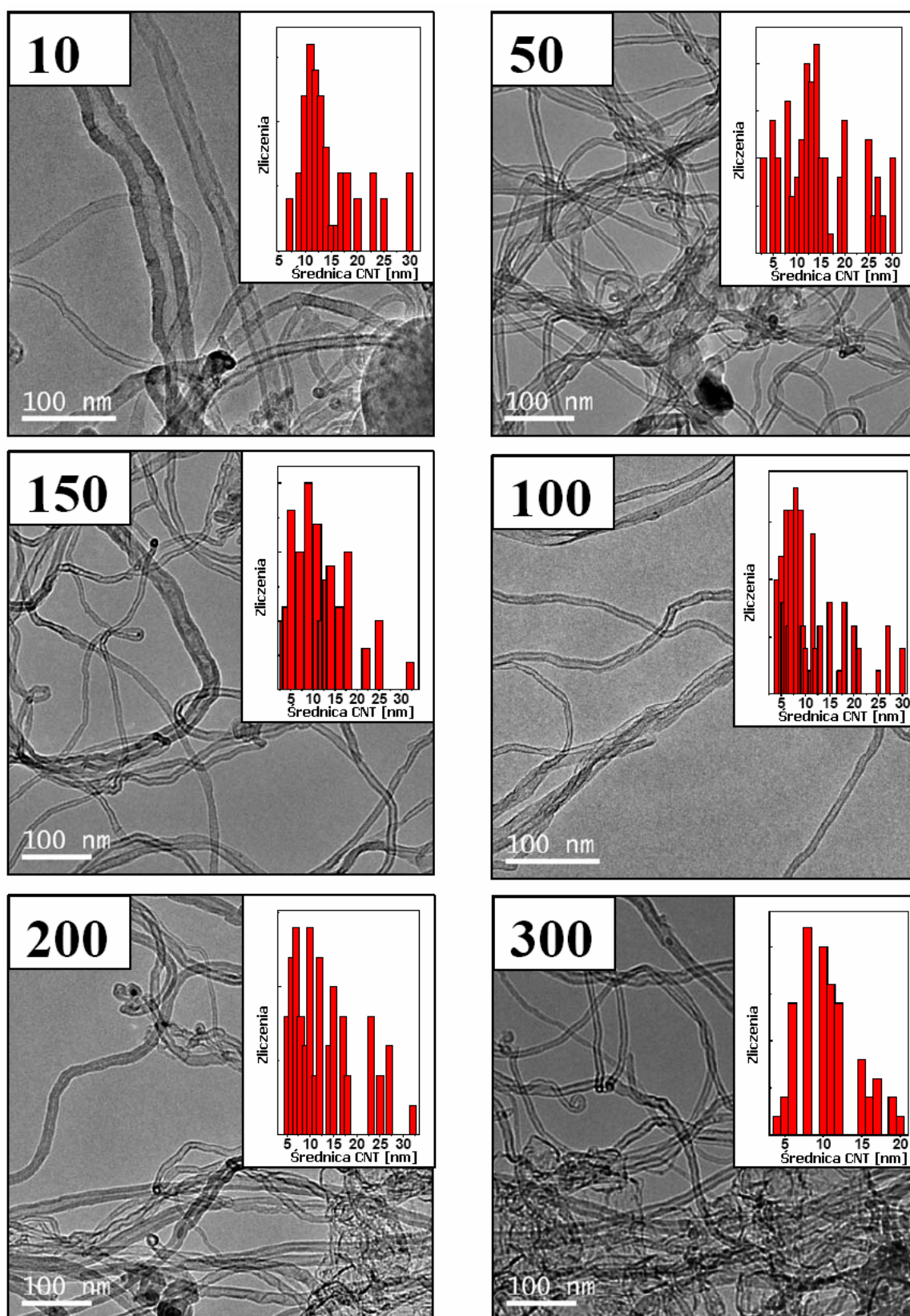
Jakość próbek, oceniana pod względem zawartości defektów w ścianach nanorurek, wyliczono za pomocą stosunku intensywności pasm w obszarze G i D zmierzonych za pomocą spektroskopii ramanowskiej i przedstawiono na rysunku 44.



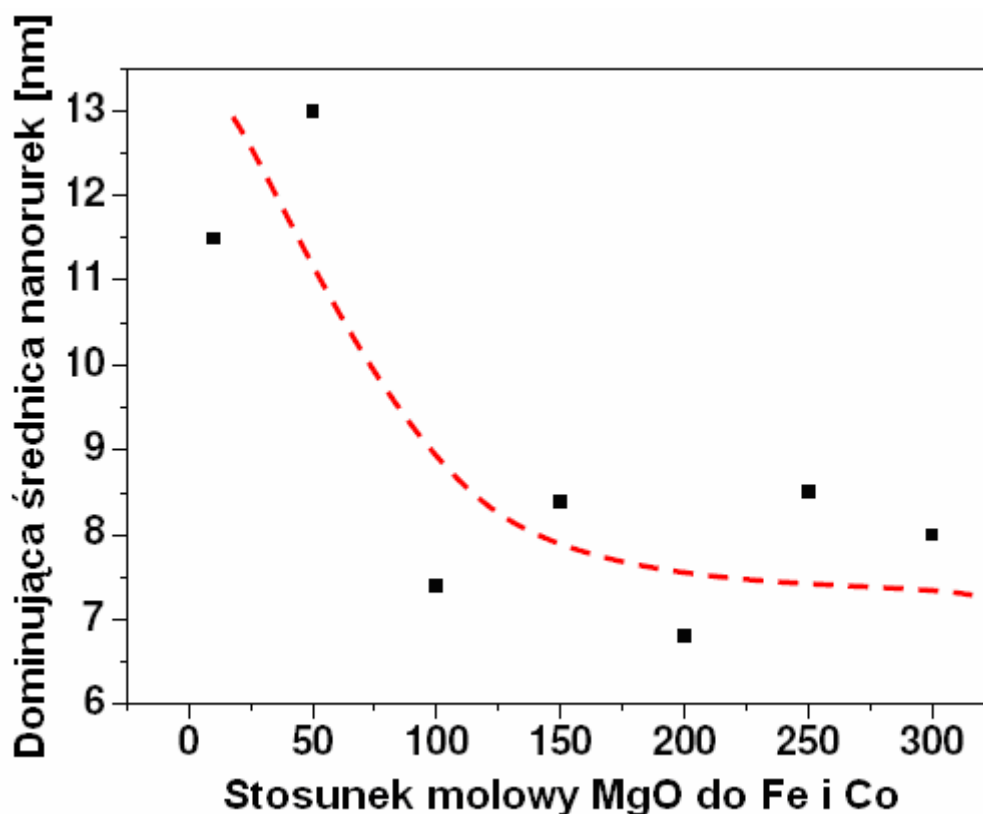
Rysunek 44. Wykres przedstawiający stosunek pasm G/D w wielościennych nanorurkach węglowych dla odpowiednich zawartości molowych nośnika w katalizatorze

Zaobserwowano tendencję wskazującą na wzrost czystości dla próbek o składzie pomiędzy 10 a 50 zawartości MgO. Następnie pomiędzy 50 a 100 następuje nagły stopniowy spadek aż do zawartości molowej MgO 300.

Morfologię powstałych próbek analizowano za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Jak wynika z danych zamieszczonych na rysunku 45, w próbkach występują wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT) o wysokiej jakości. Korzystając z obrazów TEM dla każdej próbki wyznaczono także rozkład średnic. Wyniki przedstawiono jako wstawkę na każdym ze zdjęć. Średnica MWCNT zmienia się w przedziale pomiędzy 5 a 30 nm.



Rysunek 45. Wielościenne nanorurki węglowe otrzymane na katalizatorach o składzie 1:1:10, 1:1:50, 1:1:100, 1:1:150, 1:1:200, 1:1:300 – Fe:Co:MgO (rozkład średnic dla poszczególnych próbek w prawych górnych rogach zdjęć)



Rysunek 46. Krzywa przedstawiająca główną średnicę wielościennych nanorurek węglowych otrzymanych przy użyciu katalizatorów o odpowiednich zawartościach molowych nośnika

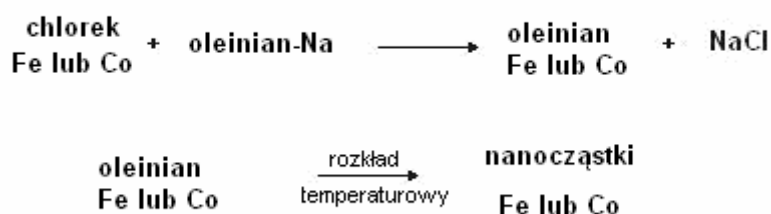
Rysunek 46 przedstawia malejącą tendencję dominującej średnicy nanorurek w próbce od zawartości molowej MgO w poszczególnych katalizatorach wykorzystanych podczas syntezy materiałów nanorurkowych.

Rozmiary średnic dla poszczególnych próbek zawierały się w przedziałach: 10 – 12 nm (dla 1:1:10), 11 – 14 nm (dla 1:1:50), 6 – 11 nm (dla 1:1:100), 5 – 12 nm (dla 1:1:150), 5 – 10 nm (dla 1:1:200), 9 – 11 nm (dla 1:1:300). Pozostaje to w zgodzie ze stwierdzeniem, że podczas rozcieńczania katalizatora średnica nanorurek maleje.

8.5. Kontrolowana synteza nanocząstek metalicznych do produkcji nanorurek węglowych

Jednym z bardzo ważnych parametrów w kontrolowanym otrzymywaniu nanorurek węglowych jest znalezienie prostej metody do wytwarzania nanocząstek katalizatora o kontrolowanym rozmiarze. W tym celu przeprowadzona została synteza nanocząstek metalicznych Fe/Co przy wykorzystaniu związków organicznych.

Rysunek 47 przedstawia schemat syntezy przygotowania nanocząstek metalicznych, do których wytworzenia użyto po 9 gramów oleinianów kobaltu i żelaza, 1,4 g kwasu oleinowego (90 %) i 50 g 90 %-wego rozpuszczalnika 1- oktadecenu. Mieszaninę reakcyjną podgrzewano w sposób ciągły do temperatury 330 °C, a następnie temperaturę tą utrzymywano przez 0,5 godziny. Po osiągnięciu temperatury 330 °C zaobserwowano początek reakcji, a początkowy przezroczysty roztwór zamienił się w mętny brązowy.



Rysunek 47. Schemat otrzymywania nanocząstek metalicznych wykorzystujący związki organiczne

Powstały roztwór schłodzono do temperatury pokojowej, a następnie dodano 130 cm³ alkoholu etylowego w celu wytrącenia nanocząstek. Nanocząstki były rozdzielane poprzez wykorzystanie wirowania, a następnie suszone [126]. Rozmiar powstałych nanocząstek zmierzono za pomocą techniki XRD przy wykorzystaniu dyfraktometru rentgenowskiego Philips X'Pert PRO. Za pomocą równania Scherrera [127] z wykorzystaniem oprogramowania X'Pert HighScore Software [128] wyliczono wielkości cząstek nanometali, których rozmiar zawierał się w przedziale od 9,5 do 31,7 nm.

Następnie otrzymane cząstki nanometali umieszczono w zlewce z tlenkiem magnezu i butanolem, i tak powstałą zawiesinę poddano dyspergowaniu w łaźni ultradźwiękowej w czasie 1 godziny w temperaturze pokojowej. Stosunek cząstek metalicznych do cząstek nośnika wynosił: Fe:Co:MgO = 1:1:60. Następnie mieszaninę poddano suszeniu i mieszanemu w temperaturze 150 °C na mieszadło magnetyczne z grzaniem w czasie około 0,5 godziny. Powstały katalizator został utarty w moździerzu na drobny proszek.

Otrzymane materiały charakteryzowano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektroskopii ramanowskiej, transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM).

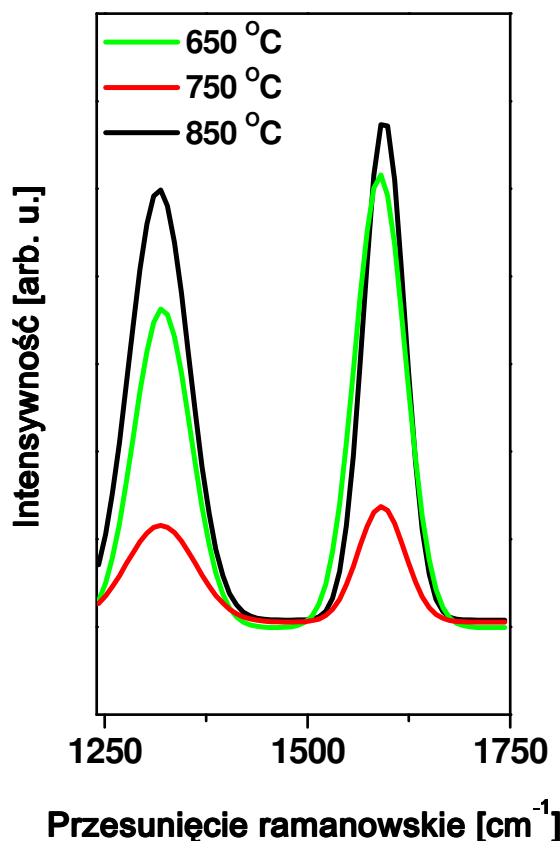
W celu otrzymania materiału nanorurkowego na tak wytworzonym katalizatorze 30 mg proszku umieszczono w centrum poziomego pieca i po uzyskaniu odpowiedniej

temperatury wprowadzano pary C_2H_5OH pod ciśnieniem 50 mbar. Procesy otrzymywania nanorurek prowadzono w temperaturach: 650 °C, 750 °C i 850 °C. Całkowity czas syntezy wynosił 0,5 godziny.

Otrzymany materiał nanorurkowy poddano procesowi oczyszczania w celu usunięcia cząstek katalizatora i nośnika (MgO) za pomocą 12 M kwasu solnego w łaźni ultradźwiękowej. Następnie roztwór sączone, a pozostały osad przemywano wodą i acetonem i poddano procesowi wygrzewania w temperaturze 600 °C w próżni w czasie 1 godziny.

Jakość otrzymanego materiału badano za pomocą mikroskopu ramanowskiego inVia firmy Renishaw z wykorzystaniem lasera o energii wzbudzenia 2.41 eV.

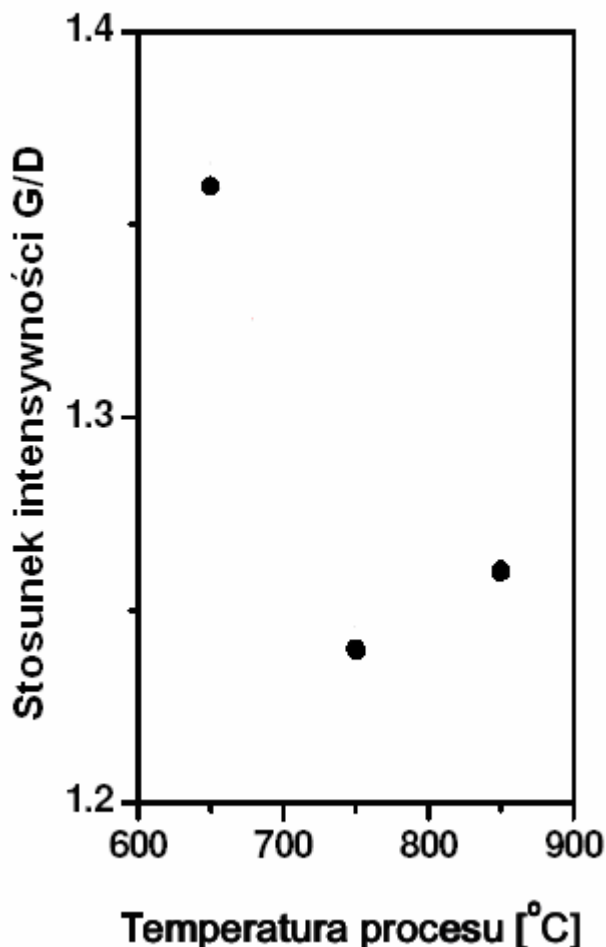
Podczas analizy widm ze spektroskopii ramanowskiej (rysunek 48) nie zauważono pasm w obszarze RBM, co wskazuje na to, że powstałe materiały nie zawierały SWCNT, ani DWCNT.



Rysunek 48. Widma ramanowskie wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) dla różnych temperatur: zielony – 650 °C, czerwony – 750 °C, czarny – 850 °C

W celu określenia wpływu temperatury na wytwarzanie nanorurek węglowych typu MWCNT otrzymane widma znormalizowano w obszarze pasm grafitopodobnych G i

policzono stosunek ich intensywności do pasm defektów w strukturze grafitowej D. Wyniki przedstawiono na rysunku 49.

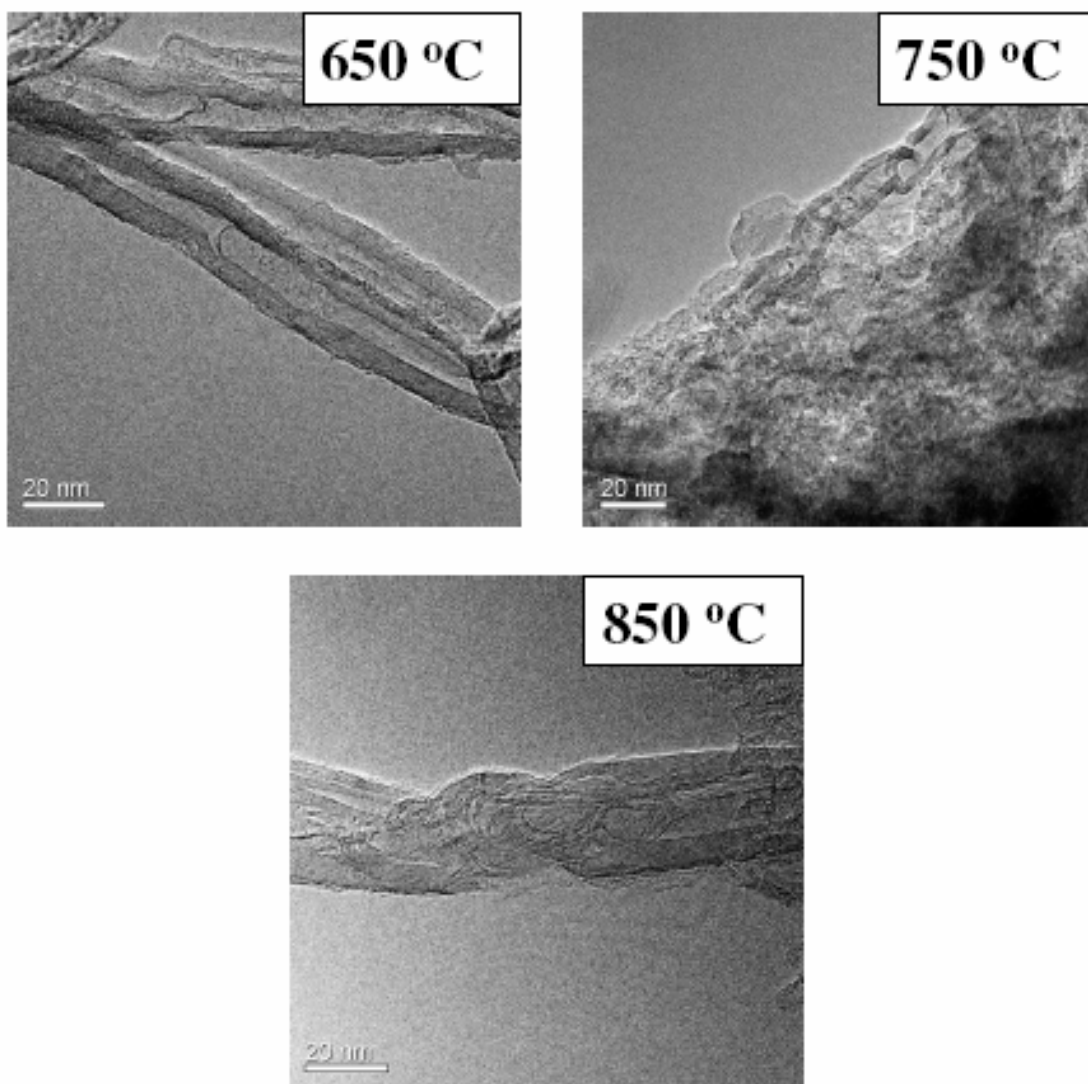


Rysunek 49. Stosunek pasm G i D widm ramanowskich nanorurek powstałych przy użyciu etanolu z wykorzystaniem różnych temperatur

Dla zbadanych temperatur najwyższy stosunek G/D uzyskano dla próbki otrzymanej w temperaturze 650 °C, co wskazuje na najwyższą jakość i czystość próbki.

Potwierdzenia powstania wielościennych nanorurek węglowych poszukiwano w badaniach metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej przy wykorzystaniu mikroskopu transmisyjnego FEI Tecnai F30.

Rysunek 50 przedstawia zdjęcia próbek otrzymanych w temperaturach 650 °C, 750 °C i 850 °C. Obserwacje z TEM potwierdzają, że we wszystkich temperaturach otrzymano wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT). Dodatkowo zauważono obecność wielościennych nanorurek węglowych typu bambusowego z typowymi przegrodami we wnętrzach nanorurek.



Rysunek 50. Wielościenne nanorurki węglowe otrzymane w temperaturach 650 °C, 750 °C i 850 °C przy wykorzystaniu etanolu jako źródła węgla

Średnica zewnętrzna nanorurek z przeprowadzonych eksperymentów była bardzo zbliżona i zawierała się w przedziale od 17 do 22 nm. Dalsze obserwacje doprowadziły do wniosku, iż materiały były oczyszczone z cząstek katalizatora, co potwierdziło skuteczność oczyszczania próbek za pomocą kwasu solnego, jednakże zauważono niewielką ilość amorficznego węgla osadzonego na nanorurkach.

Podsumowując tę część badań należy stwierdzić, że otrzymano materiał nanorurkowy przy wykorzystaniu cząstek żelaza i kobaltu (o średnicy pomiędzy 10 i 30 nm powstałych podczas syntezy ze związków organicznych) przy wykorzystaniu etanolu jako źródła węgla. Najlepszą ze zbadanych temperatur dla syntezy MWCNT była temperatura 650 °C, dla której wartość stosunku pasm G/D była najwyższa i opisywała najwyższą wydajność i czystość

otrzymanych MWCNT. Otrzymane relatywnie prostą metodą metaliczne nanocząstki żelaza i kobaltu doskonale nadają się do syntezy MWCNT o wielkości średnic równej $19,5 \pm 2,5 \text{ nm}$.

Rozdział 9. Funkcjonalizacja nanorurek węglowych

Jak dotąd wszystkie metody produkcji nanorurek węglowych prowadzą do otrzymywania mieszaniny złożonej z różnych rurek o odmiennych właściwościach. Istnieje zatem potrzeba unifikacji ich właściwości. Funkcjonalizacja nanorurek węglowych jest taką drogą. Jej potrzeba związana jest z możliwościami zastosowania nanorurek w wielu dziedzinach takich, jak między innymi elektronika czy też medycyna. W związku z tym w wielu ośrodkach na świecie pracuje nad metodami funkcjonalizacji.

Metody funkcjonalizacji nanorurek węglowych można podzielić na:

- Funkcjonalizację endohedralną – którą osiąga się poprzez wprowadzenie „obcej” substancji do rdzenia nanorurki [129],
- Funkcjonalizację egzohedralną – funkcjonalizacja związana z możliwością zmian powierzchni nanorurki przez:
 - kowalencyjne oddziaływanie z molekułami (poprzez wiązanie chemiczne np. takich grup funkcyjnych jak: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ czy też $-\text{COOCl}$) [130],
 - niekowalencyjne oddziaływanie (adsorpcja na powierzchni, otaczanie np. DNA, RNA) [131].

9.1. Funkcjonalizacja endohedralna nanorurek węglowych

Wypełnianie nanorurek węglowych spowodowało znaczny postęp w otrzymywaniu nowych materiałów z interesującymi właściwościami mechanicznymi i fizycznymi [132 – 134]. Istnieje wiele metod wypełniania nanorurek węglowych – od wypełniania uprzednio otrzymanego materiału nanorurkowego do wypełniania nanorurek podczas jednego kroku w trakcie syntezy [135]. Z uwagi na aktualność problemu i początkową fazę badań na świecie podjęto badania nad opracowaniem metodyki takiego procesu.

9.1.1. Wypełnianie nanorurek węglowych żelazem

Badania nad opracowaniem techniki funkcjonalizacji endohedralnej jednościennych nanorurek węglowych poprzez wypełnienie ich wnętrza materiałem ferromagnetycznym

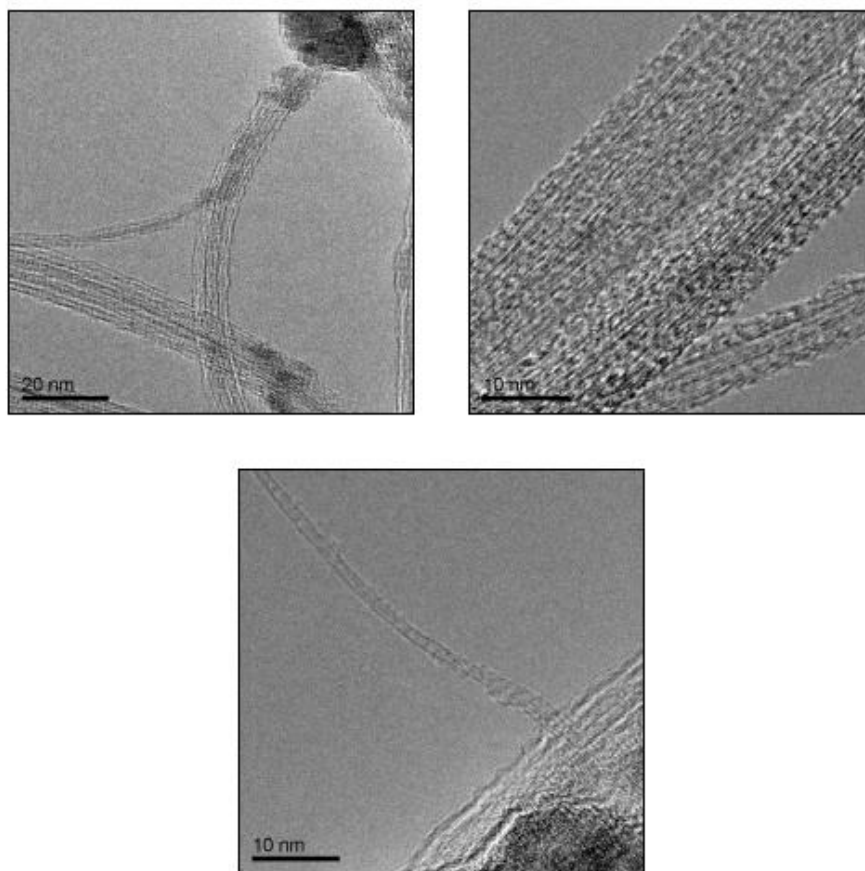
wiąże się z potrzebą opracowania technologii nowych materiałów, które mogłyby służyć jako m.in. nośniki pamięci.

Jako prekursor substancji ferromagnetycznej wybrano chlorek żelaza (III), który został umieszczony w nanorurkach o średnicy 1,5 nm.

Opracowano kilkietapową procedurę prowadzącą do syntezy wymaganego materiału. W pierwszym etapie przygotowano przesycony wodny roztwór FeCl_3 . W tym celu do zlewki z 30 cm^3 wody dejonizowanej stopniowo dodawano chlorek żelaza (III), aż do momentu ustania rozpuszczalności. Do tak przygotowanego roztworu dodano oczyszczone jednościenne nanorurki węglowe (SWCNT). Roztwór z nanorurkami węglowymi mieszano w temperaturze pokojowej przy wykorzystaniu mieszadła magnetycznego przez około 48 h.

Następnie otrzymany materiał poddano procesowi redukcji w atmosferze wodoru w temperaturze 500 °C w czasie 1 h. W procesie tym następowała redukcja chlorku żelaza (III) do żelaza.

Powstały materiał nanorurkowy sfunkcjonalizowany żelazem poddano analizie przy wykorzystaniu transmisyjnej mikroskopii elektronowej z opcją HAADF-STEM i EDX, dyfrakcji rentgenowskiej oraz badaniom właściwości magnetycznych

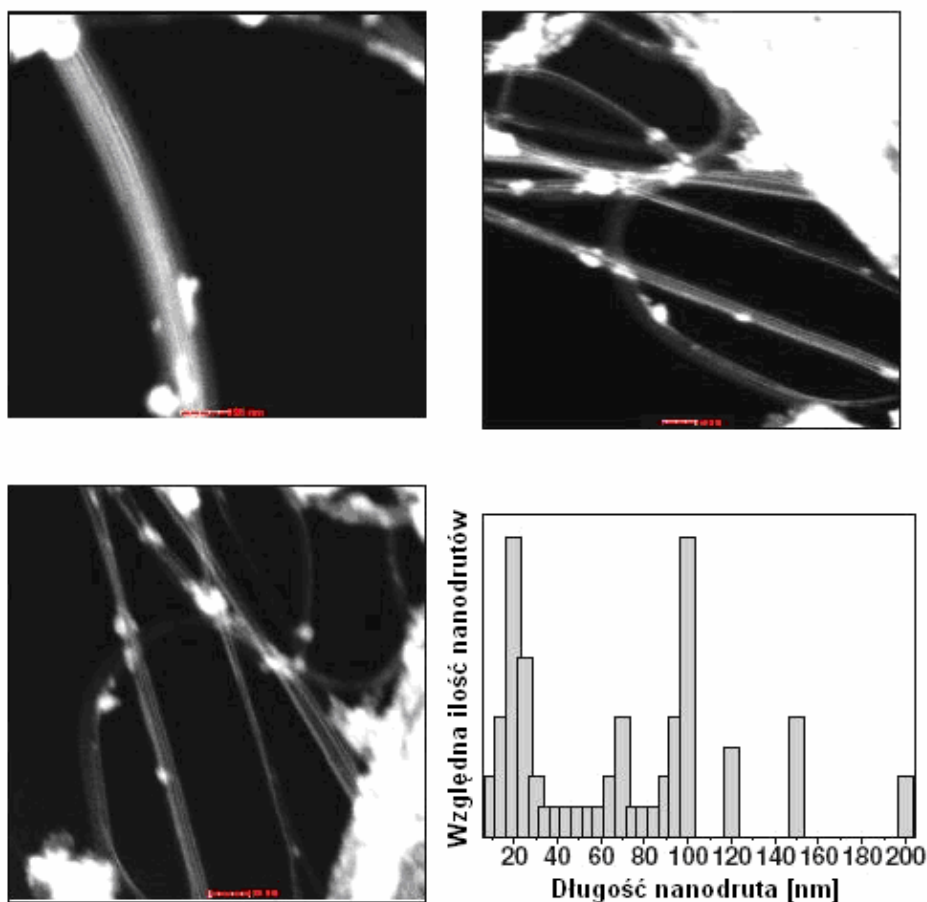


Rysunek 51. Wypełnione żelazem jednościenne nanorurki węglowe (Fe-SWCNT)

Wykonanie analizy wypełnionych SWCNT żelazem z użyciem tylko podstawowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej było bardzo trudne zważywszy na fakt, iż analizowane obiekty miały średnicę poniżej 1,5 nm, a odróżnienie pojedynczego druta żelaznego od nanorurki węglowej wymagało dużej precyzji pomiarowej.

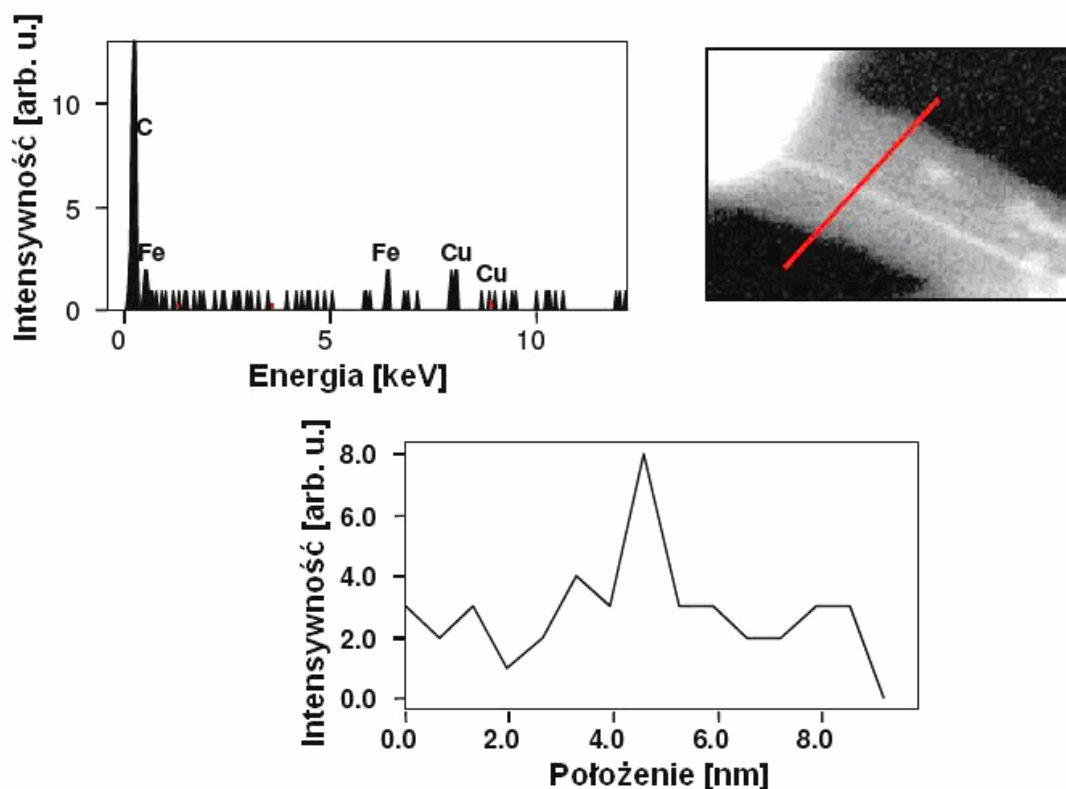
Na zdjęciach przedstawionych na rysunku 51 widać wypełnienia nanorurek węglowych żelazem. Wypełnienia te widoczne są na zdjęciach jako czarne smugi znajdujące się w rdzeniach nanorurek.

Analiza wykorzystująca opcję transmisyjnej mikroskopii elektronowej HAADF-STEM (high angle dark field w STEM) pokazuje cienkie i długie nanodrutu ujawniające wysoko wydajne wypełnienie nanorurek węglowych żelazem. Wypełnienie było częściowe lub całkowite; przykładowe zdjęcia wykonane z wykorzystaniem opcji ciemnego pola przedstawiono na rysunku 52. Dokładniejsza analiza obrazów pozwala stwierdzić, że długość większości nanodrutów zawiera się w przedziale od 50 do 100 nm. Wyniki przedstawiono jako histogram umieszczony na rysunku 52 w dolnym prawym panelu.



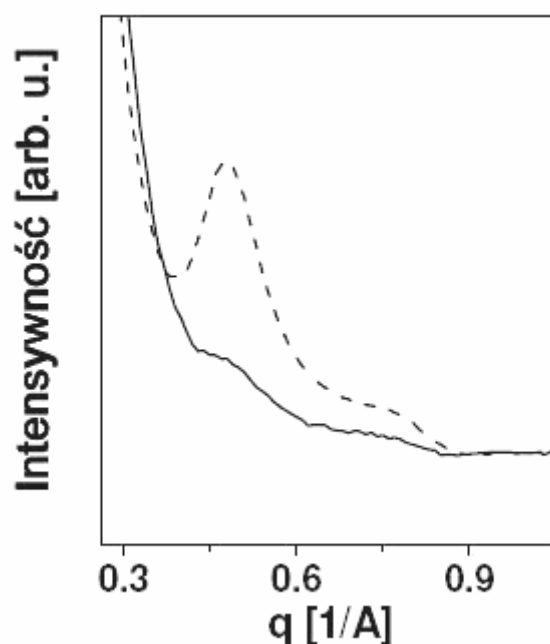
Rysunek 52. Dystrybucja długości nanodrutów żelaza znajdujących się we wnętrzu jednościennej nanorurki węglowej

Analiza metodą EDX przeprowadzona wzdłuż wiązki wypełnionych nanorurek przedstawiona na rysunku 53 wskazuje na to, że w skład próbki wchodzi wyłącznie węgiel i żelazo (panel lewy rysunku). Na widmie widoczny jest również pik od miedzi pochodzący od siatki do przygotowania próbki. Natomiast na wykresie przedstawionym na prawym dolnym panelu przedstawiona jest stężenie profilowe żelaza zmierzone w poprzek wiązki rurek z panelu prawego. Jest to przekonującym dowodem na to, iż rdzenie nanorurek są częściowo bądź też całkowicie wypełnione metalicznym drutem żelaznym o średnicy poniżej 1,5 nm.



Rysunek 53. Analiza EDX wiązki nanorurek węglowych wypełnionych żelazem (lewy panel) przeprowadzona w poprzek wiązki ze zdjęcia HAADF (prawy panel). Panel dolny przedstawia stężenie profilowe żelaza zmierzone w poprzek wiązki rurek z panelu prawego

Wprowadzenie nowego materiału może zmienić właściwości samej nanorurki. Aby to sprawdzić porównano właściwości nanorurek przed i po funkcjonalizacji. Badania te przeprowadzono przy użyciu dyfrakcji elektronów wykorzystując spektrometr strat energii elektronu (EELS). Dyfrakcja elektronów jest użyteczną techniką sprawdzającą strukturę sieci krystalicznej i średnią średnicę wiązek jednościennej nanorurek węglowych (SWCNT) [136-138]. Na dyfraktogramie przedstawionym na rysunku 54 wartość piku około 0,48 1/Å jest opisywana jako pierwszy pik dyfrakcyjny związany z obecnością wiązek tworzonych przez jednościenne nanorurki węglowe oddziałujących dzięki siłom van der Waalsa.



Rysunek 54. Pierwszy pik dyfrakcyjny związany z obecnością wiązek tworzonych przez referencyjny materiał jednościennych nanorurek węglowych (linia kreskowana) i materiał wypełniony żelazem (linia ciągła)

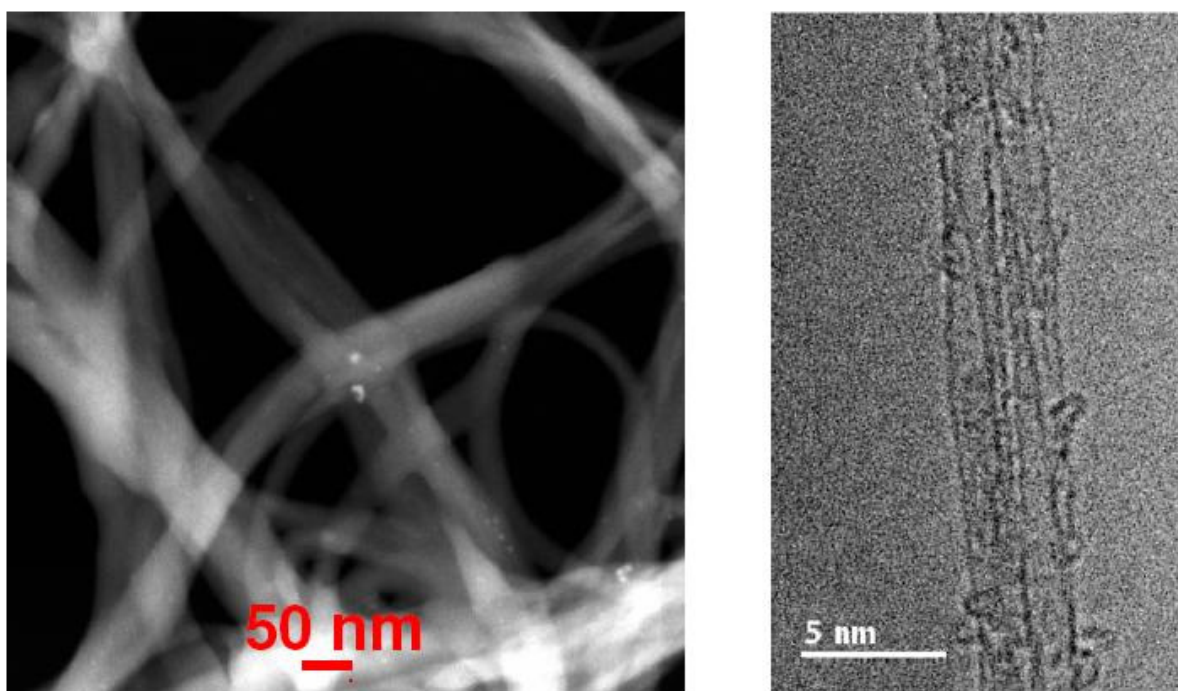
Porównanie pierwszego wiązkowego piku dyfrakcyjnego jest dogodną techniką do określenia czy wewnętrzne kanały nanorurek węglowych są wypełnione ze względu na obecność przesunięcia tego piku. Porównując pik wiązkowy z czystej niewypełnionej próbki i z próbki wypełnionej żelazem zauważono, iż pozycja piku dla czystego materiału wynosiła $0,49 \pm 0,02$ 1/Å, natomiast dla materiału wypełnionego żelazem $0,48 \pm 0,02$ 1/Å. Zatem, pik wiązkowy nie zmienił swojego położenia w związku z tym można powiedzieć, iż żelazo znajduje się we wnętrzu nanorurek, a nie w przestrzeniach międzyrurkowych. Gdyby żelazo znajdowało się w przestrzeniach międzyrurkami w wiązkach, spowodowało by to zwiększenie się sieci krystalicznej [139-141], a tym samym położenie piku wiązkowego uległoby przesunięciu.

Dodatkowo można stwierdzić, iż nanorurka węglowa wykorzystana została jako nanoreaktor do przeprowadzenia reakcji redukcji chlorku żelaza (III) znajdującego się w jej wnętrzu do metalicznego żelaza przy użyciu wodoru w temperaturze 500 °C.

9.1.2. Wypełnianie nanorurek węglowych chlorkiem srebra (AgCl)

Badania nad opracowaniem techniki funkcjonalizacji endohedralnej jednościennej nanorurek węglowych przez wypełnienie ich wnętrza chlorkiem srebra wiąże się z faktem, iż chlorek srebra jest substancją, która może mieć potencjalne zastosowanie jako nanosensor temperatury.

Jako prekursor wypełnienia wybrano azotan (V) srebra, który został umieszczony w nanorurkach o średnicy 1,5 nm. W pierwszym etapie przygotowano przesycony wodny roztwór AgNO_3 . W tym celu do zlewki z 30 cm^3 wody dejonizowanej stopniowo dodawano azotan (V) srebra aż do momentu ustania rozpuszczalności. Do tak przygotowanego roztworu dodano oczyszczone jednościenne nanorurki węglowe (SWCNT). Roztwór z nanorurkami węglowymi mieszano w temperaturze pokojowej przy wykorzystaniu mieszadła magnetycznego około 48 h w zaciemnionym otoczeniu w celu uniknięcia rozłożenia soli srebra. Otrzymany materiał poddano procesowi filtracji i oczyszczania z pozostałości rozpuszczonej soli, przemywając kilkakrotnie wodą i acetonem. Następnie otrzymany materiał poddano kolejnemu procesowi mieszania w roztworze 5 M kwasu solnego przez 48 h w zaciemnionym otoczeniu.

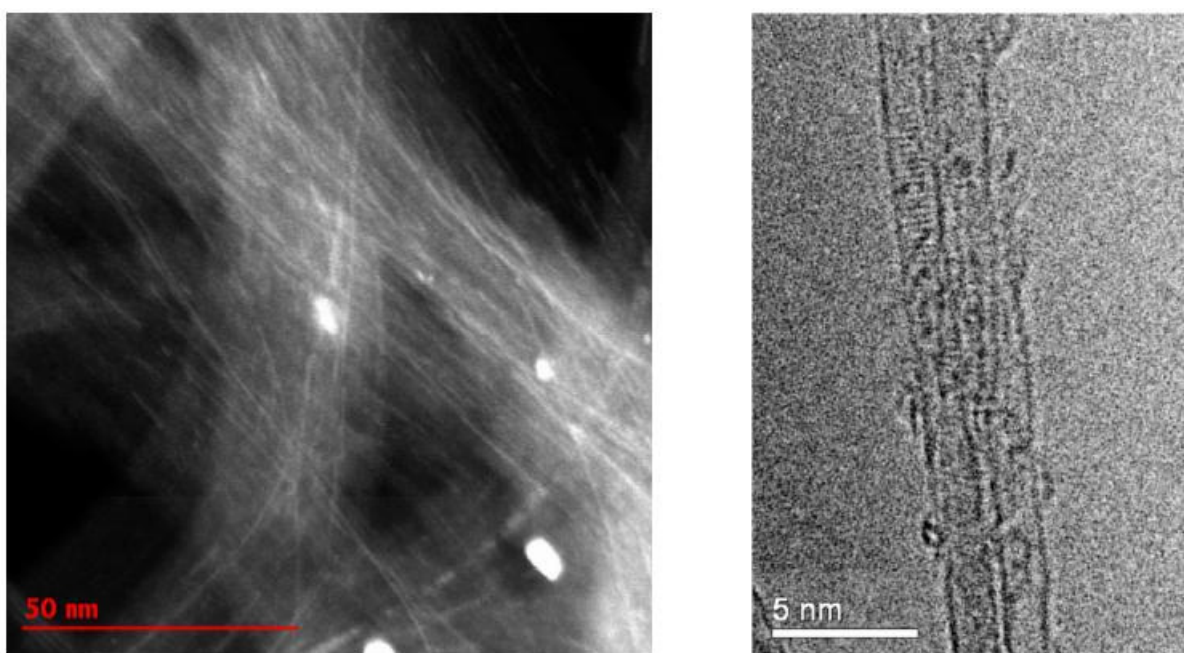


Rysunek 55. Zdjęcia z opcji ciemnego (lewy panel) i jasnego pola (prawy panel) jednościennej nanorurek węglowych próbki referencyjnej niewypełnionej (SWCNT)

Powstały materiał nanorurkowy sfunkcjonalizowany chlorkiem srebra poddano analizie przy wykorzystaniu transmisyjnej mikroskopii elektronowej z opcją HAADF-STEM i EDX, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz spektroskopii ramanowskiej przy wykorzystaniu lasera o długości fali równej 514 nm.

Rysunek 55 przedstawia zdjęcie materiału referencyjnego jednościennej nanorurek węglowych (SWCNT) (lewy panel – opcja ciemnego pola, prawy panel – opcja jasnego pola). Wyraźnie widać iż próbka nie zawiera wypełnień wewnątrz rurek.

Dla porównania próbki referencyjnej i po jej wypełnieniu przeprowadzono analizę za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej na materiale po wypełnieniu.

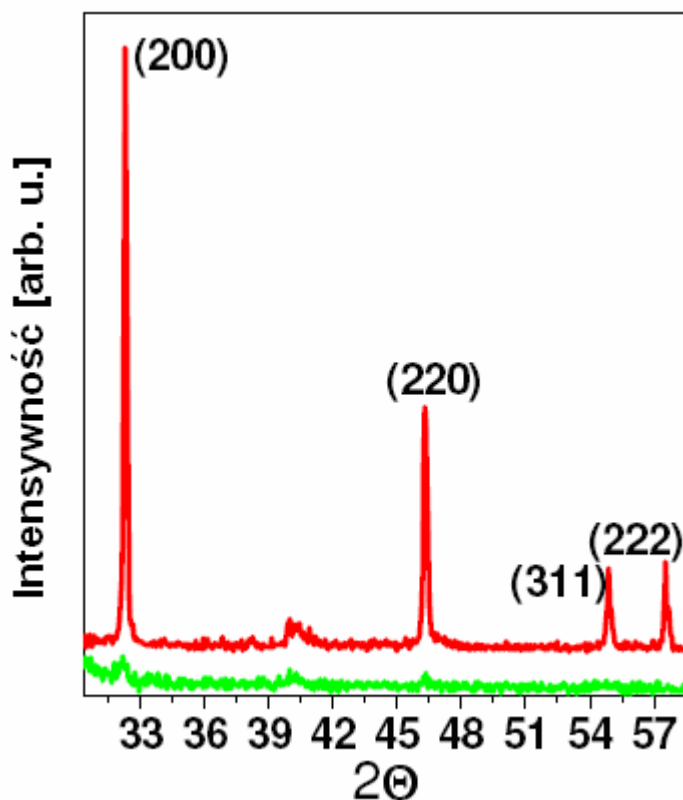


Rysunek 56. Zdjęcia z opcji ciemnego (lewy panel) i jasnego pola (prawy panel) jednościennej nanorurek węglowych wypełnionej chlorkiem srebra (AgCl – SWCNT)

Rysunek 56 przedstawia zdjęcia jednościennej nanorurek węglowych wypełnionych chlorkiem srebra (AgCl-SWCNT) (lewy panel – opcja ciemnego pola, prawy panel zdjęcie z opcji jasnego pola). Zdjęcia próbki wypełnionej pokazują bardzo cienkie nanodrutu o długości od 10 nm do 200-400 nm. Wiele nanodrutów w próbce ma długość taką, jak same nanorurki.. Dodatkowo zdjęcia z opcji jasnego pola pokazują obecność wypełnienia w nanorurkach AgCl-SWCNT.

Aby udowodnić, iż nanorurki węglowe zostały wypełnione chlorkiem srebra przeprowadzono proces usunięcia wypełnienia chlorku srebra z wnętrza nanorurek za pomocą wody amoniakalnej.

Na rysunku 57 przedstawiono wyniki z analizy przeprowadzonej za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej próbki AgCl-SWCNT (linia czerwona) i próbki po usunięciu wypełnienia za pomocą wody amoniakalnej (linia zielona).



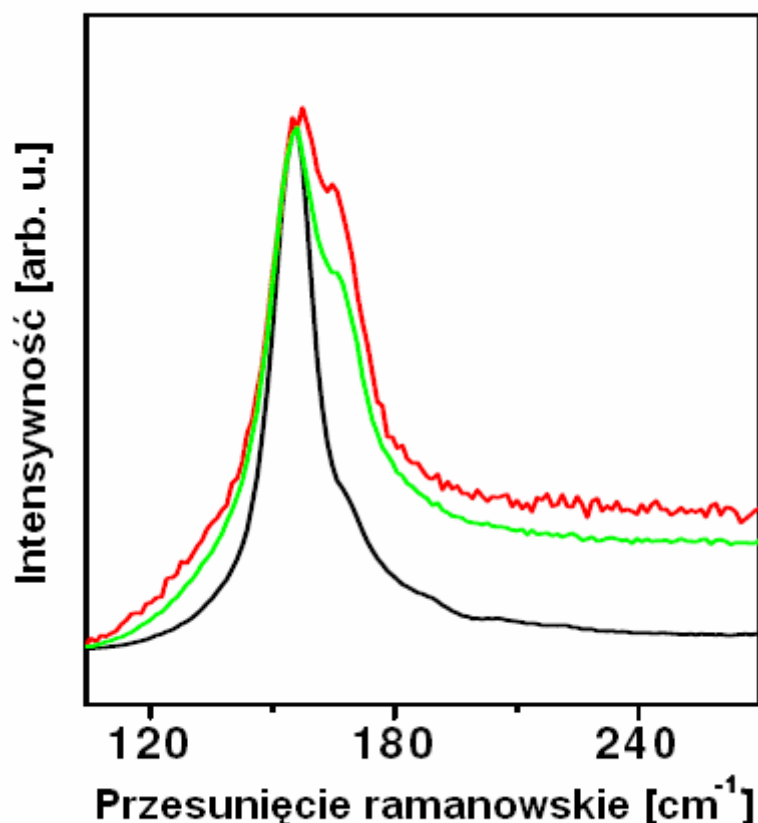
Rysunek 57. Dyfraktogram rentgenowski próbki jednościennych nanorurek węglowych wypełnionych chlorkiem srebra (linia czerwona) i próbki po usunięciu wypełnienia wodą amoniakalną (linia zielona)

Piki wskazujące na obecność AgCl w próbce zostały odpowiednio oznaczone ich indeksami hkl. Porównując dwie linie można łatwo zauważyć prawie całkowity zanik intensywności związanych z chlorkiem srebra dla próbki po przemyciu wodą amoniakalną, pozostało około 5 % intensywności odnośnie materiału wypełnionego. Jest to potwierdzenie, że traktowanie próbki AgCl-SWCNT wodą amoniakalną jest wydajną metodą usunięcia chlorku srebra z wnętrza nanorurek węglowych.

Rezonansowa spektroskopia ramanowska w obszarze pasm RBM przy wykorzystaniu lasera o długości fali 514 nm została użyta w celu określenia efektu wypełnienia wnętrza

jednościennych nanorurek węglowych chlorkiem srebra (linia czerwona) i jego usunięcia za pomocą wody amoniakalnej (linia zielona) uwzględniając pasma od materiału referencyjnego (linia czarna). Wyniki przedstawiono na rysunku 58.

Położenie głównego pasma RBM jest umiejscowione w okolicy $155,4\text{ cm}^{-1}$ dla materiału referencyjnego, a po wypełnieniu chlorkiem srebra zauważalne jest przesunięcie o około 2 cm^{-1} – linia czerwona, następnie po usunięciu wypełnienia za pomocą wody amoniakalnej pasmo RBM wraca do swojej pierwotnej pozycji z przed wypełnienia.



Rysunek 58. Widma ramanowskie w obszarze pasm RBM zmierzone przy wykorzystaniu lasera o długości fali 514 nm (linia czarna – materiał referencyjny SWCNT nie sfunkcjonalizowany, linia czerwona – próbka wypełniona chlorkiem srebra, linia zielona – wypełniona próbka chlorkiem srebra po przemyciu wodą amoniakalną)

Podsumowując tę część badań należy stwierdzić, że reakcja wymiany przeprowadzona we wnętrzu jednościennych nanorurek węglowych została przeprowadzona z sukcesem. Dodatkowo pokazano, iż wypełnienie chlorkiem srebra może być usunięte za pomocą wody

amoniakalnej Dowodzi to, że nanorurka może stanowić nanoreaktor do przeprowadzania reakcji w skali nano.

Metodę produkcji tego materiału zgłoszono do opatentowania nr P381943.

9.2. Funkcjonalizacja egzohedralna nanorurek węglowych

9.2.1. Funkcjonalizacja egzohedralna jednościennych nanorurek węglowych za pomocą związków tytanu

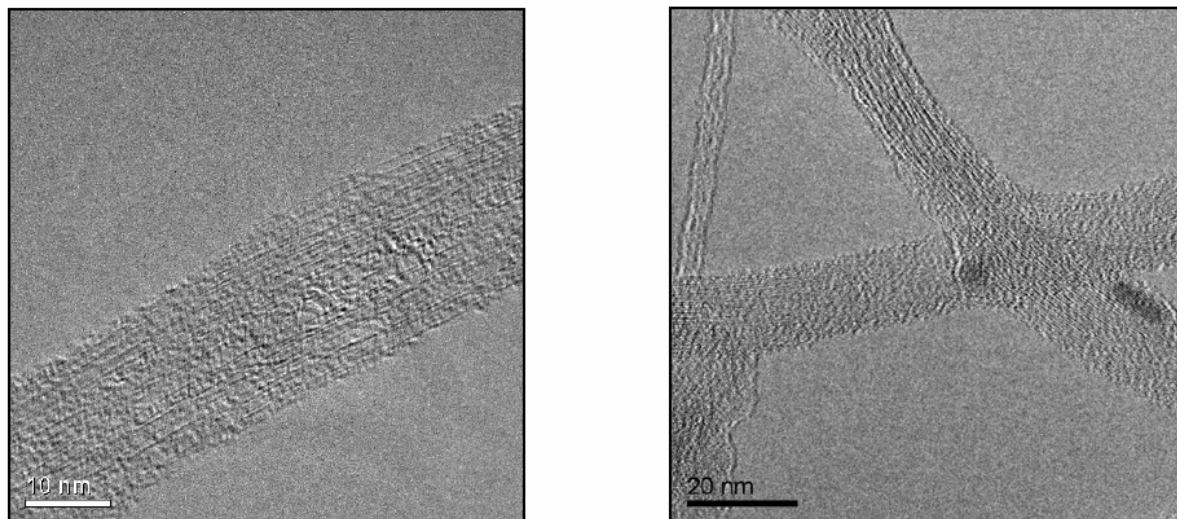
Celem tych badań była modyfikacja struktury jednościennych nanorurek węglowych związkami tytanu w celu otrzymania nowego materiału przejawiającego podwyższone właściwości sorpcyjne wodoru. Jak donoszą dane literaturowe materiał taki posiada wysoką zdolność magazynowania wodoru w granicach 8 % wagowych [142]. Strukturę otrzymanego materiału badano przy wykorzystaniu transmisyjnej mikroskopii elektronowej z opcją HAADF-STEM i EDX. Dodatkowo badano proces magazynowania wodoru przy wykorzystaniu metody wolumetrycznej w przedziale ciśnień od 10 do 80 *bar*. Wyliczenia teoretyczne sugerują, że jednościenne nanorurki węglowe modyfikowane tytanem (Ti-SWCNT) nadają się do procesów magazynowania wodoru [142]. Według teoretyków jeden atom Ti znajdujący się na powierzchni nanorurki węglowej może wiązać aż do czterech atomów wodoru. Mechanizm ten jest tłumaczony poprzez wystąpienie swoistej hybrydyzacji pomiędzy atomami tytanu i wodoru. Jak dotąd nikomu nie udało się otrzymać takiego materiału.

Procesy modyfikacji nanorurek węglowych związkami tytanu prowadzono przez osadzanie par tetrabutylortotytanianu ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ – (TBOT)) na powierzchni jednościennych nanorurek węglowych.

Proces przeprowadzono w dwóch etapach. W pierwszym etapie w piecu grzewczym zaopatrzonym w rurę kwarcową umieszczono dwa tygielki; z materiałem węglowym w jednym i związkiem tytanu w drugim. Proces prowadzono przez 1 *h* w temp. 300 °C. Podczas trwania procesu przez piec przepuszczany był argon z prędkością 400 cm^3/min . Użycie argonu miało na celu zagwarantowanie naniesienia związków tytanu na materiał węglowy jak również odprowadzenie nadmiaru par powstających podczas procesu.

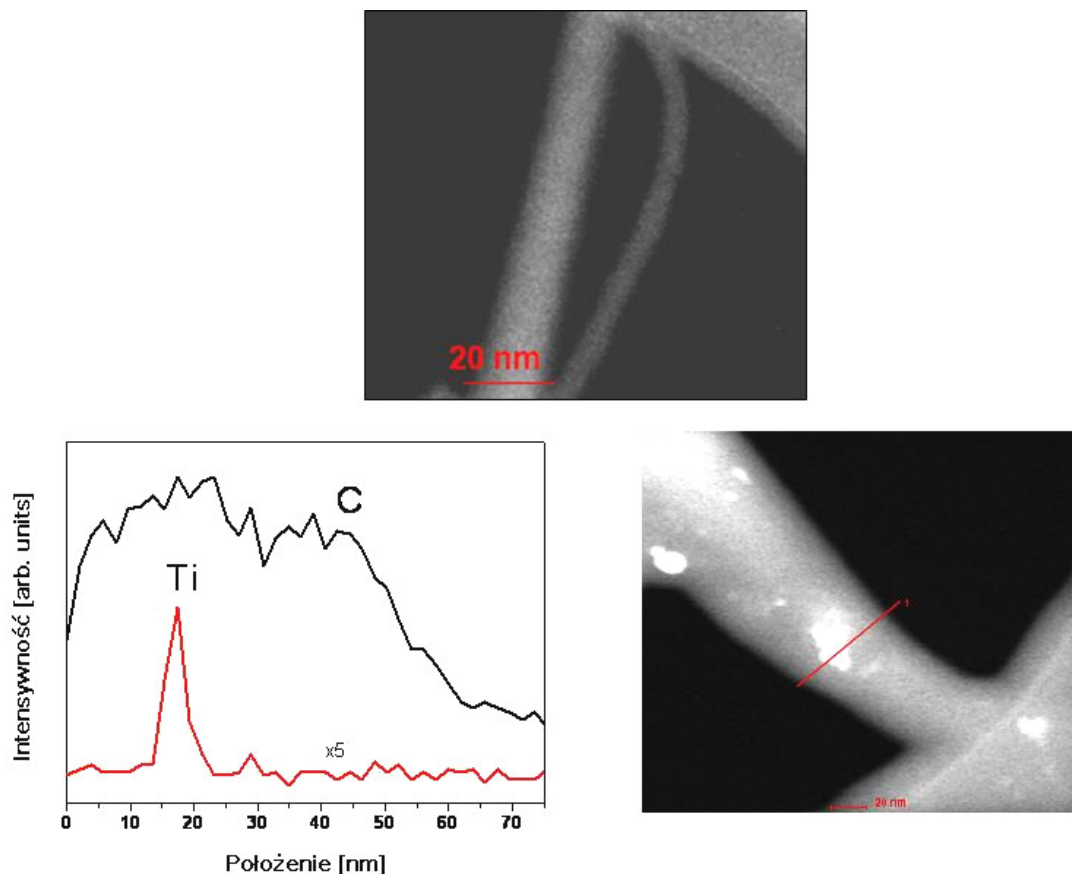
W drugim etapie próbkę podano wygrzewaniu w temp. 600 °C. Miało na celu ujednolicenie składu materiału przez usunięcie organicznych pozostałości z procesu parowania TBOT. Proces przebiegał w próżni około $2,9 \cdot 10^{-2}$ *mbar* w atmosferze wodoru.

Badania morfologii i składu chemicznego SWCNT modyfikowanych tytanem (Ti-SWCNT) z transmisyjnego mikroskopu elektronowego z opcjami STEM-HAADF i EDX przedstawione są na rysunku 59 i 60.



Rysunek 59. Zdjęcia z transmisyjnej mikroskopii elektronowej przedstawiające różnice pomiędzy materiałem referencyjnym (lewy panel) a materiałem zmodyfikowanym związkami tytanu (prawy panel)

Na rysunku 59 przedstawiono porównanie materiału startowego (lewa strona rysunku) z materiałem zmodyfikowanym tytanem (prawa strona rysunku). Pierwsza zauważalna różnica jest taka, że na zdjęciu materiału zmodyfikowanego widać ciemniejsze miejsca w strukturze nanorurkowej. Dodatkowo analizując prawą stronę rysunku można stwierdzić biorąc pod uwagę odległości międzypłaszczyznowe w strukturze krystalograficznej, że w strukturę nanorurki wbudował się tytan. Potwierdzenia tej obserwacji poszukiwano stosując analizę wykorzystującą opcję HAADF-STEM w połączeniu z EDX. Wyniki przedstawiono na rysunku 60. W górnej części rysunku przedstawiono zdjęcie próbki referencyjnej, które po porównaniu ze zdjęciem z panelu dolnego prawego pokazuje, iż materiał zmodyfikowany związkami tytanu zawiera dodatkowe składniki w strukturze. Wykonując analizę profilową EDX wzdłuż czerwonej linii widocznej na zdjęciu materiału zmodyfikowanego potwierdzono, iż związkiem modyfikującym strukturę nanorurki jest tytan



Rysunek 60. Zdjęcia z transmisyjnej mikroskopii elektronowej z opcjami STEM-HAADF i EDX – zdjęcie materiału referencyjnego (panel górny), analiza EDX (panel dolny lewy) materiału zmodyfikowanego związkami tytanu (panel dolny prawy)

Na tak zmodyfikowanym materiale Ti-SWCNT przeprowadzono proces magazynowania wodoru przy wykorzystaniu metody wolumetrycznej w przedziale ciśnień od 10 do 80 bar, porównując wyniki uzyskane podczas magazynowania wodoru wykorzystującego próbkę niezmodyfikowaną. Otrzymane wyniki wskazują, iż materiał zmodyfikowany związkami tytanu przejawia zdolności magazynowania wodoru ok. 7 % wag., natomiast materiał startowy przejawiał zerową zdolność magazynowania.

Biorąc pod uwagę wyliczenia teoretyczne przeprowadzone przez Yildirma [142] i badania wykorzystujące metodę wolumetryczną w celu magazynowania wodoru w nanorurkach zmodyfikowanych tytanem stwierdzono, iż materiał ten jest obiecującym materiałem, który będzie mógł być wykorzystany w celach magazynowania wodoru. Wymagane jest przeprowadzenie dodatkowych eksperymentów magazynowania wodoru przy wykorzystaniu innych technik, które potwierdzą zdolność magazynowania wodoru przez ten materiał.

Metodę produkcji tego materiału zgłoszono do opatentowania nr P381324.

Rozdział 10. Podsumowanie i Wnioski

W tej pracy przedstawiono zastosowanie metod spektroskopowych i mikroskopowych w celu scharakteryzowania materiałów nanorurkowych. Obiektami charakteryzowanymi były jednościenne-, dwuścienne i wielościenne nanorurki węglowe, zarówno czyste jak i sfunkcjonalizowane.

W szczególności stwierdzono, że:

- Metan z katalizatorem Co/Fe stanowią układ odpowiedni do produkowania z dużą wydajnością dwuściennych nanorurek węglowych (DWCNT) o wysokiej czystości. Co więcej, wyniki szczegółowych analiz temperaturowych pokrywają się, z wynikami z szybkiego i uniwersalnego badania metodą LA-CVD.
- Do otrzymywania SWCNT przy wykorzystaniu katalizatora Co/Fe bardziej odpowiednim źródłem węgla okazał się etanol.
- Połączenie dwóch technik CVD: z zastosowaniem lasera i termicznej, pozwala na szybką weryfikację przydatności danego katalizatora.
- Dzięki zastosowaniu techniki LA-CVD łatwo jest wybrać źródło węgla odpowiednie do żądanego materiału (SWCNT czy też DWCNT) i dokonać szybkiej optymalizacji procesu.
- Potwierdzono, że technika CVD wykorzystująca laser (LA-CVD) jest łatwym i prostym sposobem przyspieszenia i optymalizowania warunków produkcji. Pozwala dobrać odpowiednich dla wybranego materiału nanorurkowego katalizatora i źródła węgla.
- Wraz ze wzrostem udziału MgO w katalizatorze następuje stopniowy wzrost czystości próbek. Zależność osiąga maksimum dla stosunku molowego 200, a następnie ulega spadkowi.

- Podczas wzrostu udziału zawartości tlenu magnezu w katalizatorach następuje zmniejszenie zawartości i wielkości cząstek metali będących katalizatorami. Efektem tego podczas syntez jest redukcja rozmiaru średnic wielościennych nanorurek węglowych. Jest to potwierdzenie znanego faktu, że powstawanie wielościennych nanorurek węglowych następuje na większych cząstkach metali.
- Podwyższenie udziału źródła węgla podczas syntezy prowadzi do bardzo istotnych zmian w rodzaju otrzymywanego materiału. Przy wykorzystaniu niskiej zawartości źródła węgla (50 *mbar*) otrzymano SWCNT, natomiast przy wysokiej zawartości tego źródła (500 *mbar*) otrzymano MWCNT. Umożliwia to planowanie produkcji wybranego rodzaju otrzymywanych nanorurek na tym samym katalizatorze, przez dopasowanie zawartości wprowadzanego źródła węgla podczas syntezy.
- Większe cząstki są odpowiedzialne za powstawanie MWCNT, a mniejsze za powstawanie SWCNT. Wynika to bezpośrednio z przeprowadzonych analiz wielkości cząstek katalizatorów po syntezach przy wykorzystaniu niższej (50 *mbar*) i wyższej (500 *mbar*) zawartości źródła węgla.
- W przypadku eksperymentów z niższą zawartością źródła węgla średnice katalizatorów zawierają się w przedziale od 2 do 17 *nm*, podczas gdy przy wyższej zawartości rozmiar ten zawiera się w przedziale pomiędzy 11 i 25 *nm*.
- Zaobserwowano tendencję wskazującą na wzrost czystości dla próbek o składzie pomiędzy 10 a 50 zawartości MgO. Następnie pomiędzy 50 a 100 następuje nagły stopniowy spadek aż do zawartości molowej MgO 300.
- Otrzymano materiał nanorurkowy przy wykorzystaniu cząstek żelaza i kobaltu (o średnicy pomiędzy 10 i 30 *nm* powstałych podczas syntezy ze związków organicznych) przy wykorzystaniu etanolu jako źródła węgla. Najlepszą ze zbadanych temperatur dla syntezy MWCNT była temperatura 650 °C.
- Otrzymane relatywnie prostą metodą metaliczne nanocząstki żelaza i kobaltu doskonale nadają się do syntezy MWCNT o wielkości średnic równej $19,5 \pm 2,5$ *nm*.

- Opracowano kilkustopniową procedurę prowadzącą do syntezy nanorurek węglowych wypełnionych żelazem. Wypełnienie było częściowe lub całkowite, długość większości nanodrutów zawiera się w przedziale od 50 do 100 *nm*.
- Wprowadzenie nowego materiału może zmienić właściwości samej nanorurki. Aby to sprawdzić porównano właściwości nanorurek przed i po funkcjonalizacji.
- Dodatkowo można stwierdzić, iż nanorurka węglowa wykorzystana została jako nanoreaktor do przeprowadzenia reakcji redukcji chlorku żelaza (III) znajdującego się w jej wnętrzu do metalicznego żelaza przy użyciu wodoru w temperaturze 500 °C.
- Reakcja wymiany przeprowadzona we wnętrzu jednościennej nanorurki węglowej została przeprowadzona z sukcesem. Dodatkowo pokazano, iż wypełnienie chlorkiem srebra może być usunięte za pomocą wody amoniakalnej. Dowodzi to, że nanorurka może stanowić nanoreaktor do przeprowadzania reakcji w skali nano.
- Pierwsza zauważalna różnica między SWCNT przed i po modyfikacji jest taka, że na zdjęciu materiału zmodyfikowanego widać ciemniejsze miejsca w strukturze nanorurkowej. Dodatkowo można stwierdzić biorąc pod uwagę odległości międzypłaszczyznowe w strukturze krystalograficznej, że w strukturę nanorurki wbudował się tytan.
- Otrzymane wyniki magazynowania wodoru metodą wolumetryczną wskazują, iż materiał zmodyfikowany związkami tytanu przejawia zdolności magazynowania wodoru ok. 7 % wag., natomiast materiał startowy przejawiał zerową zdolność magazynowania.
- W nanorurkach zmodyfikowanych tytanem stwierdzono, iż materiał ten jest obiecującym materiałem, który będzie mógł być wykorzystany w celach magazynowania wodoru. Wymagane jest przeprowadzenie dodatkowych eksperymentów magazynowania wodoru przy wykorzystaniu innych technik, które potwierdzą zdolność magazynowania wodoru przez ten materiał.

Wykaz rysunków

Rysunek. 1. Modele jednościennej (A), dwuściennej (B) i wielościennej (C) nanorurki węglowej [3]

Rysunek 2. Struktura jednościennej nanorurki węglowej [5]

Rysunek. 3. Płaszczyzna heksagonalna z wektorem i kątem chiralnym [23]

Rysunek 4. Klasyfikacja SWCNTs pod względem skrętności [1]

Rysunek 5. Widmo stanów elektronowych w funkcji $I(V)$ [1]

Rysunek 6. Obliczone i eksperymentalne właściwości elektronowe nanorurki metalicznej i półprzewodzącej [1]

Rysunek 7. Schemat układu do pomiaru przewodności elektrycznej nanorurek węglowych [1]

Rysunek 8. Płaskoekranowy panel wyświetlający FED oparty na nanorurkach węglowych [27]

Rysunek 9. Etapy przygotowania układu do pomiaru właściwości emisyjnych nanorurek węglowych: (a) kształtowanie przewodzącego podłoża; (b) nałożenie warstwy polisilanu i trawienie promieniowaniem UV; (c) wykorzystanie zjawiska elektroforezy w celu naniesienia warstwy nanorurek; (d) układ gotowy do pomiaru [1]

Rysunek 10. Podatności magnetyczne różnych odmian węgla w funkcji temperatury [1]

Rysunek 11. Modele matematyczne deformacji jednościennych nanorurek węglowych [1]

Rysunek 12. Widmo absorpcyjne i fotoluminescencyjne izolowanych SWCNTs [1]

Rysunek 13. Widmo fotoluminescencji izolowanych SWCNTs (temp. pokojowa, wzbudzenie przy pomocy lasera o długość fali 532 nm i energii 1,0 mW) [1]

Rysunek 14. Schemat polimeru kompozytowego opartego na nanorurkach [1]

Rysunek 15. Schemat przedstawiający układ do syntezy nanorurek węglowych wykorzystujący metodę elektrołukową [45]

Rysunek 16. Schemat otrzymywania nanorurek węglowych przy wykorzystaniu metody laserowej [55]

Rysunek 17. Przykładowy schemat otrzymywania nanorurek węglowych przy wykorzystaniu metody pirolizy katalitycznej [63]

Rysunek 18. Schematy mechanizmów wzrostu końcówkowego i korzeniowego dla włókien węglowych [95]

Rysunek 19. Zdjęcia z transmisyjnego mikroskopu elektronowego przedstawiające zamknięte górne końce nanorurek (a i b) oraz otwarte końce stanowiące korzenie nanorurek (c i d) [104]

Rysunek 20. Mikroskop ramanowski inVia firmy Renishaw

Rysunek 21. Widmo Ramana jednościennych nanorurek węglowych zmierzone dla szerokiego zakresu częstości (użyty laser o długości fali 785 nm = 1,58 eV); RBM – drganie normalne „oddychające”; * - pasmo związane z podłożem, pasmo D – mod pochodzący z „nieuporządkowania”, pasmo G – „grafito pochodne” – mod tangencjalny

Rysunek 22. Wykres Kataury przedstawiający wzbudzenie odpowiednich nanorurek węglowych (kropki różowe – nanorurki metaliczne, kropki czarne – nanorurki półprzewodnikowe) o określonej średnicy w zależności od energii lasera użytego podczas pomiaru (w tym przypadku linia zielona – laser o energii 2.41 eV, linia czerwona – laser o energii 1.58 eV)

Rysunek 23. Schemat transmisyjnego mikroskopu elektronowego[109]

Rysunek 24. Transmisyjny mikroskop elektronowy Tecnai F20 firmy FEI

Rysunek 25. Schemat przedstawiający możliwe wzbudzenia elektronowe (wzbudzenie rdzenia atomowego i wzbudzenie pasma walencyjnego) oraz geometrię rozproszonych elektronów (panel środkowy)

Rysunek 26. Schemat przedstawiający spektrometr strat energii elektronów znajdujący się w Instytucie Ciała Stałego (IFW) w Dreźnie

Rysunek 27. Widma ramanowskie nanorurek węglowych powstałych przy wykorzystaniu techniki LA-CVD z użyciem metanu (linia czerwona) i etanolu (linia czarna)

Rysunek 28. SWCNT otrzymane w wyniku LA-CVD z użyciem etanolu

Rysunek 29. DWCNT – A i TWCNT – B otrzymane w wyniku LA-CVD z użyciem metanu

Rysunek 30. Widma ramanowskie SWCNT i DWCNT powstałych w wyniku T-CVD przy użyciu metanu z wykorzystaniem różnych temperatur: 650 °C – linia czarna, 750 °C – linia czerwona, 850 °C – linia niebieska, 960 °C – linia zielona

Rysunek 31. Stosunek pasm G i D widm ramanowskich nanorurek powstałych w procesie T-CVD przy użyciu metanu z wykorzystaniem różnych temperatur

Rysunek 32. Zdjęcia TEM DWCNT powstałych w wyniku syntezy T-CVD w temperaturze 750 °C przy wykorzystaniu metanu

Rysunek 33. Histogram średnic zewnętrznych nanorurek węglowych w DWCNT otrzymanych w procesie T-CVD przy użyciu metanu w temperaturze 750 °C

Rysunek 34. Histogram liczby ścian nanorurek węglowych otrzymanych w procesie T-CVD przy użyciu metanu w temperaturze 750 °C

Rysunek 35. Widma ramanowskie MWCNT i SWCNT powstałych w wyniku T-CVD przy wykorzystaniu etanolu przy różnych temperaturach procesu: 650 °C – linia czarna, 750 °C – linia czerwona, 850 °C – linia niebieska, 960 °C – linia zielona

Rysunek 36. Wielościenne nanorurki węglowe otrzymane w wyniku T-CVD z wykorzystaniem etanolu w temperaturze 650 °C (panel lewy) i w temperaturze 750 °C (panel prawy)

Rysunek 37. Stosunek pasm G i D widm ramanowskich nanorurek powstałych w procesie T-CVD przy użyciu etanolu w różnych temperaturach

Rysunek 38. Jednościenne nanorurki węglowe otrzymane w wyniku T-CVD z wykorzystaniem etanolu w temperaturze 850 °C (panel lewy) i w temperaturze 950 °C (panel prawy)

Rysunek 39 A i B. Zdjęcia TEM SWCNT otrzymanych na katalizatorach o różnym składzie molowym, powstałych w wyniku syntezy T-CVD w temperaturze 850 °C przy wykorzystaniu etanolu jako źródła węgla

Rysunek 40. Widma ramanowskie SWCNT otrzymanych metodą T-CVD z użyciem etanolu na katalizatorach o różnej zawartości molowej MgO: 50 – linia czarna, 100 – linia czerwona, 150 – linia zielona, 200 – linia niebieska, 250 – linia błękitna, 300 – linia różowa. Panel lewy – obszar RBM, panel prawy – obszar pasm G i D

Rysunek 41. Krzywa przedstawiająca stosunek pasm G/D do odpowiedniej zawartości MgO w katalizatorach (1:1:10, 1:1:50, 1:1:100, 1:1:150, 1:1:200, 1:1:250, 1:1:300, – Fe:Co:MgO; stosunki molowe)

Rysunek 42. Widmo ramanowskie próbki MWCNT powstałej w temperaturze 850 °C przy wykorzystaniu etanolu przy ciśnieniu 500 mbar

Rysunek 43. MWCNT powstałe w temperaturze 850 °C przy wykorzystaniu etanolu przy ciśnieniu 500 mbar

Rysunek 44. Wykres przedstawiający stosunek pasm G/D w wielościenne nanorurkach węglowych dla odpowiednich zawartości molowych nośnika w katalizatorze

Rysunek 45. Wielościenne nanorurki węglowe otrzymane na katalizatorach o składzie 1:1:10, 1:1:50, 1:1:100, 1:1:150, 1:1:200, 1:1:300 – Fe:Co:MgO (rozkład średnic dla poszczególnych próbek w prawych górnych rogach zdjęć)

Rysunek 46. Krzywa przedstawiająca główną średnicę wielościennych nanorurek węglowych otrzymanych przy użyciu katalizatorów o odpowiednich zawartościach molowych nośnika

Rysunek 47. Schemat otrzymywania nanocząstek metalicznych wykorzystujący związki organiczne

Rysunek 48. Widma ramanowskie wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) dla różnych temperatur: zielony – 650 °C, czerwony – 750 °C, czarny – 850 °C

Rysunek 49. Stosunek pasm G i D widm ramanowskich nanorurek powstałych przy użyciu etanolu z wykorzystaniem różnych temperatur

Rysunek 50. Wielościenne nanorurki węglowe otrzymane w temperaturach 650 °C, 750 °C i 850 °C przy wykorzystaniu etanolu jako źródła węgla

Rysunek 51. Wypełnione żelazem jednościenne nanorurki węglowe (Fe-SWCNT)

Rysunek 52. Dystrybucja długości nanodrutów żelaza znajdujących się we wnętrzu jednościennych nanorurek węglowych

Rysunek 53. Analiza EDX wiązki nanorurek węglowych wypełnionych żelazem (lewy panel) przeprowadzona w poprzek wiązki ze zdjęcia HAADF (prawy panel). Panel dolny przedstawia stężenie profilowe żelaza zmierzone w poprzek wiązki rurek z panelu prawego

Rysunek 54. Pierwszy pik dyfrakcyjny związany z obecnością wiązek tworzonych przez referencyjny materiał jednościennych nanorurek węglowych (linia kreskowana) i materiał wypełniony żelazem (linia ciągła)

Rysunek 55. Zdjęcia z opcji ciemnego (lewy panel) i jasnego pola (prawy panel) jednościennych nanorurek węglowych próbki referencyjnej niewypełnionej (SWCNT)

Rysunek 56. Zdjęcia z opcji ciemnego (lewy panel) i jasnego pola (prawy panel) jednościennych nanorurek węglowych wypełnionej chlorkiem srebra (AgCl – SWCNT)

Rysunek 57. Dyfraktogram rentgenowski próbki jednościennych nanorurek węglowych wypełnionych chlorkiem srebra (linia czerwona) i próbki po usunięciu wypełnienia wodą amoniakalną (linia zielona)

Rysunek 58. Widma ramanowskie w obszarze pasm RBM zmierzone przy wykorzystaniu lasera o długości fali 514 nm (linia czarna – materiał referencyjny SWCNT nie sfunkcjonalizowany, linia czerwona – próbka wypełniona chlorkiem srebra, linia zielona – wypełniona próbka chlorkiem srebra po przemyciu wodą amoniakalną)

Rysunek 59. Zdjęcia z transmisyjnej mikroskopii elektronowej przedstawiające różnice pomiędzy materiałem referencyjnym (lewy panel) a materiałem zmodyfikowanym związkami tytanu (prawy panel)

Rysunek 60. Zdjęcia z transmisyjnej mikroskopii elektronowej z opcjami STEM-HAADF i EDX – zdjęcie materiału referencyjnego (panel górny), analiza EDX (panel dolny lewy) materiału zmodyfikowanego związkami tytanu (panel dolny prawy)

Literatura

- [1] A. Huczko, Nanorurki Węglowe. Czarne diamenty XXI wieku, Warszawa (2004)
- [2] S. Iijima, Physica B, 323 (2002) 3
- [3] M. L. Terranova, V. Sessa i M. Rossi, Chem. Vap. Deposition 12 (2006) 315
- [4] W. Przygocki, A. Włochowicz, Fulereny i nanorurki – Właściwości i zastosowanie, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa (2001)
- [5] http://www.rsc.org/images/FEATURE-graphene-390_tcm18-116226.jpg
- [6] C. Journet, W. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Delachapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. Fisher, Nature (London), 388 (1997) 756
- [7] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., 243 (1995) 49
- [8] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseri, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, Science, 273 (1996) 483
- [9] O. Jost, A. A. Gorbunov, W. Pompe, T. Pichler, R. Friedlein, M. Knupfer, M. Reibold, H.-D. Bauer, L. Dunsch, M. S. Golden, J. Fink, Appl. Phys. Lett., 75 (1999) 2217
- [10] Y. Murakami, S. Chashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., 385 (2004) 298
- [11] T. Yamada, T. Namail, K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, J. Fan, M. Yudasaka, M. Yumura, S. Iijima Nat. Nanotechnol., 1 (2006) 131
- [12] S. Bandow, T. Hiraoka, T. Yumura, K. Hirahara, H. Shinohara, S. Iijima S Chem. Phys. Lett., 384 (2004) 320
- [13] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, C. Kramberger, C. Schaman, T. Pichler, H. Kataura, Y. Achiba, J. Kurti, V. Zolyomi Phys. Rev. Lett., 22 (2003) 25501
- [14] J. L. Hutchison Carbon, 39 (2001) 761
- [15] W. Z. Li, J. G. Wen, M. Sennett, Z. Ren Chem. Phys. Lett., 368 (2003) 299
- [16] A. Grueneis, M. H. Ruemmeli, C. Kramberger, A. Barreiro, T. Pichler, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, T. Gemming, B. Buchner Carbon, 44 (2006) 3177
- [17] S. Iijima, T. Ichihashi, Nature (London), 363 (1993) 603
- [18] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, Nature (London), 388 (1997) 756

- [19] T. Gou, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Chem.Phys.Lett., 236 (1995) 419
- [20] A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, X. Fan, S.J. Pennycook, Appl. Phys.Lett., 76 (2000) 182.
- [21] M. Terrones, N. Grobert, J. Olivers, Nature (London), 388 (1997) 52
- [22] Polskie Towarzystwo Chemiczne, Fulereny i nanorurki węglowe, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław (1998)
- [23] E. B. Borros, A. Jorio, G. G. Samsonidze, R. B. Capaz, A.G. S. Filho, J. M. Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Physics Reports, 431 (2006) 263
- [24] E. Borowiak-Palen, T. Pichler, X. Liu, M. Knupfer, A. Graff, O. Jost, W., Pompe, R. J. Kalenczuk i J. Fink, Chem. Phys. Lett., 363 (2002) 567
- [25] B. M. Jaworski, A.A. Dietlaf, Fizyka. Poradnik encyklopedyczny, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (1998)
- [26] A. Bielański, Chemia Fizyczna, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (1980)
- [27] http://www.ahwahneetech.com/technology/image_gallery.htm
- [28] E. Borowiak-Palen, E. Mendoza, A. Bachmatiuk, M.H. Ruemmeli, T. Gemming, J. Nogues, V. Skumryev, R.J. Kalenczuk, T. Pichler, S.R.P. Silva, Chem. Phys. Lett., 421 (2006) 129
- [29] Q. Gong, Z. Li, X. Zhou, J. Wu, Y. Wang, J. Liang, Carbon, 43 (2005) 2426
- [30] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi i S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., 374 (2003) 53
- [31] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., 243 (1995) 49
- [32] W. T. Wu, K. H. Chen, C. M. Hsu, Nanotechnology, 17 (2006) 4542
- [33] G. Cota-Sanchez, G. Soucy, A. Huczko, J. Beauvais, D. Drouin J. Phys. Chem. B, 108 (50) (2004) 19210
- [34] S. A. Moshkalyov, A. L. D. Moreau, H. R. Gutierrez, M. Cotta, J. Swart, Materials science & engineering. B, Solid-state materials for advanced technology, 112 (2004) 147
- [35] J. H. Han, Ch. Sun Hong, T. Y. Lee, J. Yoo, Ch. Park, T. Jung, S. Yu, W. Yi, I. T. Han, J. M. Kim Diamond and related materials, 12 (2003) 3
- [36] B. Gan, J. Ahn, Q. Zhang, S. F. Rusli, J. Yu, Q. Huang, W. Z., Lee, Chem. Phys. Lett., 333(2001) 23

- [37] N. Yoshikawa, T. Asari, N. Kishi, S. Hayashi, T. Sugai, H. Shinohara, *Nanotechnology*, 19 (2008) 245607
- [38] D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, S. Suzuki, Y. Kobayashi, *Nano Lett.*, 6 (2006) 2642
- [39] D. Takagi, H. Hibino, S. Suzuki, Y. Kobayashi, Y. Homma, *Nano Lett.*, 7 (2007) 2272
- [40] M. Kusunoki, T. Suzuki, K. Kaneko, M. Ito, *Philos. Mag. Lett.*, 79 (1999) 153
- [41] A. Bachmatiuk, E. Borowiak-Palen, M. H. Rummeli, C. Kramberger, H-W. Hübers, T. Gemming, T. Pichler, R. J. Kalenczuk, *Nanotechnology*, 18 (2007) 275610
- [42] http://www.nanotech-now.com/news.cgi?story_id=09887
- [43] R. Bacon, *J. Appl. Phys.*, 31 (1960) 283
- [44] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature*, 37 (1990) 354
- [45] Y. Saito, M. Inagaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (1993) L954
- [46] P. A. Ajayan, S. Iijima, *Nature*, 358 (1992) 23
- [47] V.P. Dravid, X. Lin, Y. Wang, X.K. Wang, A. Yee, J.B. Ketterson, R.P.H. Chang, *Science*, 259 (1993) 1601
- [48] S. Iijima, *Mater. Sci. Eng. B*, 19 (1993) 172
- [49] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, *Nature*, 388 (1997) 756
- [50] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature*, 363 (1993) 605
- [51] P. J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Cambridge University Press (Cambridge), 2001
- [52] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffman, F.J. Rodriguezmacias, P.J. Boul, A.H. Lu, D. Heymann, D.T. Colbert, R.S. Lee, J.E. Fischer, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.E. Smalley, *Appl. Phys. A*, 67 (1998) 29
- [53] T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 10694
- [54] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, *Science*, 273 (1996) 483

- [55] T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzier, D. Tomanek, D.T. Colbert, R.E. Smalley, J. Phys. Chem., 99 (1995) 10694
- [56] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physical properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press (London) (1998)
- [57] A. M. Benito, Y. Maniette, E. Munoz, M. T. Martinez, Carbon, 36 (1998) 681
- [58] B. Thiruvengadachari, P. Ajmera, Materials letters, 61 (2007) 4301
- [59] M. M. Shaijumon, S. Ramaprabhu, Chem. Phys. Lett., 374 (2003) 513
- [60] X. P. Gao, X. Qin, F. Wu, H. Liu, Y. Lan, S. S. Fan, H. T. Yuan, D. Y. Song, P. W. Shen, Chem. Phys. Lett., 327(2000) 271
- [61] E. Plönjes, P. Palm, G. Babu Viswanathan, V. Subramaniam, I. Adamovich, Chem. Phys. Lett., 352 (2002) 342
- [62] X. Xu, S. Huang, Mat. Lett., 61 (2007) 4235
- [63] Ch. Emmenegger, “Nanostructures de carbone comme composants pour le stockage d’énergie dans les condensateurs électrochimiques à double couche” (ECDL), University of Fribourg, Switzerland (2002)
- [64] R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. Waite, J Catal., 26 (1972) 51
- [65] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón, J.G. Santiesteban, Appl. Phys. Lett., 62 (1993) 657
- [66] A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, N. M. Rodriguez, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 4253
- [67] N. M. Rodriguez, J. Mater. Res., 8 (1993) 3233
- [68] T.W. Ebbesen, Carbon Nanotubes, wydano przez T.W. Ebbesen, CRC Press (Boca Raton, New York, London, Tokyo) 1997, rozdział I
- [69] D. Laplaze, P. Bernier, C. Journet, V. Vie, G. Flamant, E. Philippot, M. Lebrun, Proceeding of the 8th International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technologies (Köln, Germany, October 6-11 (1996))
- [70] K. Hsu, J. P. Hare, M. Terrones, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, P. J. E. Harris, Nature, 377 (1995) 687
- [71] W. S. Ho, E. Hamada, Y. Kondo, K. Takayanagi, Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 278
- [72] Y. L. Li, Y. D. Yu, Y. Liang, J. Mater. Res., 12 (1997) 1678
- [73] A. Peigney, Ch. Laurent, F. Dobigeon, A. Rousset, J. Mater. Res., 12 (1997) 613
- [74] M. Chen, C. Chen, C. F. Chen, Journal of Materials Science, 37 (2002) 3561
- [75] J. Lee, L. Cheol, S. Chul, K. Hyoun, Ch. Woong, Chem. Phys. Lett., 359 (2002) 1

- [76] M. Su, B. Zheng, J. Liu, Chem. Phys. Lett., 322 (2000) 5
- [77] R. Alexandrescu, A. Crunteanu, R. E. Morjan, I. Morjan, F. Rohmund, L. Falk, Infrared Physics & Technology, 44 (2003) 1
- [78] O. Zhou, H. Shimoda, B. Gao, S. Oh, L. Fleming, G. Yue, G. Acc. Chem. Res., 35 (2002) 1045
- [79] L. Thien-Nga, K. Hernadi, E. Ljubovic, S. Garaj, L. Forro, Nano Letters, 2, (12) (2002) 1349
- [80] R. Avetik, K. Pradhan Bhabendra, J. Chang, G. Chen, P. Eklund, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 8671
- [81] Y. S. Park, Y. C. Choi, K. S. Kim, Carbon, 39 (2001) 655
- [82] I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, R. H. Hauge, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 1157
- [83] K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., 282 (1998) 429
- [84] J. L. Zimmerman et al., Chem. Mater., 12 (2000) 1361
- [85] Jeong, et al., Chem. Phys. Lett., 344 (2001) 18
- [86] B. Zheng, Y. Li, J. Liu, Appl. Phys. A, 74 (2002) 345
- [87] I.W. Chiang, B.E. Brinson, A.Y. Huang, P.A. Willis, M.J. Bronikowski, J.L. Margrave, R.E. Smalley, R.H.. Hauge, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 8297
- [88] E. Borowiak-Palen et al., Chem. Phys. Lett., 363 (2002) 567
- [89] H. Kajiura, S. Tsutsui, H. Huang, Y. Murakami Chem. Phys. Lett. 364 (2002) 586
- [90] H. Hu, P. Bhowmik, B. Zhao, M. A. Hamon, M. E. Itkis, R.C. Haddon, Chem. Phys. Lett., 345 (2001) 25
- [91] G. Wiltshire, A. N. Khlobystov, L. J. Li, S. G. Lyapin, G. A. D. Briggs, R. J. Nicholas, Chem. Phys. Lett., 386 (2004) 239
- [92] S. Bandow, A. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley, P. C. Eklund, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 8839
- [93] E. Farkas, M. E. Anderson, Z. H. Chen, A. G. Rinzler, Chem. Phys. Lett., 363 (2002) 111
- [94] B. Gao, C. Bower, J. D. Lorentzen, L. Fleming, A. Kleinhammes, X. P. Tang, L. E. McNeil, Y. Wu, O. Zhou, Chem. Phys. Lett., 327 (2000) 69
- [95] R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. Waite, J Catal., 26 (1972) 51
- [96] R. T. K. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas, R. J. Waite, J. Catal., 30 (1973) 86

- [97] N. M. Rodriguez, J. Mat. Res., 8 (1993) 3233
- [98] R. T. K. Baker, Carbon, 27 (1983) 315
- [99] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, J. Crystal Growth, 32 (1976) 335
- [100] S. Amelinckx, X.B. Zhang, D. Bernaerts, X.F. Zhang, V. Ivanov, J.B. Nagy, Science, 265 (1994) 635
- [101] M. S. Kim, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, J. Catal., 131 (1991) 60
- [102] S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A. M. Rao, Z. Mao, E. C. Dickey, F. Derbyshire, Chem. Phys. Lett., 315 (1999) 25
- [103] Y. Masako, Appl. Phys. Lett., 67(1995) 2477
- [104] M. H. Rummeli, F. Schäffel, C. Kramberger, T. Gemming, A. Bachmatiuk, R.J. Kalenczuk, B. Rellinghaus, B. Büchner, T. Pichler, Journal of the American Chemical Society, 129 (2007) 15772
- [105] Metody spektroskopowe w chemii analitycznej, A. Cygański, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa (1997)
- [106] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, New Journal of Physics, 5 (2003) 139.1
- [107] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umez, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, Synthetic Metals, 103 (1999), 2555
- [108] Praca zbiorowa, pod red. Andrzeja Barbackiego, Mikroskopia elektronowa, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań (2003)
- [109] http://pl.wikipedia.org/wiki/Mikroskop_elektronowy
- [110] J. Fink, Adv. Electron. Electron Phys., 75 (1989) 121
- [111] R. F. Egerton, Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscopy, Plenum Press, New York, (1986)
- [112] J. Daniels, C. V. Festenberg, H. Raether, L. Zeppenfeld, Physica, 54 Springer-Verlag, New York (1970) 78
- [113] H. Kuzmany, An Introduction to Solid-State Spectroscopy, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, (1998)
- [114] D. Senczyk, Rentgenowskie metody i techniki badania struktury materiałów, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, (1984)
- [115] H. C. Choi, W. Kim, D. Wang, H. Dai, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 12361
- [116] S. Huang, X. Cai, J. Liu, J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 5636
- [117] C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C. Lieber, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 429
- [118] T. Hyeng, Chem. Commun., (2003) 927

- [119] S. W. Kim, J. Park, Y. Jamg, Y. Chung, S. Hwang, T. Hyeon, Y. Kim, *Nano Lett.*, 3 (2003) 1289
- [120] J. Joo, H. B. Na, T. Yu, J. H. Yu, Y. W. Kim, F. Wu, J. Z. Zhang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 11100
- [121] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chashi, M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, 229 (2002) 360
- [122] S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, T. Edamura *Chem. Phys. Lett.*, 320 (2005) 403
- [123] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, 53 (2003) 374
- [124] F. Schaeffel, C. Kramberger, M. H. Ruemmeli, D. Grimm, E. Mohn, T. Gemming, T. Pichler, B. Rellinghaus, B. Buechner, L. Schultz, *Chem. Mater.*, (2007)
- [125] M. Kumar, Y. Ando, *Carbon*, 43 (2005) 533
- [126] J. Park, K. An, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, T. Hyeon, *Nature Mater.*, 3 (2004) 891
- [127] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *J. Appl. Cryst.*, 11 (1978) 102
- [128] V. A. Sadykov, L. A. Isupova, S. V. Tsybulya, S. V. Cherepanova, *J. Solid State Chem.*, 123 (1996) 191
- [129] E. Borowiak-Palen, E. Mendoza, A. Bachmatiuk, M. H. Rummeli, T. Gemming, J. Nogues, V. Skumryev, R. J. Kalenczuk, T. Pichler, S. R. P. Silva, *Chem. Phys. Lett.*, 421 (2006) 129
- [130] V. Marcos, A. G. Veloso, J. Souza Filho, B. Mendes Filho Solange, R. Mota, *Chem. Phys. Lett.*, 430(2006) 71
- [131] W. Zhao, Y. Gao, M. A. Brook, Y. Li, *Chem. Commun.*, (2006) 3582
- [132] B. Zhang, C. Liu, H. M. Cheng, Q. K. Cai, *New Carbon Mater.*, 18 (2003) 174
- [133] M. Terrones, N. Grobert, W. K. Hsu, Y.Q. Zhu, W.B. Hu, H. Terrones, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *MRS Bull*, 24 (1999) 43
- [134] R. R. Meyer, J. Sloan, R.E. Dunin-Borkowski, A.I. Kirkland, M.I. Novotny, S.R. Bailey, J.L. Hutchison, M.L.H. Green, *Science*, 289 (2000) 1324
- [135] M. M. Shaijumon, A. Leela Mohana Reddy, S. Ramaprabhu, *Nanoscale Res. Lett.*, 2 (2007) 75
- [136] D. Bernaerts, A. Zettl, N.G. Chopra, A. Thess, R. E. Smalley, *Solid State Commun.*, 105 (1998) 145.

- [137] H. Kuzmany, W. Plank, M. Pulman, Ch. Kramberger, A. Gruneis, Th. Pichler, H. Peterlik, H. Kataura, Y. Achiba, Eur. Phys. J. B, 22 (2001) 307
- [138] J. M. Cowley, P. Nikolaev, A. Thess, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., 265 (1997) 379
- [139] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, J. Fink, Phys. Rev. B, 67 (2003) 125403
- [140] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, J. Fink, Phys. Rev. B, 70 (2004) 245435
- [141] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, J. Fink, H. Kataura, Phys. Rev. B, 70 (2004) 205405
- [142] T. Yildirim, S. Ciraci, Phys. Rev. Lett., 94 (2005) 175501

Spis publikacji autora

1. **A. Bachmatiuk**, E. Borowiak-Palen and R. J. Kalenczuk, Advances in engineering of diameter and number of walls distributions of carbon nanotubes in alcohol-CVD, **Nanotechnology**, 19 (2008) 365605
2. **A. Bachmatiuk**, A. Steplewska, E. Borowiak-Palen and R. J. Kalenczuk, “In situ” measurements of carbon nanotubes generation in CVD-cell coupled to spectrometers, **Physica Status Solidi B**, 245 (10), 1931-1934 (2008)
3. M. H. Rummeli, F. Schäffel, T. de los Arcos, D. Haberer, **A. Bachmatiuk**, C. Kramberger, P. Ayala, E. Borowiak-Palen, D. Adebimpe, T. Gemming, A. Leonhardt, B. Rellinghaus, L. Schultz, T. Pichler, B. Büchner, **Physica Status Solidi B**, 245 (10), 1939-1942 (2008)
4. S. Costa, E. Borowiak-Palen, **A. Bachmatiuk**, M. H. Rummeli, T. Gemming, R. J. Kalenczuk, Iron filled carbon nanostructures from different precursors, **Energy Conversion and Management**, 49 (2008), 2483-2486
5. **A. Bachmatiuk**, R. J. Kalenczuk, M. H. Rummeli, T. Gemming, E. Borowiak-Palen Preparation of ultra-large-scale catalysts for catalytic vapour deposition of carbon nanotubes, **Materials Science**, Vol. 26, No. 1, 2008
6. S. Costa, **A. Bachmatiuk**, E. Borowiak-Palen and R.J. Kalenczuk, Reversible electron charge transfer in singlewall carbon nanotubes, **Polish Journal of Chemical Technology**, 10 (2) (2008), 34-37
7. S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszyńska, **A. Bachmatiuk**, R. J. Kalenczuk, Characterization of Carbon Nanotubes by Raman spectroscopy, Characterization of Carbon Nanotubes by Raman spectroscopy, **Materials Science**, Vol. 26, No. 2, 2008
8. **A. Bachmatiuk**, E. Borowiak-Palen, M. H. Rummeli, C. Kramberger, H-W. Hübers, T. Gemming, T. Pichler, and R. J. Kalenczuk, Facilitating the CVD synthesis of seamless double-walled carbon nanotubes, **Nanotechnology** 18 (2007) 275610

9. M. H. Ruemmeli, F. Schaffel, C. Kramberger, T. Gemming, **A. Bachmatiuk**, R. J. Kalenczuk, B. Rellinghaus, B. Buchner, T. Pichler, Oxide-Driven Carbon Nanotube Growth in Supported Catalyst CVD, **J. Am. Chem. Soc.**; (Communication), 129 (2007) 15772

10. E. Borowiak-Palen, **A. Bachmatiuk**, M.H. Rummeli, T. Gemming, M. Kruszynska and R. J. Kalenczuk, Modifying CVD synthesised carbon nanotubes via the carbon feed rate, **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures** 40/7 (2008) 2227

11. **A. Bachmatiuk**, E. Borowiak-Palen, M. H. Rummeli, T. Gemming, and R. J. Kalenczuk, Influence of the substrate loading on the quality and diameter distribution of SWCNT in alcohol-CVD, **Physica Status Solidi (b)**, 244 (2007) 3925

12. S. Costa, R. J. Kalenczuk, **A. Bachmatiuk**, M. H. Rummeli, T. Gemming, E. Borowiak-Palen, Filling of Carbon nanotubes for bio-applications, **Physica Status Solidi (b)**, 244 (2007) 4315

13. A. Vyalikh, R. Klingeler, S. Hampel, D. Hasse, M. Ritschel, A. Leonhardt, E. Borowiak-Palen, M. Ruemmeli, **A. Bachmatiuk**, R. J. Kalenczuk, H. J. Grafe, B. Buchner, A nanoscaled contactless thermometer for biological systems, **Physica Status Solidi (b)**, 244 (2007) 4092

14. **A. Bachmatiuk**, M. H. Rummeli, E. Borowiak-Palen, Synteza i spektroskopowa charakterystyka wielosciennych nanorurek węglowych dotowanych azotem, **Chemical Industry**, 9 (2007) 86

15. E. Borowiak-Palen, **A. Bachmatiuk**, M. H. Rummeli, T. Gemming, T. Pichler, R. J. Kalenczuk, Iron filled singlewalled carbon nanotubes - synthesis and characteristic properties, **Physica Status Solidi (b)**, 243 (2006) 3277

16. **A. Bachmatiuk**, E. Borowiak-Palen, R. Jedrzejewski, M. H. Rummeli, T. Gemming, T. Pichler, R. J. Kalenczuk, Study on hydrogen uptake of functionalized carbon nanotubes, **Physica Status Solidi (b)**, 243 (2006) 3226

17. E. Borowiak-Palen, E. Mendoza, **A. Bachmatiuk**, M. H. Rummeli, T. Gemming, J. Nogues, V. Skumryev, R. J. Kalenczuk, T. Pichler, S. R. P. Silva,. Iron filled single-wall carbon nanotubes - A novel ferromagnetic medium. **Chemical Physics Letters**, 421 (2006) 129

Zgłoszenia patentowe

1. Ryszard Józef Kaleńczuk, Ewa Borowiak-Paleń, **Alicja Bachmatiuk**, Sposób wypełniania jednościennych nanorurek węglowych kobaltem, P381323
2. Ryszard Józef Kaleńczuk, Ewa Borowiak-Paleń, Alicja Bachmatiuk, Sposób funkcjonalizacji nanorurek węglowych związkami tytanu, P381324
3. Ryszard Józef Kaleńczuk, Ewa Borowiak-Paleń, **Alicja Bachmatiuk**, Sposób wypełniania jednościennych nanorurek węglowych niklem, P381325
4. Ryszard Józef Kaleńczuk, Ewa Borowiak-Paleń, **Alicja Bachmatiuk**, Sposób wypełniania jednościennych nanorurek chlorkiem srebra, P381943