

**dr inż. Paweł ŁUKASZCZUK**

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Techniki Morskiej i Transportu, Katedra Inżynierii Bezpieczeństwa i Energetyki  
West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Faculty of Maritime Technology and Transport, Department of Safety and Energy Engineering

## CHARAKTERYSTYKA SKŁADU MIESZANINY NANORUREK WĘGLOWYCH NA PODSTAWIE SPEKTROSKOPII ABSORPCYJNEJ UV-VIS-NIR, SPEKTROSKOPII RAMANOWSKIEJ, ANALIZY TERMOGRAWIMETRYCZNEJ I MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

### Streszczenie

**Wstęp i cele:** Artykuł ma na celu przybliżenie tematyki badania składu mieszaniny nanorurek węglowych. Z uwagi na specyfikę stosowanych metod syntezy nanorurek węglowych, otrzymany materiał zawiera wiele zanieczyszczeń. W skład mieszaniny wchodzi katalizatory oraz węgiel w różnych formach alotropowych. Również wszelkie modyfikacje surowego materiału, takie jak: oczyszczanie, separacja czy funkcjonalizacja, pociągają za sobą konieczność zbadania składu i jakości otrzymanego materiału.

**Materiał i metody:** W pracy przedstawiono analizę materiału nanorurkowego otrzymanego metodą odparowania laserowego. W jego skład wchodzi katalizatory Ni/Co/Mo lub na bazie metali szlachetnych Pt/Re/Rh oraz węgiel amorficzny i cząstki grafitowe. W pracy przedstawiono analizę jakościową i ilościową składu mieszaniny, poddanej oczyszczaniu, separacji i funkcjonalizacji. Metody używane do określenia składu i jakości materiału to spektroskopia absorpcyjna w zakresie UV-Vis-NIR, spektroskopia ramanowska, analiza termogravimetryczna oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa.

**Wyniki:** Wykazano, że materiał nanorurkowy należy badać kompleksowo przy pomocy wyżej wymienionych metod w celu uzyskania kompletności informacji na temat jego składu, a tym samym jakości.

**Wniosek:** Nie istnieje jedna metoda, dzięki której można przeanalizować wszystkie aspekty materiału nanorurkowego. Część metod pozwala na ilościowe określenie zawartości podstawowych zanieczyszczeń, podczas gdy inne pozwalają poznać morfologię i określić przydatność materiału do określonych celów.

**Słowa kluczowe:** Nanorurki węglowe, spektroskopia absorpcyjna, spektroskopia ramanowska, termogravimetria, transmisyjna mikroskopia elektronowa.

(Otrzymano: 15.02.2016; Zrecenzowano: 18.02.2016; Zaakceptowano: 20.02.2016)

## CHARACTERISTICS OF THE COMPOSITION OF CARBON NANOTUBES MIXTURE BASED ON THE ABSORPTION SPECTROSCOPY IN UV-VIS-NIR RANGE, RAMAN SPECTROSCOPY, THERMAL GRAVIMETRIC ANALYSIS AND ELECTRON MICROSCOPY

### Abstract

**Introduction and objectives:** The aim of this article is to familiarize the issue of carbon nanotubes analysis. Due to specificity of the synthesis method of carbon nanotubes the obtained material contains several kinds of impurities, such as catalysts and various carbon allotropes. Furthermore, any modifications to the raw material, such as purification, separation or functionalization, require the examination of the composition and quality of the obtained material.

**Material and Methods:** This study presents the analysis of the nanotube material obtained by laser ablation synthesis. The material contains impurities, such as catalysts and other than nanotubes allotropes of carbon. This paper presents a qualitative and quantitative analysis of the compositions of the mixture subjected to purification, separation and functionalization. The methods used to determine the composition and quality of the material are the absorption spectroscopy in the UV-Vis-NIR range, Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis, and transmission electron microscopy.

**Results:** It has been demonstrated that the nanotube material should be comprehensively examined using the abovementioned methods in order to obtain complete information on its composition and quality.

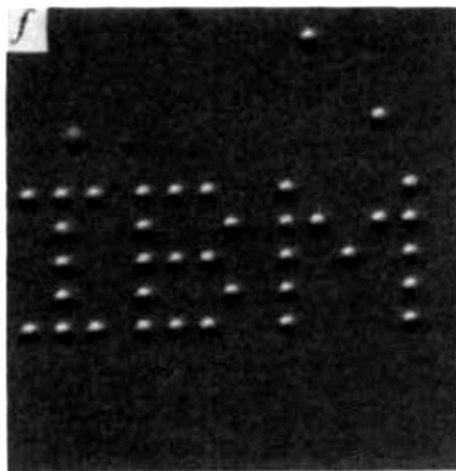
**Conclusion:** There is no single method allowing for the analysis of all aspects of the nanotube material. Some of the methods allow for quantitative determination of the some impurities, whereas others can be used to explore the morphology of the material and to determine if material is suitable for particular purposes.

**Keywords:** Carbon nanotubes, absorption spectroscopy, Raman spectroscopy, thermogravimetry, transmission electron microscopy.

(Received: 15.02.2016; Revised: 18.02.2016; Accepted: 20.02.2016)

## 1. Wprowadzenie

Za początek nanotechnologii uważa się 29 grudnia 1959 roku, kiedy to amerykański fizyk Richard Feynman wygłosił wykład podczas dorocznego spotkania *American Physical Society* [10]. Podczas prelekcji zatytułowanej „There’s Plenty of Room at the Bottom” Feynman zaproponował ideę zmieszczenia wszystkich 24 tomów Encyklopedii Britannica na nośniku wielkości główki od szpilki. Biorąc pod uwagę rozmiar główki od szpilki (powierzchnia  $\sim 1,6 \text{ mm}^2$ ), tekst zawarty w encyklopedii musiałby zostać pomniejszony 25 000 razy. W 1959 roku rozważania na temat takiej miniaturyzacji były czysto teoretyczne, jednak w kwietniu 1990 roku stały się faktem. W IBM Almaden Research Center w San Jose w Kalifornii stworzono pierwszą nanoczonkę (Rys. 1). Litery IBM otrzymano manipulując atomami ksenonu na powierzchni pojedynczego kryształu niklu przy pomocy skaningowego mikroskopu tunelowego [9].



Rys. 1. Obraz z mikroskopu STM przedstawiający napis wykonany z pojedynczych atomów [9]

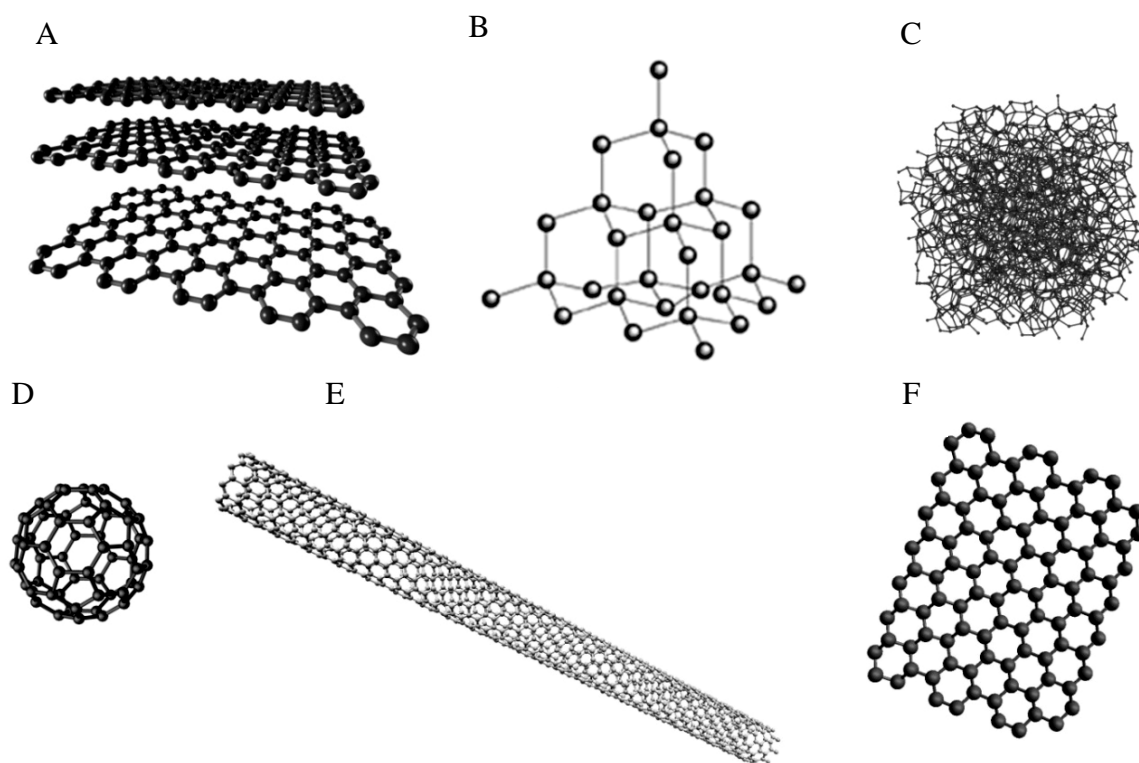
Fig. 1. Image of a microscope STM showing sign made of individual atoms [9]

Zmniejszając wielkość cząstek materii do poziomu kilku nanometrów można napotkać nowe właściwości fizykochemiczne, wynikające ze zwiększonego oddziaływania atomów powierzchniowych na całą cząstkę. Jest to szczególnie widoczne przy preparatyce katalizatorów, gdzie wraz ze zmniejszeniem wielkości ziarna rośnie aktywność katalizatora w wyniku zwiększenia ilości centrów aktywnych [14].

Przykładowo ziarna platyny wielkości 2 nm wykazują zwiększoną aktywność, wynikającą z 55% zawartości atomów powierzchniowych w cząstce, co znacząco wpływa na ich właściwości katalityczne w porównaniu do większych krystalitów [27].

Nanomateriałami nazywamy cząstki materii posiadające przynajmniej jeden wymiar (długość, średnica, grubość), poniżej 100 nm. Charakterystyczną cechą nanomateriałów są odmienne właściwości, które nie występują w materiale w skali makro [30]. Sztandarowym przykładem nanomateriałów, który przyczynił się do rozwoju nanotechnologii, są fulereny. Te kuliste cząsteczki węgla o hybrydyzacji  $sp^2$  i  $sp^3$  posiadają sferyczną formę i w przypadku fulerenu  $C_{60}$  mają średnicę  $\sim 1,1 \text{ nm}$  [18]. Ta forma węgla sublimuje już w 800 K [32], podczas gdy stabilny termodynamicznie grafit potrzebuje do tego aż 3740 K [17].

Węgiel jest pierwiastkiem występującym w wielu postaciach alotropowych. Najczęściej spotykane to: grafit (Rys. 2A), diament (Rys. 2B) oraz węgiel amorficzny (Rys. 2C). Występuje również wiele form będących nanocząsteczkami [8], takimi jak: fulereny (Rys. 2D), nanorurki węglowe (Rys. 2E), grafen (Rys. 2F) i inne [11].



Rys. 2. Formy alotropowe węgla A - grafit, B - diament, C - węgiel amorficzny, D - fuleren, E - nanorurka, F - grafen

Źródło: Opracowanie własne

Fig. 2. Allotropic forms of carbon A - graphite, B - diamond, C - amorphous carbon, D - fullerene, E - nanotube, F - graphene

Source: Elaboration of the Author

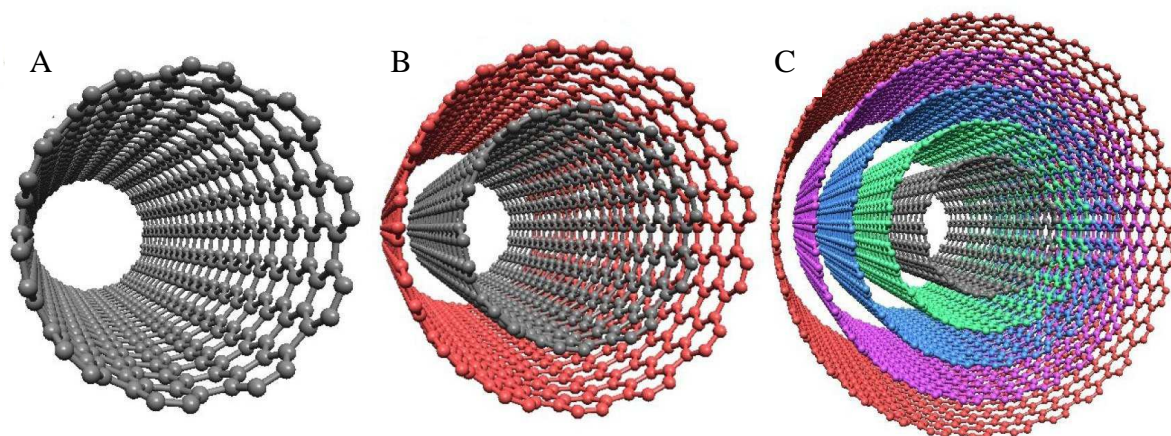
Każda z nanoform węgla posiada odmienną budowę i wykazuje inne właściwości. Na szczególną uwagę zasługują: grafen (pojedyncza warstwa grafitu) [22] i nanorurki (struktura cylindra ze zwiniętej płaszczyzny grafenowej) [15], które dzięki swoim niespotykanym właściwościom znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach nauki, między innymi w medycynie [12], czy w inżynierii materiałowej [24] i elektronice [3].

## 2. Nanorurki węglowe

Pierwsze nanorurki węglowe zostały zsyntezowane podczas prac nad otrzymywaniem fulerenów metodą elektrołukową w roku 1991 [15]. Nie było to pierwsze doniesienie o tych strukturach, ponieważ już w roku 1952 rosyjscy naukowcy opublikowali pierwszą pracę dotyczącą nanorurek węglowych [25]. Jednak informacja ta nie zdobyła rozgłosu, gdyż praca została opublikowana tylko w rosyjskim czasopiśmie. Pod względem budowy można wyróżnić wiele typów nanorurek. Różnice mogą objawiać się w liczbie ścian, chiralności warstw tworzących ścianę nanorurki lub w budowie całego szkieletu.

Obecnie największe zainteresowanie wzbudzają nanorurki jednościenne (*ang.* SWCNT - *Single Walled Carbon Nanotubes*) (Rys. 3A), dwuścienne (*ang.* DWCNT - *Double Walled Carbon Nanotubes*) (Rys. 3B) i wielościenne (*ang.* MWCNT - *Multi Walled Carbon Nanotubes*) (Rys. 3C). Nanorurki jednościenne mają budowę bezszwowego cylindra zbudowanego z płaszczyzny grafenowej [23], natomiast nanorurki wielościenne są złożone z koncentrycznie ułożonych nanorurek jednościennych [19].

Oba typy nanorurek wykazują inne właściwości (fizyczne i chemiczne). Pośrednie właściwości między SWCNT a MWCNT wykazują nanorurki dwuścienne. Z tego powodu nie można ich w pełni zaliczyć do żadnej z wyżej wymienionych grup [1].



Rys. 3. A - jednościenne nanorurka węglowa, B - dwuścienne nanorurka węglowa, C - wielościenne nanorurka węglowa  
*Źródło: Opracowanie własne*

Fig. 3. A - single-wall carbon nanotube, B - double-walled carbon nanotube, C - a multiple walled carbon nanotube  
*Source: Elaboration of the Author*

Jednościenne nanorurki węglowe, ze względu na swoją nanometryczną wielkość i atomowo jednorodną powierzchnię, stanowią doskonały model jednowymiarowego przewodnika. W zależności od struktury, nanorurki mogą wykazywać przewodność typową dla metali lub mieć charakter półprzewodnikowy, co jest unikalną właściwością wśród nanostruktur. Transport elektronów w nanorurkach węglowych może być rozważany w reżimie klasycznym i kwantowym [16]. Pojedyncza nanorurka wykazuje przewodność jednego typu, jednak podczas syntezy, tworzą się wiązki złożone z obu typów nanorurek, co dyskwalifikuje użycie takiego materiału w elektronice [31].

Nanorurki węglowe otrzymywane są różnymi metodami. Obecnie najczęściej stosuje się 3 metody syntezy jednościennych nanorurek węglowych: synteza w łuku węglowym, laserowe odparowanie, chemiczne osadzanie z fazy gazowej (*ang. CVD - Chemical Vapor Deposition*). Historycznie pierwszą metodą otrzymywania nanorurek węglowych była metoda elektrołukowa, wykorzystująca wysokoenergetyczną plazmę węglową powstającą w łuku elektrycznym w atmosferze gazu obojętnego. Powszechnie stosowaną metodą syntezy nanorurek węglowych jest osadzanie z fazy gazowej [4].

Zalety ekonomiczne metody CVD sprawiły, że znalazła ona zastosowanie komercyjne w technologii o nazwie HiP(CO) (*ang. High Pressure Carbon Monoxide*) [2]. Kolejna metoda otrzymywania nanorurek polega na laserowym odparowaniu tarczy grafitowej [5]. Otrzymany materiał charakteryzuje się dużą czystością oraz małym rozkładem średnic, jednak jest to kosztowna metoda, która wymaga stosowania skomplikowanej aparatury i dlatego znajduje zastosowanie głównie w celach naukowych.

Pomimo wielu badań nie udało się jeszcze opracować selektywnej metody otrzymywania danego typu nanorurek. Każda synteza prowadzi do otrzymania mniej lub bardziej homogenicznej mieszaniny, w której skład wchodzi nanorurki wielościenne, nanorurki jednościenne, cząstki grafitopochodne, węgiel amorficzny, pozostałości katalizatorów i innych substancji użytych do syntezy. Wytwarzany materiał nanorurkowy należy oczyścić i w zależności od zastosowania trzeba go rozdzielić (np. nanorurki metaliczne od półprzewodnikowych).

Istotne jest jakościowe i ilościowe zbadanie składu mieszaniny otrzymanej w wyniku syntezy, czy też materiału oczyszczonego. Służy do tego szereg metod takich jak: spektroskopia absorpcyjna, spektroskopia ramanowska, analiza termogravimetryczna, mikroskopia elektronowa, czy spektroskopia fluorescencyjna. Żadna z tych metod nie pozwala na kompletną analizę składu materiału. Dlatego są to metody komplementarne, które dopiero w połączeniu dają możliwość kompletnej analizy.

### **3. Termogravimetria**

Podstawowa analiza, która powinna być przeprowadzona jako pierwsza, to analiza termogravimetryczna. Analizując zależność ubytku masy od temperatury można wnioskować, jaki jest skład badanego materiału. Badanie przeprowadza się w termowadze, w której materiał jest ogrzewany w atmosferze powietrza. Można też przeprowadzić analizę w gazie obojętnym np. argonie. W takim wypadku badane są takie przemiany jak rozkład termiczny lub desorpcja. W przypadku nanorurek otrzymany termogram pozwala określić zawartość grup funkcyjnych, zanieczyszczeń węglowych, zawartość katalizatora, a nawet rodzaj nanorurek.

Termogravimetria należy do metod destruktywnych, co oznacza, że w trakcie analizy próbka zostaje zniszczona (spalona lub rozłożona). Ponieważ zmiany masy nie są zawsze widoczne, do analizy temperatury danego procesu (np. desorpcji wody) używana jest pochodna masy po temperaturze.

Rysunek 4A przedstawia termogram oczyszczonych jednościennych nanorurek węglowych. Widoczne są etapy spalania kolejno: I - węgla amorficznego (300-400°C), II - niestabilnych termicznie SWCNT (400-525°C), III - wytrzymałych termicznie SWCNT (525-650°C) oraz IV - grafitu pochodzącego z syntezy nanorurek (650-900°C). Na podstawie termogramu można wnioskować, że katalizator został wypłukany praktycznie całkowicie ponieważ zawartość popiołu po analizie wynosi około 1% wag.

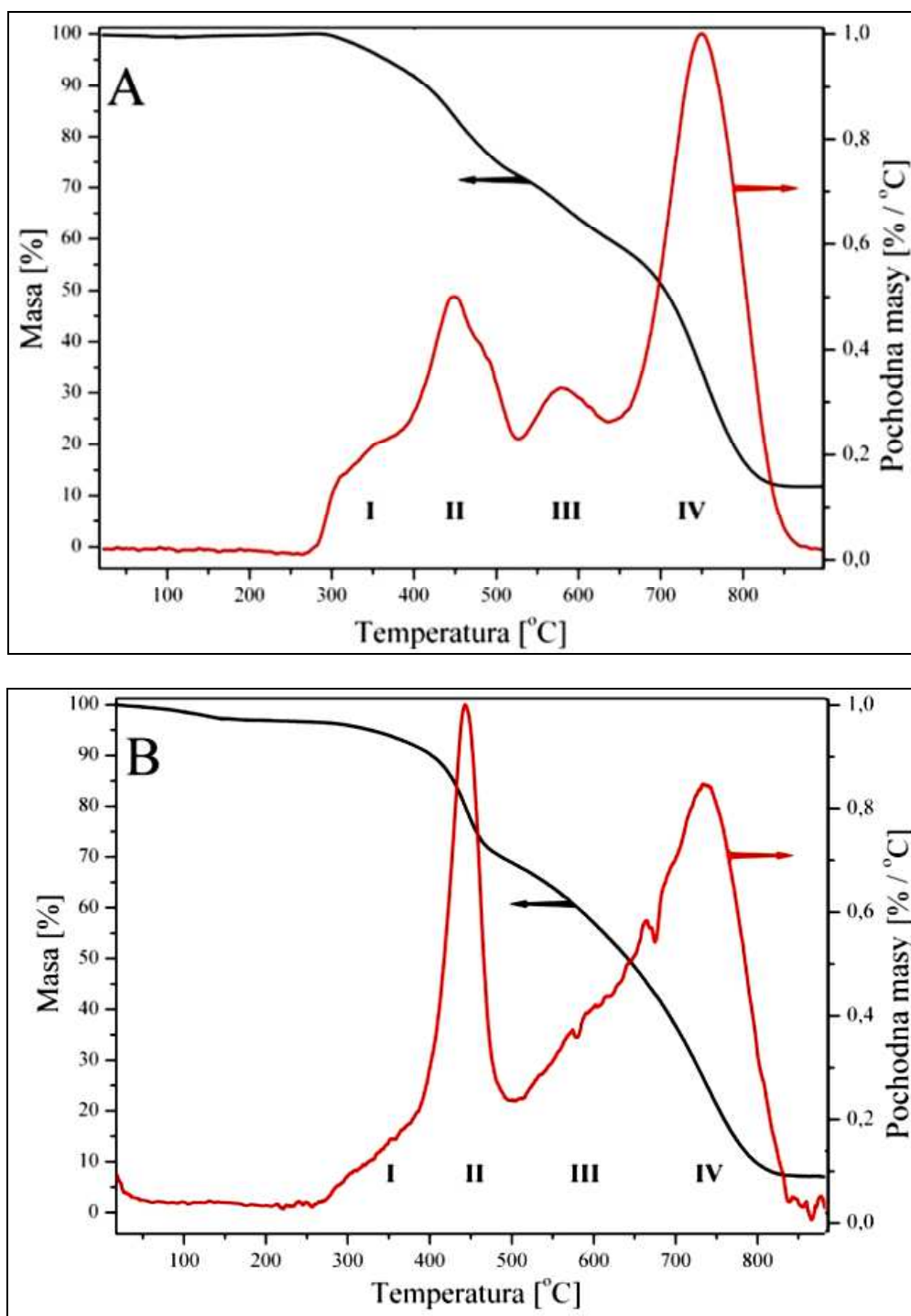
Należy pamiętać, że nanorurki są materiałem niezwykle lekkim, ich gęstość jest szacowana na poziomie  $\sim 1,3 \text{ g/cm}^3$  [20] i nawet nieznaczna zawartość katalizatora generuje pozostałość popiołu na poziomie 20-40% wag.

Ze względu na dużą powierzchnię właściwą, nanorurki adsorbują znaczącą ilość wody i innych zanieczyszczeń (ciekłych i gazowych). Ważnym aspektem badania jest ustalenie odpowiedniego programu temperaturowego tj. ustalenie przyrostu temperatury i izoterm. Zbyt szybki przyrost temperatury zmniejsza dokładność pomiaru. Wskazane jest wprowadzenie 30-minutowej izotermi w temperaturze 120°C w celu usunięcia zaadsorbowanej wody. W niektórych przypadkach możliwe jest oszacowanie zawartości poszczególnych typów nanorurek. Zakłada się przy tym, że nanorurki o mniejszej średnicy utleniają się jako pierwsze ze względu na większe naprężenia wiązań węglowych na obwodzie nanorurki. Jest to analogiczne do naprężeń w pierścieniach węglowodorowych, gdzie sześćoatomowe pierścienie są stabilniejsze niż czteroatomowe.

Kolejnym aspektem jest wcześniejsze utlenianie nanorurek metalicznych z powodu ich zwiększonej reaktywności, wynikającej z braku przerwy energetycznej pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodzenia. Niestety, z powodu dużej odporności chemicznej takie utlenianie zachodzi bardzo powoli, więc analiza wymagałaby kilku dni. Na rysunku 4B przedstawiono termogram materiału, w którym nanorurki bardziej reaktywne zostały wcześniej utlenione. Dodatkowa analiza chemiczna popiołu pozwala określić dokładny skład katalizatora.

W przypadku oczyszczonego materiału, który był modyfikowany surfaktantami, zawartość popiołu pozwala na określenie ilości związków powierzchniowo czynnych - pod warunkiem, że były to związki zawierające jony metali (surfaktanty anionowe).

Budowa większości aparatów pozwala na zastosowanie spektrometrii masowej w celu analizy wydobywających się gazów. Jest to niezwykle przydatna technika, która pozwala na określenie typu grup funkcyjnych, czy rodzaju zaadsorbowanych zanieczyszczeń.



Rys. 4. Termogramy: A - materiału nanorurkowego z usuniętym katalizatorem, B - z utlenionymi nanorurkami o większej reaktywności

Źródło: Opracowanie własne

Fig. 4. Thermograms: A - nanotube material with removed catalyst, B – with oxygenated nanotubes of the higher reactivity

Source: Elaboration of the Author

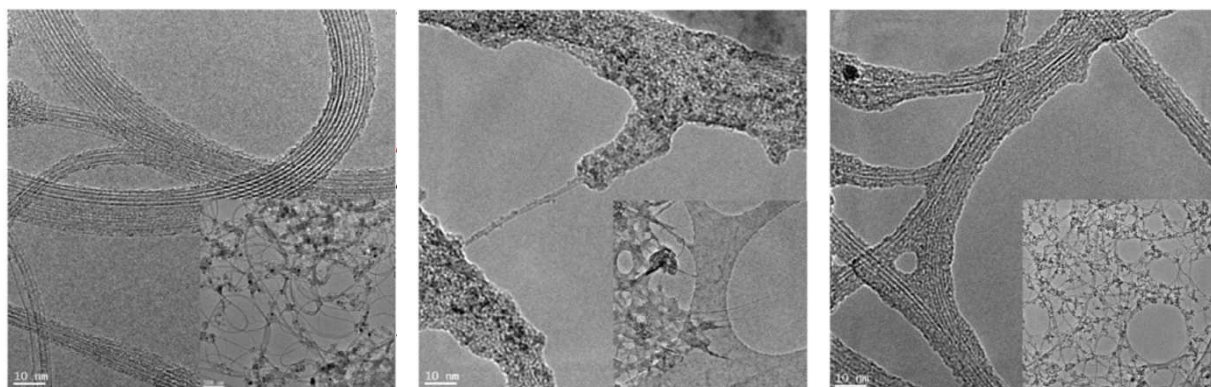


#### 4. Mikroskopia elektronowa

Nanorurki węglowe mają średnice rzędu kilku nanometrów i długość kilku mikrometrów. Z tego powodu nie można ich zaobserwować nawet przy pomocy najsilniejszych mikroskopów optycznych. Aby badać budowę CNT należy użyć fali o długości mniejszej od obserwowanego obiektu. W tym celu należy posłużyć się wiązką elektronów, która przy wartości napięcia przyspieszającego 300 kV zachowuje się jak fala o długości  $\lambda=0,0019$  nm. Wyróżnia się mikroskopię skaningową, mikroskopię transmisyjną oraz skaningową mikroskopię tunelową. Do badania nanorurek węglowych najlepsza jest mikroskopia transmisyjna, w której działło elektronowe wysyła wiązkę elektronów, która po zogniskowaniu w soczewkach magnetycznych przechodzi przez próbkę i następnie, po skupieniu przez kolejne soczewki, zostaje rzutowana na ekran fluorescencyjny lub kamerę CCD [26].

Wiązka elektronów, przemiatając próbkę, tworzy powiększony obraz materiału. Warunkiem koniecznym do uzyskania obrazu jest grubość próbki, która musi ona być na tyle mała, aby wiązka elektronów zdołała ją prześwietlić. Największą zaletą mikroskopu transmisyjnego jest możliwość zajrzenia do wnętrza nanorurek. Mikroskopia elektronowa pozwala dokładnie zobrazować budowę próbki, jednak nie można dzięki niej uzyskać danych ilościowych o jej składzie. Dodatkowo przystawki typu EDX (*ang. Energy Dispersive X-Ray Analysis*) pozwalają na poznanie składu atomowego badanej próbki. Z uwagi na wysoką próżnię i intensywną wiązkę elektronową, nie można przy pomocy tej techniki badać materiałów zawierających zaadsorbowane zanieczyszczenia (np. wodę), ani też materiałów łatwo rozkładających się.

Zdjęcia wykonane przy pomocy mikroskopu transmisyjnego pozwalają z dużą dokładnością (zależną od zdolności rozdzielczej aparatu) określić średnicę nanorurek oraz ich typ. Na podstawie zdjęć można oszacować zawartość, rodzaj i rozmieszczenie zanieczyszczeń, które mogą występować we wnętrzu lub na powierzchni nanorurek.



Rys. 5. Zdjęcia TEM A - materiału nanorurkowego po syntezie, B - materiału zanieczyszczonego żelazem agarozowym i surfaktantami, C - materiału oczyszczonego. Zdjęcia we wstawkach pokazują materiał w skali 100 nm

*Źródło: Opracowanie własne*

Fig. 5. TEM images A - row nanotubes, B - nanotubes with agarose and surfactants, C - purified material. Inserts show images in 100 mm scale

*Source: Elaboration of the Author*

Na rysunku 5 przedstawiono kolejno zdjęcia materiału po syntezie, który zawiera katalizator, nanorurek pokrytych żelazem agarozowym i surfaktantami oraz próbki oczyszczonej.

## 5. Spektroskopia absorpcyjna

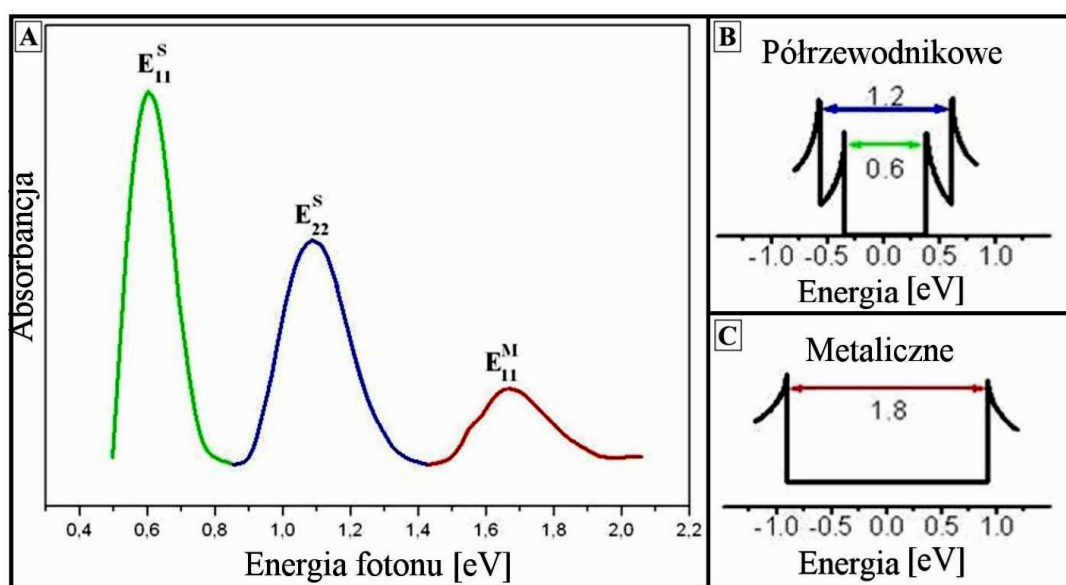
Właściwości optyczne jednościennej nanorurek węglowych pozwalają na szybką i dokładną analizę materiału za pomocą technik spektroskopowych. Za pomocą absorpcyjnej spektroskopii optycznej OAS (*ang. Optical Absorption Spectroscopy*) oraz spektroskopii ramanowskiej można w sposób niedestruktywny przeanalizować podstawowe właściwości nanorurek. Najważniejszymi parametrami, które można analizować za pomocą technik spektroskopowych, jest przewodność jednościennej nanorurek oraz stopień zdefektowania. Dzięki swojej unikalnej budowie jednowymiarowy charakter nanorurek objawia się w postaci osobliwości Van Hove'a (Rys. 6).

Osobliwości Van Hove'a pojawiają się jako nieciągłość w gęstości stanów elektronowych przewodników jednowymiarowych. Wartość energii pomiędzy osobliwościami zależy ściśle od struktury nanorurek, dzięki czemu można na ich podstawie dokładnie określić ich budowę [29]. Promieniowanie przechodzące przez materię podlega prawu Lamberta-Beera (4). Oznacza to, że ilość zaabsorbowanego promieniowania jest proporcjonalna do ilości materii, która je absorbuje. Ta zależność pozwala na ilościowe określenie zawartości danego związku w badanej mieszaninie lub określenie stopnia funkcjonalizacji.

Dzięki tej zależności można też obliczyć zawartość nanorurek metalicznych w mieszaninie na podstawie pola powierzchni pików w widmie UV-Vis-NIR, służy do tego równanie [21]:

$$C_{\text{SWCNT-M}} = \frac{1}{1 + \left(1,2 \frac{E_{22}^S}{E_{11}^M}\right)} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie  $C_{\text{SWCNT-M}}$  to udział procentowy nanorurek metalicznych,  $E_{22}^S, E_{11}^M$  - pole powierzchni pod osobliwościami Van Hove'a.



Rys. 6. A - widmo absorpcyjne jednościennej nanorurek węglowych w zakresie UV-Vis-NIR  
 B - przejścia energetyczne pomiędzy osobliwościami Van Hove'a nanorurek półprzewodnikowych  
 C - przejścia energetyczne pomiędzy osobliwościami Van Hove'a nanorurek metalicznych

Źródło: Opracowanie własne

Fig. 6. A - absorption spectrum of single-wall carbon nanotubes in the range of UV-Vis-NIR  
 B - the transition energy between the Van Hove singularities semiconductor nanotubes  
 C - the transition energy between the Van Hove singularities metallic nanotubes

Source: Elaboration of the Author



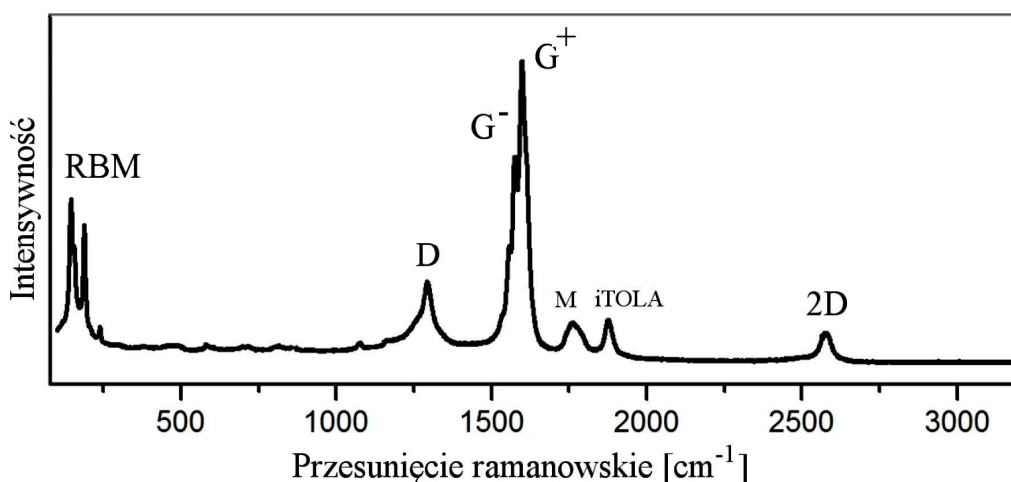
Największym problemem w stosowaniu spektroskopii absorpcyjnej do badania nanorurek jest szeroki zakres promieniowania. Z tego powodu należy dobrać odpowiedni podkład, który będzie przezroczysty dla promieniowania w jak najszerszym zakresie. Materiały, które nie wykazują silnej absorpcji w paśmie UV-Vis-NIR to sole, takie jak NaCl, KBr, a także wysokiej czystości szkło kwarcowe.

Sole nieorganiczne są niestety higroskopijne i wystawione na działanie wilgoci z atmosfery szybko mętnieją, przez co fałszują analizę w zakresie podczerwieni. Szkło krzemowe nie ma tej wady, a zakres widmowy jego stosowania jest bardzo szeroki. Należy jednak pamiętać że szkło krzemowe nie jest w 100% amorficzne i występują w nim lokalnie krystality, które powodują anizotropię mogącą wpływać na kształt widma.

## 6. Spektroskopia ramanowska

Prawdopodobnie najlepszą niedestruktywną metodą analizy nanorurek jest spektroskopia ramanowska. Polega ona na analizie nieelastycznego rozproszenia fononów - tzw. rozproszenia Ramana. W metodzie tej monochromatyczna koherentna wiązka światła (laser) ulega rozproszeniu na próbce w wyniku oddziaływania z fononami cząsteczki. W wyniku nieelastycznego rozproszenia do detektora docierają fotony o energii innej niż pierwotna wiązka, która zostaje odcięta w układzie optycznym spektroskopu. Różnica w energii fotonów informuje o energii fononów występujących w cząsteczce, dzięki czemu jest możliwe poznanie jej struktury.

Widmo ramanowskie nanorurek węglowych informuje o następujących cechach [7], [13], [28]: średnica, ilość defektów, stopień funkcjonalizacji oraz typ przewodnictwa. Na typowym widmie SWCNT (Rys. 7) widocznych jest wiele pików pochodzących od poszczególnych fononów. Pierwszy jest RBM (*ang. Radial Breathing Mode*) - pochodzi od „ruchu oddychającego” nanorurek. Następnie widoczny jest D-mode, który pochodzi od defektów strukturalnych nanorurek. Zaraz za nim znajduje się G-mode, dzielący się na 2 składowe  $G^+$  i  $G^-$ , które pochodzą od poprzecznych i wzdłużnych ruchów atomów węgla. Intensywność tego piku określa stopień grafityzacji próbki. Następnie można spotkać pik 2D lub inaczej nazywany  $G'$  - jest to pochodna harmoniczna od piku D. Obecnie pik 2D jest często używany do określania liczby warstw w grafenie.



Rys. 7. Widmo ramanowskie jednościennej nanorurek węglowych otrzymane przy pomocy lasera 830 nm.

Źródło: Opracowanie własne

Fig. 7. Raman spectrum of single-wall carbon nanotubes obtained using a laser 830 nm.

Source: Elaboration of the Author

W niektórych przypadkach na widmie ramanowskim SWCNT widoczne są dodatkowe piki - nadtony pochodzące od pozapłaszczynowych aktywnych w podczerwieni modów (M), bądź wynikające z podwójnego rezonansu (iTOLA). Najbardziej użyteczny przy analizie nanorurek jednościennych jest pik RBM, dzięki któremu można obliczyć na podstawie równania (2) średnicę nanorurek będących w rezonansie z danym laserem [6]. Iloraz intensywności pików G i D świadczy o zawartości defektów i jest bezpośrednią miarą „jakości” próbki.

$$\omega = \frac{248}{d} + C, \quad (2)$$

gdzie  $\omega$  - przesunięcie ramanowskie pików RBM,  $d$  - średnica nanorurki,  $C$  - stała kompensująca oddziaływania z ośrodkiem.

## 7. Wnioski

- Nanorurki węglowe posiadają niezwykle właściwości chemiczne i fizyczne, przez co mogą być podstawą do tworzenia nowych materiałów. W dużej mierze wartość i przydatność materiału zależy od jego czystości i jednorodności. Nie ma jednej metody badawczej pozwalającej ocenić wszystkie aspekty materiału nanorurkowego. Metody spektroskopowe dają wiele informacji na temat budowy atomowej i oddziaływań, jakie występują w materiale, jednak nie pozwalają z zadowalającą dokładnością zbadać morfologii próbki np. ilości i umiejscowienia zanieczyszczeń.
- Mikroskopia elektronowa pozwala zajrzeć w głąb próbki, można przy jej pomocy ocenić jakość materiału, jednak nie pozwala na ilościowe zbadanie zawartości zanieczyszczeń. Analiza termogravimetryczna pozwala zbadać ilościowo zawartość podstawowych zanieczyszczeń, ale nie nadaje się do określenia średnicy i przewodności nanorurek. Właśnie z tych powodów materiał nanorurkowy należy badać kompleksowo przy pomocy obu wyżej wymienionych metod, aby uzyskać komplet informacji. Należy też zwrócić uwagę na sposób postępowania przy badaniu. Duże błędy w metodzie termogravimetrycznej mogą wynikać z niewłaściwego programu temperaturowego (nieodparowanie wody).
- W spektroskopii absorpcyjnej dużą rolę odgrywa rodzaj podkładu użytego badań. Podkłady solne mętnieją po zaabsorbowaniu wody, a podkłady ze szkła kwarcowego mogą wykazywać lokalną anizotropię. Spektroskopia ramanowska wymaga odpowiedniego przygotowania próbki. Widmo ramanowskie może się różnić w zależności od tego, czy nanorurki występują w wiązках, czy też są rozbite na pojedyncze rurki. Nawet obrazowanie przy pomocy mikroskopii elektronowej może być obciążone błędem, ponieważ analizowany wycinek próbki może wykazywać anomalie w stosunku do całego materiału.

## Literatura

- [1] Bacsa R.R., Laurent C., Peigney A., Puech P., Hubel H., Dunstan D., Bacsa W.S.: *Structural and mechanical properties of double wall carbon nanotubes*. Nano Science and Technology Institute (NSTI) Nanotech 3 (2004), 214-217.
- [2] Bronikowski M.J., Willis P.A., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E.: *Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study*, Journal of Vacuum Science & Technology A 19(4) (2001), 1800-1805.
- [3] Collins P.G., Avouris P.: *Nanotubes for Electronics*, Scientific American 283(6), (2000), 62-69.

- [4] Che G., Lakshmi B. B., Martin C.R., Fisher E.R.: *Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method*, Chemistry of Materials 10 (1998), 260-267.
- [5] Chrzanowska J., Hoffman J., Małolepszy A., Mazurkiewicz M., Kowalewski T.A., Szymanski Z., Stobinski L.: *Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: Effect of laser wavelength*, Physica Status Solid B 252 (8) (2015), 1860–1867.
- [6] Costa S., Borowiak-Palen E., Kruszyńska M., Bachmatiuk A., Kaleńczuk R.J.: *Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy*, Materials Science-Poland, 26 (2) (2008), 433-441.
- [7] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A.: *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. Physics Reports 409 (2) (2005), 47-99.
- [8] Edelson E.: *Carbon Allotropes: And Then There Were Three*. MOSAIC 23 (3) (1992), 1-11.
- [9] Eigler D.M., Schweizer E.K.: *Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope.*, Nature, 344 (1990), 524-526.
- [10] Feynman R.P.: *Plenty of Room at the Bottom*. Transkrypt wystąpienia w Pasadenie dla American Physical Society z grudnia 1959 roku.
- [11] Georgakilas V., Perman J.A., Tucek J., Zboril R.: *Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures*. Chemical Reviews 115 (11) (2015), 4744-4822.
- [12] Goenka S., Sant V., Sant S.: *Graphene-based nanomaterials for drug delivery and tissue engineering*. Journal of Controlled Release 173 (2014) 75-88.
- [13] Hároz E. H., Rice W.D., Lu B.Y., Ghosh S., Hauge R.H., Weisman R.B., Doorn S.K., Kono J.: *Enrichment of Armchair Carbon Nanotubes via Density Gradient Ultracentrifugation: Raman Spectroscopy Evidence*. ACS Nano 4 (4) (2010), 1955-1962.
- [14] Hvolbæk B., Janssens T.V.W., Clausen B.S., Falsig H., Christensen C.H., Nørskov J.K.: *Catalytic activity of Au nanoparticles*. Nanotoday, 2 (4), (2007), 14-18.
- [15] Iijima S.: *Helical microtubules of graphitic carbon.*, Nature, 354 (1991), 56-58.
- [16] Kim D.H., Lee S.Y., Jin J.E., Kim G.T., Lee D.J.: *Electrical conductivity enhancement of metallic single-walled carbon nanotube networks by CoO decoration*, Physical Chemistry Chemical Physics, 16 (2014), 6980-6985.
- [17] Klimovskii I.I., Markovets V.V.: *The carbon phase diagram near the solid-liquid-vapor triple point*. International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology 5(49) (2007), 111-116.
- [18] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E.: *C60: Buckminsterfullerene*. Nature, 318 (1985), 162 - 163.
- [19] Kuryliszyn-Kudelska I., Małolepszy A., Mazurkiewicz M., Stobinski L., Dobrowolski W.: *Magnetic Properties of "As-Prepared" and Chemically Modified Multiwalled Carbon Nanotubes*. Acta Physica Polonica A 119 (5) (2011)597-599.
- [20] Laurent Ch., Flahaut E., Peigneya A.: *The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter*, Carbon 48 (10), (2010), 2994-2996.
- [21] Miyata Y., Yanagi K., Maniwa Y., Kataura H.: *Optical Evaluation of the Metal-to - Semiconductor Ratio of Single-Wall Carbon Nanotubes*. Journal of Physical Chemistry C 112 (2008), 13187-13191.

- [22] Novoselov K.S., Geim A. K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.: *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, 306 (5696) (2004), 666-669.
- [23] Odom T.W., Huang J.L., Kim P., Lieber C.M.: *Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes*. Nature 391 (1998), 1, 62-64.
- [24] Popov V.N.: *Carbon nanotubes: properties and application*. Materials Science and Engineering R 43 (2004) 61-102.
- [25] Radushkevich, L.V., Lukyanovich M.V.: *About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate*. Soviet Journal of Physical Chemistry, 26, (1952) 88-95.
- [26] Ruska E.: *The Development Of The Electron Microscope And Of Electron Microscopy*. Nobel lecture, December 8, (1986).
- [27] Sonström P., Bäumer M.: *Supported colloidal nanoparticles in heterogeneous gas phase catalysis: on the way to tailored catalysts*, Physical Chemistry Chemical Physics, 13 (2011), 19270-19284.
- [28] Strano M.S., Zheng M., Jagota A., Onoa G.B., Heller D.A., Barone P.W., Usrey M.L.: *Understanding the Nature of the DNA-Assisted Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Fluorescence and Raman Spectroscopy*., Nano Letters 4 (4) (2004), 543-550.
- [29] Tang Z.K., Zhang L., Wang N., Zhang X.X., Wen G.H., Li G.D., Wang J.N., Chan C.T., Sheng P.: *Superconductivity in 4 Angstrom Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science, 292 (2001), 2462-2465.
- [30] Tiwari J.N., Tiwari R.N., Kim K.S.: *Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices*. Progress in Materials Science, 57 (2012), 724-803.
- [31] Wijeratne S.S., Harris N.C., Kiang C.H.: *Helicity Distributions of Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Implication on the Growth Mechanism*. Materials 3 (2010), 2725-2734.
- [32] Yadav B.C., Kumar R.: *Structure, properties and applications of fullerenes*. International Journal of Nanotechnology and Applications 2(1) (2008), 15-24.