

## CZY WKOŁO NAS WYROŚNIE NANORURKOWY LAS?

WILL A NANOTUBE FOREST GROW AROUND US?

**Artur P. Terzyk\*, Bartosz Kruszka, Marek Wiśniewski**

*Wydział Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu,  
Katedra Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy,  
Zespół Fizykochemii Materiałów Węglowych,  
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń  
\*e-mail: aterzyk@chem.uni.torun.pl*

---

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

1. Wprowadzenie
2. Metoda CVD oraz parametry opisujące lasy CNTs
3. Synteza lasów SWNTs, DWNTs i MWNTs a rola podłoża
4. Rola kierunku przepływu gazu oraz funkcja wody podczas syntezy lasów nanorurkowych
5. Wysoka czystość lasów CNTs i struktury ukształtowane
6. Selektywność procesu SGCVD. Inne metody otrzymywania lasów nanorurek węglowych

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

---

**dr hab. Artur P. Terzyk, prof. UMK** ukończył studia w roku 1991 na Wydziale Chemii UMK w Toruniu. Pracę doktorską (1995) pod tytułem *Kalorymetryczne badanie oddziaływań międzycząsteczkowych w układzie: adsorbat: mikroporowaty węgiel aktywny* wykonał pod kierunkiem prof. dr hab. G. Rychlickiego (rozprawa została wyróżniona). Jest stypendystą Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (1996 rok). Rozprawę habilitacyjną *Węgłe aktywne – nowoczesne metody charakteryzacji oraz zastosowanie do adsorpcji substancji biologicznie czynnych* obronił (z wyróżnieniem) w roku 2005. Rozprawa została wyróżniona także nagrodą Prezesa Rady Ministrów. Jest współautorem dwóch monografii: P.A. Gauden, A.P. Terzyk, *Zarys teorii adsorpcji par gazów w mikroporach materiałów węglowych*, WICHiR, Warszawa, 2002; Artur P. Terzyk, Piotr A. Gauden i P. Kowalczyk (Eds.), *Carbon Materials Theory and Practice*, Research Signpost, 2008. Od 2008 roku pełni funkcję kierownika zespołu Fizykochemii Materiałów Węglowych. Jest członkiem komitetu naukowego konferencji ISSHAC, współautorem 160 publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz 100 komunikatów konferencyjnych. Jest promotorem dwóch rozpraw doktorskich. Jego główne zainteresowania naukowe koncentrują się wokół zagadnień związanych z adsorpcją z roztworów, kalorymetrią adsorpcji oraz teoretycznym opisem procesów sorpcji zachodzących na materiałach węglowych z zastosowaniem modeli analitycznych i symulacji komputerowych.

**Bartosz Kruszk**a jest studentem III roku na Wydziale Chemii UMK w Toruniu, gdzie od 2008 odbywa studia licencjackie. Pracę licencjacką pisze pod kierunkiem dr hab. A.P. Terzyka, prof. UMK. Jest współautorem jednej publikacji w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Jego główne zainteresowania naukowe koncentrują się wokół syntezy i własności adsorpcyjnych nanorurek węglowych.

**dr Marek Wiśniewski** ukończył studia w roku 1998 na Wydziale Chemii UMK w Toruniu. Pracę doktorską (2003) pod tytułem *Filmy węglowe jako materiały modelowe w badaniach mechanizmu katalitycznej redukcji tlenku azotu(II) za pomocą amoniaku* wykonał pod kierunkiem prof. dr hab. J. Zawadzkiego (rozprawa została wyróżniona). Jest współautorem ponad trzydziestu publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz ponad czterdziestu komunikatów konferencyjnych. Jego główne zainteresowania naukowe koncentrują się wokół kalorymetrii adsorpcyjnej oraz syntezy nowych materiałów węglowych.

## ABSTRACT

In this study we describe the methods of preparation of a new class of carbon nanotubes i.e. pure and highly organized materials: carbon nanotube forests [3, 5]. High yield of this new method is caused by an increase in catalytic activity and life of used catalysts mainly due to an addition of steam to the reaction. The assistance of steam during the synthesis (the method is called „Super Growth Chemical Vapor Deposition”[3, 5]) leads to SWNTs forests having the height up to 4.0 mm. Such result is 100 times better in terms of efficiency than the previously reported records. Such synthesized, aligned materials are extremely high, super-highly dense and vertical-standing [Figs 2–4]. Moreover, this method leads to the purest SWNT material (over 99.98%) ever made. SWNTs are very easily separable from the catalysts and could be used without further purification. Highly efficient growth of SWNTs and DWNTs forests on conducting metal foils is also discussed. It is shown that such foils made of Ni-based alloys with Cr or Fe are excellent materials for the synthesis [3, 5, Fig. 3]. Under conditions where steam is added predominantly SWNTs (having the diameter 2.8 nm) are formed. Synthesis with an addition of oxygen-containing aromatics as growth enhancers is also described [figs. 16,17]. These enhancers caused the grow of CNTs having different diameters and wall numbers under identical reaction conditions. Creation of double-walled carbon nanotubes with populations as high as 84% and with the average size of 5.4 nm is possible with an insertion of methyl-benzoate. The creation of multi-walled CNTs is possible with an addition of benzaldehyde [9, Fig. 16].

Keywords: carbon nanotube forest (SWNTs, DWNTs, MWNTs), water-assisted CVD method, „Super Growth CVD”, CNT

Słowa kluczowe: las nanorurek węglowych (jednościennych, dwuściennych, wielościennych), metoda CVD w obecności pary wodnej, Super Wzrost CVD, nanorurka węglowa

---

---

## WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

|                      |   |
|----------------------|---|
| CVD                  | – metoda chemicznego osadzania par z fazy gazowej (ang. <i>Chemical Vapor Deposition</i> )  |
| HRTEM                | – wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. <i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i> )              |
| HRSEM                | – wysokorozdzielcza elektronowa mikroskopia skaningowa (ang. <i>High-Resolution Scanning Electron Microscopy</i> )                    |
| TEM                  | – elektronowa mikroskopia transmisyjna (ang. <i>Transmission Electron Microscopy</i> )  |
| SWNT                 | – jednościenna nanorurka węglowa (ang. <i>single-walled nanotube</i> )  |
| DWNT                 | – dwuścienna nanorurka węglowa (ang. <i>double-walled nanotube</i> )  |
| MWNT                 | – wielościenna nanorurka węglowa (ang. <i>mutli-walled nanotube</i> )   |
| CNT                  | – nanorurka węglowa (ang. <i>carbon nanotube</i> )  |
| TGA                  | – analiza termo-grawimetryczna (ang. <i>thermo-gravimetric analysis</i> )   |
| STP                  | – warunki normalne (ang. <i>Standard Temperature and Pressure</i> )   |
| SEM                  | – elektronowa mikroskopia skaningowa (ang. <i>Scanning Electron Microscopy</i> )  |
| $\rho$               | – gęstość lasów ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) (ang. <i>forest mass density</i> )   |
| $n(\text{SWNT})$     | – gęstość powierzchniowa SWNT ( $\text{cm}^{-2}$ ) (ang. <i>area density SWNT</i> )   |
| $\lambda(\text{av})$ | – gęstość ( $\text{g}/\text{cm}$ ), określona jako średnia masa SWNT na jednostkę długości (ang. <i>average linear mass density</i> ) |
| $\eta$               | – aktywność katalizatora (ang. <i>catalyst activity</i> )   |
| $\beta$              | – początkowa szybkość wzrostu (IGR) (ang. <i>Initial Growth Rate</i> )  |
| $\tau_0$             | – długość życia katalizatora (ang. <i>catalyst lifetime</i> )   |

## 1. WPROWADZENIE

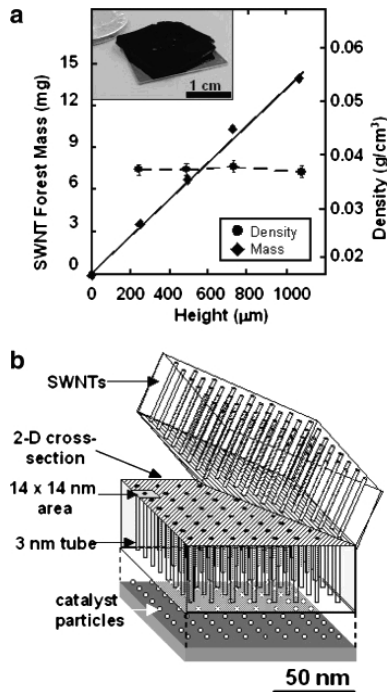
Jednym z głównych problemów związanych z zastosowaniem nanorurek węglowych w nanomedycynie jest niska czystość produktu co jest powodem konieczności dodatkowego oczyszczania, a zatem zwiększenia kosztów produkcji i ceny materiału. Z tego również powodu wynikało wiele sprzecznych doniesień literaturowych w kwestii toksyczności nanorurek węglowych [1]. Interesujące jest to, że ponad wszelką wątpliwość wykazano, iż nanorogi węglowe nie są toksyczne [2], zatem doniesienia o toksyczności nanorurek wzbudzają zdziwienie. Ponadto w przypadku nanorurek otrzymanie monolitycznego i zorganizowanego materiału przez rozproszenie w roztworze i uporządkowanie po odparowaniu rozpuszczalnika okazuje się być niezwykle trudne.

Najnowsze doniesienia literaturowe zdają się wskazywać na możliwość rozwiązania wspomnianych powyżej problemów, głównie poprzez poprawę aktywności oraz długości działania katalizatorów stosowanych podczas syntezy. Poprawę tę uzyskano dzięki dodawaniu pary wodnej do obszaru wzrostu nanorurek – metoda nazwana została SGCVD (ang. *Super Growth Chemical Vapor Deposition*). Przy zachowaniu odpowiednich warunków jako rezultat zastosowania klasycznej metody CVD lecz przeprowadzanej w obecności pary wodnej (SGCVD) otrzymuje się wysoki (o wysokości mogącej dochodzić nawet do kilku milimetrów), gęsty i pionowy las nanorurkowy. Dodatkową zaletą wynikającą z nowej metody preparatyki jest łatwość oddzielania otrzymanych lasów od podłoża. Pozyskany materiał charakteryzuje się bardzo wysoką czystością (ponad 99,98%) i nie wymaga dodatkowego oczyszczania. Warto wspomnieć, że metoda pozwala na kontrolowanie średnic oraz liczby ścian otrzymanych nanorurek i ich gęstości powierzchniowej. Znajomość ostatniego parametru umożliwi uniknięcie problemu związanego z trudną do wyznaczenia dystrybucją tzw. wtórnej porowatości powstającej pomiędzy zazwyczaj spletanymi nanorurkami.

Niniejsza praca skupia się na przedstawieniu podstawowych aspektów związanych z otrzymywaniem i charakteryzacją lasów nanorurkowych.

## 2. METODA CVD ORAZ PARAMETRY OPISUJĄCE LASY CNTs

Chociaż klasyczna CVD jest jedną z najpopularniejszych metod syntezy SWNTs, to nie jest wolna od wad. Jej mankamentem jest bardzo niska aktywność katalizatora co w praktyce oznacza, że tylko na kilku procentach jego powierzchni (która niezwykle szybko ulega zatruciu) następuje wzrost nanorurek. Również pozostałości katalizatora są obecne w materiale jako zanieczyszczenia i wymaga on dalszego chemicznego oczyszczania [3, 4] a taki stan może być jedną z głównych przyczyn toksyczności nanorurek [1].



Rysunek 1. Jednorodność gęstości lasu. (a) Wykres zależności gęstości lasu SWNT od wysokości (linia ciągła). Koła oznaczają obliczoną gęstość dla każdej z wysokości (linia przerywana). Wkładka: Fotografia próbki dla której otrzymano makroskopowej wielkości las SWNT (~1 mm wysokości) używany do badań (b) Schemat prezentujący las SWNT, powierzchnię przekroju i powierzchnię katalizatora. Rysunek opublikowany za zgodą American Chemical Society z pracy [4]

Figure 1. Forest uniform mass density. (a) Plot of the SWNT forest mass as a function of height (solid line). Circles represent the calculated density for each height (dashed line). Inset: Photograph of the macroscopically large SWNT forest sample ( $2 \times 2$  cm, ~1 mm tall) used for this analysis (after several TEM samples had been removed). (b) Schematic representation of the SWNT forest illustrating the uniformity of the SWNT forest, the 2-D cross-sectional surface, and the catalyst coated substrate surface. Reprinted with permission from N. Futaba, K. Hata, T. Namai, T. Yamada, K. Mizuno, Y. Hayamizu, M. Yumura, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 8035–8038. Copyright 2006 American Chemical Society

Znaczący przełom niwelujący niską wydajność osiągnięty został przez dodanie do układu, w którym zachodzi synteza rurek z zastosowaniem klasycznej metody CVD – niewielkich i regulowanych ilości pary wodnej. Powoduje to intensywny wzrost na podłożu katalizatora bardzo gęstych, ułożonych pionowo wolnych od zanieczyszczeń lasów SWNT o wysokości rzędu milimetra. Przypuszcza się, że otrzymane struktury mogą otworzyć nieznanne dotąd możliwości zarówno w badaniach naukowych jak i w zastosowaniach nanorurek. Dla przykładu w konstrukcji polaryzatorów czy membran. Wiadomym jest, że aktywność katalizatora podczas procesu SGCVD jest bardzo wysoka, ale dokładne wyjaśnienie mechanizmu procesu pozostaje nieznanne. W związku ze wspomnianymi wcześniej właściwościami otrzymanych nanorurek jak i niskimi kosztami produkcji, metoda ta budzi ogromne nadzieje. Ponie-

waż autorzy niniejszej pracy przewidują w niedalekiej przyszłości stosowanie metody SGCVD na masową skalę, warto zatem przybliżyć procedury charakteryzacji otrzymanych nanolasów.

W dalszej części niniejszej pracy zdefiniowane zostaną wielkości charakteryzujące sam las oraz proces jego otrzymywania – aktywność katalizatora SGCVD, gęstość masy, gęstość rurek w lasach SWNT. Zaprezentowane zostaną także wyniki otrzymane przez autorów metody [4] polegającej na badaniu warstwy o powierzchni  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  otrzymanej na podłożu krzemowym (warstwa utleniona miała grubość 600 nm), zawierającej las SWNT o wysokości  $\sim 1 \text{ mm}$ .

Typowy proces syntezy metodą SGCVD przeprowadza się napyłając na podłoże warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 nm) oraz Fe (1,2 nm) po czym całość umieszcza się w kwarcowym piecu rurowym. Synteza lasu SWNT odbywa się w temperaturze  $750^\circ\text{C}$  pod ciśnieniem jednej atmosfery. Źródłem węgla jest zwykle etylen. Podczas syntezy jako gaz nośny stosuje się hel z dodatkiem wodoru. Czas reakcji wynosi około dziesięciu minut. Otrzymywane lasy SWNT charakteryzują się jednorodnym rozkładem masy w kierunku wzrostu. Wykres zmiany masy lasów SWNT, dla różnych czasów wzrostu w zależności od wysokości, przedstawiony jest na Rysunku 1a. Wyznaczona dla różnych wysokości gęstość jest praktycznie stała i wynosi  $0,037 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$  (kropkowana linia na Rysunku 1a). Z otrzymanych rezultatów ponadto wynika, że każdy przekrój poprzeczny lasów SWNT może być rozpatrywany jako taki sam i pozwala bezpośrednio porównać powierzchnię przekroju lasów SWNT z powierzchnią katalizatora (Rys. 1b).

Aktywność katalizatora ( $\eta$ ) można obliczyć ze wzoru:

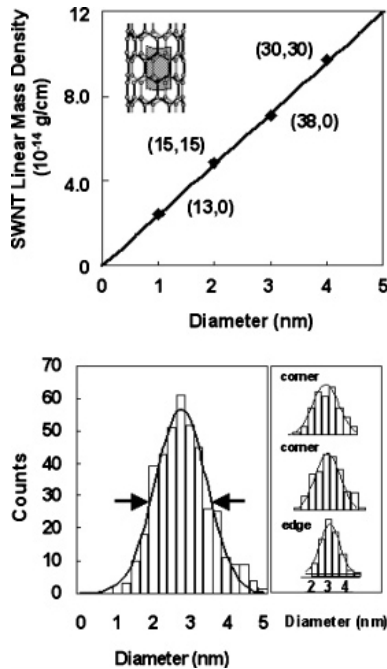
$$\eta = n(\text{SWNT})/n(\text{cat}) \quad (1)$$

gdzie  $n(\text{SWNT})$  i  $n(\text{cat})$  są gęstościami powierzchniowymi SWNT oraz katalizatora wyrażanymi w  $\text{cm}^{-2}$ . Gęstość powierzchniowa SWNT może być obliczona z gęstości lasów jako:

$$\rho = n(\text{SWNT})\lambda(\text{av}) \quad (2)$$

gdzie  $\rho$  ( $\text{g/cm}^3$ ) jest gęstością lasów, zaś  $\lambda(\text{av})$  ( $\text{g/cm}$ ) jest średnią gęstością liniową określoną jako średnia masa SWNT na jednostkę długości.

SWNTs o różnych średnicach przypuszczalnie mają także różną gęstość. Liniową gęstość SWNT o dowolnym indeksie chiralności można obliczyć rozważając jej model atomowy. Za pomocą modelu komórki elementarnej bardzo łatwo można obliczyć gęstość powierzchniową pojedynczej SWNT, a znając tą wartość można wyznaczyć gęstość liniową (Rys. 2) [4].



Rysunek 2. Gęstość liniowa. (a) Obliczona gęstości pojedynczej SWNT w zależności od średnicy wyznaczonej z modelu atomowego (b) Histogram rozkładu średnicy SWNT z analizy TEM dla centralnej części lasu. Rysunek opublikowany za zgodą American Chemical Society z pracy [4]

Figure 2. Linear mass density. (a) Plot of the calculated linear mass density for an individual SWNT as a function of diameter from an atomic model. (b) SWNT diameter distribution histogram from TEM analysis of the center of the forest. Reprinted with permission from N. Futaba, K. Hata, T. Namai, T. Yamada, K. Mizuno, Y. Hayamizu, M. Yumura, S. Iijima, *J. Phys. Chem.*, 2006, **110**, 8035–8038. Copyright 2006 American Chemical Society

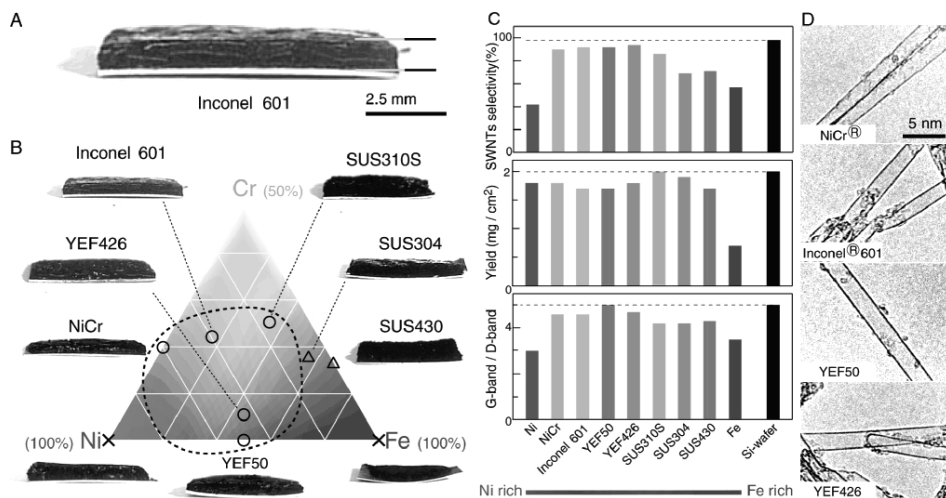
Interesującym jest, że gęstość liniowa jest funkcją średnicy i prawie nie zależy od chiralności nanorurek (Rys. 2a). W związku z tym wyznaczenie średniej liniowej gęstości lasu wymaga znajomości średnicy powstających nanorurek. Metodą stosowaną w tym celu jest sporządzenie serii zdjęć TEM i wykreślenie histogramu (Rys. 2b), który po dopasowaniu za pomocą funkcji np. Gaussa pozwala na wyznaczenie najbardziej prawdopodobnej średnicy (w tym przypadku  $3,0 \pm 0,3$  nm). Z danych zamieszczonych na Rysunku 2b wynika także, iż próbki analizowane w różnych miejscach lasu wskazują podobną wielkość średniej średnicy nanorurek.

### 3. SYNTEZA LASÓW SWNTs, DWNTs I MWNTs A ROLA PODŁOŻA

Ponieważ ogromne znaczenie w syntezie nanolasów, odgrywa podłoże pełniące rolę katalizatora, autorzy metody SGCVD podjęli szereg prób mających na celu dobór jego optymalnego składu. Tak też początkowo syntezę SWNT próbowano



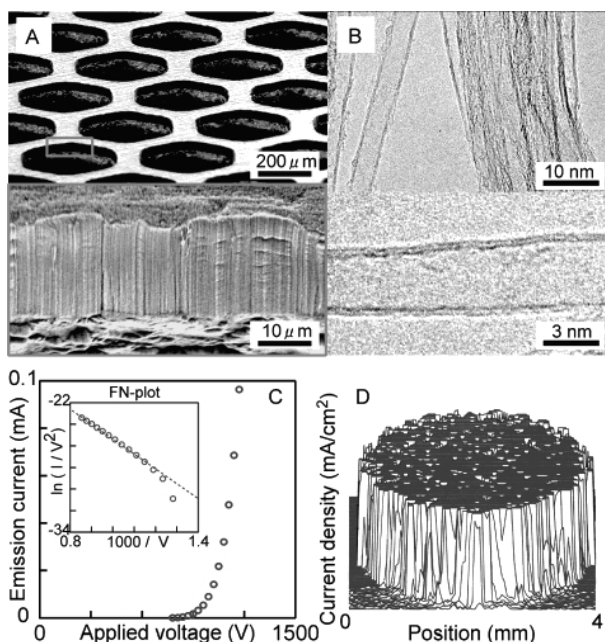
przeprowadzać na płytkach krzemowych czy kwarcowych. Jednakże doprowadzało to do występowania niepożądanych efektów, w wielu przypadkach powstawały rurki wielościennie a dodatkowo tworzył się grafit. Wysoce wydajny wzrost lasów SWNT i DWNT zaobserwowano na metalowych foliach. Okazało się, że płytki wykonane ze stopów na bazie Ni i Cr lub Fe są doskonałymi podłożami dla syntezy SWNT. Autorzy metody SGCVD podjęli także próby otrzymywania lasów SWNT na foliach wykonanych z innych metali jak np. Al czy Mo. Jednakże w wielu przypadkach napotkano na trudności, na przykład Al topił się w wyższej temperaturze, a nanorurki otrzymane na podłożu Mo, Ta i Nb charakteryzowała mała odporność mechaniczna. Z kolei podłoża składające się ze Ag i Cu w ogóle nie katalizowały wzrostu CNT. Okazało się, że stopy na bazie Ni z dodatkiem Cr lub Fe posiadają zarówno wysoką odporność na warunki metody SGCVD, jak również wydajnie katalizują syntezę lasów SWNT i DWNT. Sukcesem zakończyła się także synteza lasów SWNT na podłożach wykonanych z różnych stopów komercyjnych (Ni-Fe-Cr) takich jak: Inconel 601, YEF 426, NiCr, YEF 50, SUS 310S [3, 5].



Rysunek 3. Bezpośredni wzrost lasu nanorurek węglowych na stopach Ni-Cr-Fe w obecności pary wodnej metodą CVD. (A) Fotografia przedstawiająca las SWNT wyhodowany na Inconel 601. (B) Korelacja pomiędzy składnikami stopów Ni-Cr-Fe i fotografie wyhodowanych lasów CNT: O – wysoka selektywność; Δ – średnia selektywność; x – niska selektywność. (C) Histogram selektywność SWNTs – wydajność na cm<sup>2</sup>, stosunek pasm G/D dla widma ramanowskiego. (D) Zdjęcia TEM SWNTs wyhodowanych na bazie stopów Ni. Rysunek opublikowany za zgodą American Chemical Society z pracy [5]

Figure 3. Direct growth of CNT forests on Ni-Cr-Fe alloys with water-assisted CVD. (A) A photograph of a SWNT forest synthesized on Inconel 601. (B) Correlation between components of Ni-Cr-Fe alloys and photographs of CNT forests grown on them. Symbols indicate the level of SWNT selectivity (O – high selectivity; Δ – medium selectivity; x – low selectivity). (C) A family of histograms showing selectivity of SWNTs, yield per cm<sup>2</sup>, and G-band/D-band ratio of Raman spectra. (D) TEM images of SWNTs synthesized on Ni-based alloys. Reprinted with permission from T. Hiraoka, T. Yamada, K. Hata, N. Futaba, H. Kurachi, S. Uemura, M. Yumura, S. Iijima, J. Am. Chem. Soc., 2006, **128**, 13339. Copyright 2006 American Chemical Society

Wyniki badań metodą TEM potwierdzają, że otrzymane lasy nanorurkowe wykazują podobny poziom wzrostu jak nanorurki wyhodowane na płytkach krzemowych (Rys. 3d). Również wydajność wzrostu na płytkach wykonanych ze stopów była bardzo wysoka i prawie równa tej otrzymanej dla płytek krzemowych (diagram obrazujący wydajność zamieszczony jest na Rysunku 3c). Wyniki eksperymentu pokazały, że stop na bazie Ni z Fe/Cr jest doskonałym podłożem dla syntezy SWNT. Szczegółowa analiza za pomocą TEM ujawniła, że CNT hodowane na Ni, Fe i stopach Fe-Cr (SUS 430, SUS 304) zawierały nie tylko SWNT, ale także MWNT. Stosunek pasma G/D dla CNT, które urosły na tych płytkach był niższy. Powstawanie MWNT autorzy publikacji [5] tłumaczą jako rezultat efektu katalitycznego Fe i Ni zawartego w podłożu. Wzrost na cieńszej katalitycznej warstwie żelaza doprowadza wyłącznie do zmniejszenia wydajności, podczas gdy produkt zachował ten sam skład SWNT/MWNT.



Rysunek 4. DWNT/YEF 426 jako źródło promieniowania elektronowego. (A) Zdjęcia SEM przedstawiające las DWNT, który wyrósł na YEF 426. (B) Zdjęcia TEM dwuciennych nanorurek węglowych. (C) Emisja prądu w zależności do przyłożonego napięcia. (D) Widmo emisji gęstości natężenia prądu dla źródła promieniowania elektronowego w przedziale 0,00–1,00 mA/cm<sup>2</sup>. Rysunek opublikowany za zgodą American Chemical Society z pracy [5]

Figure 4. DWNT/YEF 426 as an electron field emitter. (A) Scanning electron microscopy images of a DWNT forest directly grown on a YEF 426 grid. (B) TEM images of the DWNTs. (C) Emission current versus applied voltage profile. (D) Emission distribution profile of an electron emitter at a display range of 0.00–1.00 mA/cm<sup>2</sup>. Reprinted with permission from T. Hiraoka, T. Yamada, K. Hata, N. Futaba, H. Kurachi, S. Uemura, M. Yumura, S. Iijima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 13339. Copyright 2006 American Chemical Society

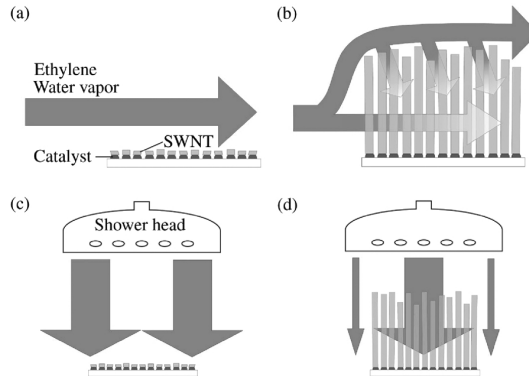
Aby zaprezentować możliwość stosowania lasów CNT jako elektrod oraz udowodnić występowanie bezpośredniego kontaktu elektrycznego lasów CNT z podłożem, zmierzono emisję elektronową CNT/folia z katody do anody. W tym celu wyhodowano małe lasy DWNT na metalowej katodzie wykonanej z YEF 426 o średnicy 1 cm (Rys. 4a).

Zdjęcia TEM potwierdziły, że większość otrzymanych opisywaną metodą CNT była dwuścienna. Zgodnie z równaniem Fowlera-Nordheima emisja prądu wzrastała wykładniczo wraz ze wzrostem pola elektrycznego (Rys. 4c). Emisja prądu w zakresie 0,00–1,00 mA/cm<sup>2</sup> wskazywała na doskonałą jednorodność (Rys. 4d), a jak wiadomo jednorodna emisja DWNT jest dowodem na dobrą styczność pomiędzy DWNT a podłożem.

Podstawowy wniosek opisywanych badań to stwierdzenie, że folie metalowe jako podłoża w procesie SGCVD są o wiele bardziej ekonomiczne oraz łatwiejsze do obróbki w porównaniu z płytkami krzemowymi lub podłożami z kwarcu [3, 5]. Zatem stanowią najbardziej obiecujące podłoża stosowane do syntezy lasów rurkowych. Z przytoczonych powyżej obserwacji wynika, że wzrost lasu nanorurek węglowych metodą SGCVD obserwowano na szerokiej gamie różnorodnych podłoży: nanocząstki żelaza, cienkie filmy, płytki krzemowe, kwarc, folie metalowe itd. – pozwala to stwierdzić, że opisywana metoda nie należy do zbyt skomplikowanych.

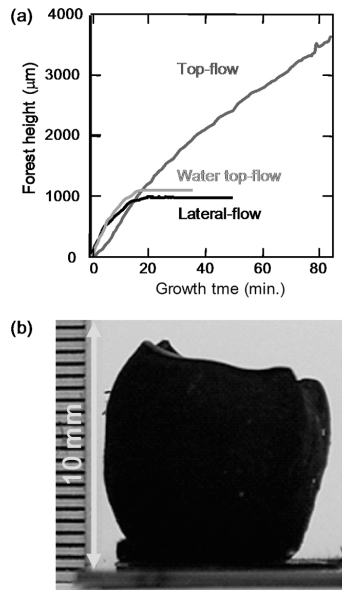
#### **4. ROLA KIERUNKU PRZEPLYWU GAZU ORAZ FUNKCJA WODY PODCZAS SYNTEZY LASÓW NANORURKOWYCH**

Badania wpływu kierunku przepływu gazu na jakość i wydajność syntezy lasów (Rys. 5) świadczą, że najbardziej korzystny jest przepływ odgórny (Rys. 5 c i d) co z kolei związane jest z dostępem mieszaniny gazowej do katalizatora [6]. Wniosek ten potwierdzają dane zamieszczone na Rysunku 6. Z kolei Rysunek 7, wskazuje, że nie widać znacznych różnic w strukturze nanorurek z powodu zmian kierunku przepływu, który zdaje się jedynie kontrolować kinetykę procesu wzrostu.



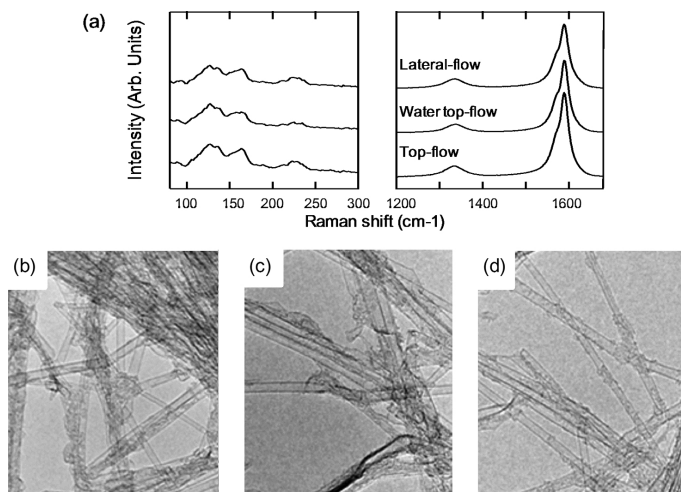
Rysunek 5. Kierunki przepływu gazu do katalizatora w trakcie początkowego etapu wzrostu oraz podczas obecności lasu. Przepływ boczny (a i b), przepływ z góry (c i d). Rysunek opublikowany za zgodą American Chemical Society z pracy [6]

Figure 5. Schematics of gas flow direction to catalysts at initial stage of the growth and with the presence of a forest for (a and b) conventional lateral-flow and (c and d) top-flow growth, respectively. Reprinted with permission from S. Yasuda, N. Futaba, T. Yamada, J. Satou, A. Shibuya, H. Takai, K. Arakawa, M. Yumura, K. Hata, ACS Nano, 2009, 3, 4164–4170. Copyright 2009 American Chemical Society



Rysunek 6. (a) Wysokość wzrostu lasu nanorurek węglowych obserwowany dla trzech różnych typów przepływu gazu, w funkcji czasu. (b) Zdjęcie przedstawia wyhodowany las CNTs o wysokości 1 cm, syntezowany podczas wzrostu z przepływem „od góry”. Rysunek opublikowany za zgodą American Chemical Society z pracy [6]

Figure 6. (a) Time evolution of the forest growth observed for the three different growths. (b) Photograph of CNT forest with a height of 1 cm synthesized by top-flow growth. Reprinted with permission from S. Yasuda, N. Futaba, T. Yamada, J. Satou, A. Shibuya, H. Takai, K. Arakawa, M. Yumura, K. Hata, ACS Nano, 2009, 3, 4164–4170. Copyright 2009 American Chemical Society

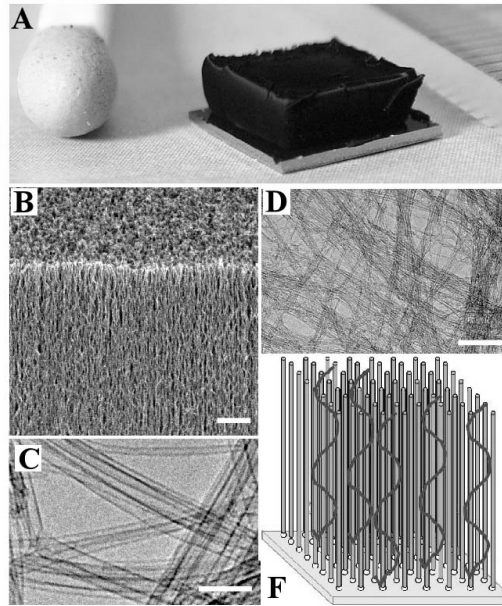


Rysunek 7. Charakterystyka lasu SWNTs: a) widma Ramana wyhodowanych lasów SWNT; przez tradycyjny, boczny przepływ zarówno prekursora jak i pary wodnej – para wodna „od góry” a  $C_2H_4$  w przepływie bocznym oraz oba gazy „od góry”. Zdjęcia TEM: b) tradycyjny, boczny przepływ gazu, c) para wodna „od góry” a  $C_2H_4$  w przepływie bocznym, d) oba gazy „od góry”. Rysunek opublikowany za zgodą American Chemical Society z pracy [6]

Figure 7. Characterization of SWNT forests. (a) Raman spectra of SWNT forests grown by conventional lateral-flow, water top-flow, and top-flow growths. TEM images of SWNTs grown by (b) conventional lateral-flow, (c) water top-flow, and (d) top-flow growths, respectively. Reprinted with permission from S. Yasuda, N. Futaba, T. Yamada, J. Satou, A. Shibuya, H. Takai, K. Arakawa, M. Yumura, K. Hata, ACS Nano, 2009, 3, 4164–4170. Copyright 2009 American Chemical Society

Jak stwierdzono powyżej sukces w otrzymywaniu lasów był możliwy dzięki dodawaniu pary wodnej do obszaru wzrostu nanorurek (SGCVD). Rysunek 8a pokazuje zdjęcie lasu SWNTs o wysokości 2,5 mm, który otrzymano w roku 2004. W przeciwieństwie do typowej metody wzrostu lasu, przy udziale etylenu metodą CVD gdy katalizatory aktywne są przez czas około jednej minuty, w tym przypadku obserwuje się wzrost lasu nawet po upływie trzydziestu minut. Powodowane jest to obecnością wody, co wyraźnie wskazuje na jej rolę jako czynnika „podtrzymującego” aktywność katalizatora. Stosunek wagowy SWNT/katalizator jest ponad 100-krotnie wyższy niż dla innych procesów otrzymywania rurek, co podkreśla wyjątkową wydajność syntezy nanolasów w obecności wody.

Rysunek 8b pokazuje gęste pionowe rozmieszczenie rurek.

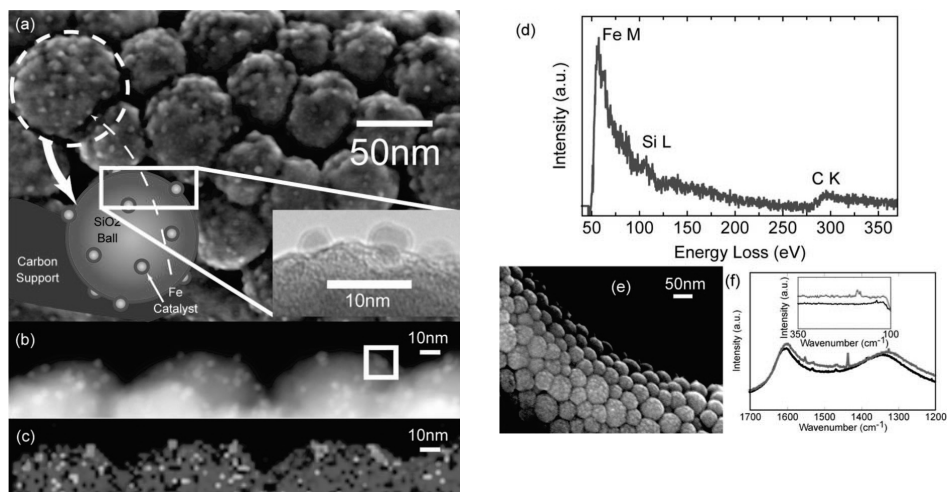


Rysunek 8. (A) Las jednościennej nanorurek węglowych w odniesieniu do łepka zapalki, (B) obraz lasu SWNT ze skaningowego mikroskopu elektronowego SEM, (C) obraz SWNT z wysoko rozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM, (D) zdjęcie dużego obszaru lasu SWNT wykonane za pomocą TEM, (F) schemat struktury lasu SWNT – katalizatory umieszczone na podłożu, SWNTs wyrastają pionowo z katalizatora. Rysunek opublikowany za zgodą SPIE oraz Kenji Hata z pracy [3]

Figure 8. A picture of an single-walled carbon nanotube forest (SWNT). B Scanning electron microscopy (SEM) image of the SWNT forest ledge. C High resolution transmission electron microscopy (TEM) image of SNWTs. D A large area TEM image. F Schematic presentation of the structure of the forest. The catalysts are fixed on the substrate. SWNTs grow out from the catalysts and stand vertically. Carbon sources have to diffuse through the nanotubes to reach the catalyst. Reprinted with permission from SPIE and Kenji Hata, From Highly Efficient Impurity-Free CNT Synthesis to DWNT forests, CNT solids and Super-Capacitors, SPIE, 2007, **6479**, 64791L

Badania TEM (Rys. 8c) pokazują niezwykle czystość nanorurek węglowych, które są pozbawione amorficznego węgla i cząstek metali. Wyniki badań za pomocą niskorozdzielczego TEM (Rys. 8d) wskazują jedynie na obecność cienkich nanorurek oraz potwierdzają czystość otrzymanego produktu, czyli brak cząstek metali jak i innych cząstek nośnika, a niestety ich obecność często obserwuje się dla nanorurek otrzymywanych innymi metodami. Badania metodą Ramana potwierdzają rozmiar nanorurek i dobrze korespondują z wynikami otrzymanymi metodą TEM. Analiza termogravimetryczna (TGA) na czystym materiale SWNT prowadzona w atmosferze pary wodnej w azocie (o stężeniu identycznym jak podczas prowadzenia eksperymentu SGCVD), wykazała, że utlenianie SWNT rozpoczyna się dopiero przy około 950°C. Można więc stwierdzić, że para woda nie utlenia ani nie niszczy nanorurek w temperaturach ich wzrostu. Gęstość powierzchniowa SWNTs wynosiła  $5,2 \cdot 10^{11}$  rurek/cm<sup>2</sup>, a objętościowa 0,037 g/cm<sup>3</sup>, zaś średni rozmiar to 3,0 nm. Aktywność katalizatora szacowana była na  $84 \pm 6\%$ . Jest ona bardzo duża w porównaniu

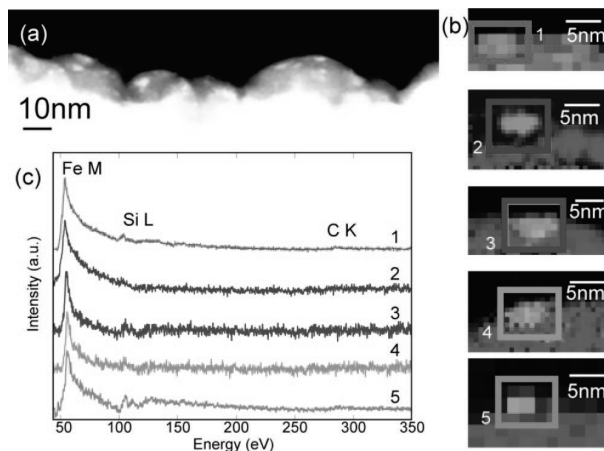
z kilkoma procentami aktywności w tradycyjnym procesie CVD. Średnia odległość pomiędzy nanorurkami wynosiła 14 nm. W konsekwencji las SWNTs jest bardzo rozrzedzonym materiałem, w którym SWNTs zajmują jedynie 3,6% całkowitej objętości. To oznacza, że ponad 96% zajmuje wolna przestrzeń, co pokazuje Rysunek 8f. Niska gęstość lasu jest bardzo istotnym czynnikiem podczas wzrostu metodą CVD, gdyż decyduje o tym że katalizator pozostaje w podłożu podczas syntezy. Nadmiernie wysoka gęstość hamuje dyfuzję prekursora węglowego do katalizatora. Jednakże zbyt niska gęstość powoduje uszkodzenie SWNTs a rurki w trakcie wzrostu przestają zachowywać orientację pionową, co prowadzi do zakrywania powierzchni katalizatora (obserwowanej również podczas tradycyjnego procesu CVD).



Rysunek 9. (a) Zdjęcia HRSEM przedstawiające dezaktywowany katalizator na powierzchni nanokulek – wycinek po prawej pokazuje obraz TEM. (b) Zdjęcie TEM dezaktywowanego katalizatora. (c) Mapowania pierwiastków dla powierzchni nanokulek: Fe – kolor zielony, Si – kolor czerwony, C – kolor niebieski. (d) Widmo EELS niewielkiego regionu otaczającego nanocząstkę. (e) Obraz HRSEM przedstawiający dezaktywowane cząsteczki katalizatora używanego w typowej procedurze CVD. (f) Widmo Ramana: kolor czarny – dezaktywowany katalizator, kolor czerwony – dezaktywowany katalizator po typowym procesie CVD. Rysunek opublikowany za zgodą American Chemical Society z pracy [7] (kolory widoczne są w wersji elektronicznej pracy)

Figure 9. (a) HRSEM image of deactivated catalysts on the periphery surface of nanoballs. Left inset: the illustration. Right inset: bright field TEM image. (b) Dark field image of the deactivated catalysts. (c) Element mapping of the nanoball surface from EELS spectra of each pixel of panel b Fe (green), Si (red), and C (blue)). (d) EELS spectrum taken from a small region surrounding a nanoparticle. (e) HRSEM image deactivated catalysts exposed to normal hydrocarbon CVD. (f) Raman spectra and radial breathing mode (inset) of deactivated catalysts (black) and deactivated catalysts after normal hydrocarbon CVD (red). Reprinted with permission from T. Yamada, A. Maigne, M. Yudasaka, K. Mizuno, N. Futaba, M. Yumura, S. Iijima, K. Hata, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 12. Copyright 2008 American Chemical Society

Rolę pary wodnej i jej wpływ na aktywność katalizatora autorzy metody SGCVD wyjaśnili szczegółowo w pracy [7] wykorzystując osadzanie katalizatora na podłożu  $\text{SiO}_2$ . W pierwszym eksperymencie badano zachowanie katalizatora stosując typową metodykę CVD. Wyniki pokazano na Rysunku 9. Rysunek 9a wskazuje, że dezaktywowany katalizator pokryty jest warstwą węgla. Badania TEM (Rys. 9b) i EELS (Rys. 9d) świadczą o obecności małych skupisk „wystających” z powierzchni nanokulek. Skupiska te zawierały głównie Fe, Si i C (Rys. 9c). Zatem można wnioskować, że zbyt duże pokrycie powierzchni katalizatora węglem hamuje wzrost lasów nanorurek. Aby określić rolę wody podczas procesu wzrostu tak dezaktywowane cząstki katalizatora poddano działaniu pary wodnej. Rysunek 10 pokazuje, że w tym przypadku granule znowu pokryte były jasnymi, wystającymi na powierzchnię nanokrystalitami, jednak w przeciwieństwie do katalizatora z typowej metody CVD w tym przypadku krystality te były płaskie i nie zakrzywione. Wyniki zamieszczone na Rysunku 10 wskazują, że na powierzchni obecne było Fe jednakże, co ważniejsze, nie zaobserwowano węgla.



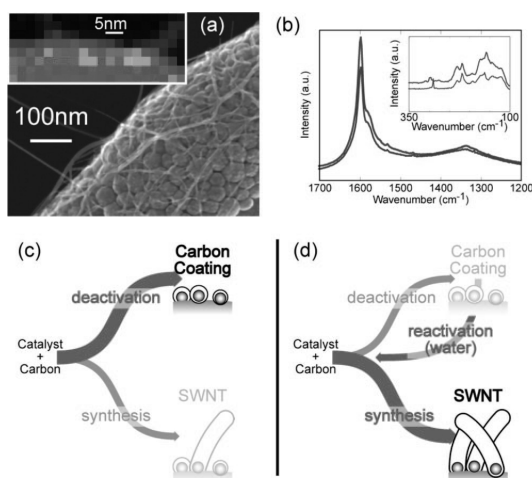
Rysunek 10. (a) Obraz TEM dezaktywowanego katalizatora po dodaniu 100 ppm wody (5min.) w temperaturze wzrostu  $750^{\circ}\text{C}$ . (b) Mapowanie pierwiastków: Fe – zielony, Si – czerwony, C – niebieski. (c) Analiza spektralna EELS przedstawiająca każdą cząstkę katalizatora z Rysunku (b). Rysunek opublikowany za zgodą American Chemical Society z pracy [7] (kolory widoczne są w wersji elektronicznej pracy)

Figure 10. (a) Dark-field image of the deactivated catalyst after being exposed to 100 ppm water level (5 min) at the growth temperature ( $750^{\circ}\text{C}$ ). (b) Elemental mappings of five arbitrarily chosen particles (Fe (green), Si (red), and C (blue)). (c) EELS spectra of each catalyst of panel b as indicated by the squares. Reprinted with permission from T. Yamada, A. Maigne, M. Yudasaka, K. Mizuno, N. Futaba, M. Yumura, S. Iijima, K. Hata, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 12. Copyright 2008 American Chemical Society

Zatem można powiedzieć, że woda „oczyszcza” powierzchnię katalizatora czyniąc ją dostępną dla reagentów. Potwierdzeniem tej hipotezy był eksperyment, w którym przeprowadzono proces katalitycznego wzrostu lasów nanorurkowych w obecności



wody na omawianych powyżej nanokulkach. Zdjęcia HRSEM (Rys. 11a) wskazują na sieć nanorurek oplatających kulki, co potwierdzają także zawarte na Rysunku 11b wyniki uzyskane metodą Ramana. Jednakże w tym przypadku nanocząstki Fe pokryte zostały węglem tworzącym rurki (co stanowi zasadniczą różnicę por. w stosunku do Rysunku 9). Mimo pozytywnego działania wody wydajność procesu w tym przypadku była podobna do tej uzyskiwanej „typową” metodą CVD. Wyniki badań metodą Ramana prowadzą do wniosku o podobieństwie nanorurek uzyskiwanych w obu przypadkach. Jeśli dezaktywowany katalizator poddany zostanie procesowi CVD biegnącemu bez pary wodnej, nie obserwuje się wzrostu nanorurek. Świadczą o tym niezmienione widma uzyskiwane metodą Ramana (Rys. 11f) czy HRSEM (Rys. 11e). Potwierdza to podstawową hipotezę, że para wodna reaktywuje powierzchnię katalizatora.

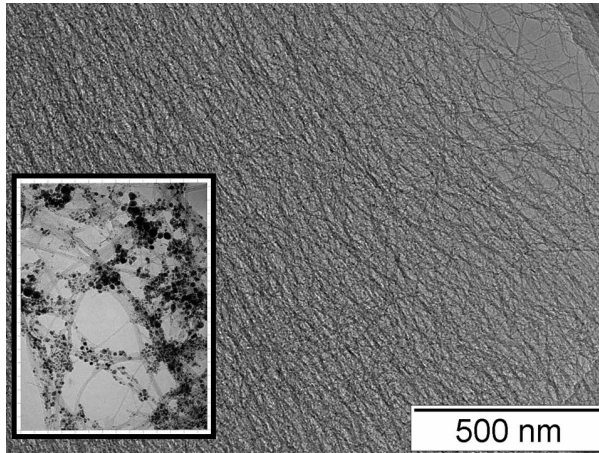


Rysunek 11. (a) Zdjęcie HRSEM nanorurek pokrywających nanokulki, podczas wzrostu przy udziale wody w metodzie CVD oraz mapowanie pierwiastków dla cząstek katalizatora: Fe – zielony, Si – czerwony, C – niebieski. (b) Analiza ramanowska wzrostu z reaktywowanego katalizatora (niebieski) i katalizatora kontrolnego (zielony) w metodzie CVD. (c) Schemat dla dwóch konkurencyjnych reakcji: dla normalnej metody wzrostu CVD SWNTs (ścieżka syntezy) i pokrywania warstwą węglową (cykl dezaktywacji). (d) Schemat metody CVD z obecnością wody – reaktywacja zmniejsza proces dezaktywacji w celu zwiększenia wydajności syntezy. Rysunek opublikowany za zgodą American Chemical Society z pracy [7] (kolory widoczne są w wersji elektronicznej pracy)

Figure 11. (a) HRSEM image of numerous entangled nanotubes covering the nanoballs grown by water-assisted CVD from water exposed deactivated catalysts. Inset: elemental mapping of catalyst particles (Fe (green), Si (red), and C (blue)). (b) Raman spectra and radial breathing mode (inset) of growth from reactivated catalysts (blue) and control catalyst (green) that went directly to the CVD. (c) Scheme of the two competing reaction pathways for normal hydrocarbon CVD-SWNT growth (synthesis pathway) and carbon coating (deactivation pathway). (d) Scheme of the water assisted CVD – reactivation pathway reducing the deactivation pathway to enhance the synthesis pathway. Reprinted with permission from T. Yamada, A. Maigne, M. Yudasaka, K. Mizuno, N. Futaba, M. Yumura, S. Iijima, K. Hata, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 12. Copyright 2008 American Chemical Society

## 5. WYSOKA CZYSTOŚĆ LASÓW CNTs I STRUKTURY UKSZTAŁTOWANE

Las SWNTs może być nadzwyczaj łatwo usunięty z podłoża, dla przykładu poprzez mechaniczne ścięcie żyłką. Po usunięciu podłoże zachowuje swoją aktywność katalityczną.

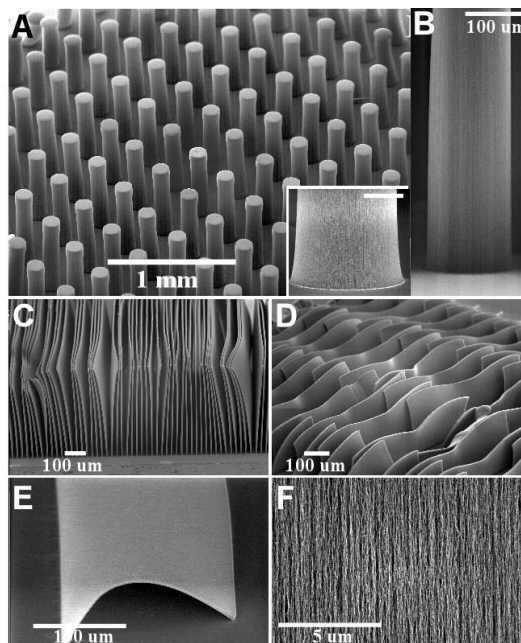


Rysunek 12. Obraz TEM przedstawiający las SWNTs. Mniejsze zdjęcie przedstawia syntezowane „tradycyjną” metodą CVD SWNTs. Rysunek opublikowany za zgodą SPIE oraz Kenji Hata z pracy [3]  
 Figure 12. A transmission electron microscopy (TEM) image showing the as-grown SWNTs of the forest. Inset: a TEM image of the as-grown SWNTs synthesized from normal chemical vapor deposition (CVD). Reprinted with permission from SPIE and Kenji Hata, from Highly Efficient Impurity-Free CNT Synthesis to DWNT forests, CNT solids and Super-Capacitors, SPIE, 2007, **6479**, 64791L

Jak wspomniano wcześniej nanorurki otrzymane metodą SGCVD charakteryzują się bardzo dużą czystością i nie zawierają pozostałości katalizatora czy też amorficznego węgla (Rys. 12). Temperatura spalania (w powietrzu) waha się w granicach 550–750°C, zaś temperatura maksymalnego ubytku masy wynosi 700°C, podawane wartości są podobne do uzyskiwanych dla bardzo czystych nanorurek syntezowanych metodą laserową. Wyniki ilościowej analizy elementarnej pokazują, że jedynym zanieczyszczeniem jest Fe, zaledwie 0,013 %, co oznacza że zawartość węgla wynosi ponad 99,98 %. Zatem, jest to najczystszy materiał jaki kiedykolwiek wytworzono. Wyjątkowo czyste SWNTs otwierają niezliczone nowe możliwości zastosowań m.in. w nanomedycynie [3].

Tworzenie dużych ukształtowanych struktur nanorurek jest ważne z punktu widzenia perspektywicznego zastosowania w różnorodnych urządzeniach. Struktury takie można otrzymywać na litograficznie ukształtowanych „wyspach” na powierzchni katalizatora. Rysunek 13 a, prezentuje otrzymane w ten sposób makroskopijne układy kolumn o średnicy 150  $\mu\text{m}$  z odstępem pomiędzy kolumnami wynoszącym

250  $\mu\text{m}$  i wysokością zbliżającą się do 1 mm. Kolumny są ustawione pionowo na powierzchni podłoża (Rys. 13 b). Dopuszczalne jest wytwarzanie zorganizowanych struktur o dowolnych kształtach na litograficznie kształtowanym podłożu (Rys. 13 c i d). Podczas syntezy wysokość lasu jest kontrolowana. Jednocześnie SWNTs są wysoce uporządkowane (Rys. 13 f). Jeśli na powierzchni wytworzyć zakrzywioną linię to arkusze są zakrzywione w podobny sposób, a to wskazuje na ich giętkość (Rys. 13 e). Układy takie mogą znaleźć swoje zastosowanie np. jako polaryzatory optyczne lub anizotropowe materiały przewodzące [3].

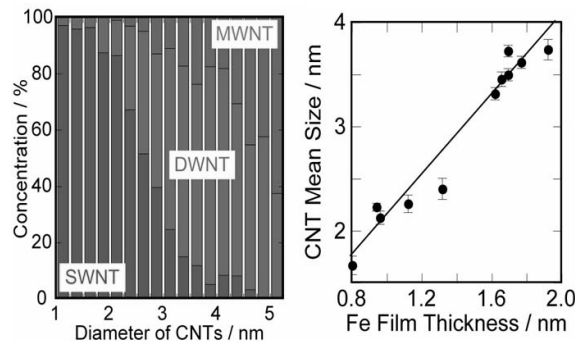


Rysunek 13. Zdjęcia SEM przedstawiające ukształtowane lasy SWNTs, (A) cylindryczne kolumny o promieniu 150  $\mu\text{m}$  i wysokości 1 mm – mniejsze wklejone zdjęcie przedstawia podstawę kolumny, (B) boczny widok kolumny, (C) i (D) arkusze SWNTs (E) jedna warstwa arkusza SWNT, (F) zdjęcie SEM przedstawiające powierzchnie arkusza. Rysunek opublikowany za zgodą SPIE i Kenji Hata z pracy [3]

Figure 13. A set of SEM images showing patterned SWNT forests. A SEM image of SWNT cylindrical pillars with 150  $\mu\text{m}$  radius, 250- $\mu\text{m}$  pitch, and 1-mm height. Inset, SEM image of a root of a pillar. Scale bar, 50  $\mu\text{m}$ . B side view of a pillar. C and D SWM images of SWNT sheets. E SWM image of an isolated SWNT sheet. F SEM image of the sheet face. Reprinted with permission from K. Hata, and SPIE from Highly Efficient Impurity-Free CNT Synthesis to DWNT forests, CNT solids and Super-Capacitors, SPIE, 2007, **6479**, 64791L

## 6. SELEKTYWNOŚĆ PROCESU SGCVD. INNE METODY OTRZYMYWANIA LASÓW NANORUREK WĘGLOWYCH

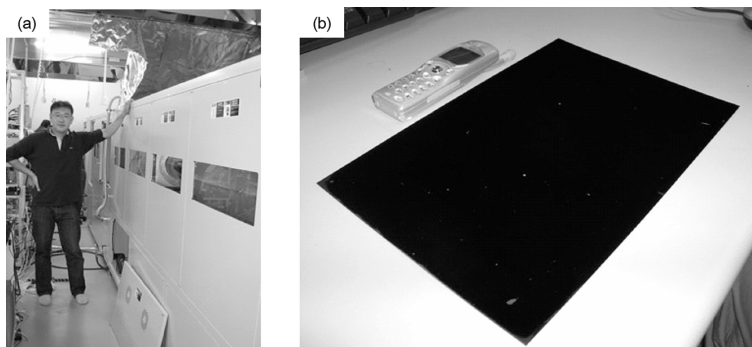
Kluczowym punktem w selektywnej syntezie lasów DWNTs okazał się dobór odpowiedniej grubości katalizatora. Kontrola procesu syntezy nanorurek węglowych jest możliwa dzięki poznaniu zależności pomiędzy rodzajem rurki a jej średnicą, co zaprezentowano na diagramie (Rys. 14 a) [3] pokazującym związek, pomiędzy populacją SWNTs, DWNTs, MWNTs, a średnicą z analizy 1432 nanorurek węglowych metodą TEM.



Rysunek 14. Prawidłowości obserwowane podczas syntezy. (a) Diagram fazowych zależności względnego stężenia SWNTs (czerwony), DWNTs (niebieski) i MWNTs (zielony) od średnicy CNT. (b) Wykres zależności średnicy CNT od grubości warstwy Fe. Rysunek opublikowany za zgodą SPIE i Kenji Hata z pracy [3] (kolory widoczne są w wersji elektronicznej pracy)

Figure 14. Trends in CNT type and diameter. (a) Phase diagram of the relative concentration of SWNTs (red), double-walled carbon nanotubes (DWNTs) (blue) and multi-walled carbon nanotubes (green) as a function of the CNT diameter. (b) Plot of CNT mean diameter as a function of Fe film thickness. Reprinted with permission from SPIE and Kenji Hata from K. Hata, From Highly Efficient Impurity-Free CNT Synthesis to DWNT forests, CNT solids and Super-Capacitors, SPIE, 2007, **6479**, 64791L

Diagram pokazuje, że DWNT stanowią większość populacji otrzymanych nanorurek, a ich średnica zawarta jest w granicach 3,0 do 4,5 nm, zaś maksymalna selektywność występuje dla średnicy 3,75 nm. Wartość średnicy CNT może być dokładnie kontrolowana za pomocą grubości filmu katalizatora. Średnica CNT w przybliżeniu liniowo wzrasta z grubością podłoża, co przedstawiają dane zebrane na Rysunku 14 b. Maksymalna selektywność DWNT wynosiła 85%. W tym przypadku warstewka żelaza miała grubość 1,7, a otrzymane nanorurki średnicę około 3,7 nm. Zdjęcia wykonane techniką TEM świadczą o obecności nanorurek wysokiej czystości, w których w większości przeważają DWNT. TGA dla wyhodowanego materiału wskazuje na niemierzalny poziom zanieczyszczeń. Dodatkowo, analiza elementarna wykazała obecność 0,053% żelaza jako głównego zanieczyszczenia. Tak więc, średnia czystość otrzymanych nanorurek węglowych sięgała 99,95% [3].



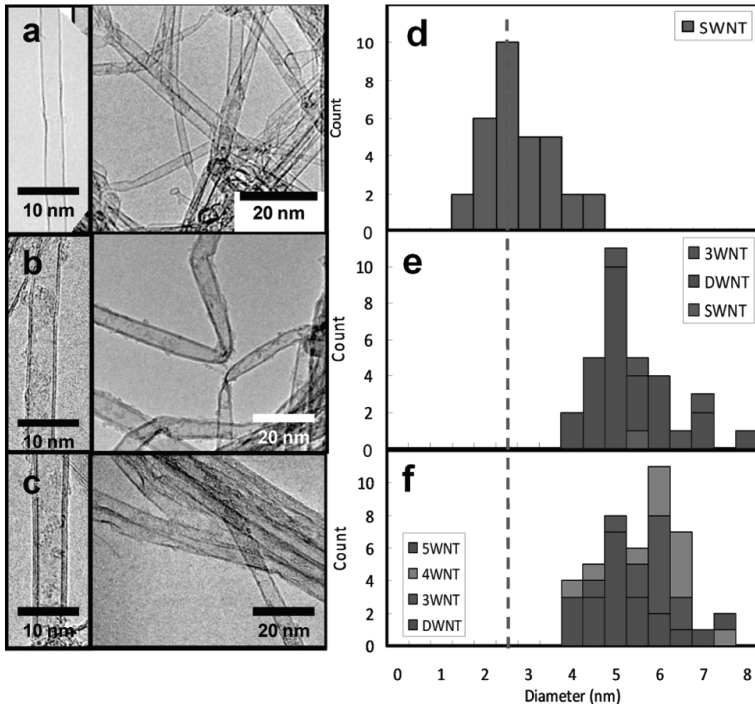
Rysunek 15. (a) Na zdjęciu Kenji Hata przy piecu ( $6\text{ m} \times 1,5\text{ m}$ ) zbudowanym dla stosowania metody CVD. (b) Las wyhodowanych CNTs o powierzchni kartki formatu A4. Rysunek opublikowany za zgodą American Chemical Society z pracy [6]

Figure 15. Photographs of (a) constructed  $6\text{ m} \times 1.5\text{ m}$  lateral batch CVD furnace and (b) grown A4. Reprinted with permission from S. Yasuda, N. Futaba, T. Yamada, J. Satou, A. Shibuya, H. Takai, K. Arakawa, M. Yumura, K. Hata, *ACS Nano*, 2009, 3, 4164–4170. Copyright 2009 American Chemical Society

Autorzy metody SGCVD (Rys.15) nie zaprzestali jej rozwijania. Niezwykle interesującymi okazują się rezultaty wskazujące, że poprzez wprowadzenie związków aromatycznych (zawierających tlen) w etapie wzrostu nanorurek węglowych można zmieniać rozmiar i liczbę ścian CNT. Stosując te same warunki wzrostu i identyczny katalizator jak podczas syntezy w środowisku pary wodnej lecz zastępując wodę utlenionymi związkami aromatycznymi pobudzającymi wzrost; jest możliwe wyhodowanie CNTs o różnych średnicach i liczbach ścian. Tak jak we wcześniejszych syntezach metodą CVD z udziałem wody podczas których wytwarzane były głównie SWNTs (2,8 nm), obecnie można już syntetyzować DWNTs, które osiągają 84% całej populacji otrzymanych nanorurek (w obecności benzoesanu metylu, średni rozmiar rurek wynosi 5,4 nm) oraz lasy nanorurek węglowych wielościennych CNTs (synteza z dodatkiem benzaldehydu). Efekty te są zaskakujące i pozwalają na stworzenie zupełnie nowej i innej od wcześniejszych, metody regulacji liczby ścian CNT na etapie ich syntezy. Wszystkie syntezy CNTs, opisywane przez autorów były przeprowadzane z zastosowaniem tych samych katalizatorów,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40 nm) / Fe (1 nm) nanoszonych na krzemowe płytki i syntetyzowane przy udziale  $\text{C}_2\text{H}_4$  z wykorzystaniem różnych czynników pobudzających wzrost. Tak jak zazwyczaj, wykonano syntezy wykorzystując He i  $\text{H}_2$  jako gazy nośne (1 atm), kontrolowaną ilość substancji pobudzającej wzrost (100–200 ppm) oraz stosując całkowicie zautomatyzowaną metodę CVD. Lasy były hodowane z różnymi substancjami pobudzającymi wzrost na identycznych katalizatorach i przy jednakowych warunkach wzrostu.

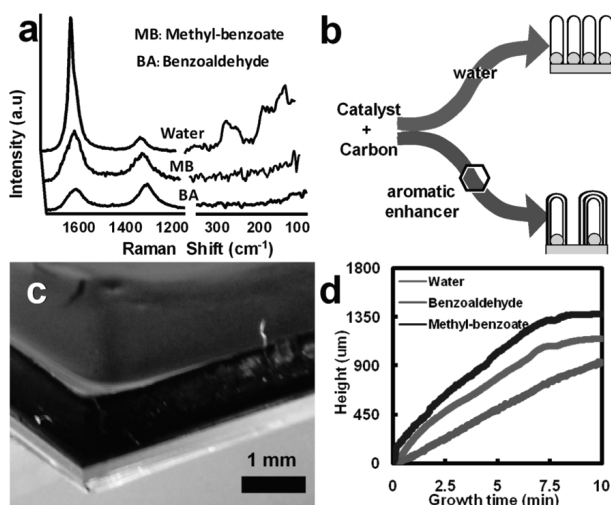
Po pierwsze, wyniki uzyskane metodą spektroskopii Ramana wskazały na różnice (w stosunku do rurek otrzymywanych w środowisku pary wodnej) zwłaszcza, jeśli chodzi o intensywność pików „grafitowego” oraz zanik tzw. pików RBM (ang. *radial breathing mode*). To zachowanie jest charakterystyczne dla MWNTs

(Rys. 16a). Po drugie, obserwacje TEM wskazują wyłącznie na obecność SWNTs podczas wzrostu przy udziale wody oraz dużo większe nanorurki z powiększoną liczbą ścian dla syntezy przy współudziale benzoesu metylu, czy benzaldehydu (Rys. 16 a–c). Stosowanie benzoesu metylu doprowadziło do dominacji DWNTs z przeciętną średnicą 5,4 nm (synteza w obecności wody – 100% SWNT; średnica 2,8 nm). W obecności benzaldehydu liczba ścian (DW/3W/4W: 1,8:1:1) oraz rozmiar (5,7 nm) dodatkowo wzrasta. W przeciwieństwie do wcześniejszych metod, gdzie rozmiar katalizatora był regulowany, ten sposób zapewnia łatwy i dogodny wzrost różnego rodzaju nanorurek wykorzystując ten sam katalizator i jednakowe warunki wzrostu (Rys. 16b) [9].



Rysunek 16. Zdjęcia TEM przedstawiające CNTs, które wyhodowano z użyciem różnych stymulatorów wzrostu: (a) woda (b) benzoesan metylu (c) benzaldehyd. Histogramy średnicy i ilości ścian dla (d) wody, (e) benzoesu metylu, (f) benzaldehydu. Rysunek opublikowany za zgodą American Chemical Society z pracy [9]

Figure 16. TEM images of CNTs using (a) water, (b) methyl-benzoate, and (c) benzaldehyde growth enhancers. Histograms of the diameter and wall number for (d) water, (e) methyl-benzoate, and (f) benzaldehyde growth enhancers. Reprinted with permission from N. Futaba, J. Goto, S. Yasuda, T. Yamada, M. Yumura, K. Hata, J. Am. Chem. Soc., 2009, **131**, 15992–15993. Copyright 2009 American Chemical Society



Rysunek 17. Wzrost SWNTs do MWNTs. (a) Ramanowskie widmo lasu podczas wzrostu którego stosowano wodę, benzoesan metylu i benzaldehyd. (b) Schemat różnic we wzrastaniu CNT. (c) Fotografia przedstawiająca las DWNT. (d) Krzywe wzrostu dla stosowanych stymulatorów. Rysunek opublikowany za zgodą American Chemical Society z pracy [9]

Figure 17. Growth of SWNTs to MWNTs. (a) Raman spectra of forest grown using water, methyl-benzoate, and benzaldehyde. (b) Scheme of different CNT growth. (c) A photograph of the DWNT forest. (d) Growth curves for each growth enhancer. Reprinted with permission from N. Futaba, J. Goto, S. Yasuda, T. Yamada, M. Yumura, K. Hata, J. Am. Chem. Soc., 2009, **131**, 15992–15993. Copyright 2009 American Chemical Society

Selektywność 84% jedną z najwyższych jakie dotychczas odnotowano w tworzeniu DWNT bez wykorzystania żadnych dodatkowych procesów ulepszających. Aromatyczne stymulatory wzrostu nie tylko wywołują modyfikacje średnic CNTs, ale także zmieniają zależności między średnicą i liczbą ścian CNT. Pobudzacze wzrostu zawierające benzoesan metylu i benzaldehyd wpływają zarówno na strukturę CNT, jak i na wydajność wzrostu porównywalną do tej jaką obserwuje się w przypadku udziału wody w syntezie lasów. Rosnące stężenie benzoesanu metylu lub benzaldehydu, powoduje początkowo zwiększenie wydajności wzrostu, który po osiągnięciu szczytowej wartości obniża się. Podobnie jak w przypadku wody, wymagana ilość benzoesanu metylu i benzaldehydu jest niewielka w celu osiągnięcia bardzo dużych wzrostów. Rysunki 17c i 17d przedstawiające las i jego zoptymalizowaną krzywą wzrostu pokazują, że lasy wyhodowane z udziałem wody, benzoesanu metylu i benzaldehydu, w okresie dziesięciu minut mają możliwość wzrostu do 1174, 1380, 929 µm. Lasy DWNT i MWNT, które otrzymano w obecności benzoesanu metylu i benzaldehydu posiadają (podobnie jak te otrzymane w obecności wody) zadawalające właściwości takie jak: duża czystość, znaczne pole powierzchni oraz spora wysokość. Najbardziej zadziwiającym jest fakt, że tak olbrzymi wpływ jest powodowany nieznaczną ilością stymulatora wzrostu, którego mechanizm działania wymaga dalszych badań zarówno teoretycznych jak i eksperymentalnych.

## PODSUMOWANIE

Nowa metoda syntezy lasów nanorurek węglowych (SGCVD) z udziałem pary wodnej daje bardzo obiecujące wyniki. Produktem jest zwarty, posiadający dużą gęstość, uporządkowany las CNTs. Para wodna w warunkach reakcji pełni rolę czynnika regenerującego powierzchnię katalizatora. Niezwykle wysoka aktywność katalizatora, szacowana na około 84% jest bardzo duża w porównaniu z kilkuprocentową obserwowaną w tradycyjnym procesie CVD. Optymalizacja warunków metody pozwala na wytwarzanie zorganizowanych struktur o dowolnych kształtach na litograficznym podłożu, co ma niebagatelne znaczenie w praktycznym zastosowaniu nanorurek. Ilościowa analiza elementarna wskazuje na obecność zaledwie 0,013–0,053% Fe, które stanowi jedyne zanieczyszczenie. Oznacza to, że czystość lasu węglowego wynosi około 99,98%, zatem jest to najczystszy z dotychczas otrzymanych materiałów. Wysoce czyste CNTs otwierają niezliczone nowe możliwości. Brak w materiale toksycznych cząstek metalu i amorficznego węgla, kładzie kres jakimkolwiek kontrowersjom, które narodziły się wokół toksyczności nanorurek węglowych, dzięki czemu można wykorzystywać wyhodowane CNTs w badaniach na szerszą skalę [3]. Opracowano również całkowicie inny sposób kontrolowania rozmiarów oraz liczby ścian CNT, poprzez wprowadzenie związków aromatycznych w trakcie wzrostu nanorurek węglowych, co umożliwi otrzymywanie DWNTs i MWNTs.

SGCVD to z pewnością metoda mająca przyszłość, gdyż niezwykle czyste struktury węglowe mogą znaleźć szerokie zastosowanie chociażby w nanomedycynie, gdzie dotychczas obawiano się dużych zanieczyszczeń nanorurek.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A.M. Pacholczyk, A.P. Terzyk, M. Wiśniewski, *Wiad. Chem.*, 2010, **1–2**, 64.
- [2] J. Miyawaki, M. Yudasaka, T. Azami, Y. Kubo, S. Iijima, *ACS Nano*, 2008, **2**, 213.
- [3] K. Hata, *SPIE*, 2007, **6479**, 64791L.
- [4] N. Futaba, K. Hata, T. Namai, T. Yamada, K. Mizuno, Y. Hayamizu, M. Yumura, S. Iijima, *J. Phys. Chem.*, 2006, **110**, 8035.
- [5] T. Hiraoka, T. Yamada, K. Hata, N. Futaba, H. Kurachi, S. Uemura, M. Yumura, S. Iijima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 13339.
- [6] S. Yasuda, N. Futaba, T. Yamada, J. Satou, A. Shibuya, H. Takai, K. Arakawa, M. Yumura, K. Hata, *ACS Nano*, 2009, **3**, 4164.
- [7] B. Zhao, N. Futaba, S. Yasuda, M. Akoshima, T. Yamada, K. Hata, *ACS Nano*, 2009, **3**, 108.
- [8] T. Yamada, A. Maigne, M. Yudasaka, K. Mizuno, N. Futaba, M. Yumura, S. Iijima, K. Hata, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 12.
- [9] N. Futaba, J. Goto, S. Yasuda, T. Yamada, M. Yumura, K. Hata, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15992.