

## 1. Nanorurki węglowe

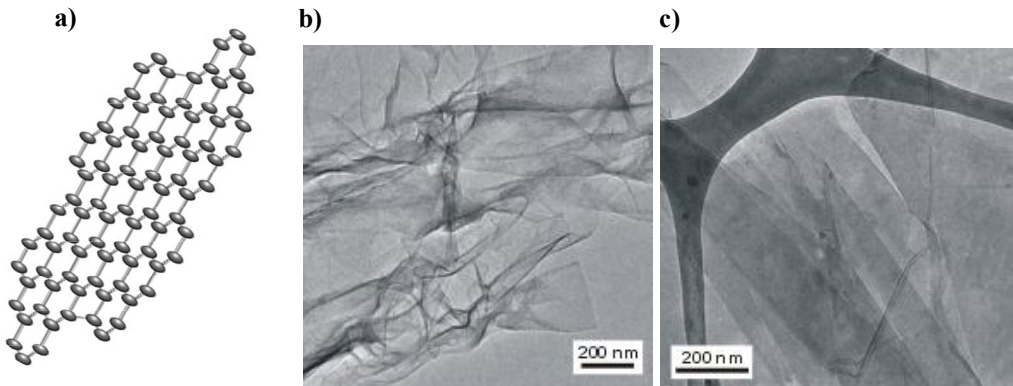
*A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, D. Cichocki, W. Wolany*

*Wydział Mechaniczny Technologiczny Politechniki Śląskiej, ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice*

### 1.1. Nanomateriały węglowe

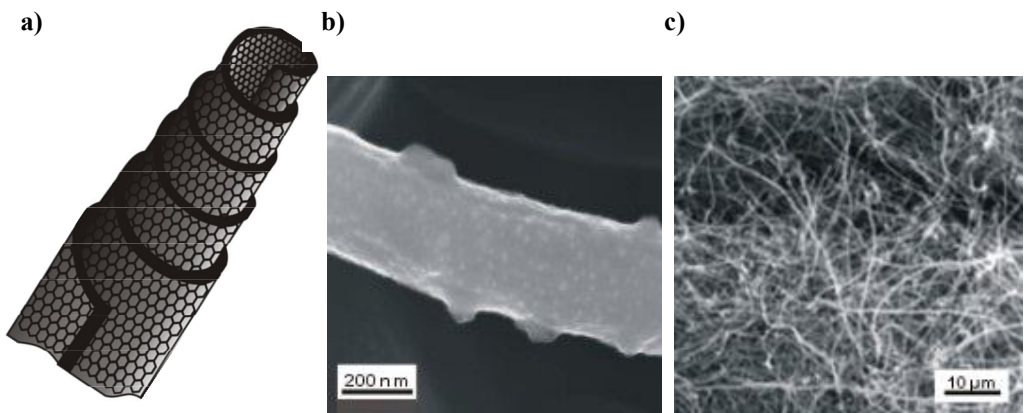
Nanotechnologia jest bardzo szybko rozwijającą się dziedziną nauki. Nowoczesne i wyspecjalizowane metody badawcze umożliwiają obecnie dokładne zbadanie struktury i własności nanomateriałów o unikatowych właściwościach. Wiele ośrodków naukowych podejmuje tematykę badawczą związaną z nanomateriałami węglowymi, ze względu na ich obecne i liczne perspektywiczne zastosowania [1]. Wśród wytwarzanych i badanych aktualnie na całym Świecie nanomateriałów węglowych znajdują się m.in.: fulereny jedno- [2, 3] i wielowarstwowe [4, 5], czyli tzw. nanocebunki (ang.: *Nano-Onions* – NOs), nanorogi [6], nanopręty i nanodruty [7], nanokropki [8], wiskery [9], nanoszyszki (ang.: *nano-cones*) [10], nanokoraliki (ang.: *nano-beads*) [11], nanodiamenty (ang.: *nanodiamonds*) [12], nanopiramidy (ang.: *nanopyramids*) [13].

Popularną i szeroko stosowaną odmianą alotropową węgla jest grafit, składający się z równoległych warstw, w skład których wchodzi atomy węgla łączące się w cykliczne sześciocząłkowe układy. Odseparowana, pojedyncza warstwa grafitu nazywana jest **grafenem** (rys. 1.1). Za odkrycie tej interesującej formy węgla przyznana została Nagroda Nobla w dziedzinie fizyki w 2010 roku [14]. Grafen jest to dwuwymiarowy nanomateriał o grubości równej jednemu atomowi węgla. Zwinięty lub przekształcony w odpowiedni sposób grafen jest budulcem innych form węgla, np. nanorurek węglowych lub fulerenów [15-17]. Ciekawe własności elektryczne są podstawą dla stwierdzenia, że grafen może stać się następcą tak popularnego dotychczas krzemu. Grafen bowiem wykazuje małą rezystywność wynoszącą  $10^{-8} \Omega \cdot m$ , podczas gdy po odpowiedniej obróbce chemicznej, np. poprzez przyłączenie atomów wodoru, staje się izolatorem. Grafen ma doskonałą przewodność cieplną, wynoszącą ok. 5000 W/(m·K), czyli dwukrotnie większą niż diament i 10-krotnie większą niż miedź. Materiał ten jest bardzo twardy i wytrzymały, a jednocześnie sprężysty (granica sprężystości ok. 1 TPa), dodatkowo pochłania niewiele ponad 2% światła, czyli jest materiałem praktycznie przezroczystym [14, 18-21].



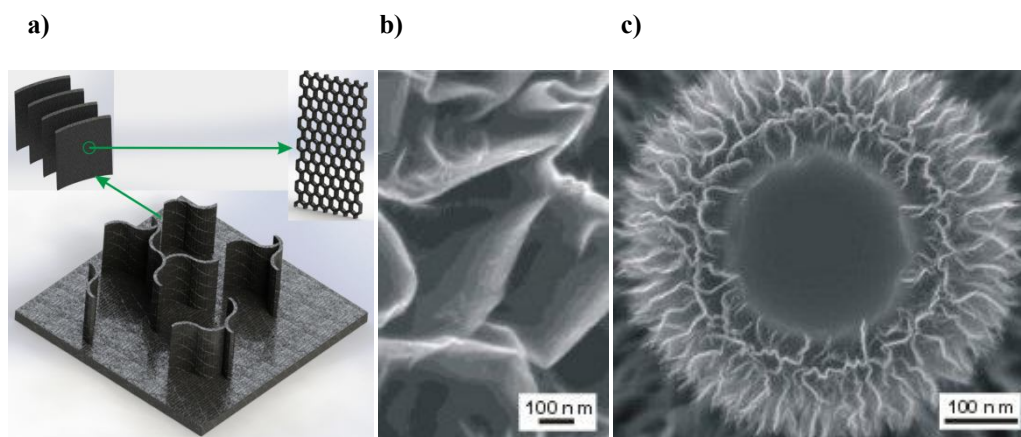
**Rysunek 1.1.** Model grafenu (a) oraz obrazy TEM grafenu (b, c) [22]

**Nanowłókna węglowe** (ang.: *Carbon Nanofibers* – CNFs) są nanomateriałami złożonymi z włóknistych mikrokrystalitów o grafitopodobnej sieci heksagonalnej (rys. 1.2). Kształtem przypominają one wypełnione lub wydrążone walcowate pręty o średnicy od 50-200 nm, natomiast ich długość jest zwykle większa od nanorurek węglowych i wynosi od 50 do 100  $\mu\text{m}$ . Przy stosunkowo niskiej gęstości nanowłókna węglowe wykazują równocześnie dobre własności wytrzymałościowe. Przykładowo moduł Younga dla włókien grafityzowanych wynosi 300-700 GPa, dlatego często są one wykorzystywane jako wzmocnienie kompozytów. Istotną ich własnością to także obojętność chemiczna w płynach ustrojowych [23-26].



**Rysunek 1.2.** Model nanowłókna węglowego (a) oraz obrazy SEM nanowłókna węglowego (b, c) [23, 27]

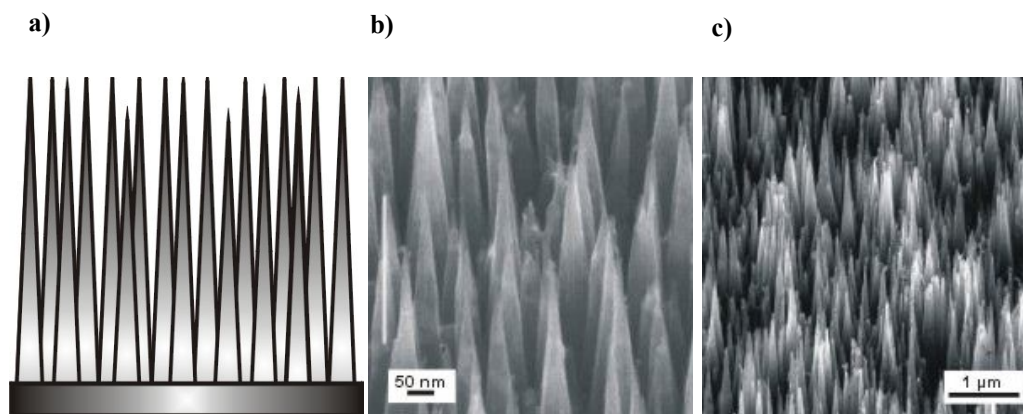
Wśród nanomateriałów węglowych występują również materiały będące układem grafitowych ścian ustawionych pionowo do podłoża, tzw. **nanościanek węglowych** (ang.: *Carbon Nanowalls* – CNWs). Istnieją także inne określenia dla tego typu nanomateriałów węglowych, takie jak nanoarkusze (ang.: *nanosheets*) czy nanopłatki (ang.: *Nanoflakes*). Nanościanki węglowe (rys. 1.3), które zostały odkryte podczas syntezy nanorurek węglowych, mogą tworzyć różnorodnie rozgałęzione sieci. Grubość pojedynczych ścianek, które zazwyczaj posiadają ostre krawędzie, wynosi od jednego do kilku nm, natomiast szerokość ścian mieści się w zakresie od 0,1-2  $\mu\text{m}$ . Stwierdzono, że CNWs rosną bardzo szybko w ciągu pierwszych 1-2 minut procesu syntezy, a wzrost ten zostaje praktycznie zahamowany po osiągnięciu około 2  $\mu\text{m}$  wysokości. Dwuwymiarowe nanościanki węglowe, ze względu na bardzo rozbudowaną powierzchnię, mogą stanowić szablon do wytwarzania mezoporowatych materiałów o dużej powierzchni właściwej [15, 28-32].



*Rysunek 1.3. Model nanościanek węglowych (a) oraz obrazy SEM nanościanek węglowych (b, c) [28, 29, 32]*

**Nanostożki (nanokońcówki) węglowe** (ang.: *carbon nanotips*) są nanomateriałami wzrastającymi pionowo do podłoża. Kształtem przypominają one stożki o stosunkowo dużym stosunku wysokości do średnicy podstawy stożka (rys. 1.4). Struktura nanostożków zależy od warunków procesu wytwarzania, występują bowiem nanostożki niejednorodne, pokryte węglowymi cząstkami (ang.: *carbon deposits*), mające tendencję do łączenia się sąsiednimi obiektami. W literaturze nanomateriały tego typu określane są także jako nanoigły (ang.:

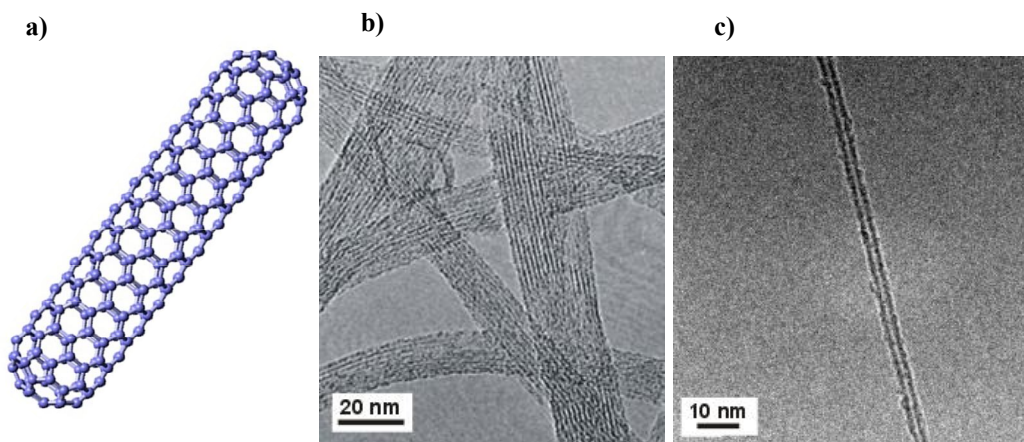
*nanoneedles*). W porównaniu z nanorurkami syntezowanymi w postaci lasu, nanostożki posiadają lepsze własności mechaniczne, głównie ze względu na występowanie pełnych rdzeni, a także mają specjalne własności elektryczne związane z emisją polową [13, 33-35].



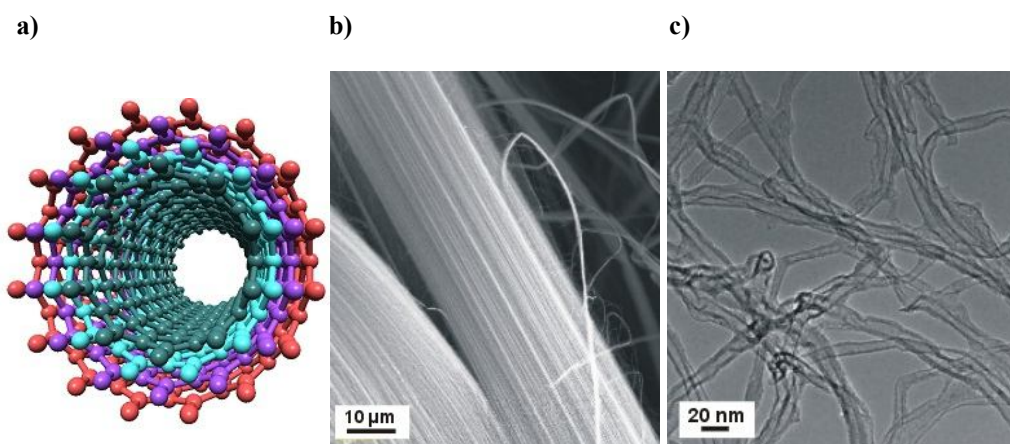
**Rysunek 1.4.** Model nanostożków węglowych (a) oraz obrazy SEM wysokiej jakości nanostożków węglowych (b, c) [13, 33]

W obszarze bezpośrednich zainteresowań naukowych Autorów niniejszej publikacji pozostają jednak nanorurki węglowe (ang.: *Carbon NanoTubes* – CNTs). **Nanorurki węglowe**, należące do odmian węgla, zostały odkryte na początku lat 90. XX wieku. Zbudowane są one z warstw grafenowych zwiniętych cylindrycznie i w teoretycznym modelu zamkniętych na obu końcach półczaszami fulerenów [36, 37]. Obserwacje mikroskopowe potwierdzają jednak, że w wielu przypadkach końce nanorurek nie są symetryczne. Jednościenna nanorurka węglowa (ang.: *Single-Walled Carbon Nanotubes* – SWCNTs) składa się ze zwiniętej pojedynczej warstwy grafenowej (rys. 1.5), natomiast wielościenna nanorurka (ang.: *Multi-Walled Carbon Nanotubes* – MWCNTs) posiada wiele współosiowo ułożonych arkuszy grafenu (rys. 1.6) [16, 38-40].

Średnica nanorurek jednościennych mieści się w przedziale od ułamka do kilku nanometrów (0,3-2 nm), z kolei wielościennych – od kilku do kilkudziesięciu nanometrów (2-100 nm) [42-47]. Długość nanorurek, zarówno jedno-, jak i wielościennych, może dochodzić do wartości mikro- lub nawet milimetrycznych, zatem stosunek ich długości do średnicy (ang.: *aspect ratio*) jest nadzwyczaj wysoki i mieści się w granicach  $10^3$ - $10^5$ , co



*Rysunek 1.5. Model jednościennej nanorurki węglowej (a) oraz obrazy TEM (b [41], c)*



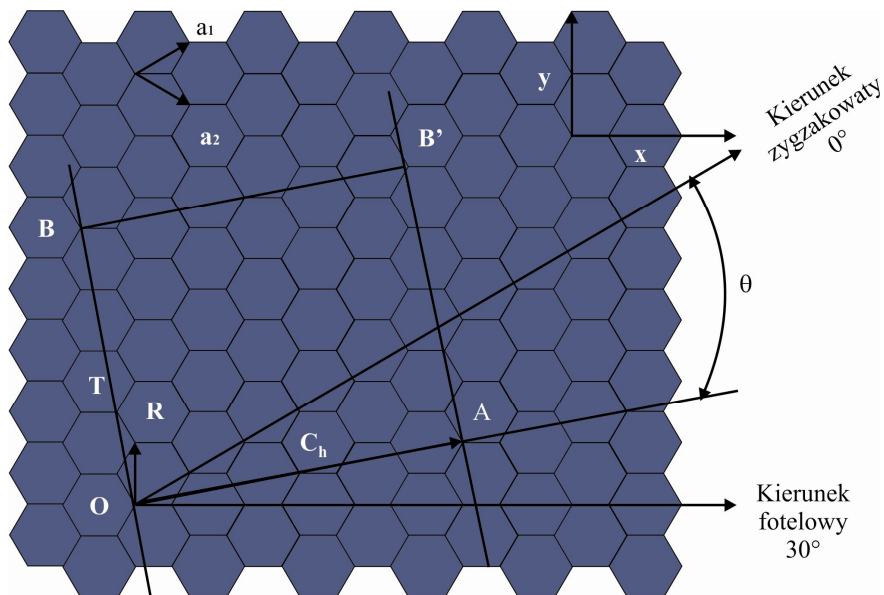
*Rysunek 1.6. Model wielościennej nanorurki węglowej (a) oraz obrazy SEM (b) i TEM MWCNTs (c)*

umożliwia zakwalifikowanie ich do obiektów jednowymiarowych [48]. Odległość między sąsiednimi cylindrami grafenowymi w nanorurkach wielościennej wynosi  $\sim 0,34$  nm, co jest bliskie stałej sieci grafitu w kierunku osi  $c$  wynoszącej  $0,335$  nm. Między warstwami grafenowymi oddziałują siły van der Waalsa które zapewniają wzajemnie uporządkowanie cylindrów [42, 49-52]. Nanorurki zbudowane są z atomów węgla, których długość wiązania C-C wynosi  $1,44 \cdot 10^{-10}$  m, co stanowi wartość nieznacznie większą, niż długość wiązania C-C

w graficie, która wynosi  $1,42 \cdot 10^{-10}$  m [48]. Podstawową strukturę nanorurek stanowi heksagonalna sieć grafenowa w kształcie plastra miodu (ang.: *honeycomb*) zwinięta w cylinder wokół translacyjnego wektora  $T$ , w której atomy węgla znajdują się w konfiguracji wiązań typu  $sp^2$ . Zwinięcie płaszczyzny grafenowej w cylinder powoduje zniekształcenie wiązań  $sp^2$  oraz ich rehybrydyzację  $\sigma$ - $\pi$ . Wiązania międzypłaszczyznowe  $\sigma$  są zdelokalizowane nieznacznie poza płaszczyznę grafenową, podczas gdy prostopadłe do niej wiązania  $\pi$  są ściśnięte wewnątrz cylindra i nieznacznie zdelokalizowane poza cylindrem nanorurki, co znajduje odzwierciedlenie w unikatowych własnościach nanorurek węglowych. W stosunku do grafitu wzrasta przewodność cieplna, elektryczna oraz wytrzymałość mechaniczna nanorurek, a także zwiększa się chemiczna i biologiczna aktywność ich powierzchni [42, 50, 53].

Podstawową cechą charakteryzującą strukturę nanorurek węglowych jest ich chiralność (ang.: *chirality*), czyli sposób zwinięcia pojedynczej płaszczyzny grafenowej w cylinder, która m.in. determinuje własności optyczne nanorurek. Obiekt chiralny charakteryzuje się zróżnicowaniem pomiędzy jego podstawowym wzorem przestrzennym a odbiciem lustrzanym tego wzoru, z czego wynikają specyficzne własności tego obiektu [54-56]. Istnieją tylko dwa przypadki nanorurek achiralnych, tj. takich które posiadają płaszczyzny odbicia zwierciadlanego, do których zalicza się nanorurki typu fotelowego (ang.: *armchair*) oraz typu zygzakowego (ang.: *zigzag*). Nazwy struktur achiralnych, nawiązują do kształtu przekroju poprzecznego pojedynczego pierścienia struktury heksagonalnej. Liczbowo chiralność nanorurek można opisać z użyciem dwóch wielkości: wektora chiralnego  $C_h$  i kąta chiralnego  $\theta$ . Graficzną prezentację zależności pomiędzy wektorem chiralnym  $C_h$  a kątem chiralnym  $\theta$ , a także wektory sieciowe pojedynczej komórki grafenowej  $a_1$  i  $a_2$  przedstawiono na rysunku 1.7.

Podział nanorurek z uwagi na ich chiralność i kształt przekroju poprzecznego pojedynczego pierścienia struktury heksagonalnej przedstawiono w tablicy 1.1 [53]. Chiralność jako jedna z kluczowych cech nanorurek węglowych determinuje w istotny sposób ich własności elektronowe [55, 56, 58-64]. Współrzędne  $n$  i  $m$  wektora chiralnego  $C_h$  decydują o metalicznym lub półprzewodnikowym charakterze nanorurek jednościennej. Jednościenne nanorurki chiralne posiadają własności metaliczne pod warunkiem spełnienia zależności 1.1 [24, 42, 48], z czego wynika metaliczny charakter jednej trzeciej tych nanorurek i półprzewodnikowy charakter pozostałych dwóch trzecich nanorurek jednościennej ogółem. Dodatkowo



**Rysunek 1.7.** Schemat dwuwymiarowej płaszczyzny heksagonalnej uwzględniającej wektor chiralny  $C_h$  i kąt chiralny  $\theta$  oraz wektory sieciowe  $a_1$  i  $a_2$  [42, 50, 57]

**Tablica 1.1.** Podział nanorurek uwzględniający ich chiralność i kształt przekroju poprzecznego pojedynczego pierścienia struktury heksagonalnej [48, 53]

Typ nanorurki	Wektor chiralny $C_h$	Kąt chiralny $\theta$	Kształt przekroju poprzecznego
fotelowy (ang.: <i>armchair</i> )	$(n, n)$	$30^\circ$	Typu <i>cis</i> (izomer)
zygzakowaty (ang.: <i>zigzag</i> )	$(n, 0)$	$0^\circ$	Typu <i>trans</i>
chiralny (ang.: <i>chiral</i> )	$(n, m)$	$0^\circ < \theta < 30^\circ$	Kształt mieszany typu <i>cis</i> i <i>trans</i>

wykazano, że wszystkie jednościenne nanorurki typu fotelowego, dla których  $C_h = (n, n)$ , mają charakter metaliczny, natomiast jednościenne nanorurki typu zygzak, dla których  $C_h = (n, 0)$  wykazują własności metaliczne w przypadku, gdy  $n$  jest podzielne przez 3. Na rysunku 1.8 przedstawiono różne rodzaje jednościennych nanorurek węglowych uwzględniające

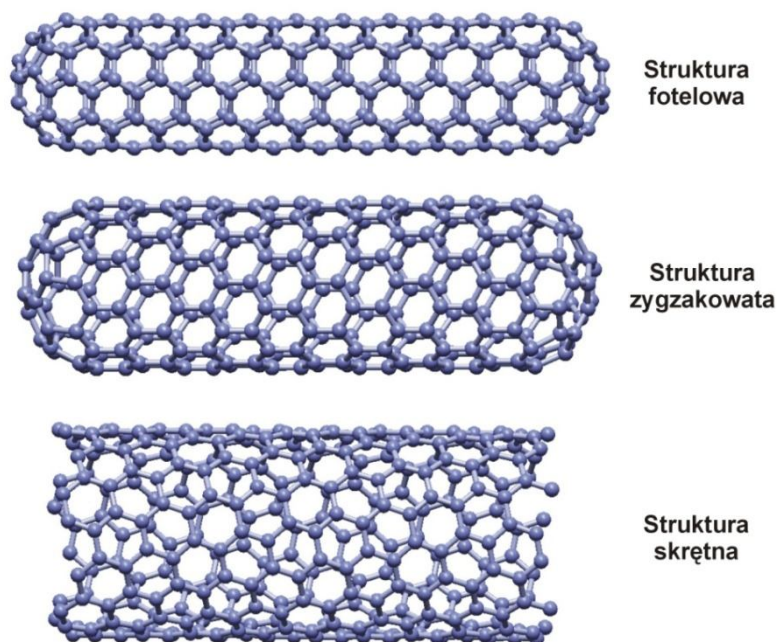
zróżnicowanie wynikające z ich chiralności i kształtu przekroju poprzecznego pojedynczego pierścienia struktury heksagonalnej [24, 42, 48, 50, 53, 65].

$$n - m = 3q \quad (1.1)$$

gdzie:

$n, m$  – współrzędne wektora chiralnego  $C_h$ ,

$q$  – liczba całkowita.



**Rysunek 1.8.** Klasyfikacja jednościennej nanorurek węglowych uwzględniająca ich chiralność i kształt przekroju poprzecznego pojedynczego pierścienia struktury heksagonalnej [24, 48, 53]

Nanorurki węglowe mają także bardzo dobre własności mechaniczne. Ich wytrzymałość na rozciąganie jest 50-100 razy większa od typowych stali, przy około sześciokrotnie mniejszej masie. Są one elastyczne i sprężyste. Nanorurki węglowe charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, wynoszącą od ok. 50 do ponad 1000 m<sup>2</sup>/g, zależną m.in. od rodzaju nanorurek, liczby ścian i ich średnicy, i jednocześnie małą gęstością, wynikającą z obecności pustego

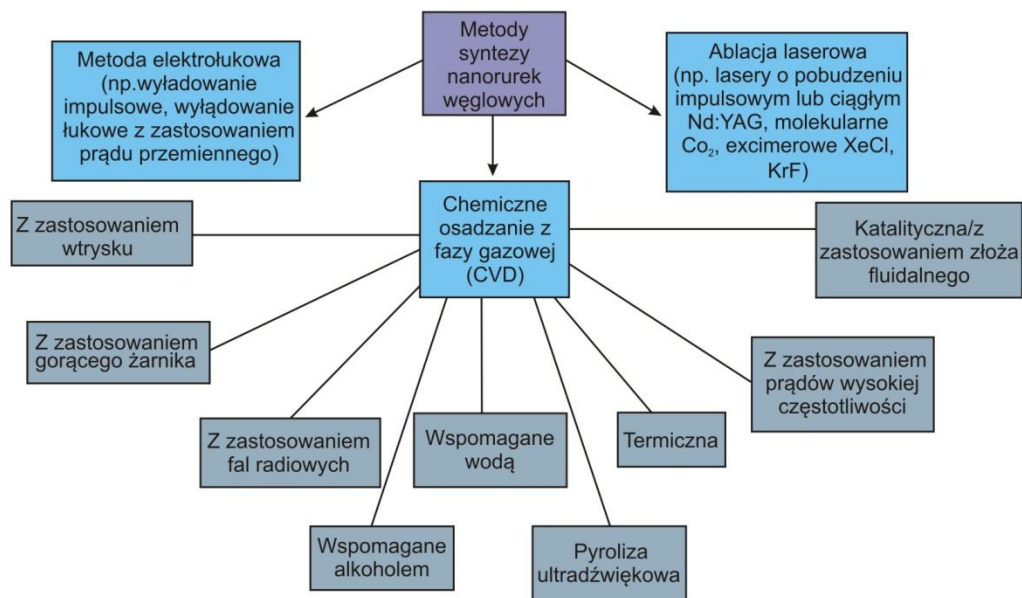


wnętrza. Nanorurki węglowe dzięki swoim własnościom i specyficznej budowie są bardzo często składnikiem kompozytów, stanowiąc m.in. doskonałe rusztowanie dla innych nanocząsteczek [66-71].

## 1.2. Wytwarzanie nanorurek węglowych

Wszystkie metody wytwarzania nanomateriałów węglowych łączą następujące elementy: występowanie źródła węgla, obecność nanocząsteczek katalizatora oraz doprowadzenie energii do układu [72]. Wśród eksperymentalnych metod wytwarzania nanomateriałów węglowych, testowanych aktualnie w różnych ośrodkach naukowo-badawczych na całym Świecie, można wyróżnić następujące grupy metod: ubytkowe (ang.: *top-down*), przyrostowe (ang.: *bottom-up*) i polegające na samoorganizacji. Metody ubytkowe zasadzają się na obróbce materiału wejściowego charakteryzującego się dużymi rozmiarami, natomiast przeciwstawne metody przyrostowe wykorzystują technikę przemieszczania pojedynczych atomów i cząsteczek oraz łączenia ich w większe struktury. Ostatnia z wymienionych grup metod wiąże się z samorzutnym grupowaniem atomów i cząsteczek celem kształtowania większych materiałów [53, 65, 73, 74].

Do metod przyrostowych, polegających na chemicznej i fizycznej syntezie nanomateriałów, zalicza się [15, 23, 24, 57, 75-80]: metody osadzania z fazy gazowej na podłożu stałym oraz na podłożu metalicznej fazy ciekłej, procesy osadzania wspomagane plazmą, wyładowanie łukowe w atmosferze gazowej lub w cieczach, metody laserowe, sublimacja w strumieniu plazmy, metodę wykorzystującą promieniowanie słoneczne, metodę płomieniową, syntezę spaleniową, metodę wykorzystującą nierównowagową plazmę węglową, metodę ciśnieniową, mechaniczne mielenie, metodę wykorzystującą wysokoenergetyczną transformację grafitu, elektroprzędzenie wraz z obróbką cieplną, selektywną sublimację Si z SiC, utlenianie grafitu tzw. metodą Hummera oraz wzrost epitaksjalny. Wymienione sposoby są na chwilę obecną stosowane na niewielką skalę, podczas gdy w ostatnich latach ciągle są doskonalone metody wytwarzania nanomateriałów poprzez wyładowanie łukiem elektrycznym, impulsowe osadzanie laserowe (ang.: *Pulse Laser Deposition* – PLD) oraz chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang.: *Chemical Vapour Deposition* – CVD), które także należą do głównych metod wytwarzania nanorurek węglowych, co zaprezentowano graficznie na rysunku 1.9.



**Rysunek 1.9.** Metody wytwarzania nanorurek węglowych [81]

Wytwarzanie nanorurek węglowych z wykorzystaniem łuku elektrycznego jest metodą, której pierwotnie używano do produkcji fulerenów. Łuk elektryczny powstaje pomiędzy dwiema elektrodami grafitowymi wysokiej czystości. Odparowanie atomów węgla pochodzących z anody prowadzi do osadzenia się materiału węglowego na katodzie. Proces ten prowadzony jest w atmosferze argonu lub helu [80]. Kolejną metodą otrzymywania nanorurek węglowych jest impulsowe osadzanie laserowe (PLD), stosowane głównie do wytwarzania jednościennej nanorurek węglowych (SWCNTs), polegające na odparowaniu przez laser tarczy grafitowej w obecności gazu ochronnego (argonu lub helu). W procesie stosowane jest wysokie ciśnienie i temperatura ok. 1200°C. Depozyt węglowy osadza się na chłodzonym wodą kolektorze. W przypadku SWCNT's, celowe jest zastosowanie tarczy grafitowej zawierającej katalizator, np. Ni lub Co [66, 82]. Zarówno metoda wytwarzania nanomateriałów poprzez wyładowanie łukiem elektrycznym, jak i metoda impulsowego osadzania laserowego polegają na kondensacji atomów węgla wytworzonych przez odparowanie źródła węgla. Temperatura w której realizowane są procesy syntezy nanorurek węglowych jest zbliżona do temperatury sublimacji grafitu i wynosi około 3000-4000°C, co stanowi istotną przeszkodę utrudniającą przeniesienie tych sposobów wytwarzania ze skali laboratoryjnej do

przemysłowej, ponieważ do kluczowych kryteriów decydujących o możliwości praktycznej implementacji metod w warunkach przemysłowych należy wysoka wydajność i niskie zużycie energii.

Wytwarzanie nanorurek węglowych metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) odbywa się w temperaturze wynoszącej 600-1200°C, co powoduje redukcję kosztów i możliwość aplikacji tej metody na skalę przemysłową. Chemiczna kondensacja z fazy gazowej jest bardzo popularną metodą wytwarzania nanorurek węglowych, głównie ze względów ekonomicznych i możliwości stosowania różnego rodzaju podłoży oraz otrzymania różnorodnych form materiału węglowego. Nanorurki węglowe mogą kondensować prostopadle do podłoża tworząc tzw. *las*, jako splecione pakiety, bądź tworzyć cienki lub gruby film na podłożu. Forma otrzymanego depozytu zależy od odmiany metody CVD, typu substratu i parametrów procesu. Zaletą techniki CVD jest również lepsza kontrola nad parametrami procesu w porównaniu do innych metod wytwarzania CNTs [66, 83].

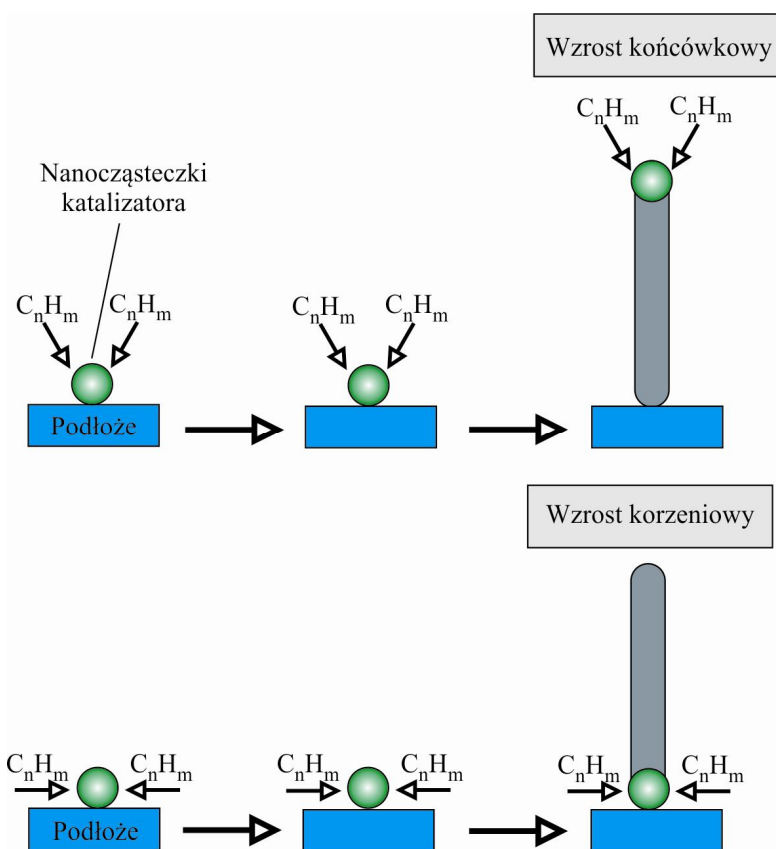
Jedną z licznych odmian CVD, zaprezentowanych na rysunku 1.9, jest katalityczno-chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang.: *Catalytic Chemical Vapour Deposition* – CCVD), które umożliwia masową syntezę nanorurek wysokiej jakości i charakteryzuje się obecnością katalizatora podczas syntezy. Wyróżnia się dwa zasadnicze warianty techniki CCVD w kontekście wytwarzania nanorurek węglowych, które dotyczą sposobu dostarczenia katalizatora. W pierwszej wersji katalizator jest zawieszony w komorze roboczej gazowym reagentem (ang.: *floated catalyst*). Podczas pirolizy następuje reakcja pomiędzy katalizatorem i węglowym prekursorem, natomiast produktem końcowym procesu są skondensowane nanorurki węglowe osadzone na ściankach komory roboczej lub na przygotowanym wcześniej podłożu. Drugi wariant przewiduje katalizator umieszczony bezpośrednio na podłożu. Najczęściej stosowanymi substratami są m.in.: Ni, Si, SiO<sub>2</sub>, Cu, Cu/Ti/Si, stal nierdzewna, szkło, rzadziej podłoże z CaCO<sub>3</sub>. Przygotowane podłoże z naniesionym katalizatorem zostaje wprowadzone do komory roboczej i stanowi miejsce wzrostu nanorurek węglowych [66, 67, 84].

Ważnym czynnikiem, na etapie wytwarzania nanorurek metodą CCVD, decydującym o ich wielkości, strukturze oraz czystości jest rodzaj użytego katalizatora. Katalizatorem mogą być następujące pierwiastki: Fe, Ni, Co, Pt, Pd, Rh, Gd, Y, La, In, Sn oraz ich związki [85, 86]. Do syntezy CNTs stosuje się zazwyczaj katalizatory w postaci nanometrycznych warstw lub

nanocząsteczek. Najbardziej powszechne są metale: Fe, Co, Ni, ze względu na dużą rozpuszczalność węgla w tych metalach przy wysokiej temperaturze oraz dużą szybkość dyfuzji węgla. Aktywność katalityczna, sposób naniesienia na podłoże oraz morfologia katalizatora należą do kluczowych zmiennych procesu wytwarzania nanorurek węglowych i jednocześnie decydują o osiągnięciu wysokiej wydajności tego procesu [66]. Jednym z czynników determinujących proces wzrostu nanorurek jest rozmiar cząsteczek katalizatora. W przypadku katalizatora o średnicy  $\sim 1$  nm na jego powierzchni występuje najwyżej jedno centrum aktywne, przyczyniające się do wzrostu pojedynczej jednościennej nanorurki węglowej. Uniemożliwiony jest wzrost kolejnych warstw grafenowych, zatem nie zachodzi transformacja w nanorurkę wielościenną [87]. Obecność katalizatora o rozmiarach przekraczających średnicę nanorurek, a równocześnie posiadających więcej niż jedno centrum aktywne, warunkuje wzrost co najmniej kilku nanorurek jednościennych. W obecności katalizatorów metali ziem rzadkich, takich jak: Y, La, Gd, obserwuje się strzelisty wzrost nanorurek jednościennych, przybierających postać jeży morskich (ang.: *sea urchins*) [88, 89]. Wielkość cząstki katalizatora ma zatem znaczący wpływ na typ nanomateriałów wytworzonych podczas pirolizy katalitycznej węglowodorów, co potwierdzają wyniki badań [90].

Wzrost nanorurek wytwarzanych metodą CCVD polega na dysocjacji termicznej węglowodorów katalizowanej przez metal przejściowy (np. Fe, Ni, Mo, Co lub ich kombinację), a także na rozpuszczaniu się węgla w metalu, aż do osiągnięcia granicznej rozpuszczalności. Wytrącanie węgla z nasyconych cząsteczek metalu powoduje powstawanie cylindrycznej postaci węgla o hybrydyzacji  $sp^2$ . Rozkład węglowodorów (np.  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_6H_{12}$ ) będący reakcją egzotermiczną uwalnia ciepło do metalicznej cząsteczki katalizatora, podczas gdy krystalizacja węgla jest reakcją endotermiczną i absorbuje ciepło ze strefy metalu. Gradient temperatury jest gwarantem ciągłego trwania procesu wzrostu. Do dnia dzisiejszego nie ma jednoznacznej teorii wyjaśniającej mechanizm wzrostu nanorurek węglowych, jednakże zgodnie z doniesieniami literaturowymi [42, 91], można wyróżnić dwa typy mechanizmu wzrostu nanorurek węglowych. *Końcówkowy wzrost* nanorurek węglowych (ang.: *tip-growth*) ma miejsce, gdy nanocząsteczka katalizatora oderwie się od podłoża i pozostaje na wierzchu kształtującej się nanorurki. W sytuacji, gdy katalizator pozostaje na podłożu wzrost nanorurki określa się jako *korzeniowy* (ang.: *base-growth*). Modele końcówkowego i korzeniowego

wzrostu nanorurek węglowych wytwarzanych z udziałem katalizatora zaprezentowano na rysunku 1.10.

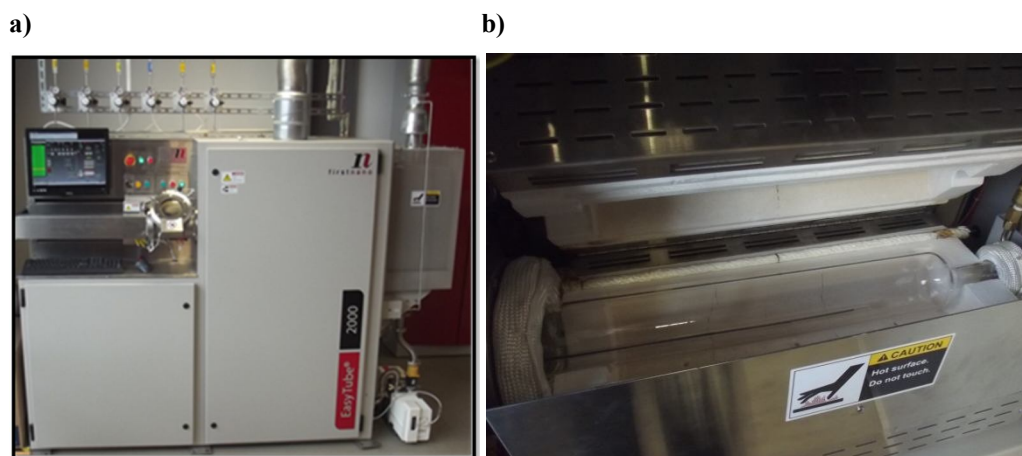


**Rysunek 1.10.** Modele wzrostu nanorurek węglowych z udziałem katalizatora

Kontrola pirolizy katalitycznej jest możliwa poprzez dobór katalizatora, gazu węglowodorowego, temperatury i czasu procesu. W ten sposób można wytwarzać pionowo zorientowane jedno- i wielościenne nanorurki węglowe tworzące tzw. *las* na różnym podłożu: szkłe, ceramice lub waflu krzemowym z naniesionymi warstwami buforowymi oraz cienką warstwą katalizatora metalicznego. Kontrola wzrostu i morfologii nanorurek węglowych jest kluczowa w kontekście praktycznego wykorzystania tych nanostrukturalnych materiałów węglowych. Istnieje kilka kluczowych parametrów wpływających na rodzaj i postać produktu finalnego, do których zalicza się przede wszystkim: (i) rodzaj i natężenie przepływu gazów:

węglowodorowego, obojętnego i wodoru; (ii) rodzaj, rozmiar i postać cząsteczek katalizatora, które mogą być osadzone na podłożu lub zawieszzone; (iii) czas procesu; (iv) temperatura procesu oraz (v) orientacja komory roboczej, która w zależności od urządzenia może być umieszczona pionowo lub poziomo.

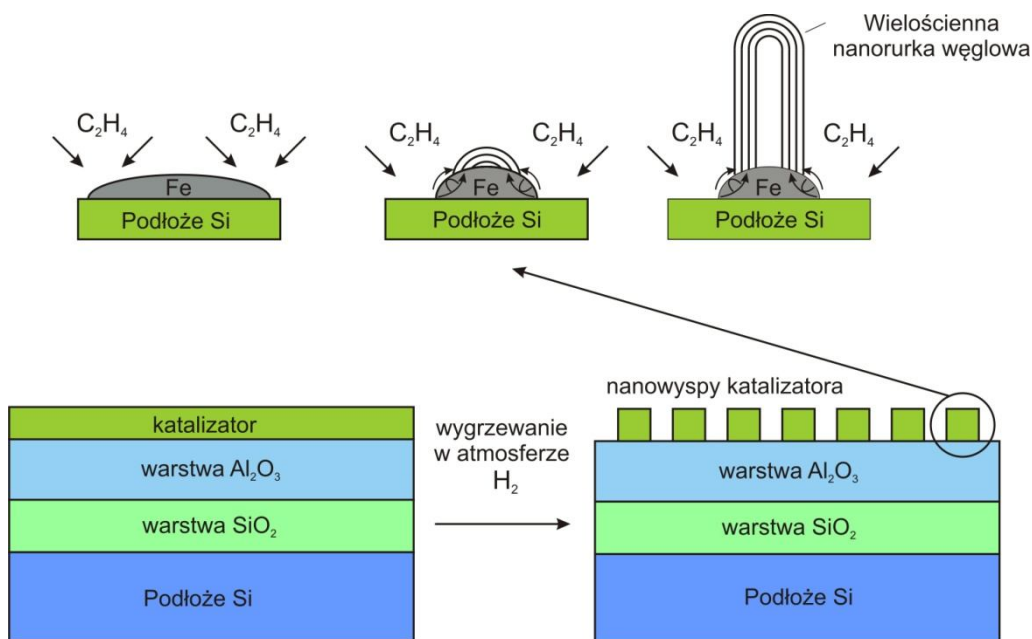
Autorzy niniejszej publikacji wykonali eksperymenty służące optymalizacji procesu syntezy wielościennych nanorurek węglowych metodą katalityczno-chemicznego osadzania z fazy gazowej (CCVD) z użyciem urządzenia EasyTube® 2000 firmy FirstNano (rys. 1.11), mające na celu wytworzenie długich nanorurek węglowych, wzrastających prostopadłe do podłoża krzemowego, równoległe do siebie, z minimalną ilością zanieczyszczeń produktu finalnego. Wybrano trzy parametry służące optymalizacji procesu syntezy: temperaturę, czas i natężenie przepływu wodoru, wpływające odpowiednio na: długość nanorurek, wysokość warstwy *lasu* CNTs na podłożu krzemowym oraz poziom zanieczyszczenia nanomateriału. Dodatkowo nanorurki węglowe wytwarzano w specjalnie zaprojektowanej do tego celu łódce kwarcowej, co miało istotny wpływ na ich długość.



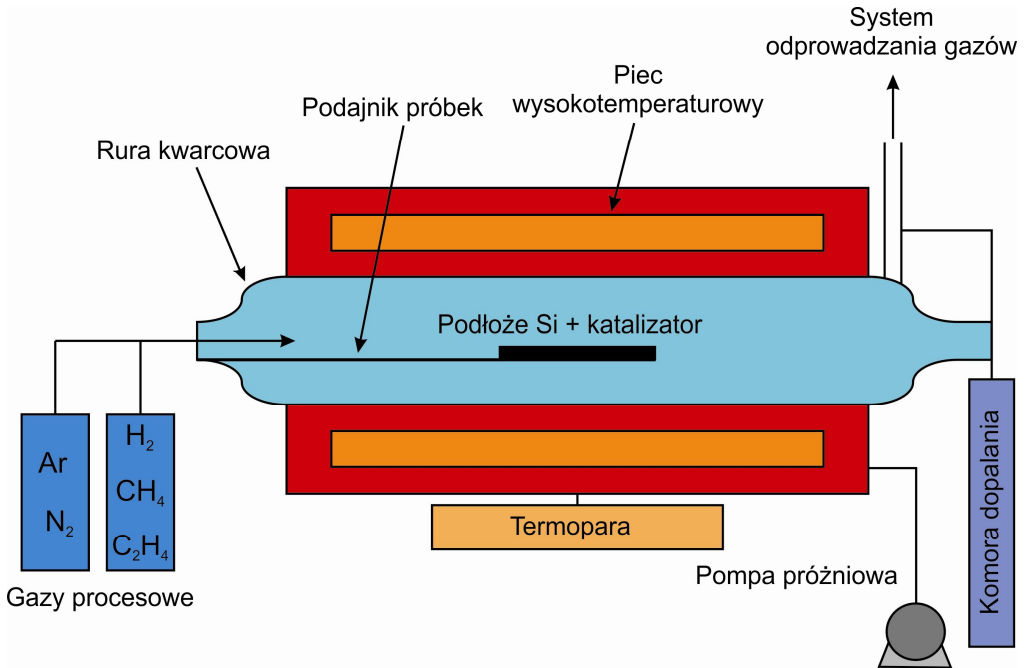
**Rysunek 1.11.** Urządzenie EasyTube® 2000 firmy FirstNano; a) widok ogólny; b) komora robocza

Wielościenne nanorurki węglowe są syntezowane metodą katalityczno-chemicznego osadzania z fazy gazowej CCVD na podłożu krzemowym zawierającym katalizator w postaci cienkiego filmu Fe i dwie nanometryczne ceramiczne warstwy buforowe (rys. 1.12). Proces jest realizowany w piecu, w którym jest umieszczona procesowa rura kwarcowa, a także

czujniki temperatury umieszczone w 3 strefach: na początku, w środku i na końcu pieca. Schemat układu służącego do syntezy nanorurek węglowych metodą CCVD przedstawiono na rysunku 1.13. Wykonanie poszczególnych eksperymentów wymaga zapewnienia odpowiednich warunków początkowych realizowanych poprzez: (i) zamknięcie pieca, (ii) odpompowanie gazów dla uzyskania odpowiedniej wartości ciśnienia w komorze roboczej, (iii) sprawdzenie szczelności instalacji, (iv) nagrzanie pieca w obecności Ar do wybranej temperatury, (v) stabilizację temperatury w każdej ze stref grzewczych. Na kolejnym etapie umieszcza się wafel krzemowy na podajniku, po czym wprowadza się próbkę w obecności  $H_2$  i Ar do rozgrzanego pieca i wygrzewa się wafel przez 15 minut. Po zakończeniu wstępnego wygrzewania do komory roboczej wprowadzane jest źródło węgla w postaci  $C_2H_4$  i gazy procesowe  $H_2$  i Ar. Po zakończeniu właściwego procesu wzrostu nanorurek ma miejsce zatrzymanie podawania węglowodoru, usunięcie podajnika wraz z próbką z pieca, wyjęcie próbki, przeczyszczenie układu z udziałem Ar, stopniowe chłodzenie pieca do temperatury  $200^{\circ}C$ , kolejne oczyszczenie układu i ostateczne zakończenie procesu.



**Rysunek 1.12.** Podłoże do syntezy nanorurek węglowych i proponowany model wzrostu wielościennych nanorurek węglowych wytwarzanych metodą CCVD [81]



**Rysunek 1.13.** Schemat urządzenia do wytwarzania MWCNTs metodą CCVD [81]

Wielościennie nanorurki węglowe zsyntetyzowano metodą CCVD. Gaz węglowodorowy podawano przez czas 15, 30 lub 45 minut. W trakcie procesu wzrostu wielościennych nanorurek węglowych stałym parametrem było natężenie przepływu Ar i wynosiło 1 SLPM (ang.: *Standard Litre per Minute*, gdzie 1 SLPM =  $1,68875 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ ), natomiast natężenie przepływu  $\text{H}_2$  było zmienne i wynosiło 200, 300 lub 500 SCCM (*Standard Cubic Centimeters per Minute*, gdzie 1 SCCM =  $0,0016 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ ) w zależności od realizowanego eksperymentu. Po zakończeniu procesu wzrostu następowało zatrzymanie podawania węglowodoru, usunięcie podajnika wraz z próbką z pieca, wyjęcie próbki, przeczyszczenie układu z udziałem Ar przepływającego przez 5 minut z natężeniem 5 SLPM, stopniowe chłodzenie pieca do temperatury  $200^\circ\text{C}$ , oczyszczenie układu i zakończenie procesu. Po realizacji zaplanowanej serii eksperymentów i wybraniu optymalnego czasu syntezy, umożliwiającego wytworzenie najwyższej warstwy nanorurek, wykonano dodatkowy eksperyment, różniący się od poprzednich umieszczeniem na podajniku wafla krzemowego w łódce kwarcowej. Warunki procesu syntezy MWCNTs wszystkich zrealizowanych eksperymentów przedstawiono w tabelicy 1.2.



**Tablica 1.2.** Warunki syntezy wielościennych nanorurek węglowych stosowane podczas serii eksperymentów [81, 92]

Próbka	Temperatura [°C]	Czas [min]	Natężenie przepływu gazu			Katalizator
			H <sub>2</sub> [SCCM*]	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> [SCCM*]	Ar [SLPM*]	
1	700	45	200	300	1	2 nm Fe
2	750	45	200	300	1	2 nm Fe
3	800	45	200	300	1	2 nm Fe
4	750	15	200	300	1	2 nm Fe
5	750	30	200	300	1	2 nm Fe
6	750	45	300	300	1	2 nm Fe
7	750	45	500	300	1	2 nm Fe
8	750	45	300	300	1	2 nm Fe (w łożdce kwarcowej)

\*Amerykańskie jednostki miary stosowane w urządzeniu EasyTube® 2000  
*Standard Cubic Centimeters per Minute* 1 SCCM = 0,0016 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>  
*Standard Liter per Minute* 1 SLPM = 1,68875 Pa·m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>

Realizacja eksperymentów polegała na zastosowaniu w odniesieniu do pierwszych trzech próbek (od 1 do 3) stałego czasu syntezy i stałego stężenia gazów procesowych. Warunki dobrano doświadczalnie wspomagając się danymi literaturowymi w celu zbadania wpływu zmieniającej się temperatury na długość syntezowanych nanorurek. Do kolejnych prób wybrano temperaturę 750°C, która pozwoliła na otrzymanie najlepszych rezultatów i w kolejnych eksperymentach miała wartość stałą. W próbach 4 i 5 zmiennym parametrem był czas syntezy nanorurek węglowych wynoszący odpowiednio: 15 i 30 min., w porównaniu z wynikami wykonanego wcześniej eksperymentu trwającego 45 min. W kolejnych próbach, tj. eksperymentach 6 i 7 zmieniano natężenie przepływu wodoru, które wynosiło odpowiednio 300 i 500 SCCM, w celu sprawdzenia wpływu tego parametru na ilość zanieczyszczeń w finalnym produkcie. Temperatura i czas pozostały na stałym poziomie, zoptymalizowanym na wcześniejszym etapie eksperymentów i wynosiły odpowiednio 750°C i 45 min. Eksperyment 8 został zrealizowany w warunkach eksperymentu 6, jednakże dodatkowo podłoże

krzemowe z katalizatorem umieszczono w łódce kwarcowej. Na rysunku 1.14 przedstawiono koncepcję prezentującą sposób optymalizacji parametrów wytwarzania wielościennych nanorurek węglowych zrealizowany na poszczególnych etapach wykonanego eksperymentu. Wyniki eksperymentu wskazują, że optymalne parametry procesu wytwarzania wielościennych nanorurek węglowych metodą CCVD z użyciem urządzenia EasyTube® 2000 to temperatura równa 750°C, czas syntezy równy 45 minut oraz natężenie przepływu H<sub>2</sub> wynoszące 300 SCCM przy stałym natężeniu przepływu pozostałych gazów wynoszącym odpowiednio dla C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – 300 SCCM, a dla Ar – 1 SLPM. Stwierdzono ponadto, że umieszczenie próbki dodatkowo w łódce kwarcowej przyczynia się do powstania nanorurek o znacznie większej długości, niż w przypadku, gdy łódki nie zastosowano.

Zmienne parametry	Temperatura [°C]			Czas [min]			Natężenie przepływu H <sub>2</sub> [SCCM]			Wzrost w łódce kwarcowej	
	700	750	800	15	30	45	200	300	500	Tak	Nie
Stale parametry	czas, natężenie przepływu gazu, wzrost bez łódki kwarcowej			temperatura, natężenie przepływu gazu, wzrost bez łódki kwarcowej			temperatura, czas, wzrost bez łódki kwarcowej			temperatura, czas, natężenie przepływu gazu, wzrost w łódce kwarcowej	
Cel	Maksymalna długość MWCNTs			Maksymalna wysokość warstwy MWCNTs			Najwyższa jakość MWCNTs			Maksymalna wysokość warstwy MWCNTs	

**Rysunek 1.14.** Koncepcja optymalizacji warunków syntezy wielościennych nanorurek węglowych metodą CCVD [81, 92]

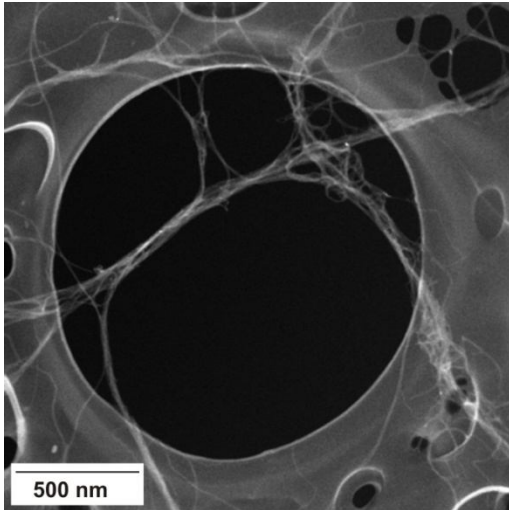
### 1.3. Wyniki badań wielościennych nanorurek węglowych

Wytworzone z użyciem systemu EasyTube® 2000 firmy FirstNano wielościenne nanorurki węglowe obserwowano i scharakteryzowano przy użyciu następujących urządzeń badawczych: transmisyjnego mikroskopu elektronowego, skaningowego mikroskopu elektronowego, mikroskopu sił atomowych, derywatografu, dyfraktometru rentgenowskiego oraz spektroskopu ramanowskiego [81, 92].

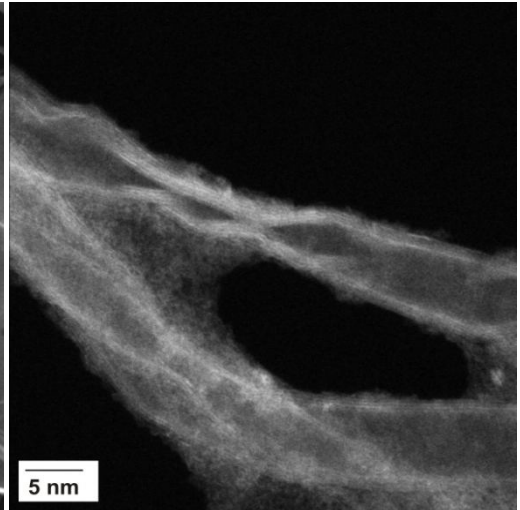
Zastosowany w toku badań wysokorozdzielczy transmisyjny mikroskop elektronowy S/TEM TITAN 80-300 firmy FEI jest wyposażony w działo elektronowe z emisją polową

XFEG, korektor aberracji sferycznej kondensora Cs, system skanowania STEM, detektory pola jasnego (ang.: *Bright Field* – BF) i ciemnego (ang.: *Dark Field* – DF), detektor pierścieniowy pola ciemnego (ang.: *High Angle Annular Dark Field* – HAADF) oraz spektrometr EDS. Przygotowanie preparatów do badań w S/TEM polega na zdyspergowaniu otrzymanych nanorurek węglowych w etanolu przy użyciu myjki ultradźwiękowej, a następnie naniesieniu ich kroplami, przy użyciu pipety, na siateczkę miedzianą. Materiał nałożony w postaci kropli suszony jest na wolnym powietrzu w temperaturze pokojowej. W ramach wykonanych badań mikroskopowych wytworzonych nanorurek dokonano obserwacji w polu jasnym i w polu ciemnym z zastosowaniem detektora HAADF pracującym w trybie STEM. Przy zastosowaniu detektora HAADF nanorurki są widoczne jako ciemnoszary materiał, natomiast nano-cząsteczka katalizatora metalicznego widoczna jest w postaci jasno świecącego obiektu (rys. 1.15 i 1.16), z uwagi na różnicę pomiędzy wartością liczb atomowych pierwiastków wchodzących w skład materiału bezpośrednio po procesie syntezy: węgiel ( $Z=6$ ), żelazo ( $Z=26$ ). Wyniki obserwacji w polu jasnym przedstawiono na rysunkach 1.17-1.22.

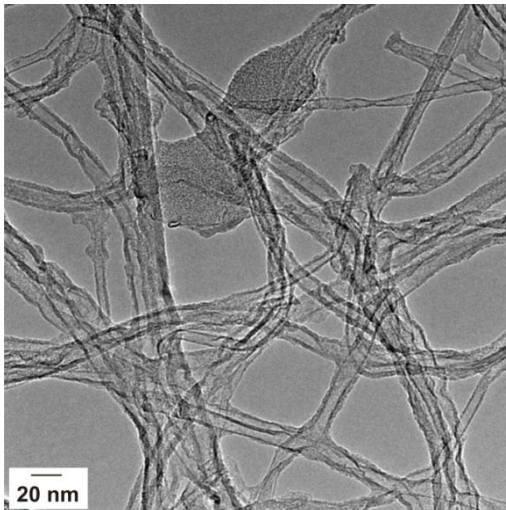
W ramach badań wykonanych z użyciem mikroskopu transmisyjnego S/TEM uzyskano pełny zakres obrazowania powierzchni nanorurek węglowych (rys. 1.15-1.20), począwszy od skupisk nanorurek do wyraźnie dostrzegalnych płaszczyzn grafenowych tworzących strukturę nanorurek. Otrzymane wyniki potwierdzają również, iż analizowany materiał jest czysty, jednakże zaobserwowano nieliczne przypadki zanieczyszczeń metalicznych oraz obecność amorficznych depozytów węglowych (rys. 1.16). Obrazy nanorurek węglowych wytworzonych metodą CCVD kolejno w temperaturach 700, 750 i 800°C pozwalają stwierdzić, że najdłuższe nanorurki zostały wytworzone w przypadku, gdy temperatura procesu wynosiła 750°C, co zaprezentowano na rysunkach 1.17-1.20. Liczba płaszczyzn grafenowych tworzących strukturę wielościennych nanorurek węglowych wynosi ok. 8-10. Obserwowane nanorurki są homogeniczne o długości kilkuset nm (rys. 1.18) i o średnicy ok. 15 nm, co jest dobrze dostrzegalne na obrazie HRTEM (rys. 1.18). W toku realizowanych badań służących poszukiwaniu optymalnych warunków procesu wytwarzania nanorurek wielościennych metodą CCVD wykonano również serię eksperymentów w warunkach procesowych innych, niż podane w tabelicy 1.2. W wyniku tych prac wytworzono nanorurki węglowe zawierające cząsteczki katalizatora (rys. 1.21), a także ciekawe obiekty nanostrukturalne, którymi są wielościenne nanorurki o strukturze bambusowej (ang.: *bamboo-like structure*). Przykład nanorurki o takiej strukturze zaprezentowano na rysunku 1.22.



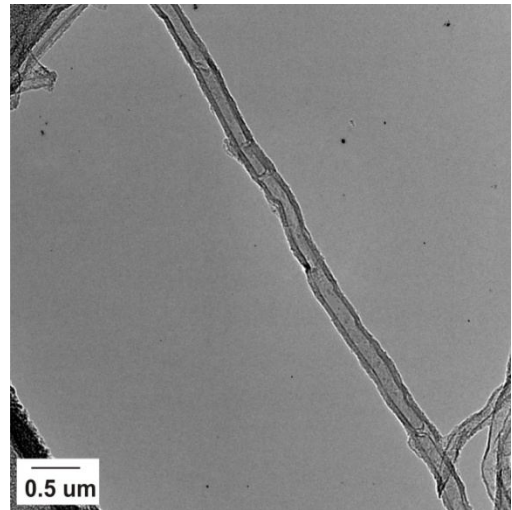
*Rysunek 1.15. Obraz HAADF wielościennych nanorurek węglowych*



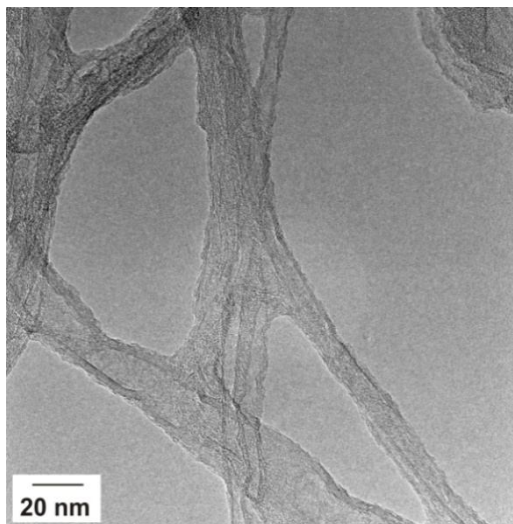
*Rysunek 1.16. Obraz HAADF z widocznymi depozytami węglowymi*



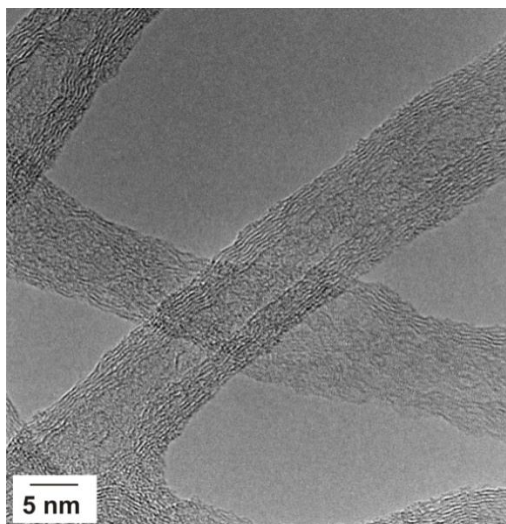
*Rysunek 1.17. Obraz TEM wielościennych nanorurek węglowych wytworzonych w temperaturze 700°C*



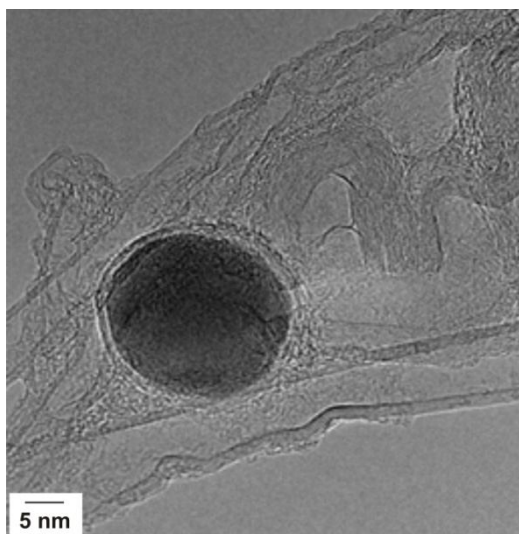
*Rysunek 1.18. Obraz TEM długiej wielościennej nanorurki węglowej wytworzonej w temperaturze 750°C*



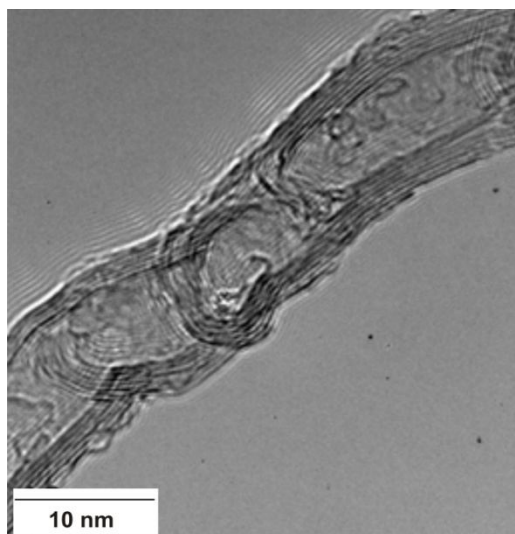
**Rysunek 1.19.** Obraz TEM wielościennych nanorurek węglowych wytworzonych w temperaturze 750°C



**Rysunek 1.20.** Obraz HRTEM wielościennych nanorurek węglowych wytworzonych w temperaturze 800°C



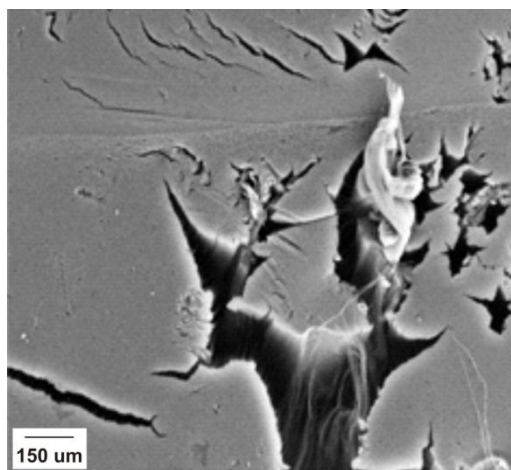
**Rysunek 1.21.** Obraz HRTEM skupiska wielościennych nanorurek węglowych wraz ze sferyczną cząsteczką katalizatora ulokowaną w środku wielościennej nanorurki węglowej [81]



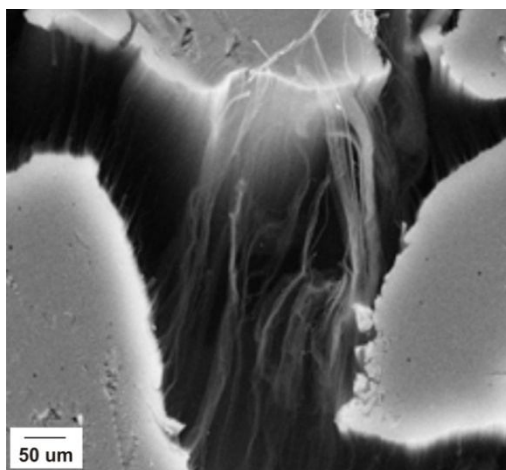
**Rysunek 1.22.** Obraz HRTEM wielościennej nanorurki węglowej o strukturze bambusowej [81]

Badania mikroskopowe wykonano także z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM Supra 35 firmy Carl Zeiss wyposażonego w spektrometry promieniowania X: dyspersji energii EDS i długości fali WDS oraz system analizy dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych EBSD firmy EDAX. Wysoką rozdzielczość oraz precyzyjne obrazowanie oglądanych preparatów osiągnięto dzięki zastosowaniu wysokowydajnego detektora In-lens SE pracującego przy niskim napięciu wiązki oraz bardzo małej odległości badanego preparatu od działła elektronowego.

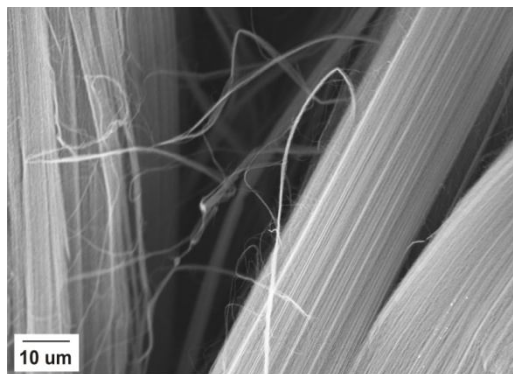
Uzyskano pełny zakres obrazowania warstwy nanorurek węglowych, tworzących tzw. *las*, bezpośrednio po procesie syntezy metodą CCVD, począwszy od widoku warstwy z góry (rys. 1.23 i 1.24) i z boku po obróceniu próbki o kąt 90° (rys. 1.25 i 1.26). Poczynione obserwacje pozwalają stwierdzić, że warstwa nanorurek węglowych jest prostopadła do powierzchni podłoża i nanorurki ułożone są równoległe do siebie. Najwyższą warstwę nanorurek otrzymano w przypadku najdłuższego czasu syntezy wynoszącego 45 minut. W tym czasie możliwe jest równomierne pokrycie podłoża krzemowego warstwą nanorurek węglowych, której wysokość wynosi maksymalnie około 190 μm. Krótszy czas procesu wzrostu MWCNTs wynoszący odpowiednio 15 i 30 minut powoduje, że warstwa nanorurek



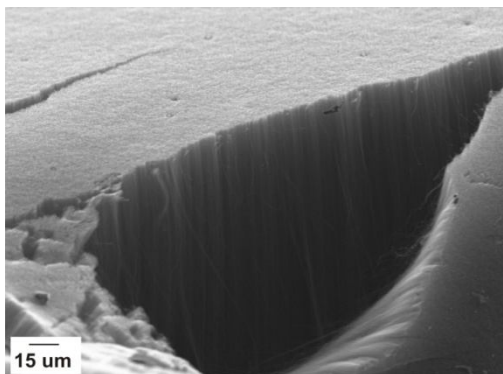
**Rysunek 1.23.** Obraz SEM wielościennych nanorurek węglowych wytworzonych metodą CCVD na podłożu krzemowym (widok z góry); czas syntezy 45 min [93]



**Rysunek 1.24.** Obraz SEM wielościennych nanorurek węglowych wytworzonych metodą CCVD na podłożu krzemowym (widok z góry); czas syntezy 45 min [94]



**Rysunek 1.25.** Obraz SEM pionowo ułożonych nanorurek węglowych wytworzonych metodą CCVD na podłożu krzemowym (widok z boku, próbka obrócona o kąt 90°); czas syntezy: 45 min

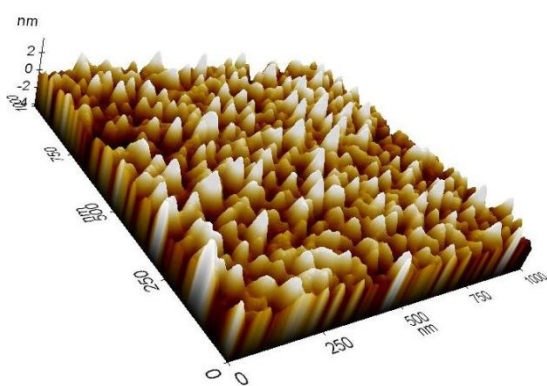


**Rysunek 1.26.** Obraz SEM pionowo ułożonych nanorurek węglowych wytworzonych metodą CCVD na podłożu krzemowym; czas syntezy: 45 min [93]

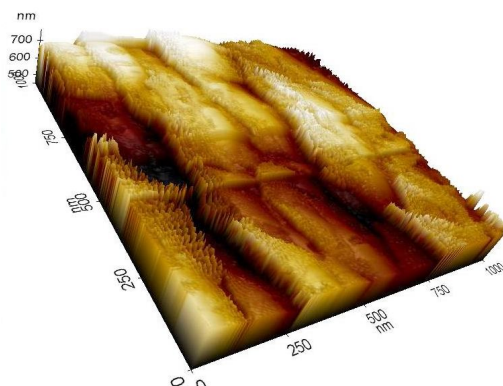
jest nierównomierna, a wzrost nanomateriałów następuje miejscowo jedynie w środkowej części podłoża. W przypadku eksperymentu w toku którego podłoże krzemowe umieszczono w łódce kwarcowej wysokość warstwy nanorurek jest największa i wynosi około 370  $\mu\text{m}$ . Średnica wytworzonych nanorurek węglowych wynosi natomiast najczęściej 15-30 nm.

Mikroskopię sił atomowych wykorzystano do analizy topografii powierzchni podłoża krzemowego, przed i po procesie syntezy na niej nanorurek węglowych. Badania wykonano w trybie bezkontaktowym przy użyciu mikroskopu sił atomowych AFM XE 100 firmy Park Systems. Maksymalna wielkość skanowanego obszaru wynosi 1 mm x 1 mm. Wykonane eksperymenty umożliwiły obserwację topografii powierzchni podłoża krzemowego przed (rys. 1.27) i po (rys. 1.28) procesie syntezy wielościennych nanorurek węglowych metodą CCVD. Maksymalna wysokość względna określona dla wafla krzemowego, pokrytego cienkimi warstwami kolejno:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i będącego katalizatorem Fe, wynosi 3,618 nm. Przedmiotem badań AFM były płytki krzemowe, na których nanorurki węglowe były syntetyzowane w czasie 15, 30 i 45 minut. Inne parametry procesu dla wszystkich trzech eksperymentach były stałe. Nanorurki były wytwarzane przy temperaturze 750°C której wyboru dokonano na wcześniejszym etapie optymalizacji. Natężenie przepływu gazów procesowych  $\text{C}_2\text{H}_4$  i  $\text{H}_2$  wynosiło 300 SCCM, a gazu osłonowego Ar – 1 SLPM. Obserwacje zrealizowane z wykorzystaniem mikroskopu AFM pozwalają stwierdzić, iż najwyższą warstwę

nanorurek uzyskano gdy czas syntezy był najdłuższy i wynosił 45 min. W tym przypadku otrzymano pełne równomierne pokrycie podłoża krzemowego materiałem węglowym, którego maksymalna wysokość względna wynosi 762,692 nm. W pozostałych przypadkach, odpowiadających procesowi syntezy realizowanemu w czasie 15 i 30 min, ze względu na niedostatecznie długi czas wzrostu nanorurek, podłoże pokryte jest nimi nierównomierne, a ich wzrost następuje jedynie miejscowo [92].



**Rysunek 1.27.** Obraz AFM 3D topografii powierzchni podłoża krzemowego przed procesem syntezy wielościennych nanorurek [39]

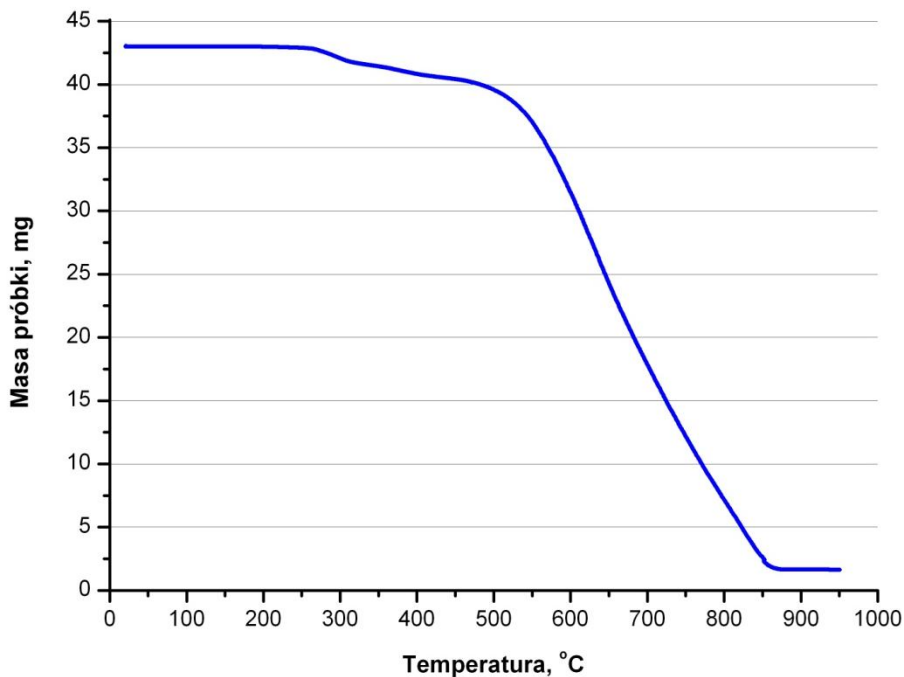


**Rysunek 1.28.** Obraz AFM 3D topografii powierzchni podłoża krzemowego po procesie syntezy wielościennych nanorurek [39]

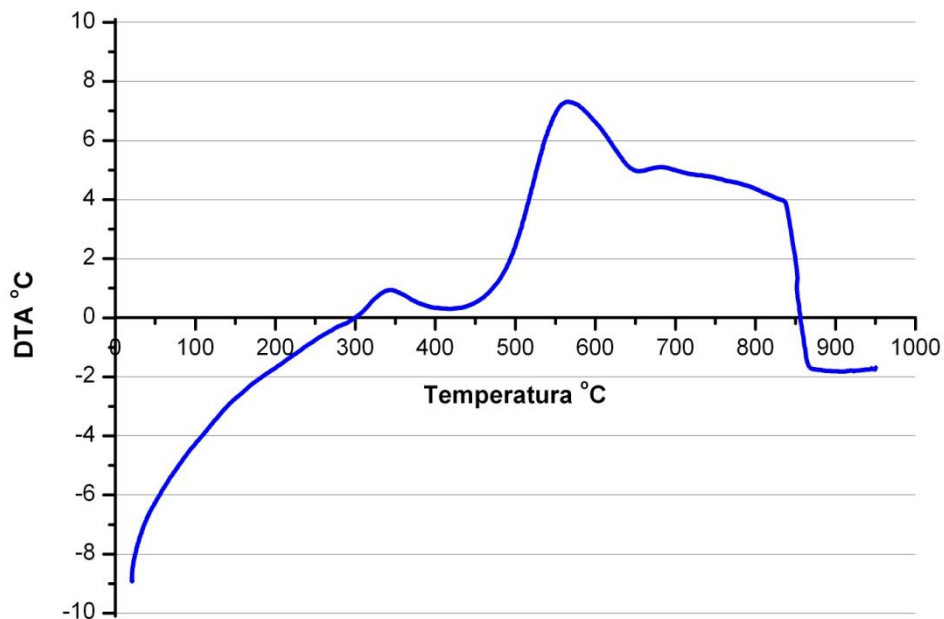
Badania czystości wytworzonych wielościennych nanorurek węglowych [53] wykonano z użyciem derywatografu TG-DTA Q-1500 firmy MOM Budapest. W wyniku analizy termogravimetrycznej niemodyfikowanych nanorurek węglowych, którą wykonano w atmosferze powietrza z szybkością grzania 10°C/min w zakresie temperaturowym 20-950°C wyznaczono podczas spalania materiału krzywą termogravimetryczną (ang.: *Thermogravimetry* – TG) zaprezentowaną na rysunku 1.29. Równoległe zarejestrowano krzywą różnicową analizy termicznej (ang.: *Differential Thermal Analysis* – DTA) (rys. 1.30) oraz pierwszą pochodną krzywej termogravimetrycznej względem temperatury (ang.: *Derivative Thermogravimetry* – DTG) (rys. 1.31). Na wyznaczonych krzywych można wyróżnić dwa charakterystyczne obszary mieszczące się w przedziale temperatury 300-450°C oraz 450-850°C.

Analiza krzywych TG, DTG i DTA wykazała, iż podczas ogrzewania materiału nanorurkowego w zakresie temperatury 300-450°C zarejestrowano I reakcję endotermiczną

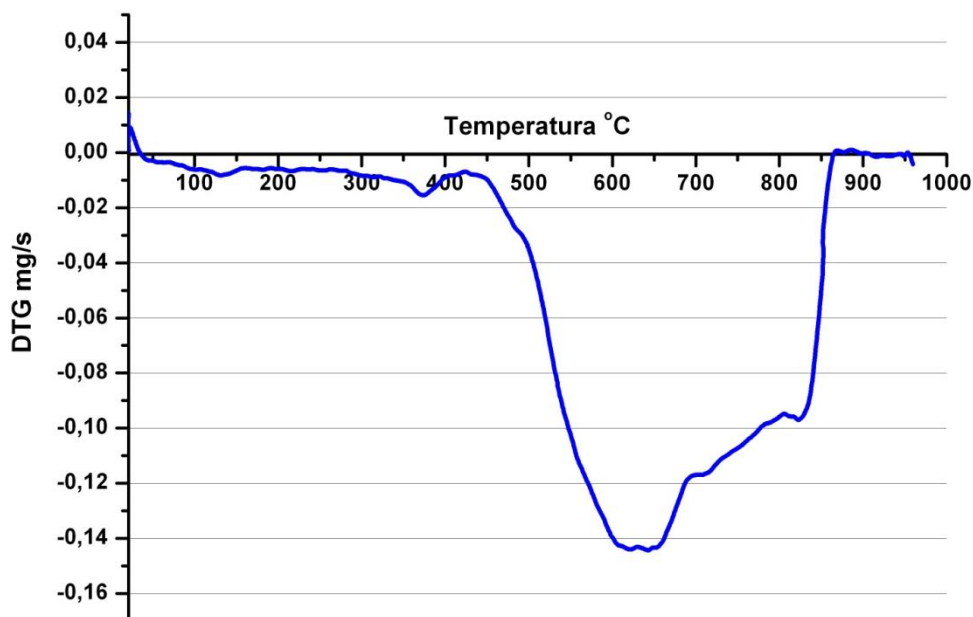




Rysunek 1.29. Krzywa TG wytworzonych metodą CCVD nanorurek węglowych [53]



Rysunek 1.30. Krzywa DTA wytworzonych metodą CCVD nanorurek węglowych [53]

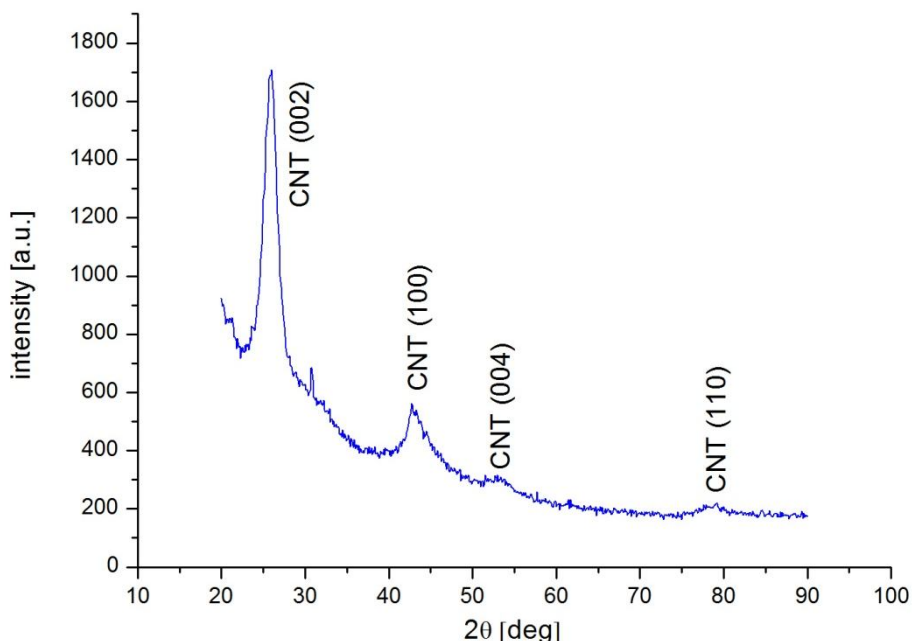


*Rysunek 1.31. Krzywa DTG wytworzonych metodą CCVD nanorurek węglowych [53]*

(szczyt w 345°C DTA) związaną z utlenianiem węgla amorficznego w próbce, co odpowiada ubytkowi około 5,9% masy preparatu. Obszar 450-850°C odpowiada natomiast II reakcji endotermicznej związanej z utlenianiem nanorurek węglowych i charakteryzuje się ubytkiem masy na poziomie 90,3 %. Powyżej 850°C krzywa TG ulega spłaszczeniu na skutek utleniania nanorurek o najwyższej stabilności termicznej. Pozostały po analizie preparat (1,65 mg, czyli 3,8%) świadczy o obecności katalizatora. Przedstawione wyniki dotyczą surowego materiału, który w razie potrzeby może być poddany dalszej obróbce w celu oczyszczenia i sfunkcjonalizowania.

Rentgenografia strukturalna, wykonana z użyciem dyfraktometru rentgenowskiego TUR-M62 wykorzystującego odfiltrowane promieniowanie lampy z anodą miedzianą ( $\text{Cu } \lambda=1,54050 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ) zasilaną napięciem 35 kV przy równoczesnym natężeniu prądu żarzenia wynoszącym 20 mA, posłużyła do identyfikacji struktury krystalograficznej wytworzonych wielościennych nanorurek węglowych. Parametry pomiarowe to: zakres kątowy  $2\theta$  wynoszący od 20 do 90°, krok równy 0,01°, a czas zliczania – 5 s. Na rysunku 1.32 przedstawiono wyniki rentgenowskiej analizy fazowej XRD w postaci dyfraktogramu rentgenowskiego nanorurek

węglowych wytworzonych z zastosowaniem następujących parametrów: temperatura 750°C, czas syntezy 45 minut i natężenie przepływu H<sub>2</sub> – 300 SCCM, przy stałych wartościach natężenia przepływu pozostałych gazów wynoszących dla C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 300 SCCM, a dla Ar 1 SLPM [92].



**Rysunek 1.32.** Dyfraktogram rentgenowski wielościennych nanorurek węglowych wytworzonych metodą CCVD [81, 92]

W toku prac badawczych [92] zaobserwowano występowanie refleksów dla wartości kątów odbicia  $2\theta$  równych 25,9°, 42,9°, 53,3° oraz 78,7°. Identyfikacji materiału dokonano poprzez porównanie obserwowanych refleksów z dyfraktogramem nanorurek węglowych znajdującym się w Międzynarodowym Centrum Danych Dyfrakcyjnych (ang.: *International Centre for Diffraction Data – ICDD*), w którym znajdują się informacje dotyczące położenia linii dyfrakcyjnych i ich względnej intensywności. Na podstawie wyników rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej potwierdzono, że badany materiał zawiera nanorurki węglowe, bez udziału katalizatora metalicznego, co potwierdza wysoki stopień czystości zsyntezowanych nanorurek. W tabelicy 1.3. przedstawiono zestawienie zarejestrowanych pików odpowiadających refleksom pochodzącym od płaszczyzn (002), (100), (004), (110).

**Tablica 1.3.** Zestawienie zarejestrowanych pików, które odpowiadają refleksom pochodzącym od poszczególnych płaszczyzn [81]

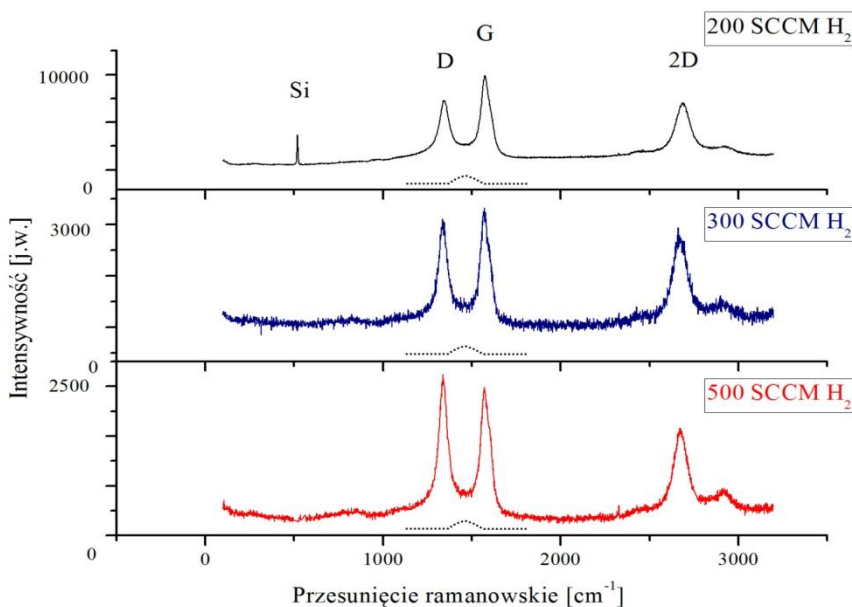
Nazwa materiału	Kąt odbicia 2 $\theta$	Wskaźniki Millera ( <i>hkl</i> )
Nanorurki węglowe Kod referencyjny: 00-058-1638	25,919	002
	42,959	100
	53,292	004
	78,721	110

Badania stopnia zdefektowania struktury wytworzonych metodą CCVD nanorurek węglowych wykonano z użyciem spektrometru ramanowskiego in Via Reflex firmy Renishaw wyposażonego w laser jonowo-argonowy o długości fali  $\lambda = 514$  nm i mocy 50 mW z filtrem plazmowym dla 514 nm oraz mikroskop konfokalny Research Grade firmy Leica z możliwością prowadzenia obserwacji próbek w świetle odbitym i przechodzącym. Pomiar rejestrowano z wykorzystaniem obiektywu długodystansowego o powiększeniu 20x. Preparatyka materiałów do badań spektroskopowych polega na naniesieniu materiału węglowego na szklane podłoże.

Widmo ramanowskie charakterystyczne dla nanorurek węglowych zawiera trzy główne piki oznaczane jako *G*, *D* i *2D*. Pasma *G*, które odpowiada czystości, a zarazem stopniowi uporządkowania sieci węglowej nanorurek, występuje na widmie ramanowskim przy częstotliwości  $\sim 1580$   $\text{cm}^{-1}$ . W przypadku nanorurek jednościennych kształt pasma *G* dostarcza dodatkowo informacji o charakterze przewodnictwa nanorurek, czyli pozwala stwierdzić czy dane nanorurki są metaliczne czy półprzewodnikowe. Drugim pasmem występującym na widmie ramanowskim CNTs, a jednocześnie informującym o występowaniu defektów w sieci węglowej nanorurki jest *pasmo nieuporządkowania D* (ang.: *Disorder*). Pasma *D* odpowiada częstotliwości  $\omega_D$  równej  $\sim 1350$   $\text{cm}^{-1}$  i charakteryzuje się większą intensywnością dla nanorurek wielościennych, aniżeli jednościennych. Trzeci kluczowy sygnał *2D*, zwany także nadtonem modu *D* i oznaczany opcjonalnie jako *G'*, jest obserwowany przy częstotliwości około dwukrotnie wyższej niż  $\omega_D$ , czyli  $\sim 2700$   $\text{cm}^{-1}$ . Dokładna analiza widm ramanowskich wielościennych nanorurek węglowych umożliwia także rejestrację występowania dodatkowego

pasma w obszarze częstotliwości  $\sim 1615 \text{ cm}^{-1}$  tzw. *pasma dyspersyjnego D3*. Analogicznie do pasma *D*, pasmo *D3* obrazuje występowanie zaburzeń, defektów lub domieszek w strukturze nanorurek. Nie jest ono aktywne dla nanorurek jednościennych, co można tłumaczyć większym zróżnicowaniem stanów elektronowych struktur wielościennych, niż jednościennych [53, 95-99].

W toku prac badawczych [92] wykonano analizę porównawczą charakterystycznych dla wielościennych nanorurek węglowych pasm: *D*, *G*, *2D* i *D3* otrzymanego widma ramanowskiego. Podczas eksperymentu nie zaobserwowano w widmach obecności *pasma oddychania w kierunku promienia* (ang.: *Radial Breathing Mode – RBM*), typowego dla nanorurek jednościennych, co dodatkowo potwierdza, iż wytworzone nanorurki węglowe są wielościennie. Badania z wykorzystaniem spektroskopii ramanowskiej wykonano także w celu ustalenia wpływu natężenia przepływu  $\text{H}_2$  na jakość nanorurek węglowych i poziom zanieczyszczenia otrzymanego materiału.



**Rysunek 1.33.** Widma ramanowskie odpowiadające wielościennym nanorurkom węglowym wytworzonym metodą CCVD przy różnym natężeniu przepływu wodoru [81, 92]

Rysunek 1.33 przedstawia widma ramanowskie wielościennych nanorurek węglowych wytworzonych w obecności wodoru przepływającego z różnym natężeniem, wynoszącym

odpowiednio 200, 300 i 500 SCCM. Zrejestrowane w toku badań [92] widmo wielościennych nanorurek węglowych charakteryzuje się występowaniem następujących pasm: *D* odpowiadającego stopniowi nieuporządkowania struktury nanorurek (ok. 1345 cm<sup>-1</sup>), *G* odpowiadającego stopniowi grafityzacji nanorurek (ok. 1576 cm<sup>-1</sup>) oraz *2D* odpowiadającego naprężeniom (ok. 2685 cm<sup>-1</sup>), którego wartość, bardzo zbliżona dla wszystkich wartości natężenia przepływu wodoru, jest pomijalna dla prowadzonych rozważań, ponieważ nie dostarcza ona żadnych informacji o czystości badanego materiału. W jednym przypadku zarejestrowano również widmo pochodzące od podłoża krzemowego. Kształt pasm *D* i *G* oraz stosunek ich intensywności  $I_d/I_g$  wskazuje, iż zsyntetyzowano wielościenne nanorurki węglowe. Widma ramanowskie zaprezentowane na rysunku 1.33 sporządzono dla wielościennych nanorurek węglowych wytworzonych metodą CCVD w temperaturze 750°C w czasie 45 minut w obecności gazu procesowego C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> przepływającego z natężeniem 300 SCCM, gazu osłonowego Ar przepływającego z natężeniem 1 SLPM oraz wodoru, którego natężenie przepływu było zmiennym parametrem w realizowanym eksperymencie.

Wyniki badań zaprezentowane w tablicy 1.4 wskazują, że wartość stosunku  $I_d/I_g$  jest najbliższa jedności w przypadku natężenia przepływu wodoru równego 300 SCCM, a im ta wartość jest bliższa jedności, tym badany materiał jest lepszej jakości mierzonej minimalną

**Tablica 1.4.** Wyniki badań wielościennych nanorurek węglowych wykonanych z użyciem spektroskopu ramanowskiego zarejestrowane przy różnym natężeniu przepływu H<sub>2</sub> [92]

Natężenie przepływu H <sub>2</sub> [SCCM*]	Przesunięcie ramanowskie [cm <sup>-1</sup> ]			Intensywność [j.w.]			$I_d/I_g$
	<i>G</i>	<i>D</i>	<i>D3</i>	<i>G</i>	<i>D</i>	<i>D3</i>	
200	1574	1344	1470	9798	6260	592	0,64
300	1573	1339	1463	3347	2986	164	0,89
500	1572	1339	1470	2332	2628	174	1,13

\*Amerykańskie jednostki miary stosowane w urządzeniu EasyTube® 2000  
*Standard Cubic Centimeters per Minute* 1 SCCM = 0,0016 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>  
*Standard Liter per Minute* 1 SLPM = 1,68875 Pa·m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>

liczbą defektów strukturalnych. Należy zatem wnosić, że zastosowanie w procesie syntezy wielościennych nanorurek węglowych natężenia przepływu wodoru wynoszącego 300 SCCM zapewni otrzymanie materiału o najwyższej jakości. Dodatkowo w prowadzonych badaniach potwierdzono występowanie, pochodzącego z frakcji węgla amorficznego [100], pasma *D3* ( $\approx 1500 \text{ cm}^{-1}$ ). Do otrzymanych widm ramanowskich dla poszczególnych pasm *D*, *G* i *D3* dopasowano krzywe z użyciem oprogramowania *Fityk*, wykorzystującego rozkład na 4 funkcje Lorentza i 2 funkcje Gaussa [84]. Wysokość pasma *D3* jest najniższa w przypadku natężenia przepływu  $\text{H}_2$  równego 300 SCCM, co dodatkowo potwierdza największą czystość tak wytworzonego materiału. Wyniki te są tożsame z wynikami obserwacji mikroskopowych S/TEM.

W toku prac badawczych wykonano serię eksperymentów mających na celu określenie optymalnych parametrów wytwarzania, z użyciem systemu EasyTube® 2000 firmy FirstNano, długich, dobrej jakości wielościennych nanorurek węglowych, które tworzyłyby maksymalnie wysoką warstwę, w wyniku czego stwierdzono, że optymalne podstawowe warunki procesu to temperatura równa  $750^\circ\text{C}$  i czas syntezy równy 45 minut. Stwierdzono ponadto, że optymalne natężenie przepływu  $\text{H}_2$  to 300 SCCM przy stałym natężeniu przepływu  $\text{C}_2\text{H}_4$  wynoszącym 300 SCCM i Ar wynoszącym 1 SLPM, a także, że poprzez umieszczenie próbki dodatkowo w kwarcowej łódce można uzyskać większą długość wytwarzanych nanorurek węglowych. Wytworzone samodzielnie wielościenne nanorurki węglowe poddano badaniom mikroskopowym (TEM, SEM, AFM), spektroskopowym, rentgenowskim oraz analizie termogravimetrycznej, co pozwoliło je szczegółowo scharakteryzować, a następnie wykorzystać w toku dalszych badań w roli kluczowego składnika nanokompozytów powstałych w wyniku dekorowania sfunkcjonalizowanych nanorurek węglowych nanokryształami następujących metali szlachetnych: Pt, Re, Rh i Pd.

## Literatura dotycząca 1. artykułu

- [1] G.G. Wallace, S.E. Moulton, R.M.I. Kapsa, M.J. Higgins, Carbon, Organic Bionics, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany 2012.
- [2] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene, Nature 318 (1985) 162-163.

- [3] K. Kurotobi, Y. Murata, A Single Molecule of Water Encapsulated in Fullerene C60, *Science* 333 (2011) 613-616.
- [4] J. Bartelmess, S. Giordani, Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 5 (2014) 1980-1998.
- [5] M. Bystrzejewski, M.H. Rummeli, T. Gemming, H. Lange, A. Huczko, Catalyst-free synthesis of onion-like carbon nanoparticles, *New Carbon Materials* 25/1 (2010) 1-8.
- [6] S. Zhu, G. Xu, Single-walled carbon nanohorns and their applications, *Nanoscale* 2 (2010) 2538-2549.
- [7] J. Zhang, Z. Zhu, Y. Feng, H. Ishiwata, Y. Miyata, R. Kitaura, J.E.P. Dahl, R.M.K. Carlson, N.A. Fokina, P.R. Schreiner, D. Tománek, H. Shinohara, Evidence of Diamond Nanowires Formed inside Carbon Nanotubes from Diamantane Dicarboxylic Acid, *Angewandte Chemie International Edition* 52 (2013) 3717-3721.
- [8] H. Li, Z. Kang, Y. Liu, S.-T. Lee, Carbon nanodots: synthesis, properties and applications, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 24230-24253.
- [9] J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, Whisker Carbon Revisited, *Studies in Surface Science and Catalysis* 139 (2001) 1-12.
- [10] S.N. Naess, A. Elgsaeter, G. Helgesen, K.D. Knudsen, Carbon nanocones: wall structure and morphology, *Science and Technology of Advanced Materials* 10 (2009) 1-6.
- [11] P. Jagdale, J.M. Tulliani, A. Tagliaferro, A. Lopez, I. Prestini, G. Ferro, Carbon Nano Beads (CNBs): a new ingredient in reinforcing materials, *Workshop IGF, Forni di Sopra (UD)* (2012) 113-119.
- [12] V.N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi, The properties and applications of nanodiamonds, *Nature Nanotechnology* 7 (2012) 11-23.
- [13] K. Ostrikov, Colloquium: Reactive plasmas as a versatile nanofabrication tool, *Reviews of Modern Physics* 77 (2005) 489-511.
- [14] M. Hebda, A. Łopata, Grafen - materiał przyszłości, *Czasopismo Techniczne* 22 (2012) 45-53.
- [15] K. Koziol, B. Grobert, O. Boskovic, N. Yahya, Synthesis of Carbon Nanostructures by CVD Method, *Advanced Structured Materials* 5 (2011) 23-49.
- [16] N.O. Weiss, H. Zhou, L. Liao, Y. Liu, S. Jiang, Y. Huang, X. Duan, Graphene: An Emerging Electronic Material, *Advanced Materials* 24 (2012) 5782-5825.



- [17] M.I. Katsnelson, Graphene: carbon in two dimensions, *Materials Today* 10/1-2 (2007) 20-27.
- [18] R. Muñoz, C. Gómez-Aleixandre, Review of CVD Synthesis of Graphene, *Chemical Vapor Deposition* 19/10-11-12 (2013) 297-322.
- [19] J.Y. Park, S. Kwon, J.H. Kim, Nanomechanical and Charge Transport Properties of Two-Dimensional Atomic Sheets, *Advanced Materials Interfaces* 1/3 (2014) doi: 10.1002/admi.201300089.
- [20] X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, H. Zhang, Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications, *Small* 7/14 (2011) 1876-1902.
- [21] D.-M. Sun, C. Liu, W.-C. Ren, H.-M. Cheng, A Review of Carbon Nanotube- and Graphene-Based Flexible Thin-Film Transistors, *Small* 9/8 (2013) 1188-1205.
- [22] Hangzhou Gelanfeng Nanotechnology Co., Ltd, [www.gelanfeng.net](http://www.gelanfeng.net), 2015.
- [23] Y.A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, M.S. Dresselhaus, Carbon nanofibres, Springer Handbook of Nanomaterials (ed. R. Vajtai), Springer, 2013.
- [24] A. Huczko, Nanorurki węglowe. Czarne diamenty XXI wieku, Wydawnictwo BEL, 2004.
- [25] Z. Zhao, J. Gou, S. Bietto, C. Ibeh, D. Hui, Fire retardancy of clay/carbon nanofiber hybrid sheet in fiber reinforced polymer composites, *Composites Science and Technology* 69/13 (2009) 2081-2087.
- [26] B. Kumar, M. Asadi, D. Pisasale, S. Sinha-Ray, B.A. Rosen, R. Haasch, J. Abiade, A.L. Yarin, A. Salehi-Khojin, Renewable and metal-free carbon nanofibre catalysts for carbon dioxide reduction, *Nature Communications* 4 (2013) 1-8.
- [27] P. Rybiński, G. Janowska, Palność oraz inne właściwości materiałów i nanomateriałów elastomerowych, *Polimery* 58/7-8 (2013) 533-542.
- [28] Y.H. Wu, P.W. Qiao, T.C. Chong, Z.X. Shen, Carbon Nanowalls Grown by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, *Advanced Materials* 14 (2002) 64-67.
- [29] Y. Wu, B. Yang, B. Zong, H. Sun, Z. Shen, Y. Feng, Carbon nanowalls and related materials, *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004) 469-477.
- [30] A.T.H. Chuang, B.O. Boskovic, J. Robertson, Freestanding carbon nanowalls by plasma enhanced chemical vapour deposition, *Diamond and Related Materials* 15 (2006) 1103-1106.

- [31] A.T.H. Chuang, J. Robertson, B. O. Boskovic, K.K.K. Koziol, Three-dimensional carbon nanowall structures, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 123107.
- [32] M. Hiramatsu, H. Kondo, M. Hori, Graphene Nanowalls, *New Progress on Graphene Research* (ed. J. R. Gong), InTech, 2013.
- [33] S. Xu, K. Ostrikov, J.D. Long, S.Y. Huang, Integrated plasma-aided nanofabrication facility: Operation, parameters, and assembly of quantum structures and functional nanomaterials, *Vacuum* 80 (2006) 621-630.
- [34] K. Ostrikov, E.C. Neyts, M. Meyyappan, Plasma nanoscience: from nano-solids in plasmas to nano-plasmas in solids, *Advances in Physics* 62:2 (2015) 113-224, doi: 10.1080/00018732.2013.808047.
- [35] K. Bystrov, M.C.M. van de Sanden, C. Arnas, L. Marot, D. Mathys, F. Liu, L.K. Xu, X.B. Li, A.V. Shalpegin, G. De Temmerman, Spontaneous synthesis of carbon nanowalls, nanotubes and nanotips using high flux density plasmas, *Carbon* 68 (2014) 695-707.
- [36] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56-58.
- [37] A. Krueger, *Carbon Nanotubes, Carbon Materials and Nanotechnology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010.
- [38] Y. Chen, Y. Zhang, Y. Hu, L. Kang, S. Zhang, H. Xie, D. Liu, Q. Zhao, Q. Li, J. Zhang, State of the Art of Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis on Surfaces, *Advanced Materials* 26/34 (2014) 5898-5922.
- [39] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Cichocki, M. Pawlyta, D. Łukowiec, W. Wolany, Synthesis conditions of carbon nanotubes with the chemical vapor deposition method, *Physica Status Solidi B* 251 (2014) 2420-2425.
- [40] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, D. Cichocki, W. Wolany, Carbon nanotubes decorating methods, *Archives of Materials Science and Engineering* 61/2 (2013) 53-61.
- [41] S. Utsumi, K. Kaneko, Hydrogen Adsorptivity of Bundle-Structure Controlled Single-Wall Carbon Nanotubes, *Carbon Nanotubes - From Research to Applications*, S. Bianco (ed.), InTech, 2011.
- [42] M. Meyyappan (red.): *Carbon Nanotubes. Science and Applications*, CRC Press LLC, Boca Raton, 2005.
- [43] L.-C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando, S. Iijima, The smallest carbon nanotube, *Nature* 408 (2000) 50.

- [44] N. Wang, Z.K Tang, G.D. Li, J.S. Chen, Single-walled 4 Å carbon nanotube arrays, *Nature* 408 (2000) 50-51.
- [45] X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R.O. Jones, Y. Ando, Smallest carbon nanotube is 3 Å in diameter, *Physical Review Letters* 92/12 (2004) 125502-1–125502-3.
- [46] M.-F. Ng, S.L. Sun, R.Q. Zhang, Potential visible light absorption in 3-Å-diam carbon nanotubes, *Physical Review B* 72 (2005) 033406-1–033406-4.
- [47] K.E. Gonsalves, C.R. Halberstadt C.T. Laurencin, L.S. Nair (ed.), *Biomedical Nanostructures*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2008.
- [48] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
- [49] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature* 363 (1993) 603-605.
- [50] S.M. Mukhopadhyay (ed.), *Nanoscale Multifunctional Materials. Science and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2012.
- [51] X. Zhang, H. Ju, J.Wang (ed.), *Electrochemical Sensors, Biosensors and Their Biomedical Applications*, Elsevier Inc., San Diego, 2008.
- [52] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I.L. Spain, H.A. Goldberg, *Graphite Fibers and Filaments*, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [53] D. Łukowiec, *Struktura i własności nanokompozytów składających się z nanorurek węglowych pokrywanych nanocząstkami platyny*, Rozprawa doktorska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, Gliwice, 2014.
- [54] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, Carbon fibers based on C60 and their symmetry, *Physical Review B* 45/11 (1992) 6234-6242.
- [55] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, New one-dimensional conductors: graphitic microtubules, *Physical Review Letters* 68/10 (1992) 1579-1581.
- [56] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Electronic structure of chiral graphene tubules, *Applied Physics Letters* 60/18 (1992) 2204-2206.
- [57] A. Huczko, M. Bystrzejewski, *Fulereny 20 lat później*, Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 2007.
- [58] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
- [59] G. Timp (ed.), *Nanotechnology*, Springer-Verlag, Berlin, 1999.

- [60] E.B. Borros, A. Jorio, G.G. Samsonidze, R.B. Capaz, A.G.S. Filho, J.M. Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes, *Physics Reports* 431 (2006) 261-302.
- [61] J.W. Mintimire, B.J. Dunlap, C.T. White, Are fullerene tubules metallic?, *Physical Review Letters* 68/5 (1992) 631-634.
- [62] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, Nanometre-size tubes of carbon, *Reports on Progress in Physics* 60/10 (1997) 1025-1062.
- [63] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Electronic structure of graphene tubules based on C60, *Physical Review B* 46/3 (1992) 1804-1811.
- [64] C.T. White, D.H. Robertson, J.W. Mintimire, Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules, *Physical Review B* 47/9 (1993) 5485-5488.
- [65] W. Przygocki, A. Włochowicz, *Fulereny i nanorurki*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2001.
- [66] N. Grobert, Carbon nanotubes - becoming clean, *Materials Today* 10/1-2 (2007) 28-35.
- [67] J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adamc, Methods for carbon nanotubes synthesis-review, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 15872-15884.
- [68] L. Liu, W. Ma, Z. Zhang, Macroscopic Carbon Nanotube Assemblies: Preparation, Properties, and Potential Applications, *Small* 7/11 (2011) 1504-1520.
- [69] Q. Zhang, J.-Q. Huang, M.-Q. Zhao, W.-Z. Qian, F. Wei, Carbon Nanotube Mass Production: Principles and Processes, *ChemSusChem* 4/7 (2011) 864-889.
- [70] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, M. Pawlyta, T. Gaweł, M. Procek, Resistance changes of carbon nanotubes decorated with platinum nanoparticles in the presence of hydrogen at different and constant concentrations, *Physica Status Solidi B* 251/12 (2014) 2426-2431.
- [71] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, W. Wolany, G. Benke, Z. Rdzawski, *Physica Status Solidi B* 251/12 (2014) 2485-2490.
- [72] J. W. Seo, E. Couteau, P. Umek, K. Hernadi, P. Marcoux, B. Lukić, C. Mikó, M. Milas, R. Gaál, L. Forró, Synthesis and manipulation of carbon Nanotubes, *New Journal of Physics* 5 (2003) 120.1-120.22.
- [73] R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Geoghegan (red. naukowa), K. Kurzydłowski (red. naukowa przekładu), *Nanotechnologie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2008.

- [74] A. Mazurkiewicz, J. Dobrodziej, B. Poteralska, *Nanonauki i Nanotechnologie. Stan i perspektywy rozwoju*, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji - Państwowego Instytutu Badawczego, Radom, 2007.
- [75] R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Geoghegan, *Nanoscale Science and Technology*, Wiley, 2007.
- [76] A. Szabó, C. Perri, A. Csató, G. Giordano, D. Vuono, J. B. Nagy, *Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials*, *Materials* 3 (2010) 3092-3140.
- [77] D.L. Schodek, P. Ferreira, M.F. Ashby, *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers and Architects*, Butterworth-Heinemann, 2009.
- [78] D. Geng, B. Wu, Y. Guo, L. Huang, Y. Xue, J. Chen, G. Yu, L. Jiang, W. Hu, Y. Liu, Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109/21 (2012) 7992-7996.
- [79] W. Strupinski, K. Grodecki, P. Caban, P. Ciepielewski, I. Jozwik-Biala, J.M. Baranowski, Formation mechanism of graphene buffer layer on SiC (0001), *Carbon* 81 (2015) 63-72.
- [80] Z. Fogarassy, M.H. Rummeli, S. Gorantla, A. Bachmatiuk, G. Dobrika, K. Kamarás, L.P. Biró, K. Havancsák, J.L. Lábár, Dominantly epitaxial growth of graphene on Ni (111) substrate, *Applied Surface Science* 314 (2014) 490-499.
- [81] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Cichocki, Encapsulation into carbon nanotubes, in: W.I. Milne, M. Cole, S. Mitura (eds.), *Carbon Nanotechnology*, One Central Press, Manchester, United Kingdom, 2015, in press.
- [82] C. Journet, M. Picher, V. Jourdain, Carbon nanotube synthesis: from large-scale production to atom-by-atom growth, *Nanotechnology* 23/14 (2012).
- [83] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, D. Cichocki, W. Wolany, Carbon nanotubes manufacturing using the CVD equipment against the background of other methods, *Archives of Materials Science and Engineering* 64/2 (2013) 103-109.
- [84] M. Kumar, Y. Ando, Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10 (2010) 3739-3758.
- [85] M. Yudasaka, Y. Kasuya, F. Kokai, K. Takahashi, M. Takizawa, S. Bandow, S. Iijima, Causes of different catalytic activities of metals in formation of single-wall carbon nanotubes, *Applied Physics A Materials Science & Processing* 74 (2002) 377-385.

- [86] A.-C. Dupuis, The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes – a review, *Progress in Materials Science* 50 (2005) 929-961.
- [87] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, *Chemical Physics Letters* 243/1-2 (1995) 49-54.
- [88] D. Zhou, S. Seraphin, S. Wang, Single-walled carbon nanotubes growing radially from YC<sub>2</sub> particles, *Applied Physics Letters* 65 (1994) 1593-1595.
- [89] Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita, T. Hayashi, Extrusion of single-wall carbon nanotubes via formation of small particles condensed near an arc evaporation source, *Chemical Physics Letters* 236/4-5 (1995) 419-426.
- [90] C.N.R. Rao, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, Nanotubes, *ChemPhysChem* 2/2 (2001) 78-105.
- [91] A. Fonseca, K. Hernadi, J.B. Nagy, P. Lambin, A.A. Lucas, Model structure of perfectly graphitizable coiled carbon nanotubes, *Carbon* 33/12 (1995) 1759-1775.
- [92] D. Cichocki, Badania struktury i własności nanorurek węglowych dekorowanych nanocząsteczkami rodu i/lub palladu, Rozprawa doktorska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, Gliwice, praca w toku.
- [93] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Cichocki, D. Łukowiec, W. Wolany, Synteza wielościennej nanorurek węglowych metodą katalityczno-chemicznego osadzania z fazy gazowej, *Inżynieria Materiałowa* 35/6 (2014) 477-480.
- [94] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Cichocki, D. Łukowiec, W. Wolany, Carbon nanotubes synthesis time versus their layer height, *Archives of Materials Science and Engineering* 69/1 (2014) 5-11.
- [95] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Physics Reports* 409 (2005) 47-49.
- [96] H. Hiura, T.W. Ebbesen, K. Tanigaki, H. Takahashi, Raman Studies of Carbon Nanotubes, *Chemical Physics Letters* 202 (1993) 509-512.
- [97] R.A.DiLeo, B.J. Landi, R.P. Raffaele, Application of the G'/D Raman Ratio for Purity Assessment of Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 064307/1-064307/5.
- [98] S. Osswald, M. Havel, Y. Gogotsi, Monitoring Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy* 38 (2007) 728-736.

- [99] E.F. Antunes, A.O. Lobo, E.J. Corat, V.-J. Trava-Airoldi, A.A. Martin, C. Verissimo, Comparative Study of First- and Second-Order Raman Spectra of MWCNT at Visible and Infrared Laser Excitation, *Carbon* 44 (2006) 2202-2211.
- [100] J.W. Seo, E. Couteau, P. Umek, K. Hernadi, P. Marcoux, B. Lukitü, C. Mikó, M. Milas, R. Gaál, L. Forró, Synthesis and manipulation of carbon Nanotubes, *New Journal of Physics* 5 (2003) 120.1-120.22.