

Projekt pn. „*Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych*”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

# **Chemiczne, fizyczne oraz biologiczne aspekty nanomateriałów**

**Piotr Gauden,  
Artur Terzyk,  
Marek Wiśniewski**

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

## Węgiel

- Szeroko występujący w przyrodzie (czternasty pod względem rozpowszechnienia na Ziemi, lecz już czwarty we Wszechświecie).
- Podstawowy element zwierzęcych i roślinnych organizmów żywych, główny pierwiastek chemii organicznej, a w związku z tym - składnik niemalże nieskończonej liczby związków chemicznych.
- Zajmuje całkowicie unikatową pozycję między wszystkimi pierwiastkami chemicznymi. Należący do pierwiastków przejściowych - mających zarówno cechy metali, jak i niemetałów. Występujący w powietrzu w postaci tlenków jako składnik atmosfery, a także w wodach powierzchniowych i podziemnych oraz organizmach żywych - uczestniczy w fundamentalnym dla przyrody procesie kołowego obiegu.
- W stanie związanym zaś jest składnikiem związków nieorganicznych (minerałów), a przede wszystkim - podstawą paliw naturalnych (stałych - węgla kopalnych, ciekłych - ropy naftowej, i gazowych - gazu ziemnego). Związki węgla mają podstawowe znaczenie jako surowiec w energetyce, chemii i technologii chemicznej.

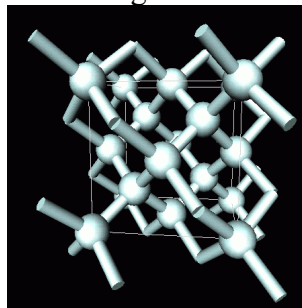
### diament

Struktura kubiczna przestrzennie centrowana

Hybrydyzacja  $sp^3$

C-C = 0.154 nm

Każdy atom otoczony tetraedrycznie

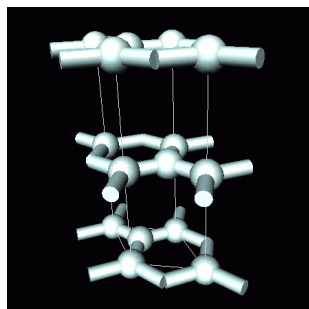


### grafit

Hybrydyzacja  $sp^2$

C-C = 0.142 nm

Odległość pomiędzy płaszczyznami  
0.335 nm

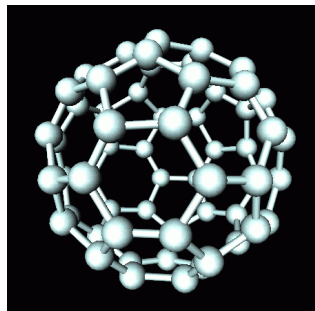


## Fulereny i pochodne

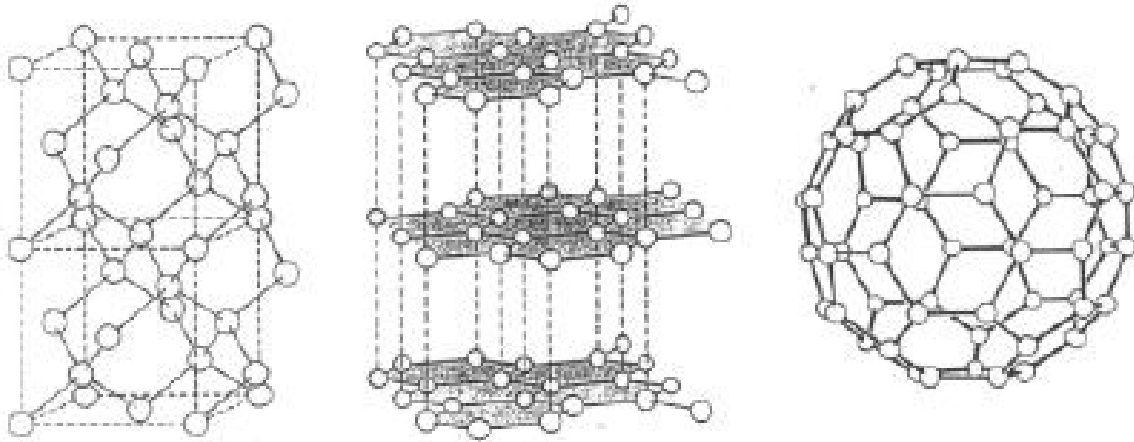
Hybrydyzacja  $sp^{2+\epsilon}$

C-C – 0.144 nm

C=C – 0.139 nm



## Odmiiany alotropowe węgla



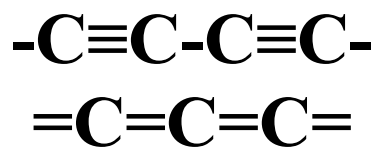
Diamond

Graphite

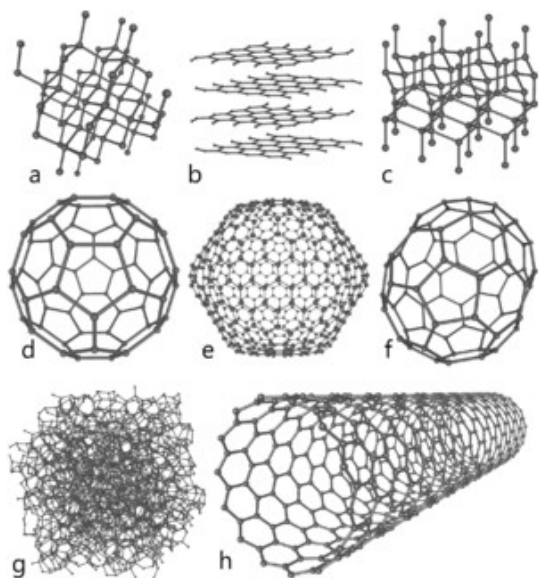
Buckminsterfullerene

Figure 2.1 Three allotropes of carbon.

**karbyn**



## Odmiiany węgla



a) diament, b) grafit,  
 c) lonsdaleit,  
 d)  $C_{60}$ , e)  $C_{540}$ , f)  $C_{70}$ ,  
 g) węgiel amorficzny,  
 h) nanorurka.

karbyn, nanocebulki,  
 nanorogi, nanopianki



Guest Editorial

## Nomenclature of $sp^2$ carbon nanoforms

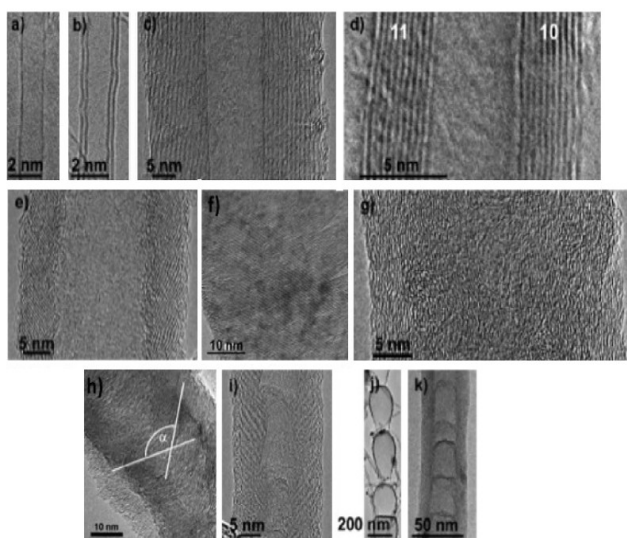


Fig. 1 – HRTEM of tubular nanoforms (a) single-wall nanotube, (b) double-wall nanotube, (c) multi-wall nanotube, (d) graphene nanoscroll [18], (e) hollow-core stacked nanocones, (f) stacked curved platelet fibre [3], (g) full-core nanotube, (h) stacked nanocones [3], (i) partitioned stacked nanocones, (j) stacked open multi-wall fullerenes [4], and (k) partitioned nanotube.

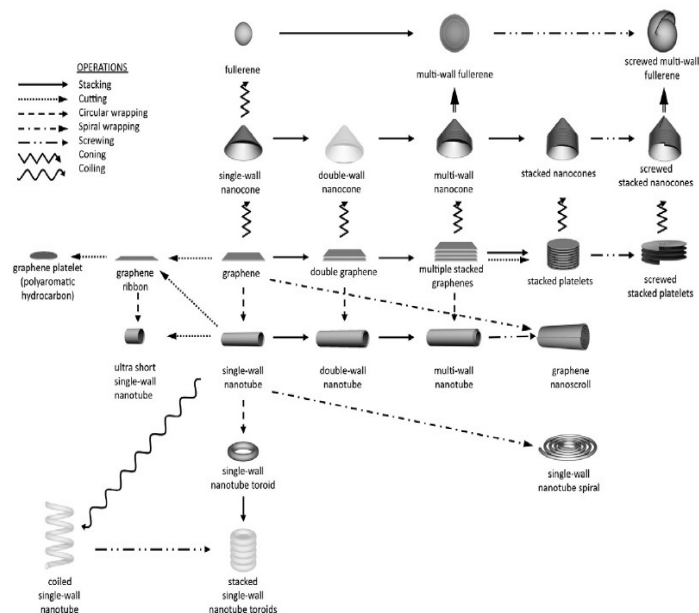


Fig. 2 – “Family tree” of primary carbon nanoforms showing the topological relationships between them. We note that all 1D forms can undergo the same operations as for the single-walled nanotube. For each form further operations are also possible such as polygonisation (see text). In addition hybrid forms (such as fullerene-filled nanotubes) are not included. Forms which have not been identified experimentally are faded. A description of each operation can be found in the text.

## Historia fulerenów przed 1985 rokiem

Już w **1966** roku **David Jones (Daedalus)** felietonista poczytnego czasopisma popularnonaukowego **Nature** zasugerował możliwość istnienia „grafitowych balonów” - struktur węglowych o przestrzennym charakterze „klatkowym” w czasopiśmie **New Scientist**.

**1971 rok** - **Osawa i Yoshida** publikują w języku japońskim dwie prace naukowe dotyczące aromatyczności związków organicznych, a w nich m. in. model przewidywanej cząsteczki węgla  $C_{60}$ , przypisując jej (wówczas oczywiście hipotetyczną) idealnie symetryczną strukturę przestrzenną dwudziestościanu foremnego - ikosaedru z „obciętymi” wierzchołkami, a także - specyficzne, „superaromatyczne” właściwości. Mało tego - już wówczas autorzy wymienionych prac wspomnieli o możliwości chemicznej funkcjonalizacji tej cząsteczki, np. o jej uwodornieniu do  $C_{60}H_{60}$ .

**1973 rok** - Rosjanie **Bochvar** i **Galpern**, prawdopodobnie nie znając prac swych poprzedników (brak cytowań w ich artykułach), przedstawiają podobny schemat modelowy fulerenu, a nawet więcej - wyniki obliczeń struktury elektronowej  $C_{60}$  metodą Huckla.

Wymienione prace japońskie i rosyjskie z oczywistych względów (język!) przeszły bez echa. Nie zostały nawet zacytowane w **1985 roku** w pierwszej publikacji odkrywców fulerenów w **Nature!** **Kroto** wspomni o nich dopiero kilka lat później, w obszernym artykule autobiograficznym, przedstawiającym historię fulerenów.

O tym, że odkrycie  $C_{60}$  niejako już „wisało w powietrzu” w latach osiemdziesiątych, świadczą inne, dostępne literaturowo doniesienia.

W **1980 roku** **Iijima**, badając struktury grafitowe, prezentuje zdjęcia mikroskopowe nieznanych wówczas nauce węglowych obiektów nanostrukturalnych, które kilkanaście lat później „powtórnie” odkryje i opíše w **Nature** jako wielościenne nanostruktury fulerenowe o charakterze „cebulkowym”.

W 1981 roku *Davidson* prezentuje wyniki swych obliczeń teoretycznych, zawierające schemat Schlegela hipotetycznej cząsteczki  $C_{60}$  jako pochodnej koranulenu (trimer), nie tylko przewidując jej trwałość aromatyczną, ale także możliwość istnienia wyższych homologów (!).

Wreszcie w 1984 roku *Rohlfing ze współpracownikami* publikują, choć bez szczególnego komentarza, wyniki badań (za pomocą spektrometrii mas) klasterów węglowych powstających w wyniku laserowej sublimacji grafitu. W otrzymanywanych widmach mas jon  $C_{60}$  jest wyraźnie dominującym pikiem! **Badacze interesowali się jednak mniejszymi klasterami węgla  $C_n$  (o wartości  $n$  poniżej 10),** dlatego nie zwrócili większej uwagi na rozkład koncentracji większych cząsteczek węgla.

Odkrywcy fulerenów eksperymentalnie nie robią w następnym roku (tj. 1985) o wiele więcej. Pierwsi jednak, z intuicją godną przyszlých Noblistów, zaproponują dla zmierzonej cząsteczki  $C_{60}$  udowodnioną później strukturę „klatkową”, jedną z **12 688** teoretycznie możliwych struktur izomerycznych (związków o tej samej liczbie atomów, lecz różnej strukturze) dla kombinacji 60 atomów węgla.

Wykonanie w odstępie kilkudziesięciu godzin eksperymentów w ramach badań podstawowych (z finansowaniem ich, jak wspomina Kroto, były „od zawsze” wielkie problemy...), których celem była symulacja atmosfery przestrzeni międzygwiazdowej, a konkretnie - gwiazd węglowych, „czerwonych gigantów”.

*Kroto* w latach 60-tych i 70-tych zajmował się w Sussex syntezą i badaniem właściwości tak „egzotycznych” związków, jak  $C_3O_2$  i długie łańcuchy nienasycone, zawierające do 32 atomów węgla. W tym samym okresie spektakularnych odkryć dokonano w molekularnej radioastronomii: Droga Mleczna okazuje się źródłem promieniowania charakterystycznego pochodzącego nie tylko od kilku pierwiastków i prostych związków, ale i wcale złożonych cząsteczek związków organicznych. Kroto syntezuje wówczas w swym laboratorium złożone związki  $HC_5N$ ,  $HC_7N$  i  $HC_9N$  i określa ich charakterystykę spektralną.

Wkrótce potem pomiary radioastronomiczne skoncentrowane na podanych przez Kroto częstościach przynoszą wielki sukces - potwierdzenie istnienia takich cząsteczek w przestrzeni kosmicznej.

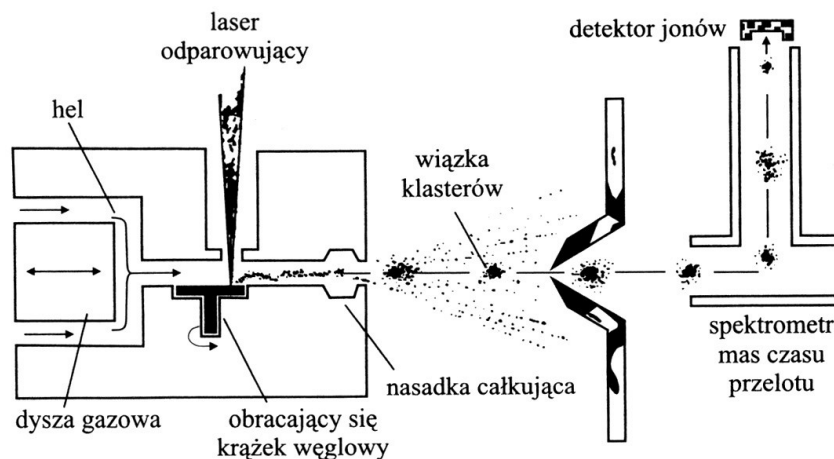
Widzi on wyraźnie, iż w laboratorium można próbować symulować atmosferę gwiazd węglowych, w tym „czerwonych gigantów”, charakteryzujących się silną erupcją gazu węglowego. A może w taki właśnie sposób należy próbować szukać odpowiedzi na największą chyba od 70 lat zagadkę współczesnej astronomii: co jest źródłem słynnych, dotąd nie zidentyfikowanych pasm absorpcyjnych, które licznie (około 100) pojawiają się w obszarze widzialnym i podczerwonym widma emisyjnego gwiazd węglowych, rejestrowanym w ziemskich warunkach?

*Kroto* pragnie więc skoncentrować się na badaniach laboratoryjnych indywidualów węglowych i nawiązuje w 1984 roku kontakt z *Curlem* i *Smalleyem*, którzy skonstruowali w owym czasie unikatowy układ eksperymentalny do badań nad powstawaniem klasterów w fazie gazowej. Jednakże jest jeden szkopuł: aktualne wówczas badania w Rice University skoncentrowane są na klasterach  $SiC_2$ ! Tematyka ta jest wtedy „na fali” jako związana m.in. z badaniami nad modnym półprzewodnictwem.

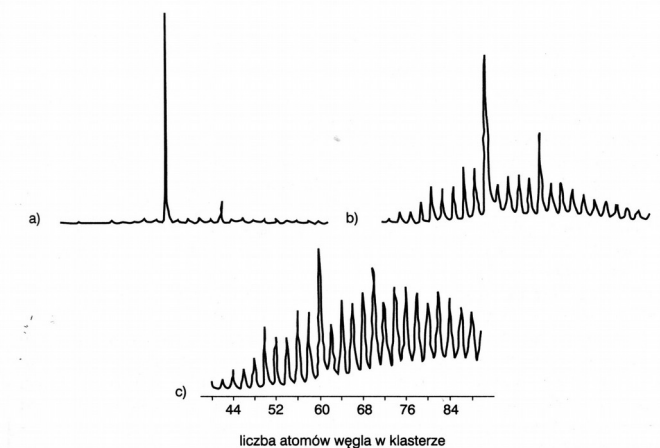


**Kroto** przybywa do Rice 28 sierpnia 1985 roku, wygłasza wykład na temat węgla w przestrzeni kosmicznej i już w niedzielę, 1 września, wraz z dwoma studentami rozpoczyna eksperymenty. Polegają one na laserowej sublimacji grafitu i badaniu metodą spektrometrii mas składu powstających klasterów węgla - dużych cząstek, które tworzą się na etapie kondensacji uprzednio wytworzonych par węglowych.

Od samego początku w otrzymywanym widmie pojawia się charakterystyczny pik odpowiadający masie 720 — można go przypisać jedynie cząsteczce węgla  $C_{60}$ ! Jego intensywność zależy jednak istotnie od warunków eksperymentalnych.



**Rys. 3.4.** Schemat laserowego odparowywania grafitu w celu generacji klasterów węgla [21]



**Rys. II-4.** Widmo mas klasterów powstających przy kondensacji gazu węglowego; w zależności od warunków eksperymentalnych (a-c) pik odpowiadający klasterowi  $C_{60}$  mniej lub bardziej dominuje w produktach reakcji

Już 4 września badacze stwierdzają, iż w pewnych jednakże warunkach cząsteczka ta może absolutnie zdominować skład produktów. Wobec tak zdumiewających i zagadkowych rezultatów program badań półprzewodnikowych nad klasterami krzemowymi w Rice zostaje zawieszony.

Nadchodzi weekend, podczas którego w trakcie prowadzonych na zmiany doświadczeń udaje się naukowcom znaleźć takie warunki, że w widmie produktów jest obecny praktycznie

wyłącznie  $C_{60}$ , a także pojawia się pik odpowiadający masie 840, a więc -  $C_{70}$ ! Co więcej - wydaje się, że indywidua te są całkiem stabilne!

1) Jak powstaje cząsteczka  $C_{60}$ ?

Promieniowanie lasera „wrywa” z płaszczyzny grafitu „płatki” heksagonalnego węgla, które następnie „zasklepiają się” w zamknięte „klatki”. Tak więc od początku przeważa koncepcja przestrzennej, trójwymiarowej cząsteczki  $C_{60}$ !

2) Jaka jest jej struktura przestrzenna  $C_{60}$ ?

Naukowcy kojarzą jednak prawdopodobny kształt nowo odkrytej, cząsteczki  $C_{60}$  (a jak się później okaże - właściwie jej „konstrukcję” z pierścieni pentagonalnych i heksagonalnych) - z kopułami architektonicznymi.

Wczesnym rankiem we wtorek **Smalley** prezentuje kolegom wynik swej nocnej pracy i przemyśleń, które zainspirował poprzedniego wieczoru **Kroto** - papierowy model, mający 60 wierzchołków, 20 ścian sześciokątnych i 12 pięciokątnych. Zaproponowana konstrukcja stanowi unikatowy model cząsteczki  $C_{60}$ , pozwalający uniknąć istnienia niewysyconych wiązań, mający perfekcyjną symetrię ikosaedryczną i wszystkie 60 wierzchołków równocennych. Dzięki temu następuje równomierne rozłożenie i zmniejszenie do minimum nieuniknionych - w przypadku płaskiej hybrydyzacji  $sp^2$  - naprężeń strukturalnych. Powstaje „najokrągłsza z okrągłych cząsteczek”; tak otrzymana bryła przestrzenna jest identyczna zresztą z ... piłką futbolową - stąd określenie „węglowa piłeczka”! Wówczas też powstaje zaproponowana przez **Kroto** nazwa cząsteczki  $C_{60}$  - w tytule pierwszego artykułu w *Nature* z 1985 roku określana jako *buckminsterfullerene*, a z czasem uproszczona dla wygody jako *fullerene*. Inne stosowane później przejściowo nazwy  $C_{60}$  to futbolen (ang. *footballen*) i sokeren (ang. *socceren*), obie mające zresztą ścisły związek z piłką nożną.

Nazwa "fuleren" pochodzi od nazwiska amerykańskiego architekta R. Buckminster Fullera, który wymyślił pokrycia hal w postaci tzw. kopuł geodezyjnych, opartych o kratownice pokryte płytami w kształcie wielokątów foremnych. Na tej konstrukcji oparty był również, zatwierdzony przez FIFA i używany przez 36 lat (1970-2006), wzór piłki nożnej (Buckminster Ball).

**Kroto** powraca do Sussex, a już następnego dnia **O'Brien** - jeden ze studentów uczestniczących w eksperymentach - rejestruje powstanie stabilnego klastra  $C_{60}$ -La w wyniku sublimacji laserowej grafitu z domieszką lantanu); wydaje się, że atom lantanu jest trwale połączony z  $C_{60}$ , co sugeruje jego „zamknięcie” w „kapsułce” fulerenu - **jest więc dowodem jego klatkowej struktury!**

Taki był start do programu badawczego, trwającego przez następne niemal dwa lata. podczas którego **Kroto** (odwiedził Rice University w ciągu tego okresu 8-krotnie).

**Smalley** i **Curl** postawili sobie dwa zadania:

- otrzymanie makroskopowych ilości fulerenu w celu przeprowadzenia badań potwierdzających założoną strukturę;

# The Nobel Prize in Chemistry 1996

*"for their discovery of fullerenes"*



1/3 of the prize



USA

**Robert F.  
Curl Jr.**

Rice University  
Houston, TX, USA

b. 1933

1/3 of the prize



United Kingdom

**Sir Harold  
W. Kroto**

University of Sussex  
Brighton, United  
Kingdom

b. 1939

1/3 of the prize



USA

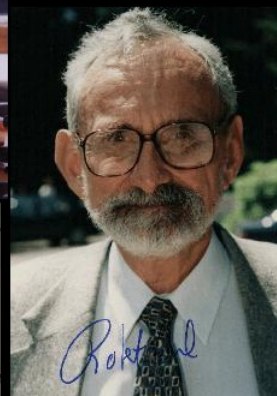
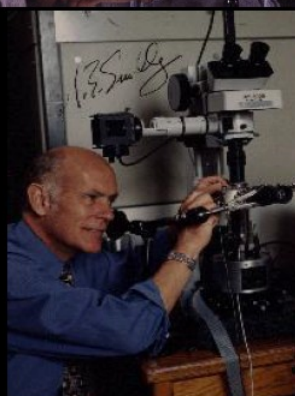
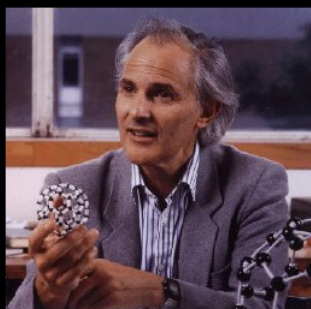
**Richard E.  
Smalley**

Rice University  
Houston, TX, USA

b. 1943

## Odkrycie fulerenów

- Zainteresowanie H. Kroto rolą węgla we wszechświecie.
- Symulacja atmosfery gwiazd węglowych - współpraca z R. Curlem i R. Smalley'em.
- Otrzymanie widma spektrometrii mas klastrow węglowych (1985).
- Propozycja struktury cząsteczki.
- Potwierdzenia teoretyczne i doświadczalne.



Fulereny mogą powstawać w rozmaitych warunkach, stąd wiele metod ich otrzymywania. Charakterystyczne jednak, iż w każdej z metod nawet niewielka zmiana podstawowych

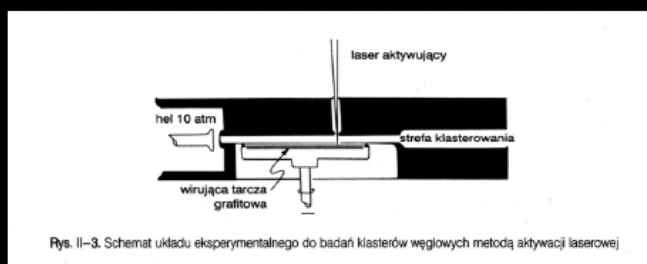
parametrów procesowych może istotnie wpłynąć na końcową wydajność procesu, zatem reakcja ich tworzenia ma prawdopodobnie bardzo specyficzny i selektywny charakter.

Odkrywczy fulerenów stosowali technikę laserową sublimacji grafitu, a pierwszą makroskopową próbkę fulerenów uzyskano metodą grzania elektrooporowego tego materiału. Później okazało się, iż fulereny powstają również w określonych warunkach w płomieniu tlenowo-węglowodorowym; odkryto też wiele innych, bardziej „egzotycznych” metod ich syntezy.

## Metoda laserowa (laserowej sublimacji grafitu)

Grafit odparowywany był z wirującej tarczy w wyniku aktywacji powierzchniowej za pomocą impulsowego lasera. Pary węgla ulegają klasterowaniu w strumieniu wysokociśnieniowego helu, a powstające po schłodzeniu w strefie rozprężania struktury są analizowane metodą spektrometrii mas. Metoda ta miała charakter identyfikacyjny, bo nie dawała możliwości syntezy makroskopowej fulerenów *sensu stricto*.

Jednak w 1992 roku otrzymano pierwsze mikrogramowe ilości  $C_{60}$  w procesie sublimacji grafitu w atmosferze helu za pomocą silnego lasera jodowego.

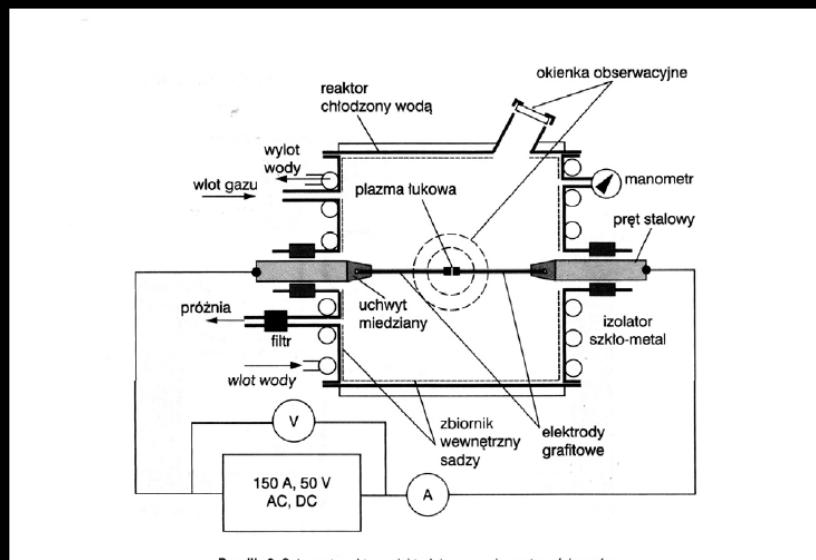


## Metoda elektrołukowa

W pięć lat po odkryciu fulerenów opracowano technikę ich produkcji, zwaną coraz częściej metodą elektrołukową Kratschmera-Huffmana. Metoda ta, ulegając ewolucji, pozostaje dziś praktycznie jedynym sposobem otrzymywania makroskopowych ilości fulerenów.

Podkreślić należy, iż Kratschmer i Huffman bynajmniej nie stosowali początkowo w swych badaniach (tak przynajmniej wynika z ich pierwszych publikacji) klasycznej metody elektrołukowej, lecz pod ciśnieniem He równym 13,3 kPa odparowywali grafity w wyniku jego grzania oporowego - przepuszczania prądu o dużej gęstości przez materiał węglowy. Metoda ta przekształciła się następnie w technikę łuku „kontaktowego”.

Technikę grzania oporowego stosował również początkowo Kroto w badaniach niemalże równoległych z pracami Kratschmera i Huffmana. Metoda ta nie zapewniała oczywiście stabilnej oraz długotrwałej pracy układu i doprowadziła do powstania systemu łuku węglowego „przerzucanego”, będącego podstawą szeroko dziś stosowanej metody elektrołukowej. Układ przesuwu zmieniających swą długość elektrod grafitowych może być zautomatyzowany i skomputeryzowany w celu zapewnienia stabilnej pracy; dodatkowo strefę plazmy węglowej można monitorować, np. metodami spektralnymi, w celu uzyskania informacji odnośnie do temperatury łuku węglowego (zwykle w granicach 5000-6000 K) czy też stężeń reaktywnych indywiduów węglowych.



## Metoda elektrołukowa

„Przepis” na otrzymanie fulerenów jest zadziwiająco prosty: elektrołukowa sublimacja substancji węglonośnej (najczęściej elektrod grafitowych), kondensacja gazu węglowego do sadzy fulerenowej i jej ekstrakcja. Okazuje się jednak, że proces syntezy fulerenów ma charakter wieloparametryczny, a co ważniejsze - bardzo czuły na zmianę tychże parametrów, co być może częściowo tłumaczyłoby też późne odkrycie fulerenów. Wśród zmiennych procesowych należy m.in. wymienić:

1. konstrukcję generatora fulerenów (poziome bądź pionowe usytuowanie układu elektrod, odległość strefy plazmowej od strefy chłodzenia itp.);
2. sposób kondensacji par węglowych;
3. atmosferę sublimacji węgla (rodzaj i ciśnienie gazu „buforującego”);
4. rodzaj, czystość i wymiary poddawanych sublimacji elektrod;
5. rodzaj prądu zasilającego łuk elektryczny (stały, zmienny, pulsujący...);
6. energię wyładowania łukowego (natężenie i napięcie prądu);
7. odległość międzyelektrodowa, czyli „długość” łuku.

## Metoda elektrołukowa

Optymalnymi warunkami laboratoryjnej syntezy fulerenów metodą elektrołukową przy użyciu węglowych elektrod są:

1. hel jako gaz plazmowy (oraz „buforujący”) pod obniżonym ciśnieniem ok. kilkunastu kPa;
2. elektrody grafitowe („spectral carbon”, średnica 6 mm);
3. odległość międzyelektrodowa w granicach 1 mm;
4. zasilanie prądem stałym o możliwie dobrej stabilizacji.

Metoda elektrołukowa, aczkolwiek prosta i stosunkowo wydajna - nawet do kilkudziesięciu % mas. fulerenów w otrzymywanej sadzy - ma dwie podstawowe wady.

Pierwszą z nich jest stosunkowo duża energochłonność związana z niską sprawnością cieplną łuku elektrycznego oraz wysoką entalpią sublimacji węgla. Druga to istotne ograniczenie możliwości powiększania skali procesu, a przede wszystkim - periodyczny charakter produkcji sadzy fulerenuj, związany z wymianą upalających się elektrod.

## Metoda płomieniowa

W rok po odkryciu Kratschmera i Huffmana pojawia się pierwsze doniesienie o obecności  $C_{60}$  i  $C_{70}$  w sadzy powstającej w specyficznych warunkach (ciśnienie, stechiometria reagentów, dodatek gazu obojętnego) podczas spalania węglowodorów (acetylenu bądź benzenu) w tlenie. **Największą zawartość fulerenów uzyskano w płomieniu benzenowo-tlenowym: 20% mas. w otrzymanej sadzy, co oznaczało jednak tylko 0,5% wyjściowego węgla. Największe wydajności procesu obserwowano pod niskim ciśnieniem (10 hPa), przy stosunku C/O równym 0,989 oraz rozcieńczeniu reagentów helem (25%).** Podobnie jak w przypadku metody łukowej efektywność syntezy płomieniowej istotnie zależy od parametrów procesowych. Jest jednak kilka ciekawych i istotnych różnic - np. **zmiana charakterystyki płomienia pozwala regulować stosunek w produktach w zakresie od 0,3 do 8,8.** Metody spektrometrii mas umożliwiły również identyfikację nowych, termicznie metastabilnych izomerów i pochodnych fulerenów  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{60}O$  oraz  $C_{70}O$ . Niestety, podobnie jak w przypadku innych technik otrzymywania fulerenów obserwuje się znaczny rozrzut ilościowy wyników, związany m.in. z czułością metody płomieniowej na zmiany warunków procesowych. **Charakterystyczne, iż nie ma korelacji między efektywnością powstawania sadzy a wydajnością fulerenów w badanych płomieniach węglowodorowych.**

## Metoda płomieniowa

Przedstawiona metoda płomieniowa ma wiele zalet: ciągłość procesu, łatwość optymalizacji, powiększania kontroli oraz skali.

Wydajność jest jednak stosunkowo mała (możliwość uzyskania jedynie 4 g fulerenów z 1 kg benzenu w ciągu godziny).

Separacja produktów jest bardziej złożona: sadza zawiera, obok fulerenów, znaczne ilości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Charakterystyczny dla metody płomieniowej jest fakt powstawania większej ilości (i większej różnorodności), w porównaniu z metodą elektrolukową, wyższych fulerenów. W sadzy będącej produktem spalania benzenu w tlenie zidentyfikowano, oprócz C<sub>60</sub> i C<sub>70</sub>, m.in. C<sub>600</sub>, C<sub>700</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>80</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>86</sub>, C<sub>90</sub>, C<sub>92</sub>, C<sub>94</sub>, C<sub>96</sub>, C<sub>98</sub>, C<sub>100</sub>, C<sub>102</sub>, C<sub>108</sub> i C<sub>116</sub>.

**Metoda ta jednak aktualnie nie może konkurować pod względem efektywności ekonomicznej z techniką elektrolukową.**

## Mechanizm powstawania fulerenów

Większość proponowanych modeli powstawania fulerenów zakłada stosunkowo prosty mechanizm transformacji przestrzennej różnorodnych węglowych struktur pierścieniowych w fulerenową. Problemem jednak jest fakt, iż najprostsze takie przemiany charakteryzują się, jak wynika z obliczeń teoretycznych, **nierealistycznie wysoką barierą aktywacyjną**.

- 1) różnorodność warunków, w których fulereny mogą powstawać;
- 1) możliwość uzyskania informacji o pośrednich kanałach reakcyjnych jedynie z badań przy użyciu spektrometrii mas, przy czym warunki takiej analizy odbiegają od realnych warunków procesu powstawania C<sub>60</sub>;
- 3) brak bezpośrednich metod diagnostyki strefy reakcyjnej; spektroskopia emisyjna plazmy węglowej jest aktualnie ograniczona do strefy łukowej, w której nie zidentyfikowano obecności indywiduów węglowych większych niż C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>;

# Mechanizmy powstawania fulerenów

Wiele metod otrzymywania

Mechanizm powstawania I  
„Ścieżka pentagonalna”

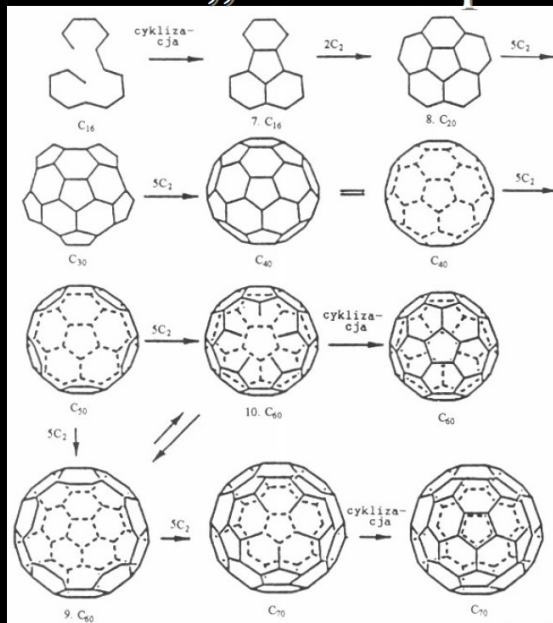
Mechanizm powstawania II  
„Ścieżka fulerenowa”

Wiele koncepcji powstawania

Mechanizm powstawania III  
„Przyleganie pierścieni”

## Mechanizm powstawania I „Ścieżka pentagonalna”

Smalley

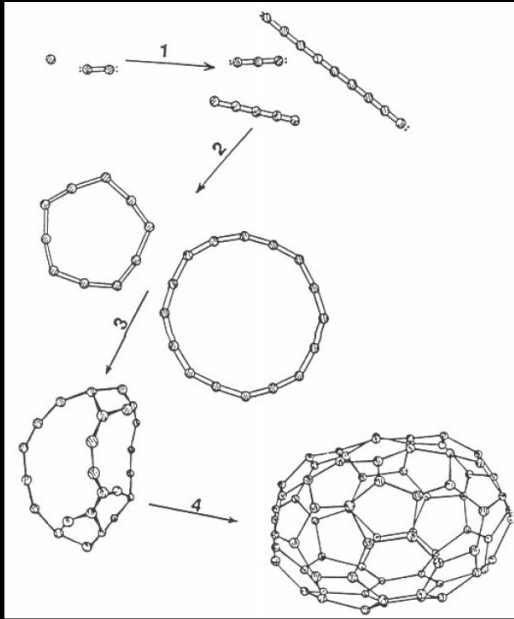


Struktury łańcuchowe łączą się tu w monocykliczne pierścienie, które następnie łapią małe rodniki węglowe, aż do osiągnięcia 25-35 atomów węgla. Powstają otwarte wartszy grafitopodobne z licznymi nienasyconymi wiązaniami na przegach. W efekcie podlegają szybkim transformacją obniżających ich energie. Następuje zakrzywienie się i zawijanie nanopłaszczyzn.



## Mechanizm powstawania II „Ścieżka fulerenuwa”

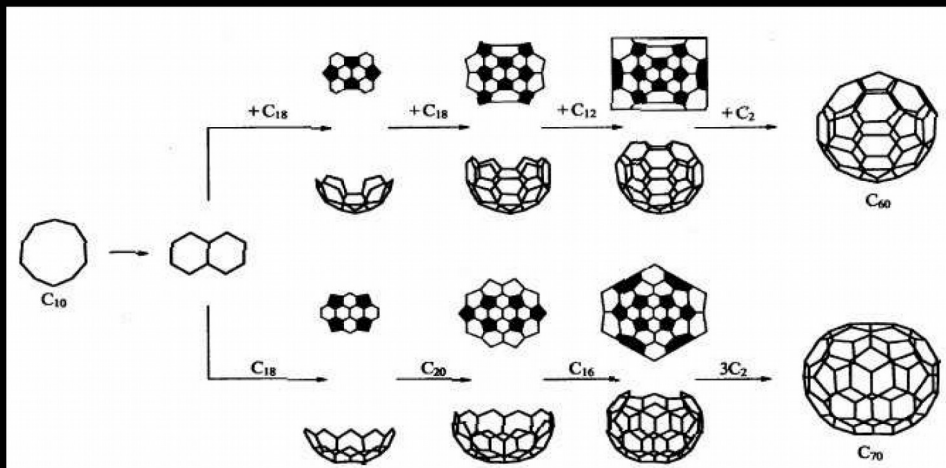
Heath



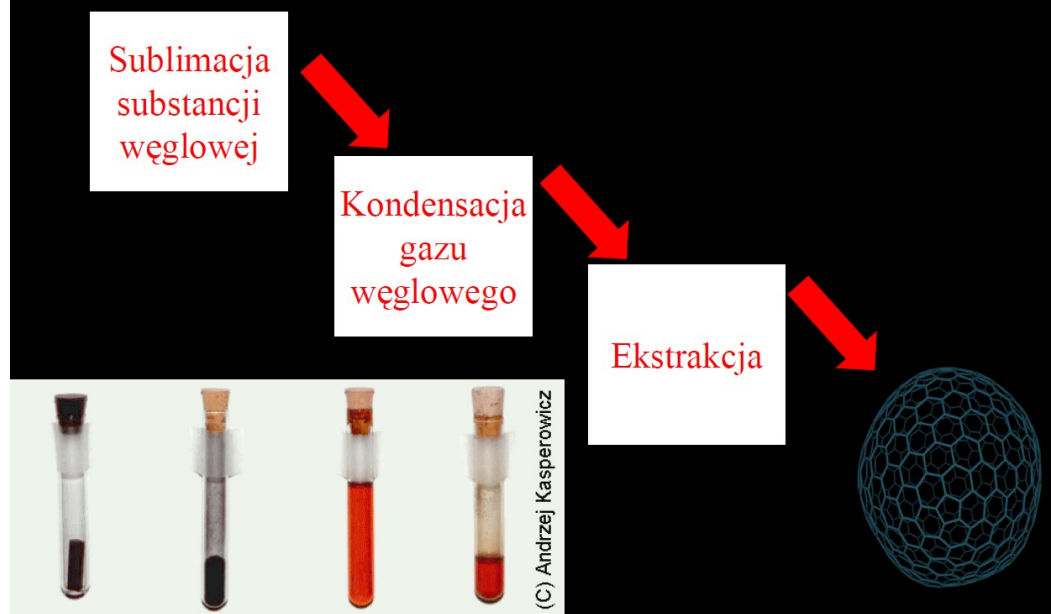
Punktem startowym są atomy, dimery bądź trimery węgla. Z nich tworzą się rodniki liniowe (proces nazywa się koalescencją). Dalej izomeryzują w kierunku pierścieni monocyklicznych. Teraz energetycznie uprzywilejowane są klatki fulerenu. Dalsze przyłączanie i zakrzywanie prowadzi do zamknięcia fulerenu bądź od razu się zamyka a potem tylko powiększa się bez otwierania.

## Mechanizm powstawania III „Przyleganie pierścieni”

Wakabayashi  
Achiba

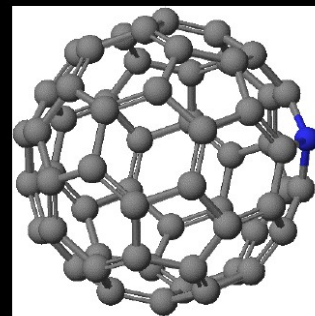
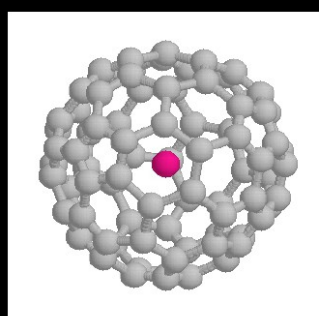
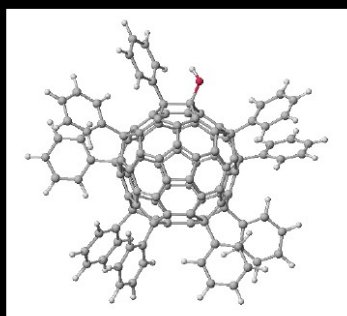


# Schemat otrzymywania fulerenów

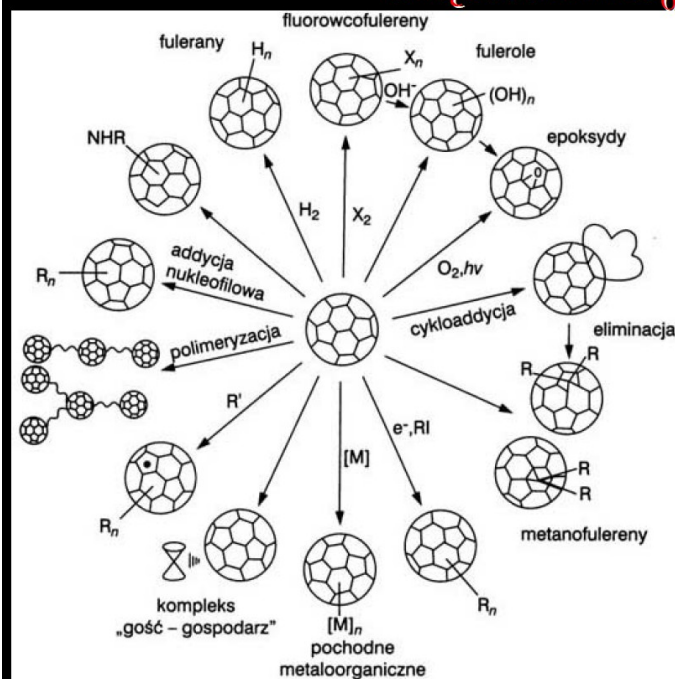


## Funkcjonalizacja fulerenów

- **Chemia egzohedralna** – reakcje przyłączania na zewnątrz cząsteczek fulerenów
- **Chemia endohedralna** – reakcje „zaklatkowania” obcego atomu w cząsteczce fulerenu
- **Heterofulereny** – reakcje częściowej substytucji atomu węgla w fulerenach przez atomy innych pierwiastków



## Możliwości funkcjonalizacji chemicznej cząsteczki $C_{60}$



wprowadzaniem atomów

**fluorowca** do  $C_{60}$ :

wynikło to m.in. z przewidywań, że być może fulereny podstawione fluorem miałyby interesujące właściwości

trybologiczne (tarcie). Udało się zsyntezować fluorowcopolodne typu  $C_{60}X_n$ , gdzie X oznacza atom fluoru, bromu lub chloru, n zaś sięga nawet 60. Niestety - szybka degradacja w powietrzu, bromofulereny są bardzo słabo rozpuszczalne.

## Fulereny endohedralne

Jak wspomniano wcześniej, już w 1985 roku grupie Smalleya udało się wykazać spektroskopowo istnienie „rodziny” fulerenów zawierających w środku klatki węglowej atom lantanu: od  $La@C_{44}$  do  $La@C_{76}$ .

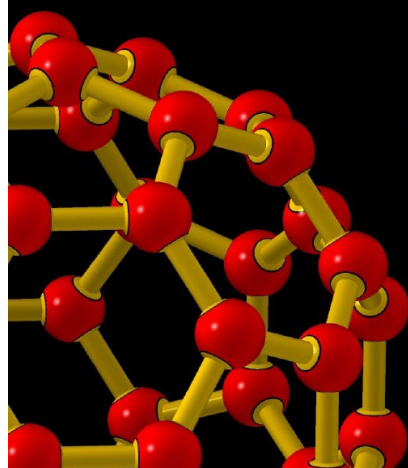
Między „gościem” a „gospodarzem” („zaklatkowanym” atomem i cząsteczką fulerenu) istnieje ścisła więź.

Wewnętrzny atom jest niejako odizolowany od otoczenia, a jednocześnie na ogół zachodzi wymiana ładunku elektrycznego między obydwoimi indywiduami. Implikuje to ciekawe właściwości elektronowe takich układów.

**Na przykład  $C_{60}$ , będący w swej „czystej” formie izolatorem elektrycznym po przejściu części ładunku atomu metalu wewnętrznego może się stać przewodnikiem.**

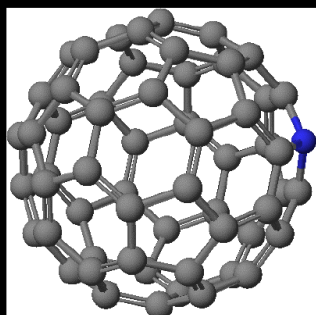
Okazało się również, że do endohedralnych dimetalofulerenów można przyłączać zewnętrznie grupy funkcyjne.

## Metody otrzymywania fulerenów endohedralnych



- Sublimacja laserowa lub elektrołukowa grafitu impregnowanego obcym pierwiastkiem
- Wysokoenergetyczne kolizje bimolekularne (jonizacji par fulerenu elektronami o energii 100 eV) (napromieniowanie neutronami w reaktorze jądr.)
- Mechanizm „otwarcia okiennego”

## Heterofulereny



Heterofulereny to fulereny, w których nastąpiła częściowa substytucja atomu(-ów) węgla w strukturze klatkowej  $C_{60}$  przez atomy innych pierwiastków, najczęściej **boru** i **azotu**. Wiąże się to oczywiście z zaburzeniem struktury elektronowej układu, a więc tak podstawiony fuleren ma już inne właściwości fizykochemiczne. Ten kierunek badań został z powodzeniem zapoczątkowany też przez Smalleya.

# Obszary (perspektywicznych) zastosowań fulerenów

## WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE

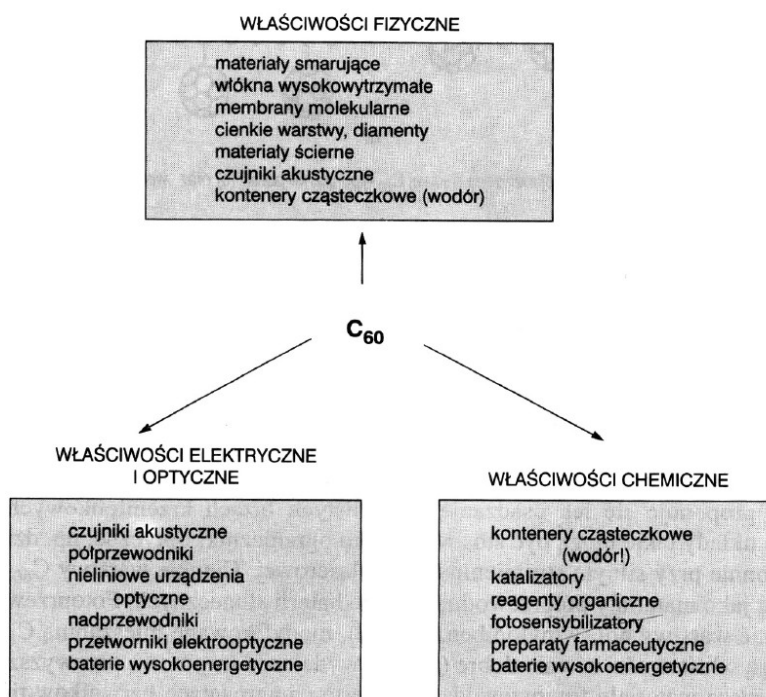
- materiały smarujące
- włókna wysokowytrzymałe
- membrany molekularne
- cienkie warstwy
- materiały ściernie
- kontenery cząsteczkowe

## WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE

- katalizatory
- reagenty organiczne
- fotosensybilizatory
- preparaty farmaceutyczne
- baterie wysokoenergetyczne

## WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE I OPTYCZNE

- czujniki akustyczne
- półprzewodniki
- nieliniowe urządzenia optyczne
- nadprzewodniki
- przetworniki elektrooptyczne



Rys. IV-22. Obszary perspektywicznych zastosowań fulerenów

Głównymi problemami dotyczącymi wykorzystania fulerenów w chemii medycznej była nierozpuszczalność w rozpuszczalnikach polarnych oraz tworzenie agregatów w rozpuszczalnikach wodnych. Jednak problemy te zostały rozwiązane poprzez szereg chemicznych modyfikacji cząsteczek fulerenów.

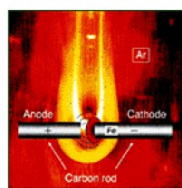
- Fulereny mogą zostać zamknięte w cyklodekstrynach, które maskują sferę węglową zwiększając tym samym rozpuszczalność takich pochodnych w rozpuszczalnikach polarnych.

- Pochodne fulerenów otrzymano także poprzez dołączenie do C<sub>60</sub> różnych hydrofilowych grup. Im więcej takich grup cząsteczka fulerenu posiada, tym jej hydrofilowość jest większa. Przykładem takich pochodnych są dendrymeryczne pochodne fulerenowe.

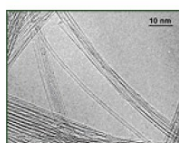
- Fulereny mogą pełnić rolę antyoksydantów i czynników chroniących komórki nerwowe. W przebiegu chorób neurodegeneracyjnych, jak choroba Parkinsona, Alzheimer'a czy Lou Gehriga,
- Przeprowadzono liczne badania nad procesem rozcinania łańcucha nukleotydowego
- W obecności pochodnych fulerenowych. Zjawisko to występuje jedynie w przypadku obecności światła i zostało zbadane w komórkach bakteryjnych (*Salmonella*) oraz plazmidach (pBr322).
- Niektóre pochodne fulerenu mogą być inhibitorami enzymów takich jak proteazy cysteinowe (papaina, katepsyna) i proteazy serynowe (trypsyna, plazmina, trombina)
- Fulereny stwarzają nadzieję na znalezienie skutecznego leku przeciwko AIDS.
- Udało się syntetyzować pochodną C<sub>60</sub>, która jest inhibitorem HIV proteazy (HIVP).
- Lipofilowość węglowej sfery umożliwia wbudowywanie się C<sub>60</sub> w błony biologiczne powodując ich destabilizację. Może to odgrywać znaczącą rolę w antybakteryjnym wykorzystaniu fulerenów
- Planowane jest wykorzystanie fulerenów w leczeniu osteoporozy.
- Fulereny mogą mieć również zastosowanie jako środki kontrastowe. Stosowane powszechnie środki kontrastowe – Iohexal i Iopamidol – są bezpieczne i efektywne, mimo to 2-8 proc. Populacji osób badanych reaguje na nie alergicznie.
- Fulereny, ze względu na swoją strukturę i właściwości, mogą być również używane jako nośniki genów, białek lub substancji leczniczych

## Odkrycie nanorurek

Sumio Iijima w 1991 r. donosi w Nature o odkryciu rurek węglowych podczas badań nad elektrołukową syntezą fulerenów



Arc discharge.  
Carbon in the anode decreases,  
and soot accumulates on the cathode side.



Electron microscope photograph of Carbon Nanotubes



Iijima Badał strukturę depozytu katodowego - ubocznego produktu w syntezie fulerenów metodą elektrołukową (w wyniku transportu sublimującego z anody węgla podczas wyładowania łukowego prądu stałego na katodzie tworzy się depozyt).

Dostrzegł w jego rdzeniu rurki węglowe o średnicy nanometrycznej oraz długości nawet kilka rzędów wielkości większej.

W 1992 r. T. Ebbesen i P. M. Ajayan, również z NEC Corporation, opracowują metodę syntezy makroskopowych ilości nanorurek.

Powtórne odkrycie nanorurek przez Iijimę (po obserwacjach Bacona) spowodowało lawinowy rozwój prac w tej dziedzinie. Są tego prawdopodobnie trzy przyczyny:

- 1) rozwój technik optycznych w ostatnich latach (głównie mikroskopii elektronowej) umożliwił bezpośrednią obserwację obiektów nanometrycznych;
- 2) nowe możliwości technik obliczeniowych pozwoliły przewidzieć niezwykle właściwości fizykochemiczne nanorurek;
- 3) tematyka ta „rozkwitła” częściowo na bazie rozległych badań nad fulerenami, z którymi nanorurki węglowe mają wiele wspólnego, np. ta sama technika syntezy, czy też wspólne fragmenty struktur („zamknięcia” nanorurek).

Historia odkrycia jednowymiarowych struktur węglowych, powstających (prawdopodobnie) w wyniku kondensacji mniejszych indywiduów węglowych, sięga jeszcze XIX wieku.

Już w 1880 roku Edison opatentował w Stanach Zjednoczonych zastosowanie włókien węglowych (otrzymywanych poprzez pirolizę bawełny bądź drewna bambusa) jako elementów oporowych w lampach żarowych.

10 lat później Schutzenbergerowie zaobserwowali powstawanie stałych nitkowatych depozytów węglowych w wyniku katalitycznego rozkładu różnych węglowodorów.

W latach 50. XX wieku doniesiono o pojawianiu się „włóknistych struktur węglowych” podczas rozkładu gazów zawierających węgiel na metalicznym katalizatorze.

**W 1960 roku pojawiła się obszerna praca Bacona dotycząca syntezy elektrołukowej nitkowych struktur węglowych**, omawiająca również inne badania (głównie katalityczne) dotyczące tej tematyki. Cytując wyniki zarówno innych prac, jak i własne, autor wspomina o obserwacjach rurek węglowych o zróżnicowanej grubości, **poczynając od 0,1 mikrometra (100 nm), czyli w obszarze nanometrycznym!** Bacon stosował bardzo specyficzne warunki eksperymentalne: **łuk węglowy prądu stałego w argonie pod ciśnieniem 92 atm. (!). Około 80% mas. sublimującego z anody grafitu osadzało się na katodzie; w otrzymanym depozycie przeważały kryształy nitkowe o średnicy 1-5 mikronów (a więc o 3 rzędy wielkości grubsze niż nanorurki) i długości do 3 cm.**

Następne lata przynoszą burzliwy rozwój mikroskopii elektronowej (między innymi odkrycie HRTEM w 1972 roku): okazuje się wówczas, iż te włókna często są wielościennymi mikronanorurkami. Wymienić tu należy też będącą „kamieniem milowym” w badaniach nad mechanizmem powstawania jednowymiarowych struktur węglowych pracę Bakera i in. z 1972 roku.

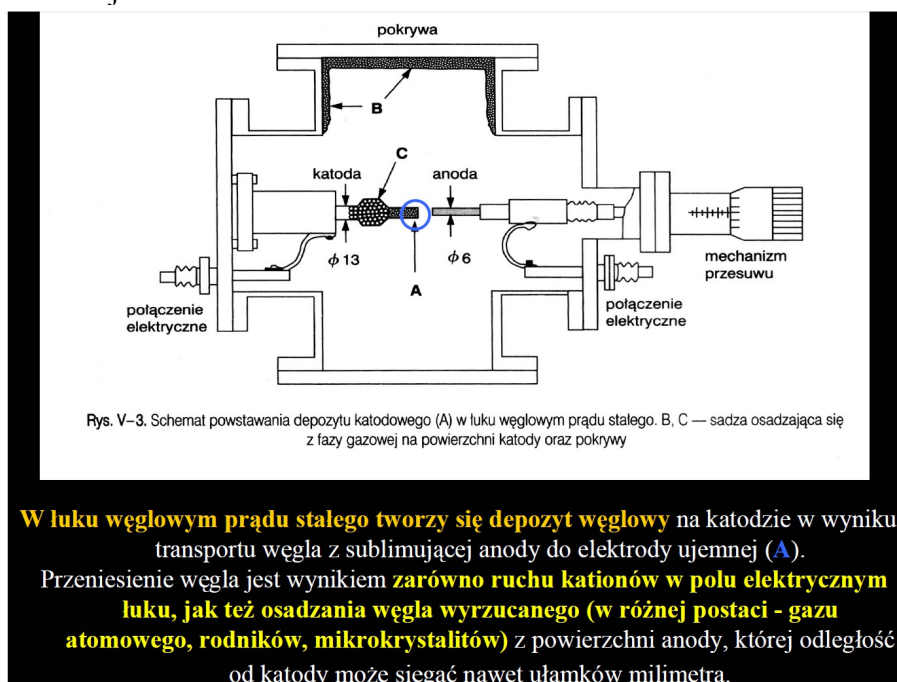
W połowie XX wieku pojawia się, wraz z rozwojem aeronautyki, zapotrzebowanie mocne, sztywne i lekkie materiały. I właśnie odkryte wówczas włókna węglowe - jednowymiarowe mikronowe struktury węglowe - zastosowane jako wypełniacze materiałów kompozytowych znakomicie poprawiają ich właściwości, przede wszystkim mechaniczne. Światowa produkcja włókien sięga dziś kilkudziesięciu tysięcy ton, z czego niemal 40% zużywa przemysł lotniczy, a ponad 40% wykorzystywane jest głównie w materiałach sportowych.

Przegląd rozwoju metod syntezy nanorurek węglowych rozpoczniemy od sprostowania błędu powtarzającego się we wstępach do olbrzymiej większości im poświęconych publikacji, w których zwykle jest cytowany wspomniany wyżej Iijima jako odkrywca nanorurek.

Faktycznie on pierwszy - jako specjalista od mikroskopii elektronowej - dostrzegł nanorurki w depozycie katodowym przy okazji badań różnych ubocznych produktów węglowych, powstających przy syntezie fulerenów, a także mimowolnie nagłośnił swe odkrycie poprzez publikację w *Nature*.

Ale dodajmy tu, że Francuzi też przypisują sobie pierwszeństwo odkrycia nanorurek, gdyż ich pierwsze zdjęcia mikroskopowe wykonywał faktycznie inny Japończyk - Endo, ale... pracując nad swym doktoratem wykonywanym we Francji.

Uważna lektura publikacji pozwala dostrzec co najmniej kilka wcześniejszych prac badawczych, w których nanorurki się „przewijały”; można je było dostrzec na prezentowanych zdjęciach mikroskopowych, bądź też były nazywane nieco inaczej, np. jako „włókna węglowe z pustym kanałem współosiowym”, jak je właśnie określił Endo w swej pracy opublikowanej w 1988 roku.





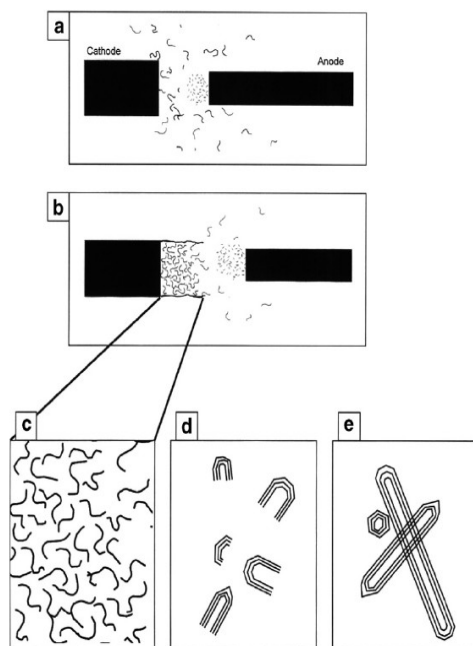
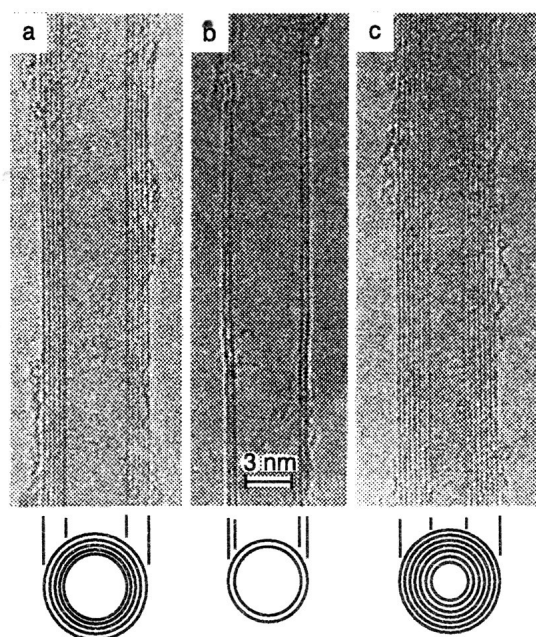


Fig. 3. Schematic illustration of the solid phase growth model for multiwalled carbon nanotubes. (a) Electron bombardment from cathode causes heating of anode surface, and evaporation of  $C_2$  and other species. These rapidly coalesce into fullerene soot fragments. (b) Some of the fullerene soot condenses onto the cathode, with the remainder being deposited on the walls of the vessel. (c), (d), (e) Enlarged views of interior of cathodic deposit, showing transformation of fullerene soot into firstly open-ended "seed" structures and then multiwalled nanotubes and nanoparticles.



Rys. IV-2. Pierwsze, opublikowane przez „Nature”, zdjęcia mikroskopowe wielościennych nanorurek węglowych (a – pięćścienna; b – dwuścienna oraz c – siedmiościenna), których autorem był Iijima z japońskiego NEC; wg [2]

Kilka miesięcy po odkryciu **Iijimy Ebbsen** i **Ajayan** przeprowadzili systematyczne badania parametryczne procesu m.in.

- wpływu rodzaju gazu plazmowego
- sposobu zasilania łuku
- wartości napięcia

- średnicy elektrod.

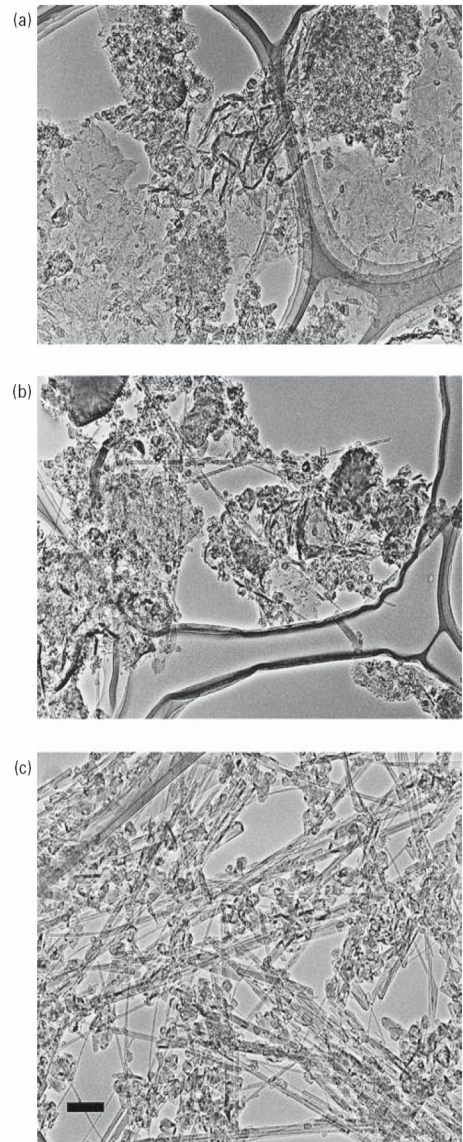
**Maksymalną wydajność syntezy nanorurek, ocenioną na 25 procentową przemianę wyjściowego grafitu anody, uzyskano, prowadząc proces w helu pod ciśnieniem 500 hPa i przy natężeniu prądu 100 A.**

**Są to więc warunki nieco różniące się od optymalnych dla produkcji fulerenów (przede wszystkim kilkakrotnie wyższe ciśnienie helu).**

Prawdziwą rewolucją było jednak odkrycie, iż **współodparowywanie grafitu wraz z pewnymi metalami (m.in. kobaltem i niklem) działającymi katalitycznie przesuwa kierunek procesu w stronę powstawania niemal wyłącznie nanorurek jednościennych!**

**Katalizator współodparowywany jest na ogół z sublimującym węglem anody; jego stężenie nie przekracza zwykle kilku procent.**

**Charakterystyczne, iż nanorurki jednościenne znajdowane są nie w depozycie katodowym, lecz przede wszystkim w sadzy kondensującej na ściankach wewnętrznych reaktora.**

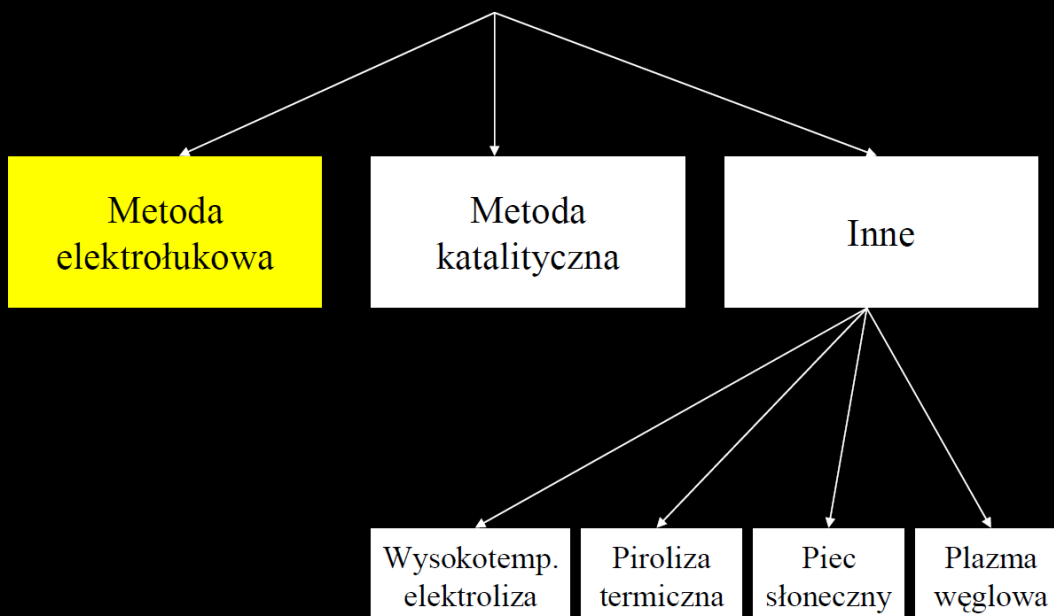


**Fig. 2.2** Micrographs showing the effect of helium on the yield of nanotubes in arc-evaporation experiments, from the work of Ebbesen and Ajayan (2.2). Samples prepared at (a) 20 torr, (b) 100 torr and (c) 500 torr.

# Nanorurki jednościenne

Katali-zator	Gaz	Ciśnienie [Torr]	Natężenie [A]	Średnica nanorurek [nm]
Fe	Ar	10-40	200	0,7 – 1,6
Co	He	100-500	95-105	1,2
Pt	He	600	70	1,3 – 1,7
Y, B	He	660	100	2,5

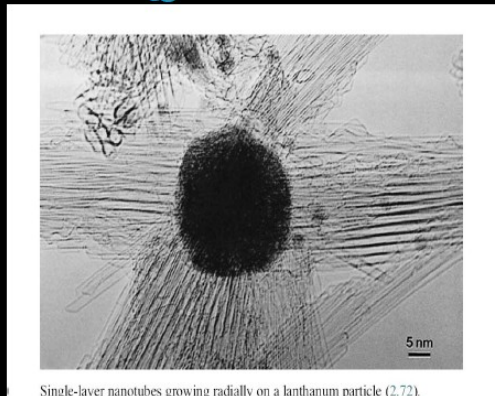
# Otrzymywanie nanorurek



# Metoda katalityczna

Drugą, obok **sublimacji elektrolukowej grafitu**, techniką otrzymywania nanorurek węglowych jest **katalityczny rozkład węglowodorów**.

*Średnica* powstających struktur jest zwykle *uzależniona od rozmiarów cząstek katalizatora*, którym najczęściej są żelazowce bądź ich stopy. Średnica syntezowanych nanorurek waha się między 2 a 100 nm, ich długość zaś sięga nawet 100 mikrometrów (!).



Powstawanie tego typu struktur w rezultacie wzajemnego oddziaływania gazów zawierających węgiel z gorącą powierzchnią metalu.

**Należy jednak podkreślić pewną niedogodność omawianej metody: produkt zanieczyszczony jest zwykle materiałem katalitycznym.**

W wyniku katalitycznego rozkładu **acetyleny** (o stężeniu w granicach 2,5-10% w strumieniu azotu) w temperaturze 970 K pod ciśnieniem atmosferycznym otrzymywano **wielościenne nanorurki węglowe** o średnicy wewnętrznej w zakresie 3-7 nm i zewnętrznej 15-20 nm, a o długości do 30 mikronów.

Jako katalizator stosowano różne metale, jak **Fe, Ni, Cu i Co**, osadzone na **nośniku krzemionkowym**.

**O zupełnie innym mechanizmie powstawania nanorurek w procesie katalitycznym niż w z metodzie elektrolukowej świadczy m.in. czas reakcji sięgający tu nawet 5 (!) godzin.**

Otrzymywano też **wielościennie nanorurki** węglowe o charakterystyce bardzo zbliżonej do produktów sublimacji elektrołukowej, poddając rozkładowi katalitycznemu tlenek węgla. Jako katalizator stosowano **nikiel osadzony na nośniku krzemionkowo-glinowym** (60 % mas.).

Temperatura reakcji wynosiła **700-1000 K**, tlenek węgla wprowadzano pod ciśnieniem atmosferycznym w mieszaninie z  $\text{CO}_2$  (20%). **Długość nanorurek sięgała nawet 10 mikronów; wprowadzanie wodoru do strefy reakcyjnej umożliwiło syntezę otwartych nanorurek.**

Jednym z głównych problemów związanych z zastosowaniem nanorurek węglowych w nanomedycynie, nanoelektronice jest niska czystość produktu, co z kolei wymusza dodatkowy etap oczyszczania, a zatem zwiększenie kosztów produkcji i ceny materiału.

Z tego również powodu wynikało wiele sprzecznych doniesień literaturowych o toksyczności nanorurek węglowych.

Najnowsze doniesienia literaturowe zdają się wskazywać na możliwość rozwiązania wspomnianych powyżej problemów, głównie poprzez poprawę aktywności oraz długości działania katalizatorów stosowanych podczas syntezy.

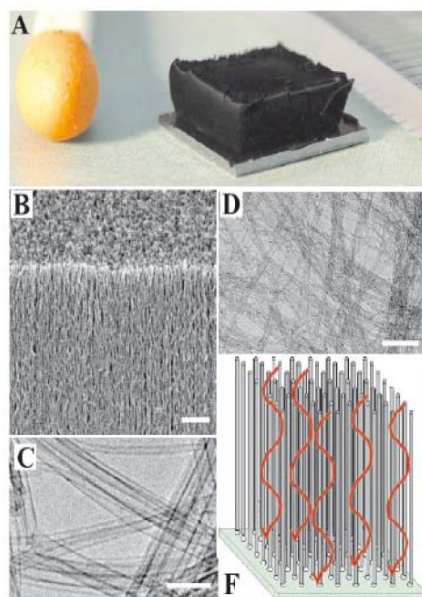
Poprawę tę uzyskano dzięki dodawaniu pary wodnej do obszaru wzrostu nanorurek – metoda nazwana została **SGCVD** (ang. *Super Growth Chemical Vapor Deposition*).

Przy zachowaniu odpowiednich warunków, jako wynik 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 wówczas 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.



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, (E) schemat struktury lasu SWNT – katalizatory umieszczone na podłożu, SWNTs wyrastają pionowo z katalizatora. Rysunek opublikowany za zgodą SPIE oraz Kenji Hata z pracy [3]

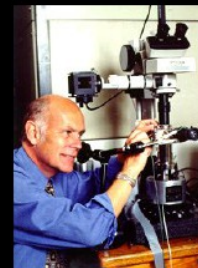
Tabela IV-2. Synteza nanorurek węglowych z acetyleny metodą z osadzonym katalizatorem

Reagenty	Katalizator	Temperatura, °C	Charakterystyka nanorurek
$C_2H_2$	Pd, Cr lub Pt, osadzone na warstwie CO-Ni na podłożu $SiO_2$	500÷550	Wielościennie, nieuporządkowane przestrzennie, o średnicy 60÷80 nm
$C_2H_2$	Ni osadzony na warstwie Ti na szkło sodowo-wapniowym	550	Wielościennie, długości około 1 $\mu m$ , o średnicy 10÷20 nm
$C_2H_2:He$ (1:9)	Żel zawierający 29 %wag. Fe	500÷700	Wielościennie, otwarte bądź zakończone katalizatorem
$C_2H_2$	Co (4÷15 nm) osadzony na krzemionce	700	Wielościennie, o średnicy 15÷20 nm i długości do 30 $\mu m$
$C_2H_2:N_2$ (1:9), ciśnienie 220 hPa	Co osadzony na zeolicie 13X	770÷830	Wielościennie, o średnicy kilkunastu nm
$C_2H_2$	Ni (1÷15 nm) osadzony na $SiO_2$	500÷750	Wielościennie o średnicy 30÷50 nm i długości 0,3÷0,7 $\mu m$
$C_2H_2:N_2$ (1:4)	Fe-Ni osadzony na drucie Mo, NiCr, Ni lub Kanthalu	720	Wielościennie o średnicy 20÷200 nm
$C_2H_2:N_2$ (1:9)	Fe osadzony na graficie	973	Wielościennie o średnicy 10 nm
$C_2H_2$ , ciśnienie 0,4 hPa	Stal nierdzewna napyłona (grubość 2÷100 nm) na grafici	660	Wielościennie o średnicy 8÷25 nm
$C_2H_2:N_2:NH_3$ (1:10:4), ciśnienie 0,86-1000 hPa	Fe/ $SiO_2$ w łódeczce Mo	600÷1050	Wielościennie, o średnicy 13÷80 nm

## Użycie lasera



Fig. 5. Oven laser-vaporisation apparatus for the synthesis of single-walled carbon nanotubes [39].



Prof. Smalley

## Użycie lasera

Promieniowanie lasera impulsowego (o energii impulsu 300 mJ przy długości fali 532 nm) koncentrowane jest na powierzchni 30 mm<sup>2</sup> próbki, którą stanowił materiał kompozytowy, składający się z grafitu impregnowanego różnymi metalami - katalizatorami (Co, Cu, Nb, Ni, Pt bądź ich binarnymi mieszaninami).

Sublimujący reagent znajduje się w kwarcowej rurce, umieszczonej w piecu wysokotemperaturowym w temperaturze 1200 - 1500 K.

Stosowano atmosferę argonową w układzie przepływowym o ciśnieniu 650 hPa.

Po sublimacji produkt kondensował z fazy gazowej na powierzchni chłodzonej wodą kolektora; stwierdzono powstawanie na nim wyłącznie nanorurek jednościennej.

Należy podkreślić dużą wydajność procesu — w przypadku zastosowania jako katalizatora mieszaniny Co/Ni (0,6%/0,6%) autorzy ocenili stopień przereagowania odparowanego węgla do nanorurek na 50-70% (!). Pojedyncze nanorurki mają średnicę 10-20 nm i długość wielu mikrometrów. Charakterystyczne, iż tworzą one krystaliczne dwuwymiarowe struktury „sznurowe”; średnica zawierającego wiele nanorurek „sznura” waha się w granicach 5-20 nm.

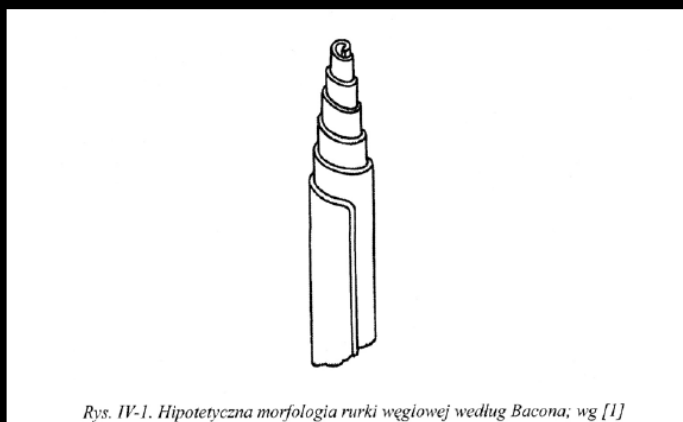


# Otrzymywanie nanorurek

Perspektywy zastosowań nanorurek są związane m.in. z dalszym rozwojem metod ich syntezy (szczególnie jako jednościennych otwartych) **w czystej postaci z dużą wydajnością**. Dokładniejsze zapoznanie się z wynikami badań dotyczących różnych metod otrzymywania nanorurek nieodparcie narzuca jednak przynajmniej jedno podstawowe pytanie, na które na podstawie dostępnego materiału literaturowego trudno obecnie odpowiedzieć: **jak oceniać i porównywać wydajność procesów?** Dostępne publikacje prezentują interesujący materiał morfologiczny, jednak w olbrzymiej większości brak jest podstawowej informacji, czy przedstawiane mikrogramy są reprezentatywne dla całej zawartości analizowanej próbki, czy są to po prostu wyselekcjonowane najciekawsze obiekty.

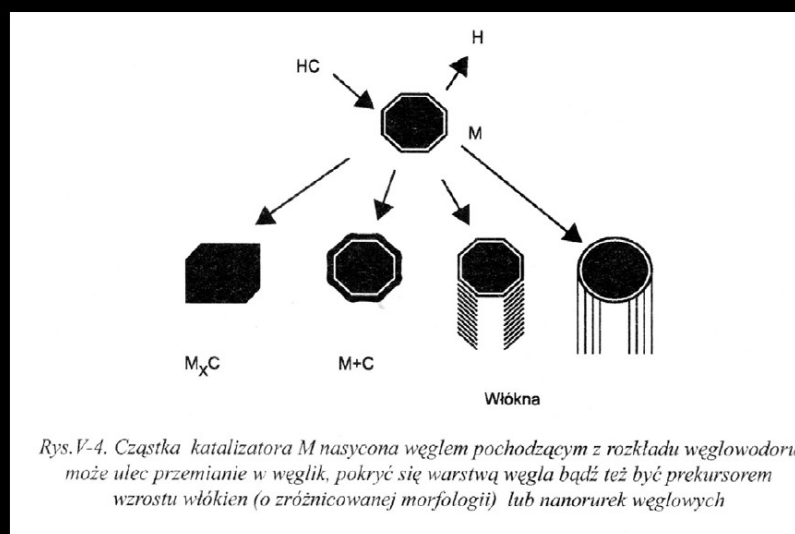
## Mechanizmy powstawania nanorurek

Próby opisu mechanizmu wzrostu rurkowych struktur węglowych towarzyszyły już wczesnym pracom doświadczalnym nad ich syntezą. Wspomniany Bacon, nie mając możliwości obserwacji wzrostu oraz morfologii otrzymywanych włókien, przypisał im **strukturę „zwoju” heksagonalnej płaszczyzny grafitowej**



Rys. IV-1. Hipotetyczna morfologia rurki węglowej według Bacona; wg [1]

Odkrycie katalitycznych technik produkcji włókien węglowych w latach 70-tych i 80-tych otworzyło pole do badań mechanizmu ich powstawania; zaproponowano m.in. model dyfuzji powstającego węgla poprzez cząstkę katalizatora (np. niklu), czego wynikiem jest krystalizacja węgla w formie strukturalnej określonej parametrami katalizatora.



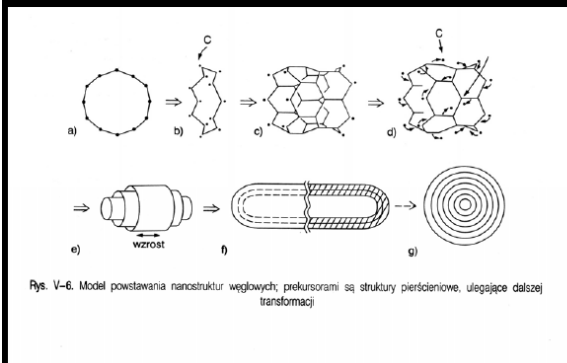
Rys.V-4. Cząstka katalizatora M nasycona węglem pochodzącym z rozkładu węglowodoru może ulec przemianom w węglak, pokryć się warstwą węgla bądź też być prekursorem wzrostu włókien (o zróżnicowanej morfologii) lub nanorurek węglowych

Rys. pokazuje hipotetyczne możliwości morfologii heterostruktur węglowych, powstających w wyniku katalitycznego rozkładu węglowodorów w obecności katalizatora. Nastąpić może synteza fazy węglkowej bądź powierzchni katalizatora ulegnie pokryciu mniej lub bardziej zdefektowaną warstwą węgla.

Przyznać trzeba, iż proponowany mechanizm procesu powstawania nanorurek węglowych (szczególnie dla procesów katalitycznych - o czym niżej) w wielu aspektach nie odbiega istotnie od wspomnianych modeli tworzonych wcześniej dla mikrorurek węglowych czy struktur włóknistych.

W szczególnych jednak przypadkach (na przykład metoda elektrochemiczna) mechanizm powstawania nanorurek jest trudny do wytłumaczenia. Nawet sam Iijima przyznał, iż nie potrafi on zaproponować żadnego rozsądnego mechanizmu powstawania nanorurek węglowych w warunkach tak drastycznie odbiegających od kondensacji z fazy gazowej.

# Mechanizmy powstawania nanorurek



Stosując niekonwencjonalną technikę - **rozkład par benzenu w strumieniu termicznej plazmy Ar/He** - we wspomnianych wyżej badaniach syntezowano wielościenne nanorurki o znacznej długości (powyżej 10 mikrometrów!). **Dużą szybkość procesu autorzy wiązali ze wzrostem epitaksjalnym w wyniku wysycania wiązań**

**brzegowych przez kondensujące klastery węglowe.** Za prekursory uważane są tu pierścieniowe struktury węglowe, które po transformacji dają początek krótkim rurkom jednościennej. Postępująca agregacja klasterek przemieniają w strukturę wielościennej; zamknięcia rurek zachodzą w wyniku wbudowywania się pierścieni pentagonalnych i postępującej deformacji sieci heksagonalnej.

# Mechanizmy powstawania nanorurek – plazma węglowa

Iijima postuluje model „otwartego końca”.

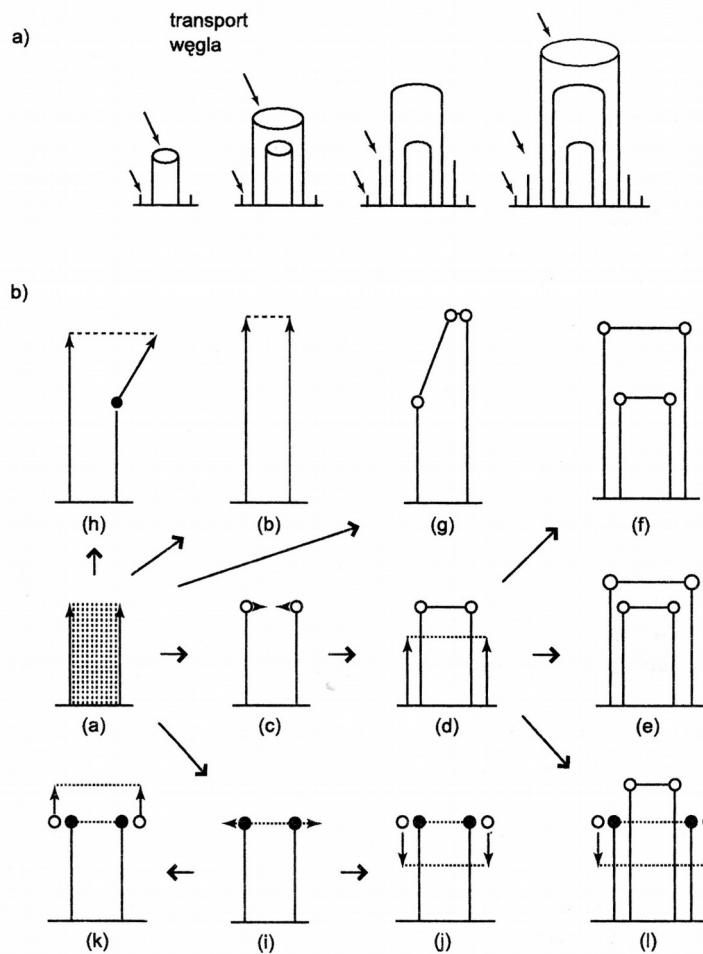
W czasie wzrostu nanorurki jej końce pozostają otwarte, o ile warunki kondensacji indywidualnych węglowych są stabilne.

Łuk węglowy charakteryzuje się jednak fluktuacjami podstawowych parametrów (temperatury, stężenia par węgla...), co wprowadza zakłócenia.

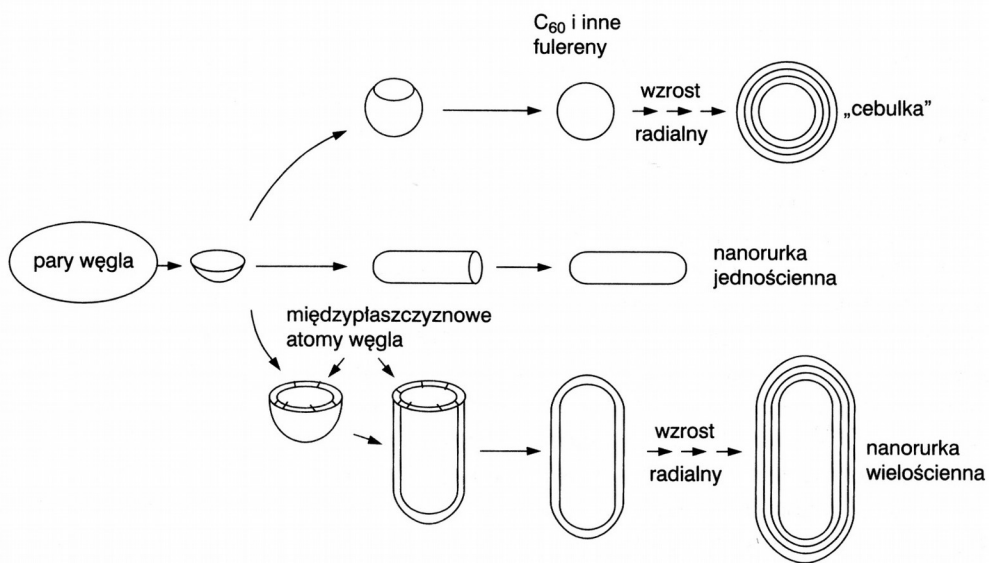
Mogą się wówczas tworzyć struktury penta- i heptagonalne, odpowiedzialne za zamknięcie nanorurki bądź inne zniekształcenie jej regularnej morfologii.

Może się wtedy zacząć wzrost rurki w kierunku radialnym - narastanie nowej warstwy zewnętrznej.

W swym modelu Iijima tłumaczy również istnienie rurek o zerowej skrętności jako rezultat doskonałej transformacji heksagonalnej na krawędzi wzrostu, podczas gdy formowanie rurek o niezerowej skrętności zapoczątkowane jest na przykład przyłączeniem łańcucha węglowego o dowolnej długości.

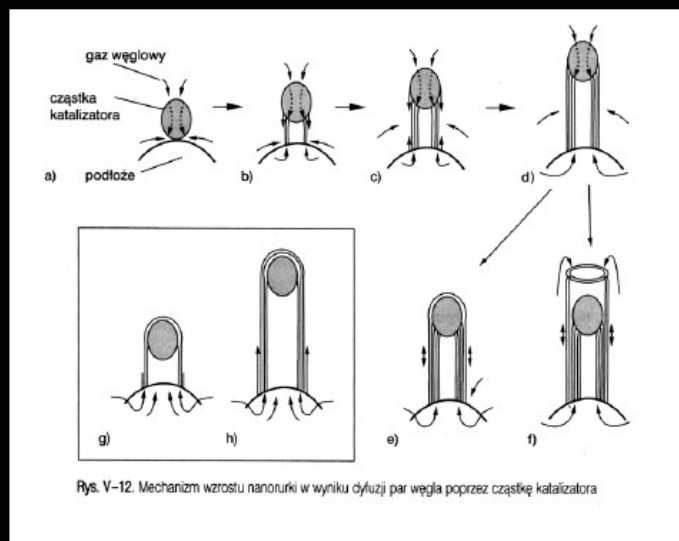


Rys. V-11. Wzrost nanorurek węglowych według Iijimy: (a) powstawanie kolejnych współosiowych płaszczyzn grafenowych; (b) morfologia różnych zakończeń WNRW; wg [7]



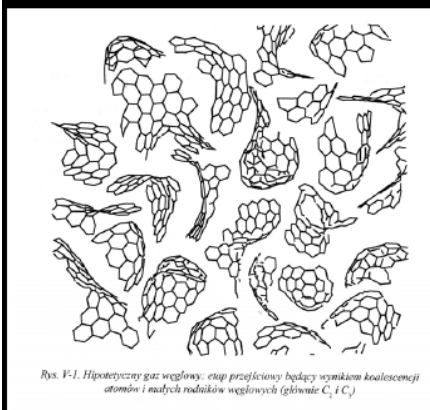
Rys. V-8. Model powstawania nanostruktur węglowych (nanorurek bądź „cebulek”) przy założeniu stabilizującego działania atomów węgla zaadsorbowanych w przestrzeni międzyplaszczynowej

## „zakończeniowy” (ang. *tip grown mechanism*)

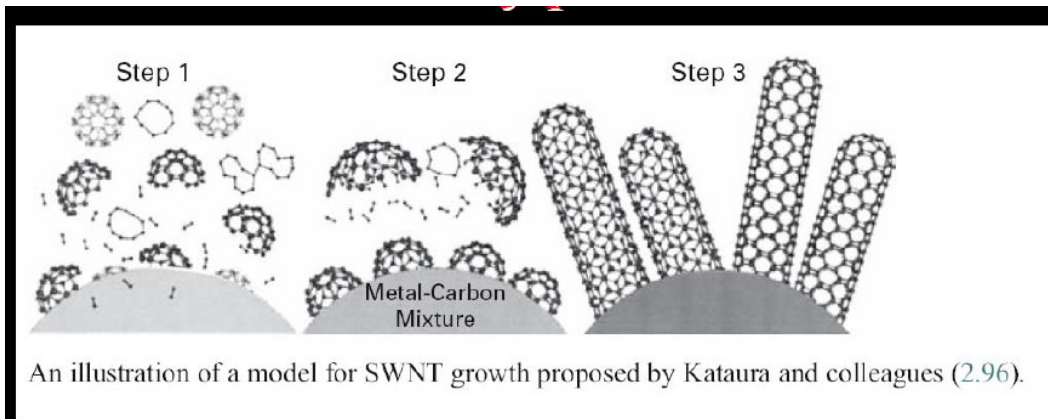


Według pierwszego mechanizmu po inicjacji wzrostu nanorurki krystalit katalizatora odrywa się od podłoża, a następnie pozostaje na końcu rosnącej nanorurki.

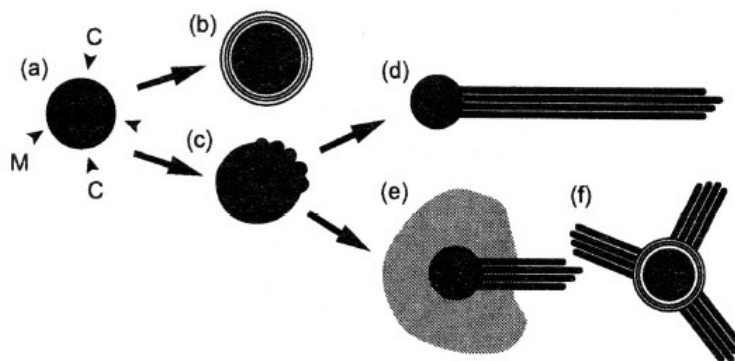
## „korzeniowy” (ang. *root grown mechanism*)



Według mechanizmu drugiego katalizator wciąż **pozostaje na powierzchni podłoża, do którego rosnąca nanorurka jest zakotwiczona**. W pierwszym etapie procesu **powstające w fazie gazowej indywidua węglowe (klastry, fulereny i ich fragmenty) sorbuja się na powierzchni ziarna katalizatora i ulegają dyfuzji wewnętrznej**.



Następnie (etap drugi) dochodzi do zatrzymania procesu w wyniku nasycenia objętościowego i powierzchni katalizatora zaczyna się pokrywać „półfulerenami”.



Rys. V-19. Model VLS nukleacji i wzrostu jednościennej nanorurek węglowych

Kolejny rysunek przedstawia propozycję modelu nukleacji i wzrostu wiązek jednościennej nanorurek węglowych typu „faza gazowa - faza ciepla - faza stała” VLS (ang. vapour - liquid - solid). **Ciekła cząstka katalizatora (żelazowiec) zostaje nasycona węglem z fazy gazowej (a);**

Według Smalleya podstawowy aspekt inicjacji i wzrostu katalitycznego rurek jest taki sam zarówno w technice elektrołukowej, jak i laserowej. W przypadku rurek wielościennych średnica ziarna katalizatora określa grubość rurki (a więc liczbę warstw grafitowych).

Dla rurek jednościennych zakłada się, iż średnica ziarna katalizatora jest zbyt mała, aby zapoczątkować nukleację i wzrost drugiej warstwy. Smalley proponuje więc w tym przypadku mechanizm „skuterowy” działania katalizatora (Ni lub Co).

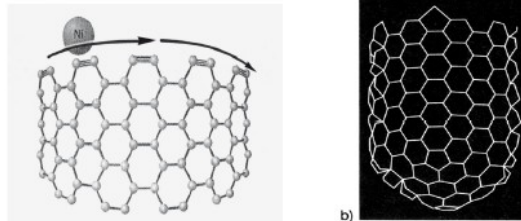
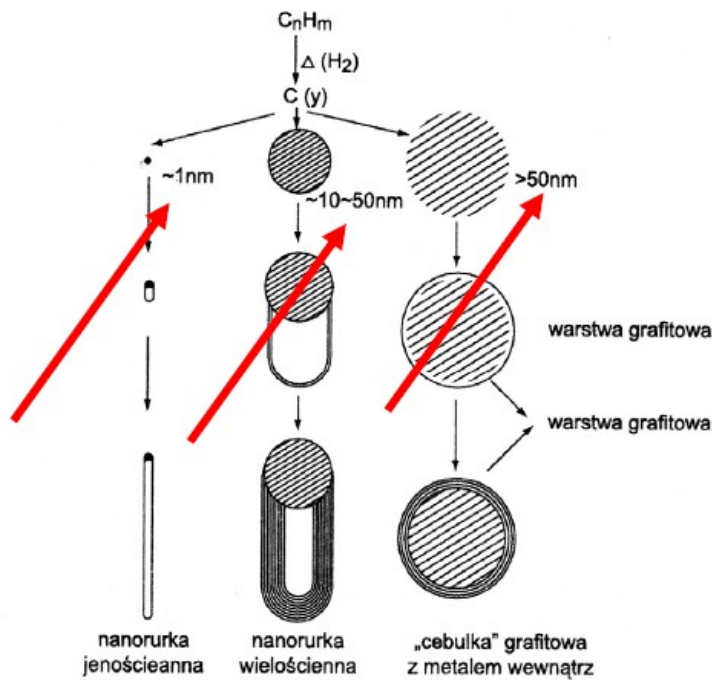
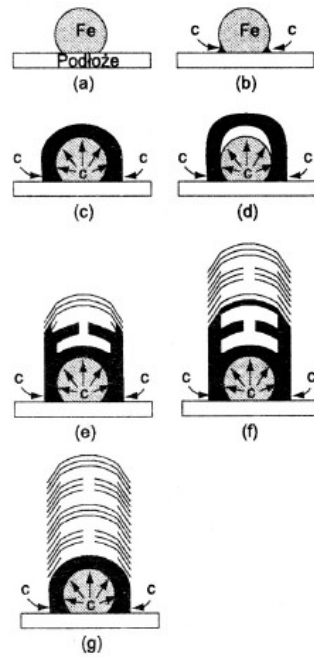


Fig. 2.21. Illustration of 'scouter' mechanism for growth of (10,10) armchair nanotubes [2,76].

Rys. V-11. „skuterowy” mechanizm wzrostu katalitycznego; atom katalizatora zabezpiecza wiązanie acetylenowe, widoczne w górnej części (a), co umożliwia wzrost nanorurki o określonej strukturze (b)

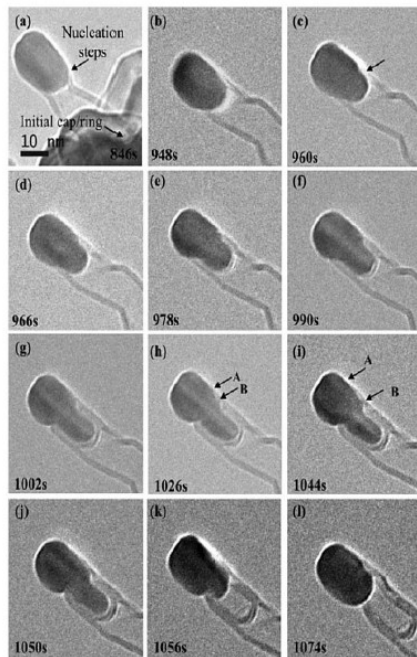


Rys. V-23. Wpływ wielkości cząstki katalizatora na morfologię powstającego nanowęglu; wg [18]



Wśród różnych typów zdefektowanych nanorurek jednymi z częściej spotykanych, szczególnie dla wzrostu katalitycznego CVD, są **nanorurki typu „bambusowego”**. Dla takich nanorurek zaproponowano mechanizm powstawania, przedstawiony schematycznie na rys. obok. **Nieciągłości wzrostu spowodowane są periodycznymi różnicami między szybkością kondensacji węgla (z fazy gazowej) oraz szybkością dyfuzji (w obrębie cząstki katalizatora).**

Rys. V-27. Schemat wzrostu nanorurek węglowych typu „bambusowego”; wg [21]



Sequence of *in situ* TEM images showing the growth of a bamboo-like carbon nanotube catalyzed by a Ni particle at 650 °C (3.72).

Wśród różnych typów zdefektowanych nanorurek jednymi z częściej spotykanych, szczególnie dla wzrostu katalitycznego CVD, są **nanorurki typu „bambusowego”**. Dla takich nanorurek zaproponowano mechanizm powstawania, przedstawiony schematycznie na rys. obok. **Nieciągłości wzrostu spowodowane są periodycznymi różnicami między szybkością kondensacji węgla (z fazy gazowej) oraz szybkością dyfuzji (w obrębie cząstki katalizatora).**



# Oczyszczanie nanorurek

Jakiegolwiek **wykorzystanie praktyczne** nanorurek, np. w mikroelektronice, będzie się wiązało z koniecznością ich **porządkowania kierunkowego** oraz **oczyszczenia**.

Tymczasem **syntezowane aktualnie nanorurki występują w formie chaotycznej pajęczyny**, co uniemożliwia nawet oszacowanie ich długości. Stąd liczne **próby ich równoległej orientacji** - za pomocą

- kompozytów polimerowych,
- elektroforezy,
- specjalnych technik separacji
- niskociśnieniowego osadzania
- kondensacji na odpowiednio przygotowanym podłożu z naniesionym katalizatorem.

Do badań fizycznych i chemicznych nanorurki muszą być oczyszczone z wszelkich zanieczyszczeń (także „gruzu węglowego”).

**Obecność nanocząstek metalicznych (Fe, Ni itp.) może całkowicie zniekształcić wyniki pomiarów elektrycznych czy magnetycznych.**

**W procesie oczyszczania konieczne jest kontrolowanie czystości próbki. Do tego celu wykorzystuje się metody mikroskopii (SEM, TEM, STM), dyfrakcji elektronów (DE) lub promieniowania rentgenowskiego (XRD), spektroskopię Ramana, termogravimetrię (TGA) itp.**

**Większość z nich należy do metod mikroanalitycznych, umożliwiających otrzymywanie mikropróbek SWNT o stopniu czystości nie mniejszym niż 99%.**

Otrzymywane nanorurki z reguły zanieczyszczone są materiałem węglowym - klastrami węgla amorficznego, bądź też nanokrystalitami grafitu turbostratycznego (w którym występują struktury grafitowe płaszczyznowo uporządkowane, zaś brak jest porządkowania międzyplaszczynowego), sadzą a także - w przypadku syntezy nanorurek jednościennych - katalizatorem.

Stąd konieczność ich oczyszczania różnymi metodami fizykochemicznymi, które przedstawiono poniżej.

Niestety, stosunkowo niska wydajność oraz wysoka pracochłonność olbrzymiej większości tych metod istotnie wpływa na wysoki aktualnie koszt czystych nanorurek.

Pierwsze doniesienie literaturowe dotyczące zagadnienia oczyszczania nanorurek pojawiło się w „Nature” już w 1994 roku. Dotyczyło ono WNRW otrzymywanych metodą elektrolytyczną: aczkolwiek nanorurki wykazują wówczas na ogół krystalizację zbliżoną do doskonałej, to wadą metody jest duże zanieczyszczenie innymi nanocząstkami węgla. Ponieważ te ostatnie są jednak w znacznie większym stopniu zdefektowane stąd ich odporność na utlenianie jest znacznie niższa - między innymi dzięki obecności pierścieni pentagonalnych - w porównaniu z czysto niemal grafitową (heksagonalną) morfologią nanorurek. Okazało się, iż rzeczywiście na drodze delikatnego, kontrolowanego utleniania produktów w temperaturze 750 °C można usunąć znaczną część materiału węglowego innego niż nanorurki. Niestety, kosztem utraty niejako przy okazji znacznej ilości nanorurek.

Usunięcie wszystkich nanocząstek węgla wymaga utlenienia 99 % całej sadzy zawierającej nanorurki! Przy utlenieniu 95 % masy próbki 10-20 % pozostałości to wciąż nanocząstki, zaś 85-procentowe utlenienie nie daje żadnego wzbogacenia produktu w nanorurki.

W 1996 roku badacze japońscy zaproponowali sposób wielostopniowego usuwania różnych zanieczyszczeń z sadzy zawierającej jednościenne nanorurki węglowe. Kolejne etapy tej metody to:

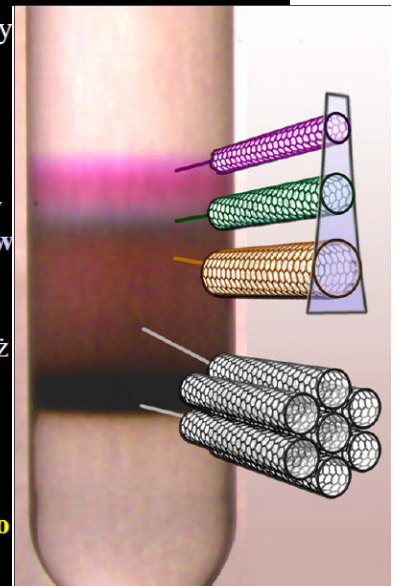
- 12-godzinne płukanie sadzy w wodzie destylowanej, zakończone filtrowaniem i suszeniem w celu częściowego usunięcia mikrocząstek grafitu oraz węgla amorficznego;
- wymycie fulerenów za pomocą ekstrakcji toluenowej sadzy w aparacie Soxhlet'a;
- 20-minutowe utlenianie sadzy w powietrzu w temperaturze 470 °C w celu usunięcia węgla amorficznego oraz grafitowych otoczek cząstek katalizatora („cebulki”);
- wymycie metalicznego katalizatora z sadzy za pomocą stężonego kwasu solnego

**Obserwacje mikroskopowe wykazały, że powyższa procedura – choć pracochłonna zapewnia usunięcie większości różnorodnych zanieczyszczeń z sadzy zawierającej JNRW.**

Podsumowując, jedną metod oczyszczania jest ogrzewanie produktu syntezy we wrzącym stężonym kwasie azotowym. Zanieczyszczenia ulegają utlenieniu i rozpuszczeniu.

Innym sposobem jest **filtracja zawiesiny SWNT w rozpuszczalniku (np. etanolu)**. Jednakże z upływem czasu zanieczyszczają się mikropory w filtrze i wydajność filtracji maleje. Działanie za pomocą ultradźwięków na filtrowany roztwór zapobiega temu procesowi oraz utrzymuje jednorodność zawiesiny nanocząstek i nanorurek nad powierzchnią filtru. Tą metodą można otrzymać próbkę SWNT o czystości większej niż 90% z wydajnością do 70%, która zależy od rodzaju produktu syntezy. Intensywne naświetlanie ultradźwiękami powoduje jednak pękanie nanorurek.

**Podobny wynik otrzymano przez połączenie działania ultradźwięków na wodny roztwór osadu węglowego z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego i odwirowanie w ultrawirówce** (otrzymano próbkę końcową SWNT o czystości większej niż 90%).



# Otwieranie nanorurek

Moreover, **the opening** of CNTs can be of interest for applications for example **in drug delivery systems**.

Such an effort has been done by Chang et al. [5] using the **supercritical water in the presence and absence of oxygen** to study the opening and thinning of multi walled-CNTs (MWCNTs).

Authors studied **the influence of variation of experimental parameters (pressure, temperature and time) on the process**. **The presence of oxygen contributed greatly to the thinning of the MWCNTs**.

The ends of as synthesized CNTs are usually **capped by a various forms of carbon structures or by a catalyst particle**.

There are **several methods** of opening the ends of carbon nanotubes. **These various methods are based mainly on three principles of**

- (i) dry high temperature oxygen-assisted treatment,**
- (ii) wet burning**
- (iii) mechanical breakup.**

Opening all of the tubes due to **burning of the tube caps by heating them in the presence of air for short durations at high temperatures (ca. 973 K)** often involves oxidizing the majority of the CNTs.

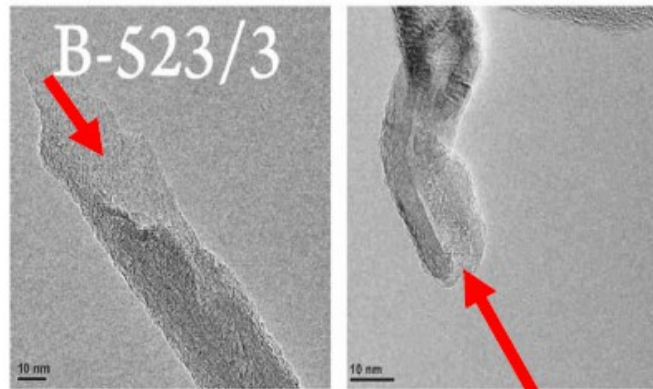
**Acid solutions such as hydrochloric acid** have been shown to be useful for **removal of catalyst particles, leaving open CNT ends.**

**Also nitric acid or ball milling**, has been demonstrated as **effective agents for cutting of CNTs leaving open-ends on both cut ends.**

However, opening of CNTs through these methods **leads to changes in lengths**, the nanotube **walls often become damaged** and **their surfaces are functionalized by strong acids.**

Considering the reviews showing procedures of CNTs **opening** one can notice that the opening of MWCNTs **is not a simple task.**

Usually the process needs **drastic conditions** and since it is performed by mixing with molten alkaline **the final product needs to be washed-out**, and **this purification procedure is long lasting, time, water and energy consuming.**



**Fig. 4.** HRTEM images for the series of initial and opened B-MWN. The images for the samples with the same BET surface areas but opened with different methods are compared.

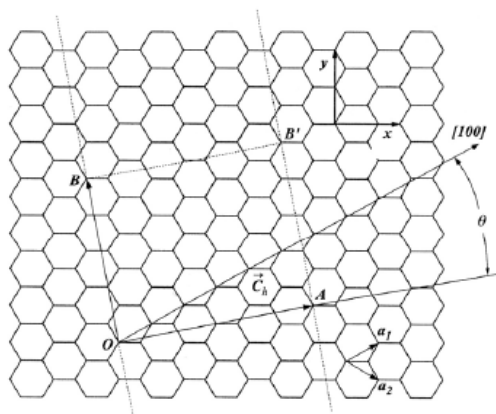
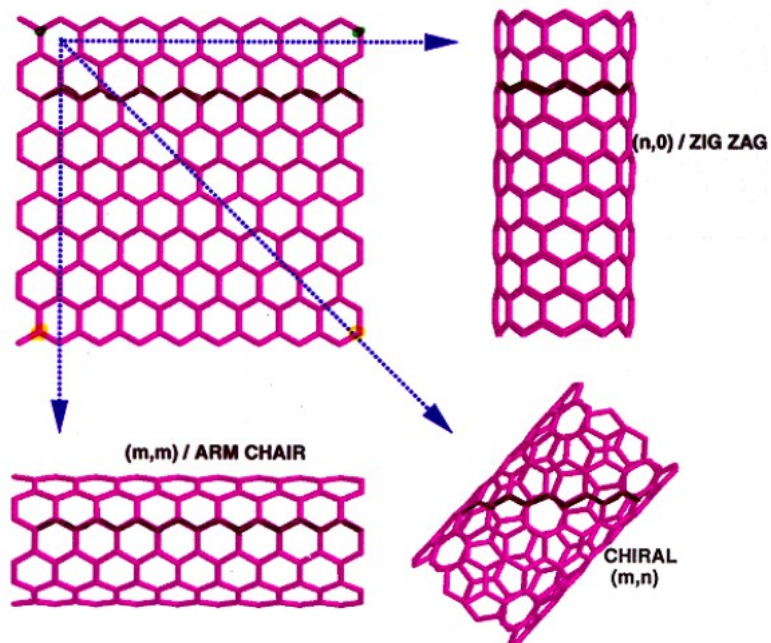
## Podział nanorurek

Zadziwia różnorodność nanorurek i zróżnicowane ich właściwości, wynikające ze zmiennej morfologii. Mogą się one bowiem różnić:

- liczbą współśrodkowo zwiniętych płaszczyzn grafenowych (nanorurki jedno- dwu oraz wielościenne),
- wspomnianą chiralnością,
- średnicą zewnętrzną, wewnętrzną i długością,
- rodzajem zakończenia (zamknięte lub otwarte), będącego zwykle fragmentem czaszy fulerenowej,
- stopniem zdefektowania i morfologią,
- stopniem domieszkowania,
- **stosunkiem długości do średnicy zewnętrznej (ang. *aspect ratio*).**

# Konfiguracje nanorurek

• STRIP OF A GRAPHENE SHEET ROLLED INTO A TUBE

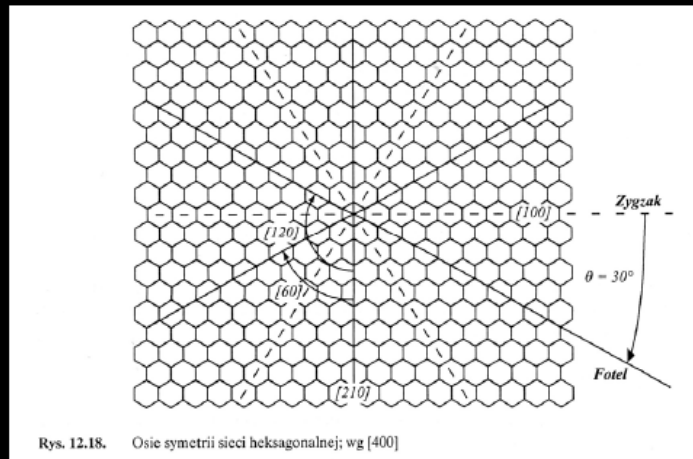


Rys. 12.17. Grafitowa sieć heksagonalna. Zaznaczono – wektor chiralny  $\vec{c}_h$  i kąt chiralny  $\theta$ ; wg [206]

Rozważmy płaski fragment powierzchni grafenowej, na której są wyróżnione **dwa wektory  $a_1$ , i  $a_2$  sieci heksagonalnej**. **Wektor chiralny  $c_h$**  jest określony przez zależność:

$$OA = \vec{c}_h = na_1 + ma_2$$

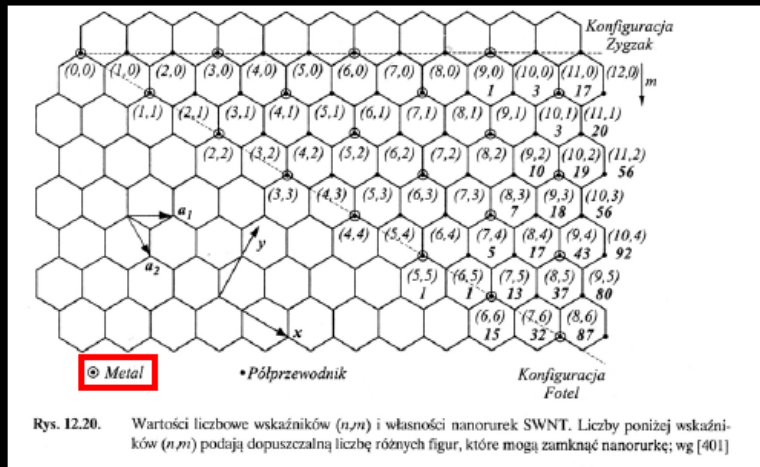
Wektor ten łączy ze sobą dwa krystalograficznie równoważne węzły sieci, heksagonalnej płaszczyzny grafenowej.



Drugą niezbędną wielkością do wyznaczania chiralności jest **kąt chiralny  $\theta$** . Podając definicję kąta chiralnego skorzystamy z symetrii sieci heksagonalnej. W płaskiej sieci grafitowej wyróżniamy dwie prostopadłe osie symetrii [100] i [210]. Kąt chiralny  $\theta$  jest zawarty między osią symetrii [100] i wektorem chiralnym OA i przyjmuje wartości w przedziale  $0 < \theta < 30^\circ$ .



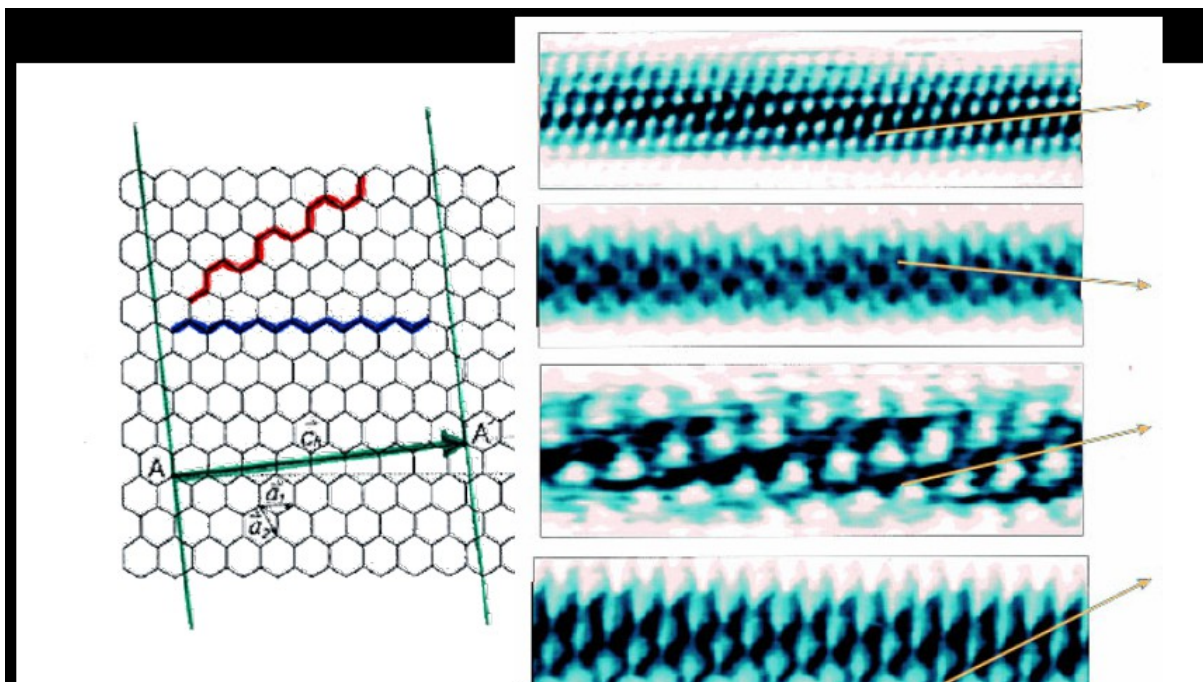
Zjawisko chiralności wpływa w istotny sposób na własności elektryczne nanorurek. W zależności od wartości indeksów  $(n,m)$ , nanorurki jednościenne mogą mieć własności metaliczne lub półprzewodnikowe. Nanorurki chiralne o wskaźnikach  $(n,m)$  są metalami, gdy spełniona jest następująca zależność:  $(2n + m) = 3q$ , w której  $q$  jest liczbą całkowitą.



chiralne o wskaźnikach  $(n,m)$  są półprzewodnikiem, gdy nie spełniona jest następująca zależność:  $(2n + m) = 3q$ , w której  $q$  jest liczbą całkowitą. równania wynika, że nanorurki SWNT o wskaźnikach  $(n,n)$ , tj. fotelowe wykazują przewodnictwo metaliczne.

### Metody określania chiralności:

- dyfraktometria rentgenowska (rentgenografia)
- dyfraktometria elektronowa (elektronografia)
- dyfraktometria neutronowa (neutronografia)
- STM
- AFM
- TEM (HRTEM)
- HRRS (wysokorozdzielcza spektroskopia ramanowska)



Jeśli chodzi o wymiary geometryczne, to średnica zewnętrzna nanorurek **jednościennych mieści się w granicach od poniżej 1 nm do kilku nanometrów**. Teoretycznie najmniejsza **JNRW** ma średnicę **0,4 nm**, co odpowiada na przykład szerokości położonych obok siebie stykających się dwóch atomów krzemu. Takie nanorurki zostały już otrzymane - w 2000 roku Qin i in.

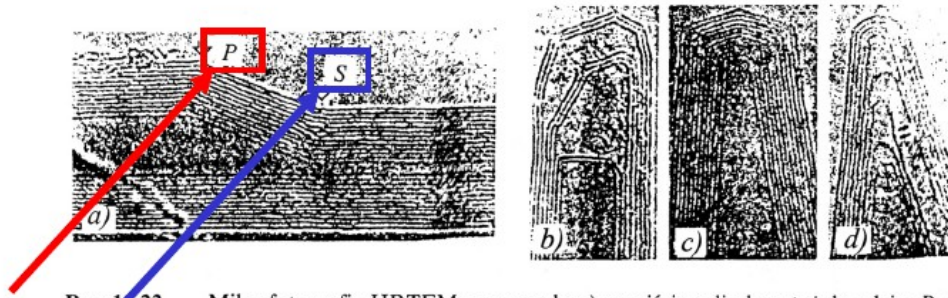
W 2004 roku udało się zaś uzyskać jeszcze węższą nanorurkę (**0,3 nm**), syntezując **WNRW** metodą elektrołukową w wodorze.

Przeciętnie nanorurki jednościenne mają średnicę ok. 1,2 nm. Nanorurki wielościenne mają średnice od kilku do kilkudziesięciu nanometrów; dystans między współśrodkowymi rurkami jest bardzo podobny jak w graficie (ok. 0,34 nm).

Długość nanorurek sięga na ogół **kilkukilkunastu mikronów**. Ale ostatnio, stosując metodę **CVD** i podłoże krzemowe, otrzymano **JNRW** (o średnicy 1,3-2,2 nm) o długości **40 mm**. Tak znaczna długość rozszerza potencjalny zakres zastosowań nanorurek.

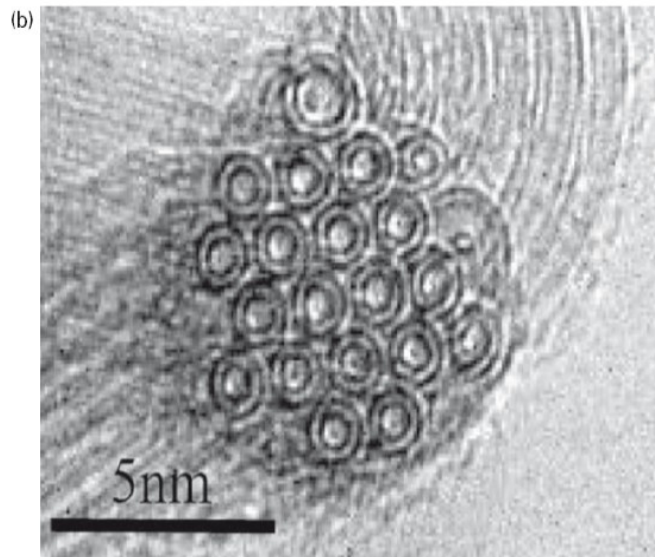
Można je również skracać lub przecinać za pomocą impulsu napięciowego na końcówce sondy mikroskopu STM. Również Jang i in. zaproponowali mechaniczne cięcie **WNRW** o morfologii „bambusowej” za pomocą operującej na poziomie nanometrowym końcówki mikroskopu AFM. Segmentowanie oraz otwieranie zakończeń

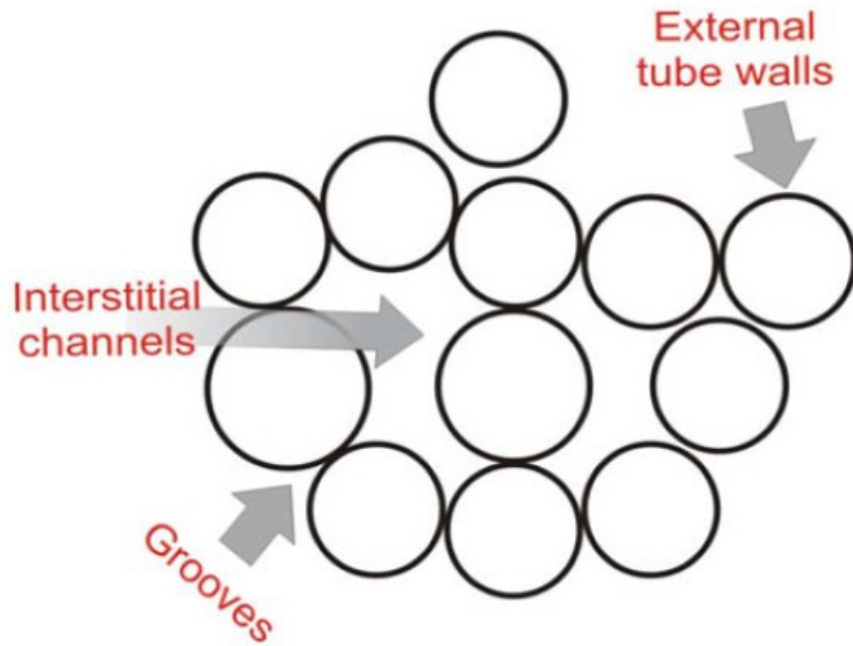
Na kolejnym rysunku przedstawione defekty wywierające decydujący wpływ na kształt nanorurek. Włączenie pięciokąta do sieci heksagonalnej warstw grafenowych (*P*) powoduje zmianę kształtu od cylindra do stożka zamykającego nanorurkę MWNT. Pojawienie się siedmiokąta (*S*) nadaje ujemną krzywiznę Gaussa warstwom grafenowym i w rezultacie przywraca nanorurce kształt walca, ale o dużo mniejszej średnicy wewnętrznej.



Rys. 1.22. Mikrofotografie HRTEM nanorurek: a) przejście cylinder–stożek, gdzie: *P*, *S* – pięciokąt, siedmiokąt foremny. Figury zamykające nanorurki: b) w zamknięciu uczestniczy 6 pięciokątów; c) zamknięcie symetryczne w kształcie stożka; d) strzałki wskazują na defekt w warstwie grafenowej; wg [230]

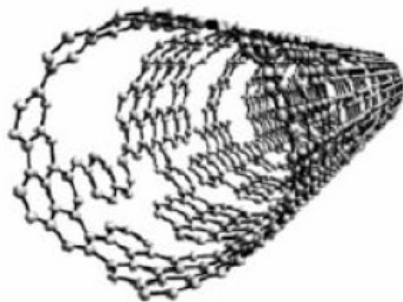
## Wiązki nanorurek



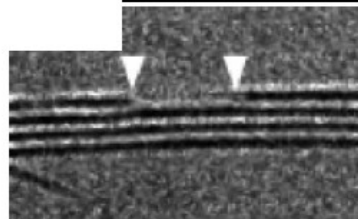


**Fig. 1.** Potential adsorption centres on closed carbon nanotubes.

## Defekty w ściankach

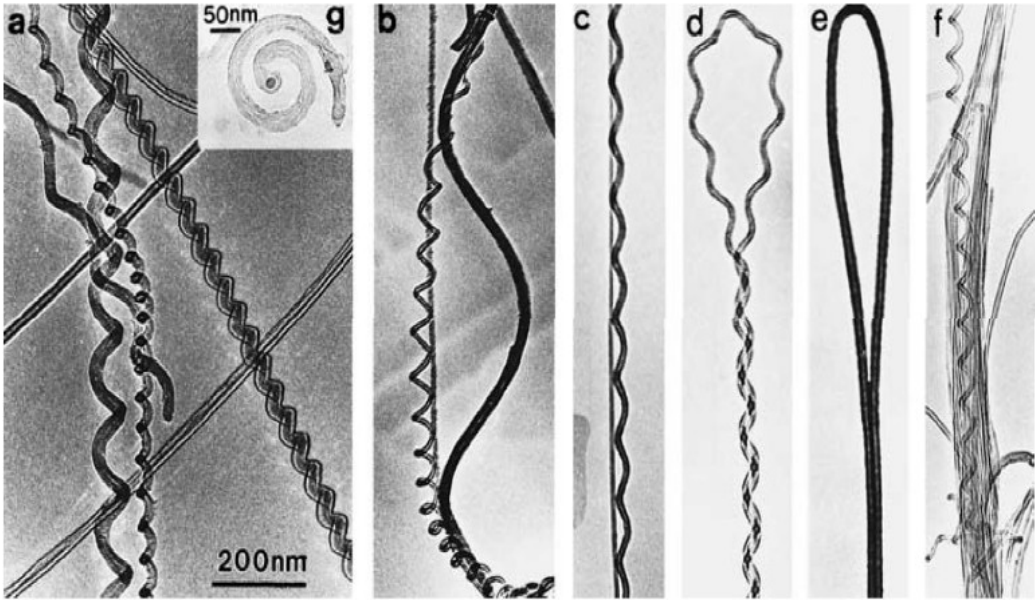


Rys. 30. Model nanorurki węglowej posiadającej ubytki w ściance;  
rysunek zaczerpnięto z [14].



Rys. 31. Fragment nanorurki MWNT z widocznym ubytkiem w zewnętrznej powłoce;  
rysunek zaczerpnięto z [15].

# Dziwne kształty



Examples of helical nanotubes grown by the cobalt-catalysed decomposition of ethyne (5.52).

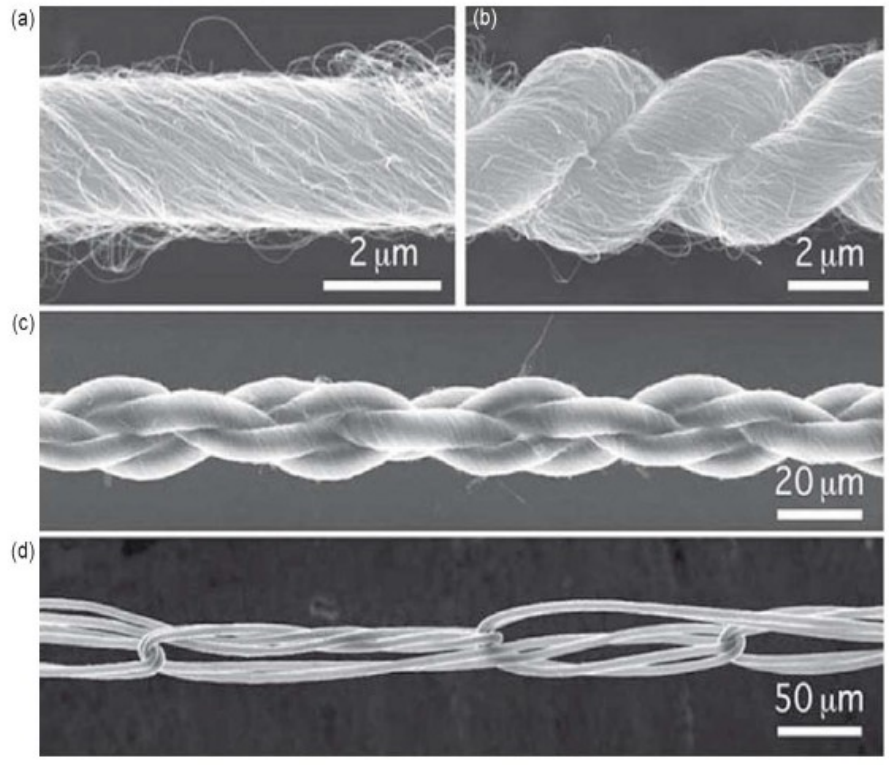
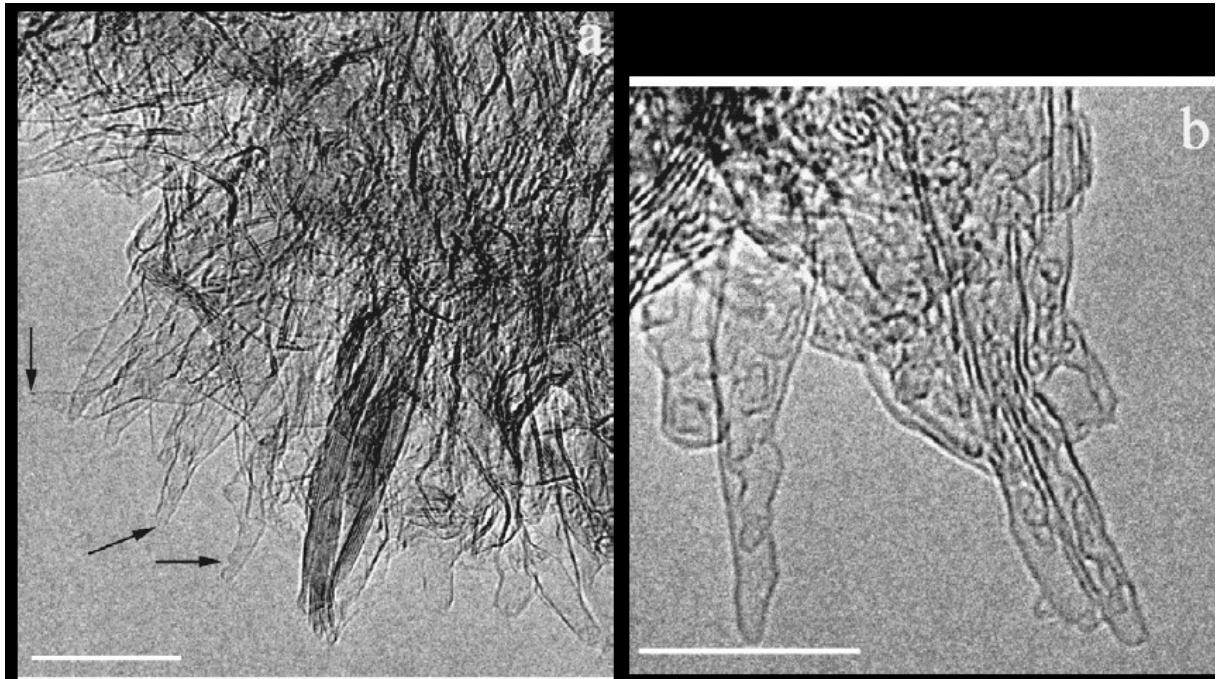


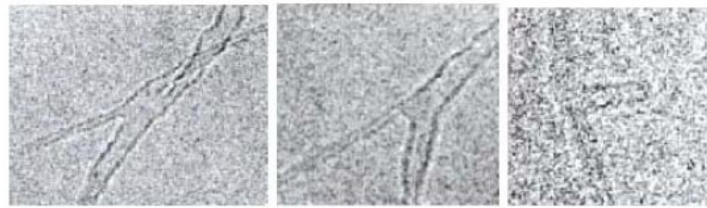
Fig. 4.7 SEM images of MWNT yarns (a) single, (b) two-ply, (c) four-ply and (d) knitted (4.43).



# Łączenie się nanorurek



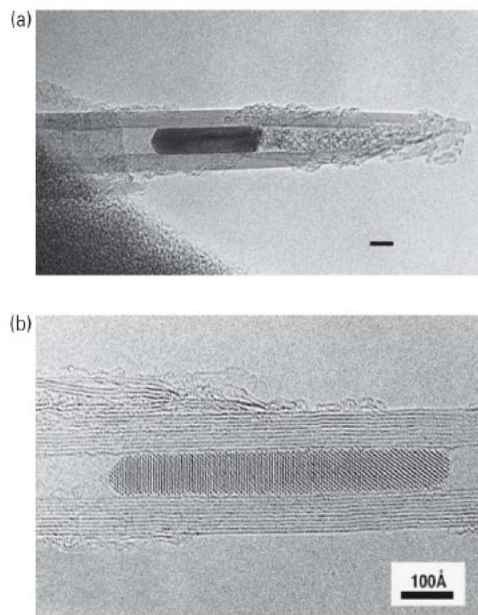
Rys. 41. Modele połączeń nanorurek węglowych odpowiednio „X”, „Y” oraz „T”, kolorem czerwonym oznaczono pierścienie 5/7; rysunek zaczerpnięto z [20].



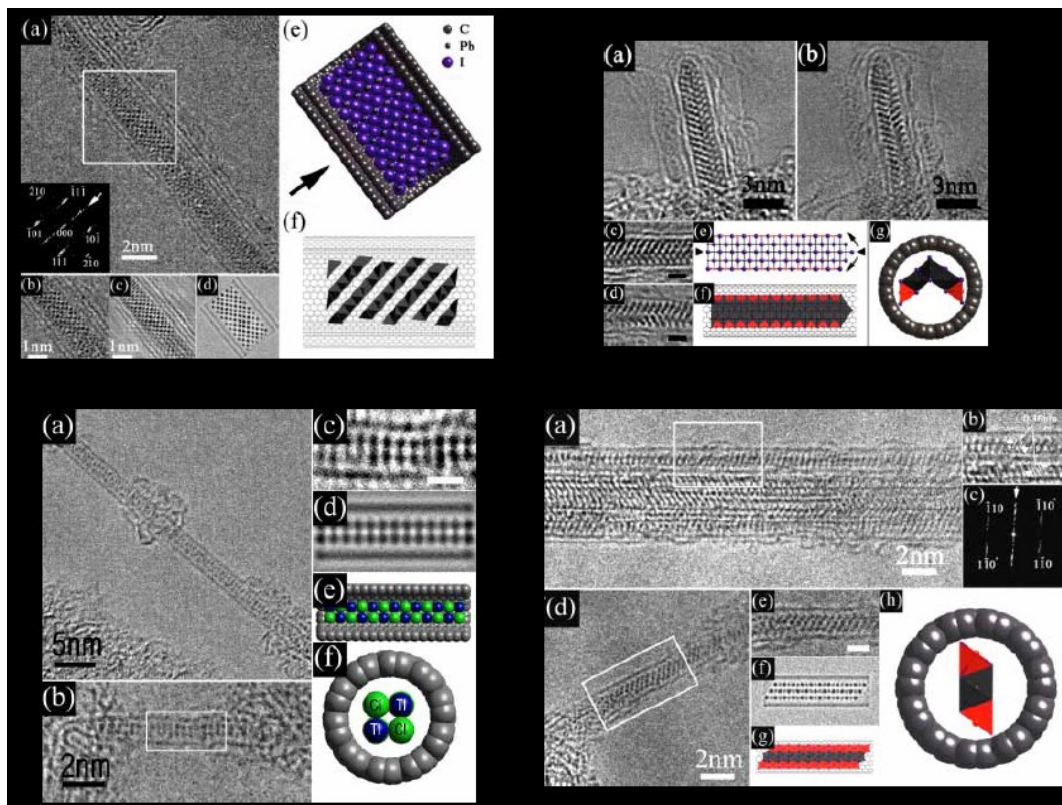
Rys. 42. Obrazy HRTEM połączeń nanorurek węglowych odpowiednio „X”, „Y” oraz „T”; rysunek zaczerpnięto z [20].

# Wypełnienie

Ni



Nanotubes opened and filled using acid treatments. (a) Tube filled with metallic nickel (10.13). Scale bar 5 nm. (b) Samarium oxide crystallite inside nanotube (10.14).



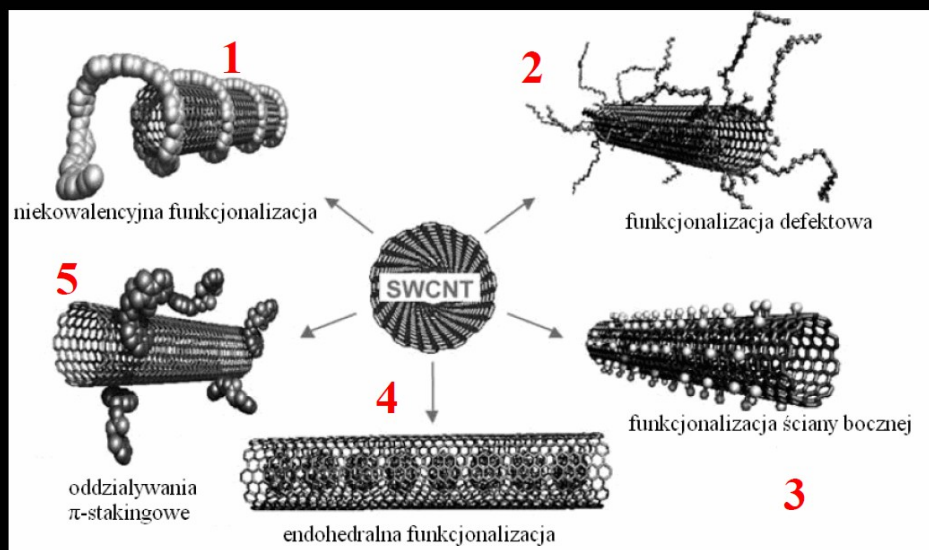
# Funcjonalizacja nanorurek

Chemiczna funkcjonalizacja nanorurek węglowych jest bardzo bogatą i szybko rozwijającą się metodą, otwierającą możliwości zarówno projektowania jak i otrzymywania nowych nanomateriałów o określonych właściwościach fizykochemicznych. Modyfikacji chemicznej ulegają zarówno jednościenne jak i wielościenne nanorurki węglowe, a także pojedyncze nanorurki oraz ich kłębki.



Metody funkcjonalizacji nanorurek węglowych można podzielić na:

- funkcjonalizację endohedralną, która polega na nasyceniu pustego rdzenia nanorurek różnymi indywidualami chemicznymi (atomami lub małymi cząsteczkami);
- funkcjonalizację egzohedralną związaną z możliwością zmian powierzchni nanorurek poprzez:
  - kowalencyjne oddziaływanie z molekułami (przez wiązanie chemiczne, takich grup funkcyjnych jak: -COOH, -OH czy też -COCl);
  - niekowalencyjne oddziaływanie (adsorpcja na powierzchni, otaczanie kwasami nukleinowymi - DNA, RNA).



Struktura elektronowa nanorurek węglowych stwarza możliwości niekowalencyjnego dołączania do nich związków chemicznych. **Niekowalencyjna funkcjonalizacja opiera się na trwałym kompleksowaniu przy wykorzystaniu różnych sił adsorpcji, tj. van der Waalsa czy oddziaływań typu  $\pi$ - $\pi$  (ang.  $\pi$ - $\pi$  stacking).** Funkcjonalizacja defektowa wiąże się z chemicznym przetworzeniem wadliwych miejsc obecnych w strukturze nanorurki.

Nanorurki węglowe charakteryzują się doskonałą wytrzymałością mechaniczną, bardzo dobrą przewodnością elektryczną i cieplną, a także wykazują nieliniowe właściwości optyczne. Ostatnie badania eksperymentalne udowodniły, że pojedyncze nanorurki węglowe odznaczają się niezmiernie wysokim modułem Young'a, sztywnością oraz elastycznością. Te wyjątkowe strukturalne, mechaniczne i elektryczne właściwości nanorurek umożliwiają tworzenie połączeń nanorurka węglowa-polimer. Obecność długich łańcuchów polimerowych kowalencyjnie związanych z powierzchnią nanorurek znakomicie poprawia nie tylko ich rozpuszczalność w różnych rozpuszczalnikach, nawet przy niewielkim stopniu funkcjonalizacji, ale i również wpływa na przetwarzalność nanorurek. Chemiczna funkcjonalizacja nanorurek węglowych za pomocą łańcuchów polimerowych powoduje poprawę ich biokompatybilności, a także właściwości elektrycznych i mechanicznych. Znane są dwie główne metody kowalencyjnego przyłączania substancji polimerowych do powierzchni nanorurek węglowych: „grafting from” i „grafting to”.

Metoda „grafting to” polega na kowalencyjnym przywiązywaniu utworzonych wcześniej łańcuchów polimerowych, zakończonych reaktywnymi grupami funkcyjnymi, do powierzchni nanorurki węglowej na drodze różnych reakcji chemicznych. Zaletą techniki „grafting to” jest bardzo dobra kontrola długości dołączanych łańcuchów polimerowych, zaś głównym jej ograniczeniem jest niski stopień pokrycia nanorurek węglowych. Technika „grafting to” pozwala na wiązanie polimerów zakończonych aminowymi lub hydroksylowymi ugrupowaniami z nanorurkami węglowymi poprzez kwasowe grupy karboksylowe w reakcjach aminowania i estryfikacji.

Metoda „grafting from” polega na początkowym unieruchomieniu prekursorów polimerowych na powierzchni nanorurek węglowych i dalszej polimeryzacji odpowiednich monomerów wraz z kształtowaniem się cząsteczek polimerów. Zaletą tej techniki jest wysoki stopień pokrycia nanorurek węglowych łańcuchami polimerowymi, zaś wadą ograniczona kontrola długości dołączanych łańcuchów. Metoda „grafting from” wymaga ścisłej kontroli ilości inicjatora, a także warunków prowadzonej reakcji polimeryzacji.

Utlenianie nanorurek węglowych jest jedną z metod kowalencyjnej funkcjonalizacji struktury. Procesowi temu towarzyszy pojawianie się na zakończeniach i/lub ściankach nanorurek grup tlenowych (karboksylowych, karbonylowych, fenolowych, laktonowych), które mogą następnie ulegać dalszym modyfikacjom. Dodatkowo, proces utleniania nanorurek węglowych pozwala na usuwanie węglowych zanieczyszczeń (np. węgla amorficznego) z powierzchni zewnętrznej materiału. Podczas procesu utleniania może mieć miejsce otwarcie zakończeń nanorurek węglowych. Wg wielu badaczy, podczas utleniania następuje pękanie wiązań C-C w zakończeniach, ponieważ załamanie krzywizny, warunkuje występowanie większych naprężeń.

Utlenianie jest jedną z najprostszych i najczęściej wykorzystywanych metod chemicznej modyfikacji CNT.

Efektywność tego procesu zależy jednak od właściwego doboru reagentów, gdyż zbyt intensywne utlenianie może prowadzić do skracania nanorurek węglowych, gromadzenia węglowych zanieczyszczeń, a także zaniku nanorurek o bardzo małych średnicach i nawet całkowitej utraty materiału.

Utlenianie nanorurek węglowych przebiega najczęściej z udziałem kwasu azotowego (V) o różnych stężeniach, często w obecności ultradźwięków. Ponadto w badaniach stosuje się inne czynniki utleniające jak: perhydrol, ozon, nadtlenek wodoru,  $\text{KMnO}_4$ , czy mieszaninę kwasów azotowego (V) i siarkowego (VI). Ilość wprowadzonych grup tlenowych zależy przede wszystkim od użytego utleniacza oraz całkowitego czasu trwania procesu.

Tabela VI-1. Porównanie podstawowych właściwości jednościennej nanorurki węglowej z materiałami konwencjonalnymi

Charakterystyka	Nanorurka	Materiał konwencjonalny/ właściwość
Średnica	0,6÷1,8 nm	Metody litograficzne dają rozdzielczość co najwyżej kilkadziesiąt nm
Gęstość	1,33÷1,4 g/cm <sup>3</sup>	Najlżejsze aluminium – 2,7 g/cm <sup>3</sup>
Odporność mechaniczna	45 GPa	Najlepsza stal – 2 GPa
Elastyczność	Możliwa wysoka, odwracalna deformacja	Kruchość określona strukturą międzyzarnową
Transport prądu	Ok. 1 mld A/cm <sup>2</sup>	Drut miedziany topi się przy ok. 1 mln A/cm <sup>2</sup>
Emisja polowa	Zachodzi przy napięciu 1+3 V dla odległości międzyelektrodowej 1 μm	Natężenie pola elektrycznego dla molibdenu min. 50+100 V/μm, bardzo ograniczona trwałość
Przewodnictwo cieplne	W temperaturze pokojowej 3000÷6000 W/(m·K)	Najlepszy – diament, przewodzi nie więcej niż 3320 W/(m·K)
Stabilność termiczna	2800 °C w próżni, 750 °C w powietrzu	Druły metaliczne topią się zwykle w granicach 600÷1000 °C

**Wymieńmy podstawowe właściwości nanorurek, które mają fundamentalne znaczenie dla ich potencjalnych zastosowań technologicznych:**

- nowe i mogące się zmieniać właściwości elektronowe (balistyczny transport elektronów i wysoka emisja polowa),
- bardzo duży współczynnik sprężystości podłużnej (moduł Younga zbliżony do diamentu) i wytrzymałość mechaniczna na rozciąganie (kilkusetkrotnie większa od najlepszej stali),
- najlepsza przewodność cieplna ze wszystkich materiałów,
- specyficzna morfologia (duża wartość stosunku długości do średnicy),
- dobra zdolność magazynowania (np. litu),
- duża powierzchnia właściwa.

**Wynikające z ich właściwości szerokie obszary zastosowań nanorurek to m.in.:**

- technologia elektroniczna (komputery nowej generacji),
- telekomunikacja (m.in. telefonia komórkowa),
- wielofunkcyjne materiały kompozytowe,
- doładowywalne baterie litowe,
- medyczna inżynieria materiałowa i technologie obrazujące (ang. *image equipment*) i wiele, wiele innych, innych, innych, nnych...

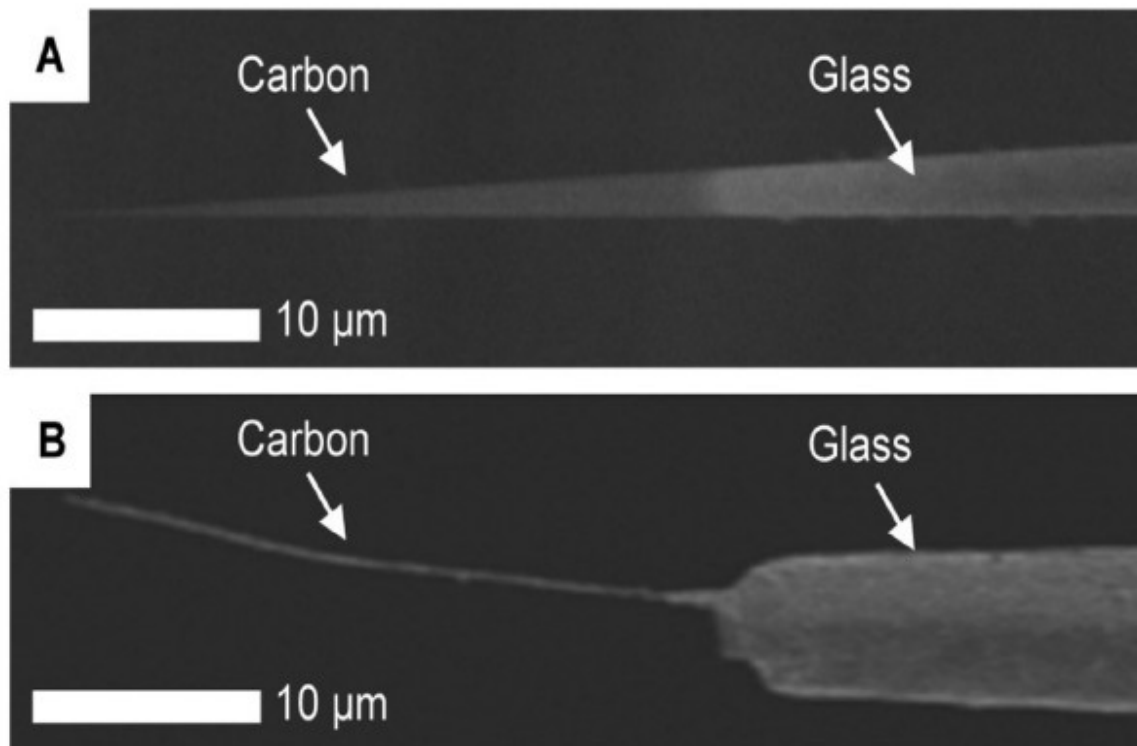
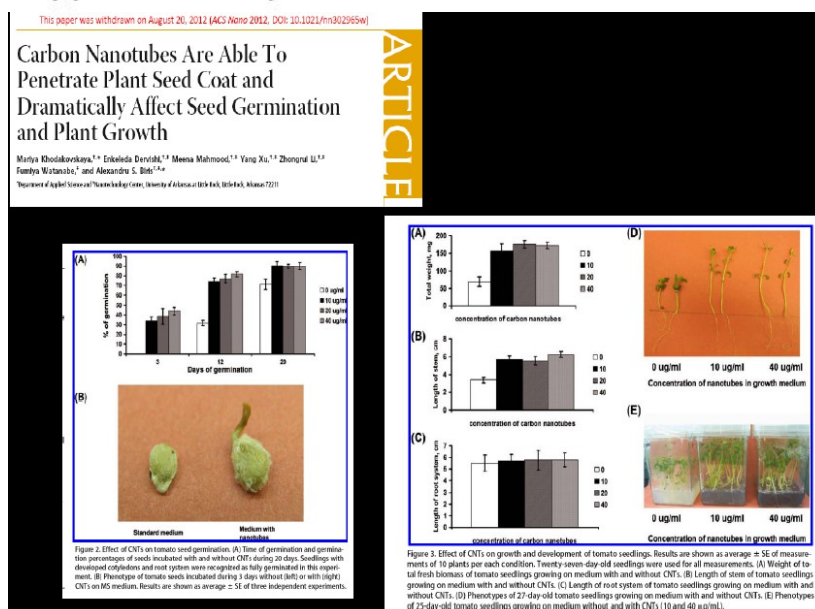


Figure 1. Carbon-nanotube-based cellular probes. Scanning electron microscopy images of (A) a carbon nanopipette<sup>3</sup> and (B) a carbon nanotube-tipped endoscope.<sup>2</sup>



## Odkrycie (wyizolowanie) grafenu

A. Geim i K. Novoselov w 2004 r. donoszą w Science (odrzucony artykuł w Nature !!!) o wyizolowaniu dwuwymiarowych kryształów grafenu oraz o opisaniu jego niezwykłych właściwości – doskonałego przewodzenia prądu oraz ciepła.



## The Nobel Prize in Chemistry 2010

*"for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene"*



1/2 of the prize



United Kingdom

**Andre  
Geim**

University of  
Manchester, United  
Kingdom

b. 1958

1/2 of the prize



United Kingdom

**Konstantin  
Novoselov**

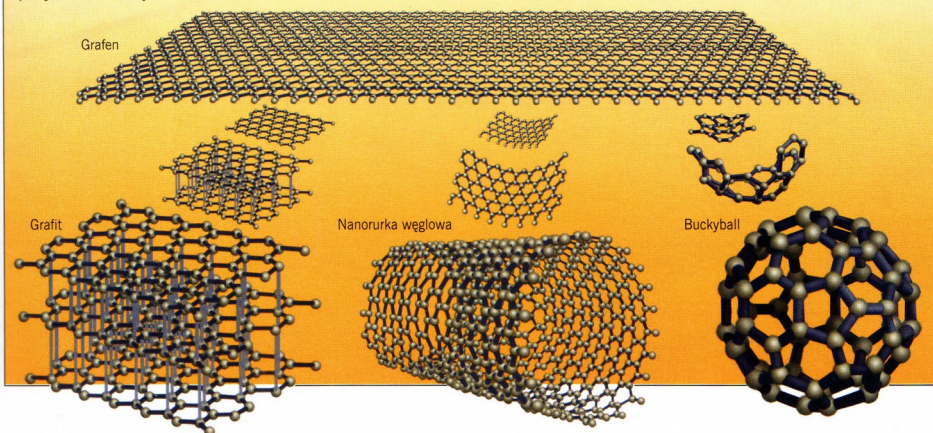
University of  
Manchester, United  
Kingdom

b. 1974

Słowo grafen pochodzi od grafitu, pręcika w ołówku, czyli odmiany czystego węgla zbudowanego z płaskich warstw atomowych ułożonych jedna na drugiej (twórcą nazwy jest Hanns-Peter Boehm)

## OJCIEC WSZYSTKICH GRAFITÓW

Grafen (*poniżej, na górze*), warstwa atomów węgla przypominająca siatkę ogrodzeniową z sześciokątnymi oczkami, jest podstawową cegiełką wszystkich przedstawionych poniżej materiałów. Grafit (*w dolnym rzędzie z lewej*), główny element ołówka, jest kruchą substancją przypominającą tort ułożony ze słabo związanych warstw grafenowych. Gdy grafen zostanie zwinięty w rurki, powstają fulereny. Należą do nich cylindry z węglowych warstw o sześciokątnych oczkach, zwane nanorurkami węglowymi (*w dolnym rzędzie pośrodku*) i cząsteczki w kształcie piłki futbolowej, zwane buckyballs (*w dolnym rzędzie z prawej*), jak również o rozmaitych kształtach, będących połączeniem obu tych form.

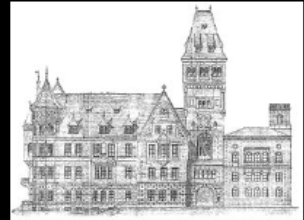


## Właściwości grafenu

- najcieńszy materiał na świecie - jednoatomowa grubość (2D kryształ),
- świetnie przewodzi prąd elektryczny - superszybkie elektrony (1000 km/s) (może być izolatorem - fluorografen lub z tlenowymi grupami chemicznymi),
- ruch drżący elektronów (ładunek może być przenoszony na odległość rzędu mikronów bez rozpraszania),
- odporny mechanicznie (100 razy wytrzymalszy od stali),
- odporny chemicznie,
- wyjątkowo giętki,
- niemal całkowicie przezroczysty (przepuszcza światło w 98 %),
- wykazuje świetne przewodnictwo cieplne.

# Historia odkrycia grafitu

- Grafit nie odegrał żadnej roli w starożytnych Chinach, Grecji i Rzymie.
- W XVI wieku Anglicy odkryli duże złoża grafitu w Anglii, zwanego plumbago (z łac. złoża ołowiu).
- Stał się szybko zamiennikiem pióra i atramentu.
- W 1779 r. szwedzki chemik Carl Scheel wykazał, że plumbago to węgiel.
- W 1789 r. niemiecki geolog Gottlob Werner nazwał go grafitem (z gr. pisać).

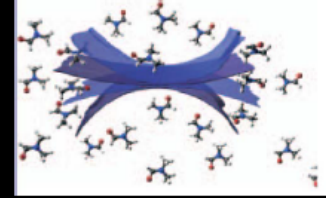


- Rusznikarze zastosowali grafit jako wykładzinę form do odlewania kul armatnich.
- Embargo na eksport do Francji (czasy wojen napoleońskich) zarówno grafitu, jak i ołówków.
- Znaczenie grafitu z roku na rok stawało się coraz większe:



# Wczesne metody otrzymywania grafenu

## Złuszczenie chemiczne



Wstawianie między płaszczyzny atomowe grafitu różnych cząsteczek, tak, aby tworzyły coś w rodzaju klina.

Warstwy grafenowe prawie na pewno oddzielały się od grafitu, nigdy jednak nie udało się ich jako takich wyodrębnić.

Produkt końcowy był papką cząstek grafitu, niewiele różniących się od mokrej sadzy.

## Łupanie mikromechaniczne

Pocierając kryształy grafitu o inną powierzchnię można je rozwarstwić na coraz cieńsze plasterki (płatki o powierzchni nieprzekraczającej  $0,002 \text{ mm}^2$ ).

Metoda jest bardzo prymitywna. Daje zadziwiająco bardzo dobre wyniki. Badaczom udawało się oddzielać plasterki grafitu składające się z mniej niż stu płaszczyzn atomowych. (fizycy z RWTH na Uniwersytecie w Akwizgranie wyizolowali warstewki tak cienkie, że przepuszczały światło).

# Udoskonalone łupanie mikromechaniczne

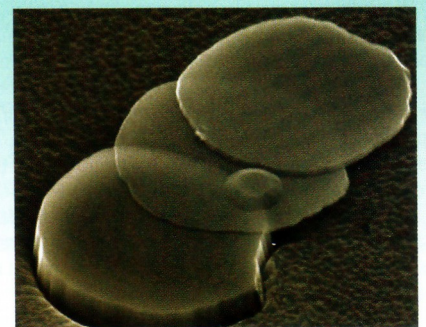
Kim i Zhang zaproponowali  
high-techową wersję ołówka,  
czyli nanoołówek.

Pisanie nanoołówkiem dawało plasterki grafitu o grubości  
zaledwie kilkudziesięciu warstw atomowych, ale wciąż był  
to cienki grafit, a nie grafen.

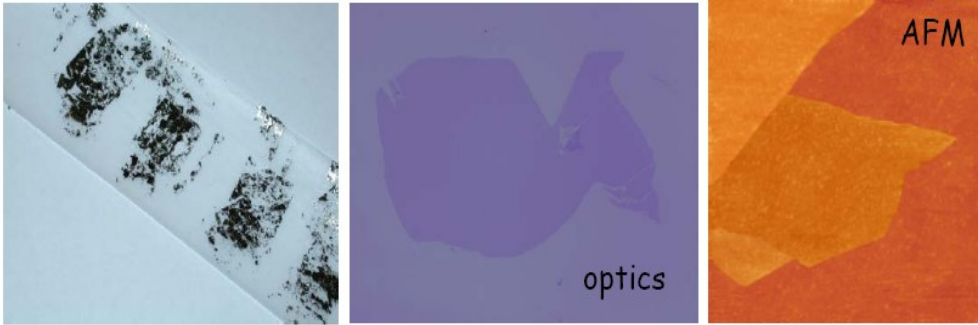
GRAFEN OD KUCHNI

## ŚLAD NANOOLÓWKA

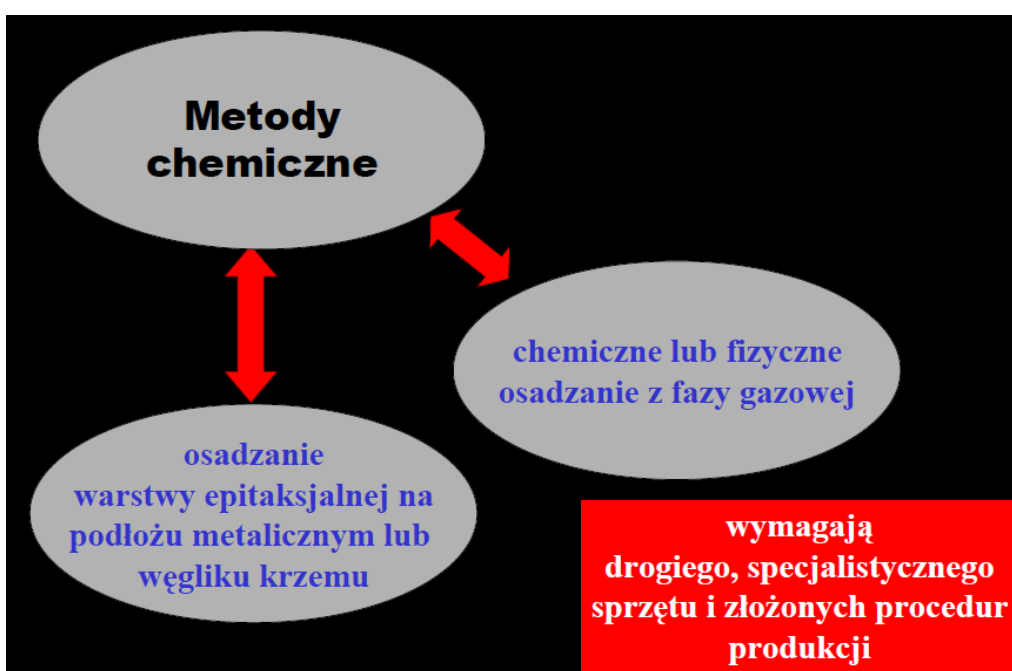
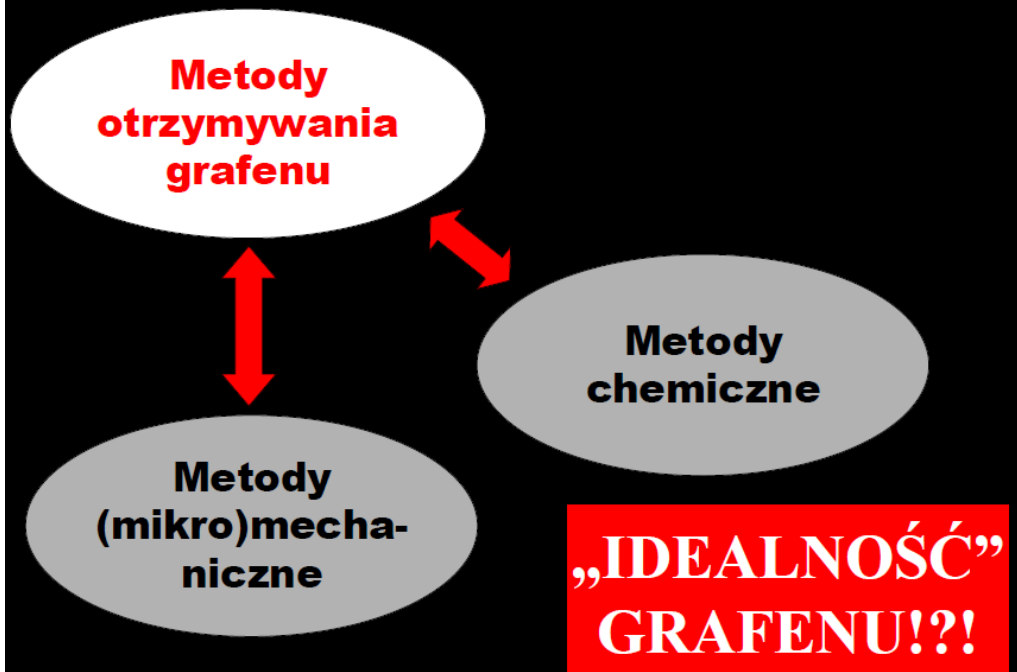
Wytworzenie próbek grafitowych o grubości pojedynczej warstwy grafenowej nie było łatwe. Jednym ze sposobów jest przytwierdzenie mikrokryształu grafitu do ramienia dźwigienki mikroskopu sił atomowych i pocieranie końcem mikrokryształu o płytkę z krzemu (z *lewej*). Taki nanoołówek pozostawia na płytce cienkie grafenowe „placki” (z *prawej*). Próbki na mikrografii elektronowej zostały pokazane w powiększeniu 6000x.



- Grafen można otrzymać w warunkach domowych za pomocą taśmy klejącej i płytki krzemowej
- Możliwy do zaobserwowania pod mikroskopem z powiększeniem ok. 100-200x jako wysoce przezroczyste kształty, dość bezbarwne w porównaniu z pozostałymi obiektami na powierzchni

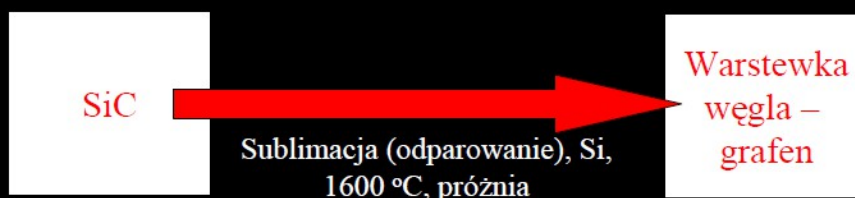
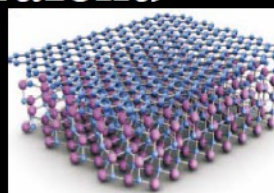


## Schemat otrzymywania grafenu



# Schemat otrzymywania grafenu

J. Hass et al., *J. Phys. Cond. Matter.*, 2008



Ściśle określone i kontrolowane warunki.  
Produkt końcowy dość niejednorodny.

# Schemat otrzymywania grafenu

I. Kamińska, *Chem. Commun.*, 2012



# Schemat otrzymywania grafenu

I. Kamińska, *Chem. Commun.*, 2012

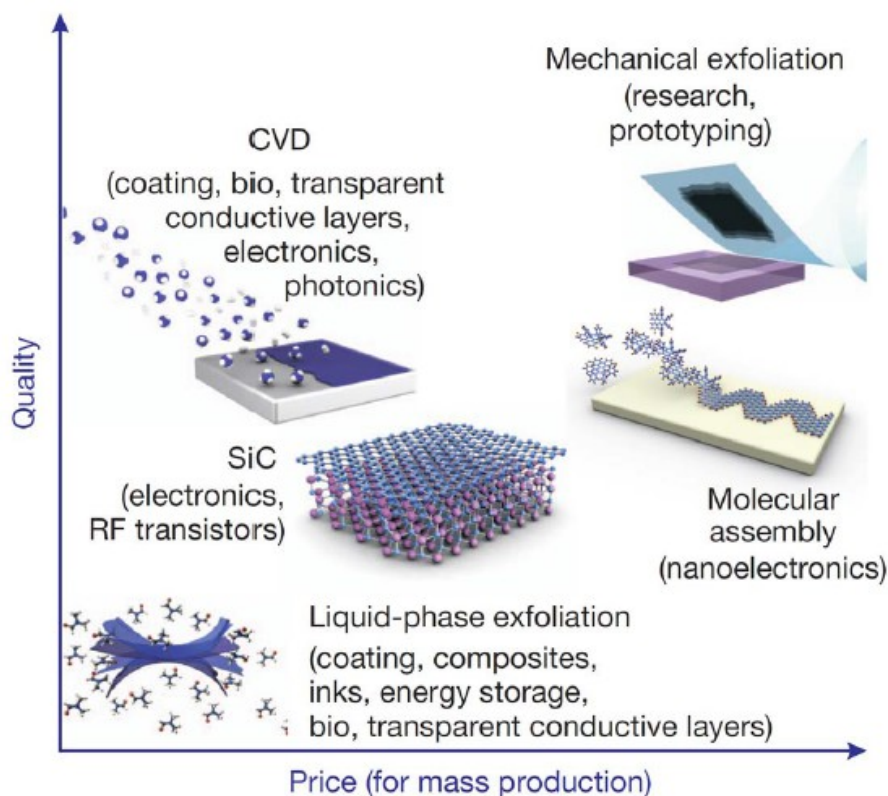


Figure 1 | There are several methods of mass-production of graphene, which allow a wide choice in terms of size, quality and price for any particular application.

Doświadczalne wyodrębnienie grafenu spowodowało lawinę badań na całym świecie. Okazał on się nie tylko **najcieńszym** ze wszystkich znanych materiałów, ale również niezwykle **wytrzymałym i sztywnym**. Co więcej, w postaci czystej **przewodzi elektrony w temperaturze pokojowej lepiej niż jakakolwiek inna substancja**.

Teraz w laboratoriach na całym świecie technolodzy szczegółowo badają ten materiał, próbując ustalić, **czy można będzie z niego produkować supertwarde kompozyty, inteligentne wyświetlacze, ultraszybkie tranzystory i komputery na kropkach kwantowych**.

Jednocześnie szczególna natura grafenu w skali atomowej **umożliwia fizykom wgląd w zjawiska**, które muszą być opisywane przez **relatywistyczną mechanikę kwantową**. Badania takich zjawisk, jednych z **najbardziej egzotycznych w przyrodzie**, były dotąd domeną **astrofizyków i fizyków wielkich energii**, którzy do tego celu używające droższych, bo **wartych miliardy dolarów akceleratorów cząstek**. *Grafen pozwala na sprawdzanie przewidywań relatywistycznej mechaniki kwantowej za pomocą aparatury mieszczącej się na laboratoryjnym stole.*

Po pierwsze, mimo wciąż stosunkowo prymitywnych metod wytwarzania wykazuje on zadziwiająco **wysoką jakość**, co wynika z połączenia czystości węglowego składu z uporządkowaniem sieci, w której układają się atomy węgla.

**Badaczom nie udało się dotąd znaleźć w grafenie choćby jednego defektu, na przykład luki w jakimś węźle sieci czy też atomu leżącego nie na swym miejscu.** Ten doskonały porządek krystaliczny najwyraźniej bierze się z silnych, lecz elastycznych wiązań międzyatomowych, które wytwarzają substancję twardszą od diamentu, ale pozwalają się wyginać płaszczyznom atomowym pod wpływem zewnętrznej siły mechanicznej. A ta elastyczność sprawia, że cała struktura dość łatwo znosi nawet duże deformacje i atomy nie muszą się przetasowywać, aby dopasować się do odkształcenia.

Druga wyjątkowa właściwość grafenu polega na tym, że jego elektrony przewodnictwa nie tylko podróżują w dużej mierze bez przeszkód przez sieć krystaliczną, lecz robią to znacznie szybciej, tak jakby miały o wiele mniejszą masę niż elektrony przemieszczające się w zwykłych metalach i półprzewodnikach.

**I rzeczywiście - elektrony w grafenie (może odpowiedniejszym określeniem byłoby tu „nośniki ładunku elektrycznego”) są ciekawymi tworam i żyjącymi w dziwnym świecie, w którym ważną rolę odgrywają reguły analogiczne do tych w relatywistycznej mechanice kwantowej.** Taki rodzaj oddziaływania w ciele stałym, o ile wiadomo, występuje tylko w grafenie. Dzięki temu nowemu materiałowi z ołówka relatywistyczna mechanika kwantowa nie ogranicza się już do kosmologii czy fizyki wielkich energii, lecz wkroczyła do laboratoriów.

# Obszary zastosowania grafenu

## WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE

- wysokowytrzymałe nanowłókna oraz nanodruty
- membrany molekularne
- cienkie warstwy
- kontenery cząsteczkowe

## WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE

- czujniki elektrochemiczne
- czujniki spektroskopowe
- materiały kompozytowe
- biosensory (diagnostyka medyczna)

## WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE I OPTYCZNE

- tranzystory
- spinotronika
- diody emitujące światło
- ogniwa fotowoltaiczne
- fotodetektory (telekomunikacja)
- ogniwa słoneczne
- wyświetlacze ciekłokrystaliczne

# Nadchodzi epoka grafenu

WELCOME TO THE GRAPHENE AGE

**SOLAR PANELS**  
MIT professors have shown how graphene could be used to make the electrodes in organic solar cells cheaper, lighter and more flexible than in current systems.

**AIR TRAVEL**  
Using graphene would enable aeroplane manufacturers to develop extremely strong, yet light components – bringing down weight and therefore reducing fuel costs.

**MOBILE PHONES**  
Nokia is exploring the potential uses of graphene in mobile devices. Aside from smaller, more flexible phones, it may allow built-in solar power and transparent electronics.

**A CLOSER LOOK AT GRAPHENE**

Graphene is a one-atom thick form, or allotrope, of carbon – other allotropes include diamond and graphite. It is often described as an atomic-scale chicken wire constructed of carbon atoms and their bonds. When graphene sheets are stacked, three million sheets would be needed to create a 1mm thickness. It's been claimed that it is the strongest material known to man, that a clingfilm-thick layer could support an elephant. Despite its strength it can be stretched by 20% without being damaged. It is also an excellent conductor of electricity and the best conductor of heat that has been discovered.

**George Osborne on a visit to the Manchester University lab of Professors Geim and Novoselov**

**FLEXIBLE SCREENS**  
Researchers in South Korea have produced a continuous layer of graphene 60nm wide. This has opened up possibilities in electronics. "You could theoretically roll up your iPhone and stick it behind your ear like a pencil," claims one scientist.

**DNA SEQUENCING**  
Researchers at British firm Oxford Nanopore, building on discoveries made at Harvard, claim that using graphene could reduce the cost and speed up the process of DNA sequencing.

**PROSTHETICS**  
Aside from allowing for the construction of stronger, more flexible and lighter limbs, its conductivity opens up new possibilities for its use in the electrodes used to turn brain signals into movement.

**COMPUTER CHIPS**  
Geim and Novoselov have been working on demonstrating how graphene could replace silicon as the key material in electronic circuits. IBM is one of many electronics firms experimenting with graphene conductors.

GRAPHIC: PETER ORRIST



# **SORBENTY NANOPOROWATE**

## Czy nanotechnologia przyniesie przemiany równie nowej rewolucji przemysłowej?

Ostatnie oceny wskazują, że całkowite światowe inwestycje rządowe badania nad nanotechnologia osiągnęły dotąd 40 mld \$ a tylko w samym roku 2009 – 9.75 mld \$. Ponad 60 krajów uczestniczy w programach badan w tym własnie obszarze.

Wedlug *Technical Reports for Scientifica*, Londyn, kwiecień 2009, „...nanotechnologia jest krytycznym wskaźnikiem kompetencji technologicznej kraju...”

Korzystając z „web-side” można uzyskać informacje o 1015 produktach konsumpcyjnych, w większości dotyczących obszarów zdrowia i rekreacji oraz wyposażenia domu i ogrodu.

Nanotechnologia w znacznym stopniu koryguje dotychczasowe schematy prowadzenia badań naukowych, łącząc specjalistów w wielu odrębnych dziedzinach we wspólnych wysiłkach nad rozwiązaniem problemów istotnych z punktu widzenia nauki i technologii. Pozostanie badaczy w swych tradycyjnych „kacikach” nauki nie jest już dziś zasadne.

www.eqrtech.com

**MeehiMee Nano-Gold Toothbrush Gives You A Novel Experience.**

©2009 MeehiMee Nano-Gold toothbrush features a special double structure consisting of the upper and the lower bristles, which provide both cleaning and massaging functions. Containing nano-gold particles, the product offers a strong antibiotic effect as well. (Korea Pat. No. 0323279)



The upper bristles: Its soft size bristles close the teeth as well as the gap between the teeth and the gums. Plus, it safely massages the gums.

The lower bristles: The ordinary round bristles clean the teeth and the gums.

E.Q & Tech Corp.  
325-6, Dangjeong-dong, Guropo-si, Gyeonggi-do, Korea  
Tel: 02-31-429-8582 Fax: 02-31-428-8016 http: www.eqrtech.com E-mail: eq@eqrtech.com

Nanosilnik – stosowany w rozrusznikach serca

Szczoteczki wykonane z polimerów zmodyfikowanych nanoszltem są wolne od zagrożenia gromadzenia się na nich bakterii

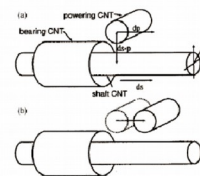
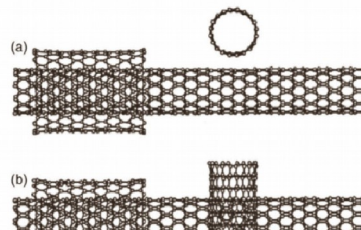
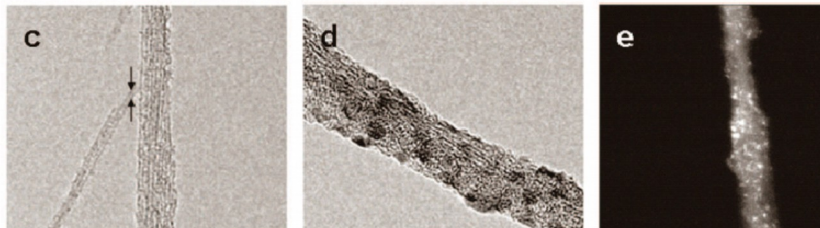
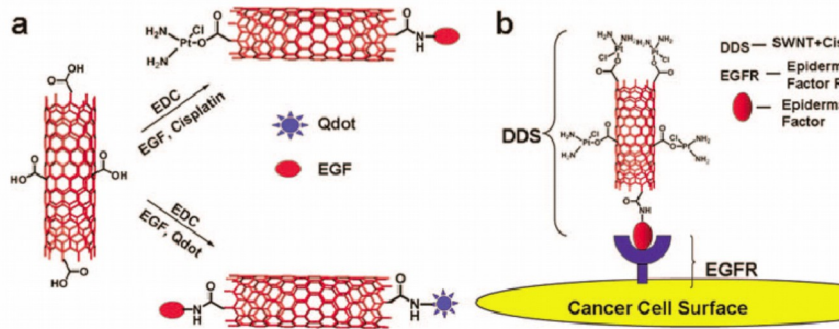
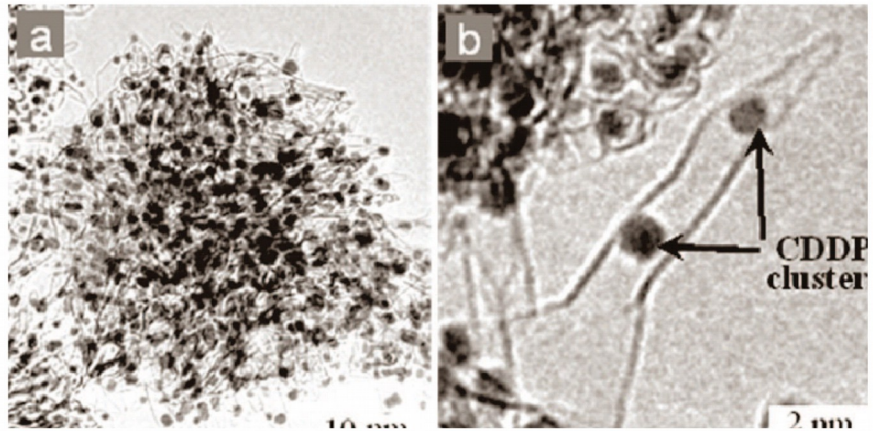


FIG. 1. (a) Schematic diagram of the CNT motor. Each column represents a power CNT, a shaft CNT, and a bearing CNT. The definition of  $d_p$ ,  $d_s$ , and  $d_b$  is shown in the figure. (b) Schematic diagram of the rotational motion of the power CNT that drives the CNT motor.



# Nanomedycyna



## Sorbenty nanoporowate

### Kumulacja wodoru pojazd – 500 km bez tankowania

The largest obstacle to the implementation of a hydrogen-based economy is storage. This is particularly true for transportation applications. In an attempt to prod development of viable hydrogen-storage systems for vehicles, the U.S. Department of Energy has established a series of milestones.<sup>2</sup> By the year 2010 storage systems must meet standards of 6% by weight and 45 kg/m<sup>3</sup> by density. These targets increase to 9% by weight and 81 kg/m<sup>3</sup> by density by 2015. It should also be noted that these weight percentages are for the total storage system; for example, the 2010 target actually amounts to about 8–12% by material weight alone to compensate for the total weight of the charged storage system.

### IRMOF-8 – 2.5 % wodoru

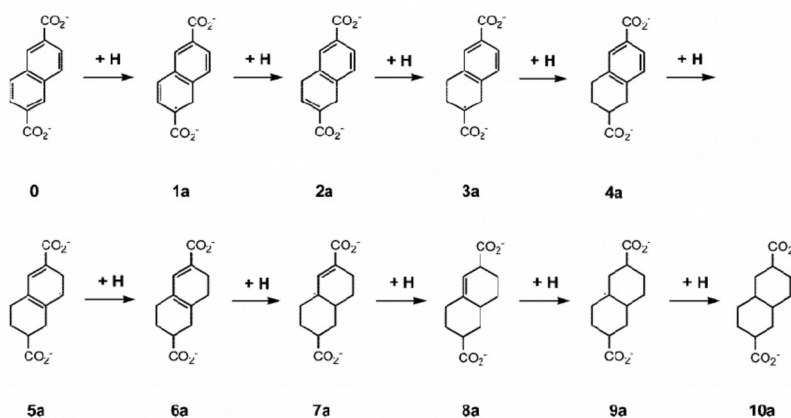



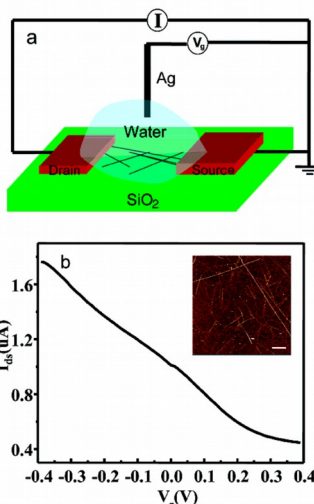


Figure 5. Sequential addition of atomic hydrogen to naphthalene-2,6-dicarboxylate (NDC).

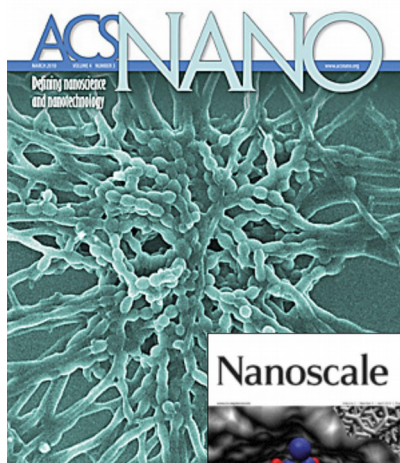
# Nanoelektronika

## Applications Stemming from Carbon Nanotube Discovery

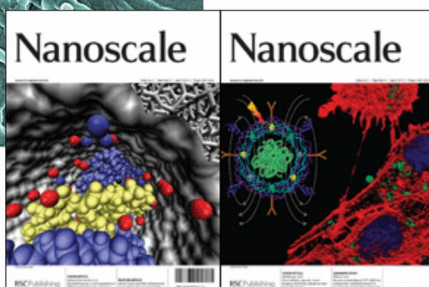
- 1991 Jun. 25 **NEC Discovers Helical Structure "Carbon Nanotube"**  
Nov. Nature, Vol. 354 No. 6348 p.56  
"Helical microtubules of graphitic carbon" 
- 1993 Jan. **NEC Succeeds in Developing Carbon Nanotubes Filled With Different Materials**  
Nature, Vol. 361 No. 6410 p.28  
"Capillarity-induced filling of carbon nanotubes"
- Jun. **The Discovery of Single-shell Carbon Nanotubes**  
Nature, Vol. 363 No. 6430 p.17  
"Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter"
- 1996 Jul. **NEC Succeeds in Measuring Electrical Properties of Individual Carbon Nanotubes**  
(NEC Corporation & NEC Research Institution Inc.)  
Nature, Vol. 382 No. 6586 p.54  
"Electrical conductivity of individual carbon nanotubes" 
- 1998 Mar. **The Discovery of Carbon Nano-horns**  
(JST\* International cooperative research project "Nanotubules Project")  
Chem. Phys. Lett., 309, p.165  
"Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nanotubes" Corporation
- 1999 Aug. **NEC Develops Nano-Fabrication Technique for Carbon Nanotubes**  
(NEC & Japan Science and Technology Corporation-International Cooperative Research Project (JST-ICORP))
- 2001 Aug. **NEC uses Carbon Nanotubes to Develop a Tiny Fuel Cell for Mobile Applications** \*NEC, JST, Institute of Research and Innovation \*\*  
Sept. **Tsukuba Symposium on Carbon Nanotubes**
- 2002 Nov. **NEC Succeeds in Operating Top-Gate Carbon Nanotube Transistors for LSI**
- 2003 Feb. **Fuel Cell Powered Notebook PC**  
(Exhibited at "Nano Tech 2003") 
- Jun. **Unveiling of Notebook PC with Built-in Fuel Cell**
- Sept. **Smaller Fuel Cell for Notebook PCs**  
Exhibited at "WPC EXPO 2003" at Makuhari Messe in Chiba, Japan
- 2004 Oct. **Tests Verify Carbon Nanotube Enable Ultra High Performance Transistor**  
**Realizes Control of Position & Diameter of Carbon Nanotube**



**Figure 1.** (a) Scheme of using a silver wire to modulate the conductance of SWNT thin film FETs via solutions. The widths of the electrodes are 2–4 μm, the distance of the electrodes is about 100 μm, and the size of the water drop is about 25 μL. (b) A drain–source current ( $I_{DS}$ ) vs gate voltage ( $V_g$ ) for a SWNT thin film device (bias, 20 mV). Inset: An atomic force microscope image of the SWNT film between the electrodes (scale bar, 500 nm).



ACS Publications  
High quality. High impact.



[www.nanonet.pl](http://www.nanonet.pl)

[www.nano-technologie.pl](http://www.nano-technologie.pl)

[www.chem.uni.torun.pl/~aterzyk](http://www.chem.uni.torun.pl/~aterzyk)

Adsorpcja: Podstawowe pojęcia (nanopory, nanomateriały), klasyfikacje izoterm adsorpcji

plynów podkrytycznych (IUPAC) i nadkrytycznych (Aranovich - Donohue),

wysokorozdzielcza metoda  $\alpha_s$ , równanie

Kelvina, podstawowe modele analityczne: Langmuir, BET, DA.

Sorbenty: alotropy węgla, fulereny i nanorurki, modele budowy węgli

aktywnych. Zeolity i materiały typu MCM. Heterogeniczność

powierzchni: GAI, Metoda Nguyena i Do, modelowanie molekularne

powierzchni heterogenicznych (Gaussian). Symulacje komputerowe.

## Porosity Evaluation of Intrinsic Intraparticle Nanopores of Single Wall Carbon Nanohorn

K. Murata and K. Kaneko\*

*Chemistry, Material Science, Graduate School of Natural Science and Technology,  
Chiba University 1-33 Yayoi, Inage, Chiba 263-8522, Japan*

W. A. Steele

*Department of Physics and Chemistry, Pennsylvania State University,  
University Park, Pennsylvania 16802*

F. Kokai and K. Takahashi

*Laser Research Center, Institute of Research and Innovation, 1201 Takada,  
Kashiwa, Chiba 277-0861, Japan*

D. Kasuya,<sup>†</sup> M. Yudasaka,<sup>‡</sup> and S. Iijima<sup>†,§</sup>

*Japan Science and Technology Corporation, NEC Corporation, 34 Miyukigaoka,  
Tsukuba 305-8501, Japan, Department of Physics, Meijo University,  
1501 Shiogamaguchi, Tenpaku, Nagoya 468-8502, Japan, and Japan Science and  
Technology Corporation*

Received January 29, 2001 (Revised Manuscript Received March 2, 2001)

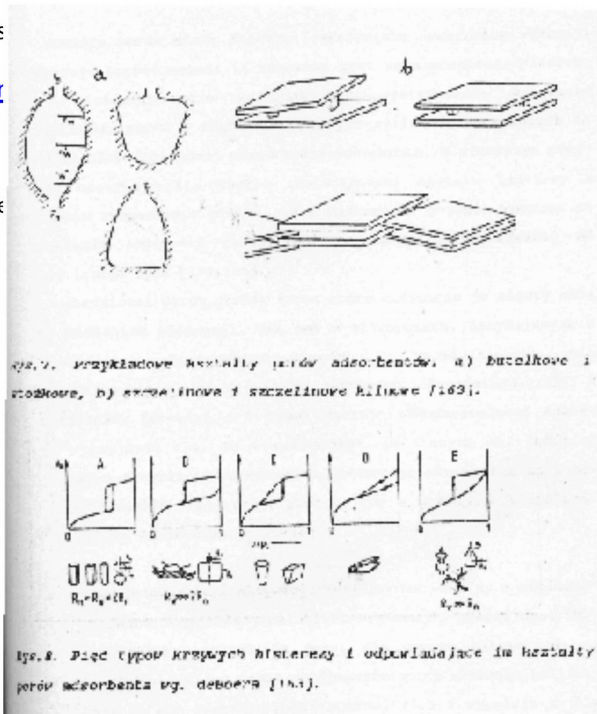
NANO  
LETTERS

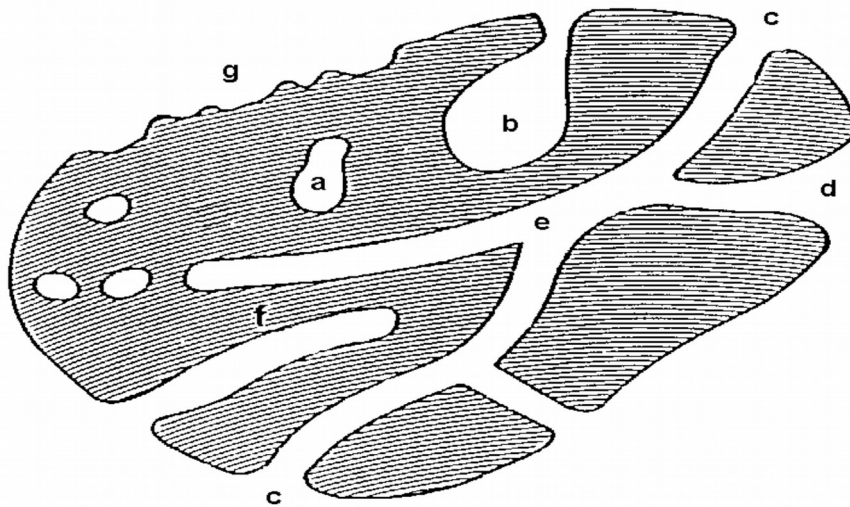
2001  
Vol. 1, No. 4  
197-199

Pores having pore width  $w < 2$  nm and those of  $2 \text{ nm} < w < 50$  nm are called micropores and mesopores, respectively, according to the IUPAC classification.<sup>7</sup> However the pore width of the internal pores of these NH particles is close to the critical size of 2 nm. Therefore, the term “nanopores” is used in this letter because nanopores, including micropores and small mesopores, have been often used.

Pory (Pores

different shape





Heterogeniczność ( $\xi$ )  
(Heterogeneity) (gec  
topografia powierz

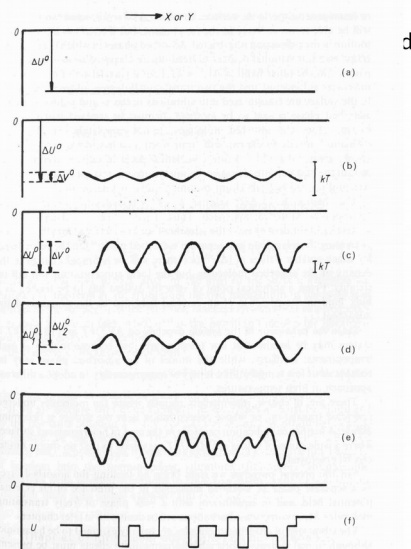
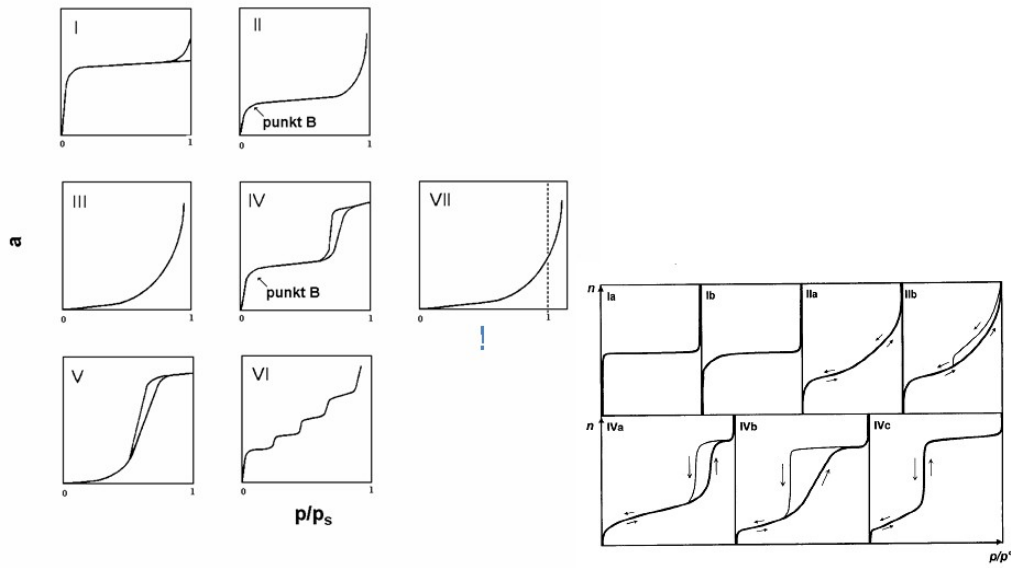


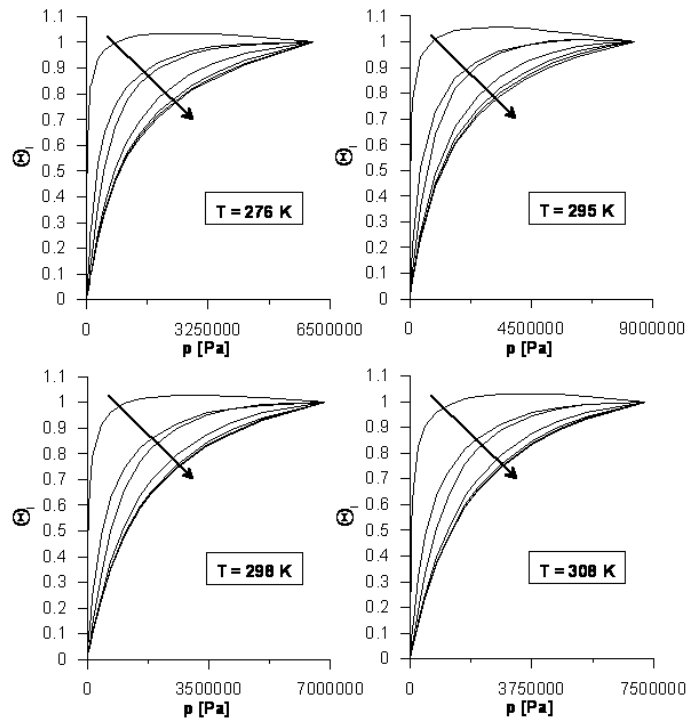
Figure 1.3. Variation of  $\Delta U^0$  across the surface of an adsorbing solid: (a) perfectly homogeneous surface; (b) homogeneous periodic surface; (c) homogeneous site surface; (d) heterogeneous periodic surface; (e) random heterogeneous surface; (f) patchwise or homotactic heterogeneous surface corresponding to (a).



# KLASYFIKACJA IZOTERM (IUPAC)

adsorption isotherms for gases at subcritical conditions-IUPAC classification





Ogólna klasyfikacja izoterm (general classification of Aranovich and Donohue)

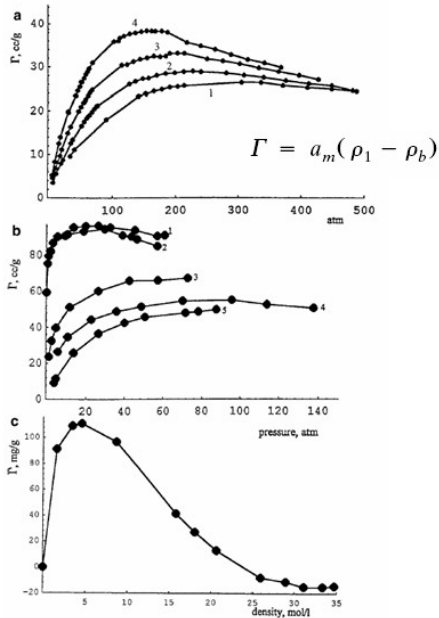


FIG. 2. Gibbs adsorption isotherms under supercritical conditions: (a) for N<sub>2</sub> on alumina at 348 K (1), 323 K (2), 298 K (3), and 273 K (4); (b) for CO<sub>2</sub> (1), N<sub>2</sub>O (2), CO (3), N<sub>2</sub> (4), and Ar (5) on zeolite at T = 298 K. (c) for N<sub>2</sub> on activated carbon at T = 298 K (pressures range from 0 to 650 MPa).

Aranovich and Donohue – 1998

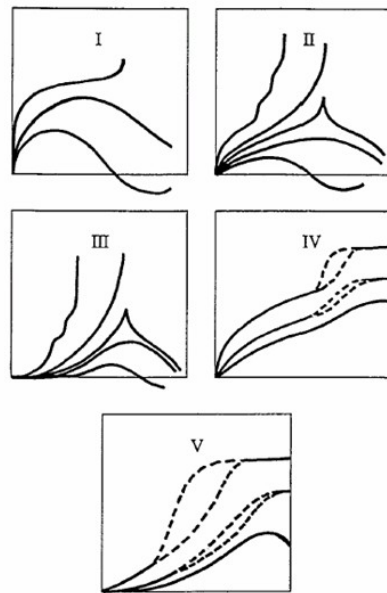


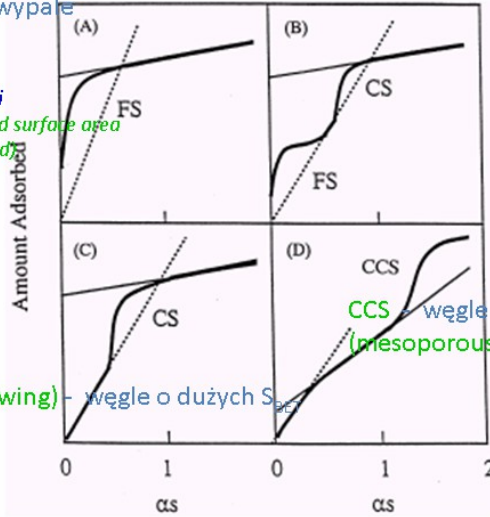
FIG. 18. New classification of adsorption isotherms.

# Węgłe aktywne (active carbons)

FS (filling swing) -  
węgłe o niskim wypaleniu  
(low burn-off)

Objętość porów  
Pole powierzchni  
(pore volume and surface area  
Can be calculated)

CS (cooperative swing) -  
węgłe o dużych  $S_{BET}$   
High BET surface area



CCS - węgłe mezoporowate  
(mesoporous carbons)

Fig. 1. Representative types of  $\alpha_s$ -plot for porous carbons. A bold solid line denotes  $\alpha_s$ -plot.

Jaki jest związek pomiędzy  $hr-\alpha_s$   
a dystrybucją porów (PSD)??  
(how  $hr-\alpha_s$  and PSD are related?)

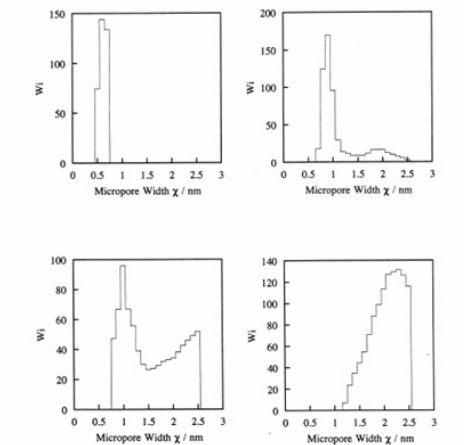
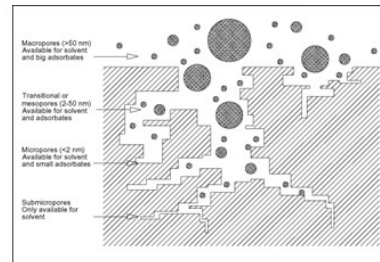


Fig. 8. PSD model of each type of activated carbons. (a) MS, (b) R, (c) B and (d) SAC types.

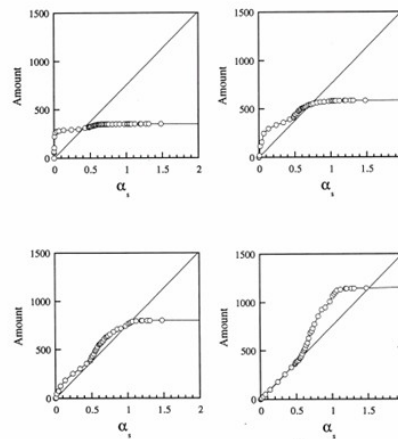


Fig. 9. Calculated  $\alpha_s$ -plots corresponding to the PSD in Fig. 8. Definition of each plot is same as Fig. 8.

## Heterogeneity of internal walls of CNs on high-resolution $\alpha_s$ plots

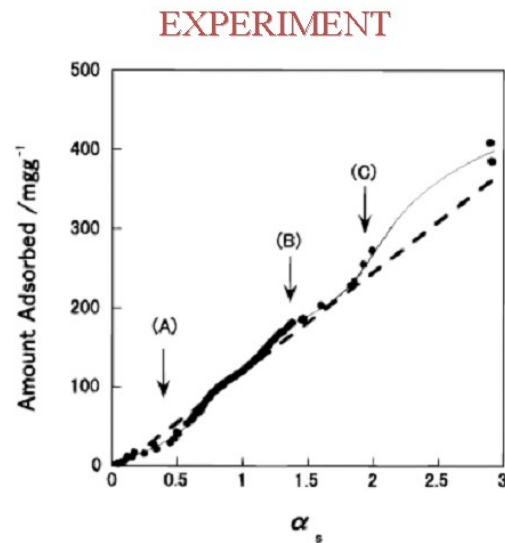
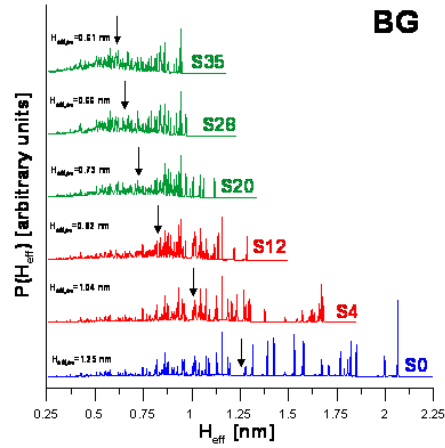
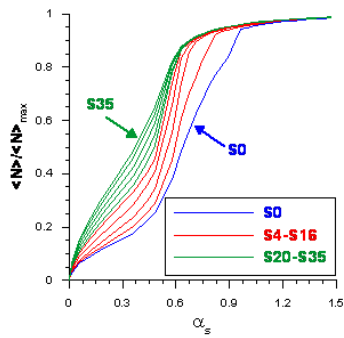


Figure 3. High-resolution  $\alpha_s$ -plot of the  $N_2$  adsorption isotherm. The broken line denotes layer-by-layer adsorption on the flat surface. There are three deviations of (A), (B), and (C).

S. Inoue, N. Ichikuni, T. Suzuki, T. Uematsu, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, 102, 4689, 1998

## APDS – adsorption potential distribution

$$F(A) = - \frac{d\Theta(p)}{d[RT \ln(p_0/p)]} = - \frac{d\Theta(p)}{dA}$$



BG

A.P. Terzyk, S. Fuernaniak, P.A. Gauden, P.J.F. Harris, J. Wlodek, P. Kowalczyk, *Hybrid Parallel Tempering Monte Carlo Simulations of Ar Adsorption in New Models of Microporous Non-graphitizing Activated Carbons - Effect of Microporosity*, *J. Phys.: Cond. Matt.*, 19, 406208 (2007),

## Najważniejsze modele adsorpcji (the most important adsorption models)

1) Langmuir

2) BET

3) Dubinin - Astakhov

1) Langmuir (monolayer adsorption, homogeneous surface)

2) BET  
(multilayer adsorption, homogeneous surface)

3) Dubinin and Astakhov (Primary micropore filling – volume filling of micropores)

# LANGMUIR

## A. Kinetic Derivation

The derivation that follows is essentially that given by Langmuir [9] in 1918, in which one writes separately the rates of evaporation and of condensation. The surface is assumed to consist of a certain number of sites  $S$  of which  $S_1$  are occupied and  $S_0 = S - S_1$  are free. The rate of evaporation is taken to be proportional to  $S_1$ , or equal to  $k_1 S_1$ , and the rate of condensation proportional to the bare surface  $S_0$  and to the gas pressure, or equal to  $k_2 P S_0$ . At equilibrium,

$$k_1 S_1 = k_2 P S_0 = k_2 P (S - S_1) \quad (\text{XVII-4})$$

Since  $S_1/S$  equals  $\theta$ , the fraction of surface covered, Eq. XVII-4 can be written in the form

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (\text{XVII-5})$$

where

$$b = \frac{k_2}{k_1} \quad (\text{XVII-6})$$

Alternatively,  $\theta$  can be replaced by  $n/n_m$ , where  $n_m$  denotes the moles per gram adsorbed at the monolayer point. Thus

$$n = \frac{n_m b P}{1 + b P} \quad (\text{XVII-7})$$

It is of interest to examine the algebraic behavior of Eq. XVII-7. At low pressure, the amount adsorbed becomes proportional to the pressure

$$n = n_m b P \quad (\text{XVII-8})$$

whereas at high pressure,  $n$  approaches the limiting value  $n_m$ . Some typical shapes are illustrated in Fig. XVII-3. For convenience in testing data, Eq. XVII-7 may be put in the linear form

$$\frac{P}{n} = \frac{1}{b n_m} + \frac{P}{n_m} \quad (\text{XVII-9})$$

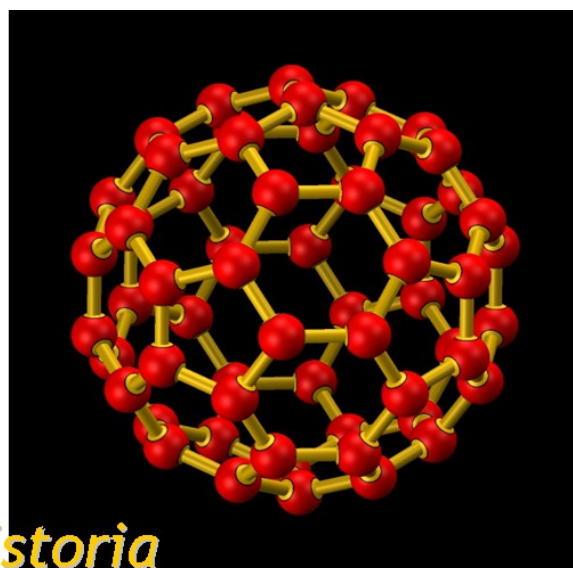
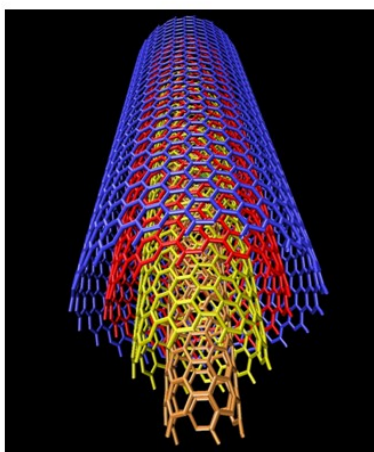
A plot of  $P/n$  versus  $P$  should give a straight line, and the two constants  $n_m$  and  $b$  may be evaluated from the slope and intercept. In turn,  $n_m$  may be related to the area of the solid:

# BET model

A paper written by Brunauer shortly before his death provides a rare glimpse into the bitterness with which this forefather of surface science looked back upon his lifetime career.<sup>1</sup> He opened his paper with "I am not sure that there is a paper in the last half century that produced as much adverse criticism as the BET<sup>2</sup> paper", and ends his account with "[Langmuir's] equation was one of the reasons for getting his Nobel Prize", whereas "The BET paper was recommended for the Nobel Prize but did not receive it." Adds Adamson:<sup>3</sup> "However, it is still, after almost 50 years, among the most frequently quoted papers in the field. As for practical applications, suffice it to say that one place alone, the Institute of Catalysis at the USSR Academy of Sciences, makes some ten thousand BET surface area measurements per year." This fascinating dichotomy of the BET equation reveals an important face of the modern scientific method: the ability to achieve tremendous progress in a field, using a theory that far from reflects reality. In a sense, the BET equation is a monument to the achievements of imperfection.

The main criticism of the BET model is that it uses two basic assumptions that are intrinsically inaccurate. The first is that all adsorbing surface sites are assumed to be energetically homogeneous, and the second is that only vertical interactions between adsorbed molecules and the adsorbent surface take place, thus neglecting lateral (horizontal) interactions between adjacent adsorbed molecules. In the light of these basic (and problematic) assumptions, the key question asked about the BET equation is whether the surface area measurement it provides is the "true", correct value. Although the general

## Nowe materiały węglowe



Historia

Właściwości

Zastosowania

# Fulereny

- Jedna z alotropowych odmian węgla

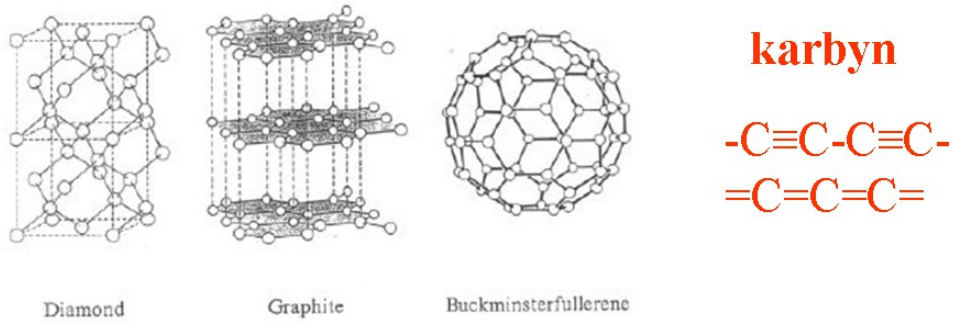


Figure 2.1 Three allotropes of carbon.

+

## Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations of Dynamic Fullerene Self-Assembly in Benzene Combustion

Biswajit Saha,<sup>†</sup> Sho Shindo,<sup>†</sup> Stephan Irlö,<sup>†,‡,\*</sup> and Keiji Morokuma<sup>†,\*</sup>

<sup>†</sup>Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Kyoto, 606-8303, Japan, and <sup>‡</sup>Institute for Advanced Research and Department of Chemistry, Nagoya University, Nagoya 464-8602, Japan

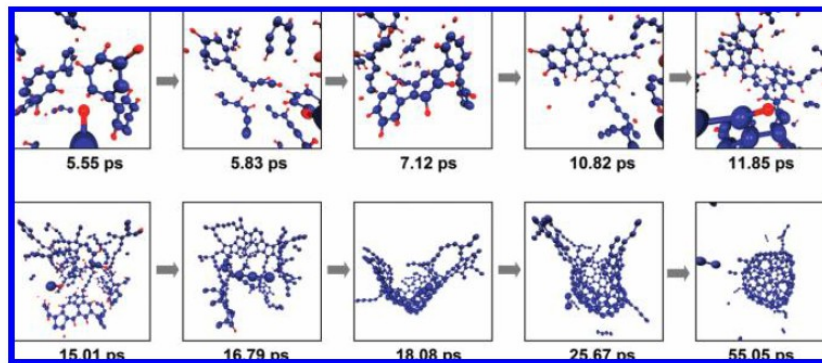
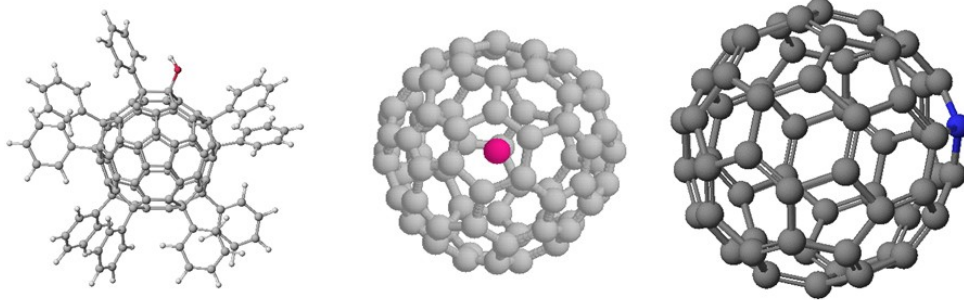


Figure 6. Snapshots from B2500Kg1\_19 showing key events. Positions of the carbon and hydrogen atoms are represented by big (blue) and small (red) spheres, respectively.



# Funkcjonalizacja fulerenów

- **Chemia egzohedralna** – reakcje przyłączania na zewnątrz cząsteczek fulerenów
- **Chemia endohedralna** – reakcje „zaklatkowania” obcego atomu w cząsteczce fulerenu
- **Heterofulereny** – reakcje częściowej substytucji atomu węgla w fulerenach przez atomy innych pierwiastków

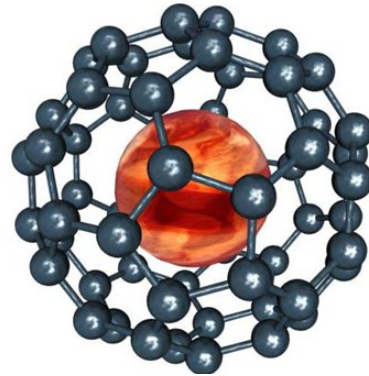


# Ciekawsze fulereny endohedralne

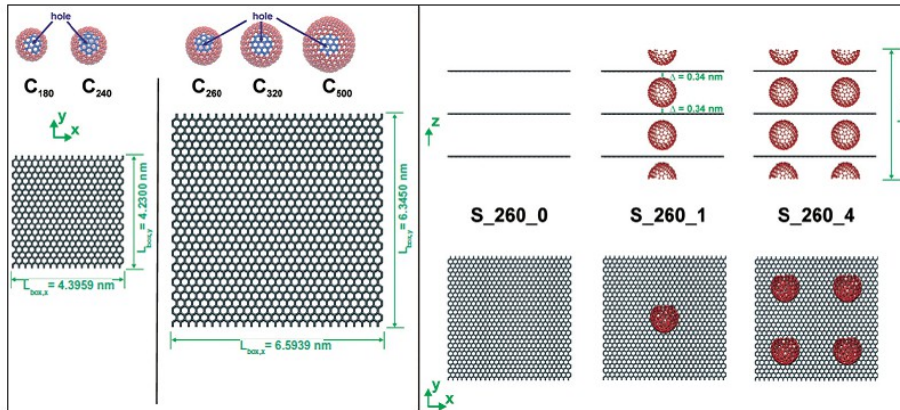
- $X@C_{60}$  - jeśli X to metal - fulereny nabywają własności przewodzące
- $M^{3+}@C_{60}$  - M atom metalu alkalicznego, są wysokotemperaturowymi nadprzewodnikami

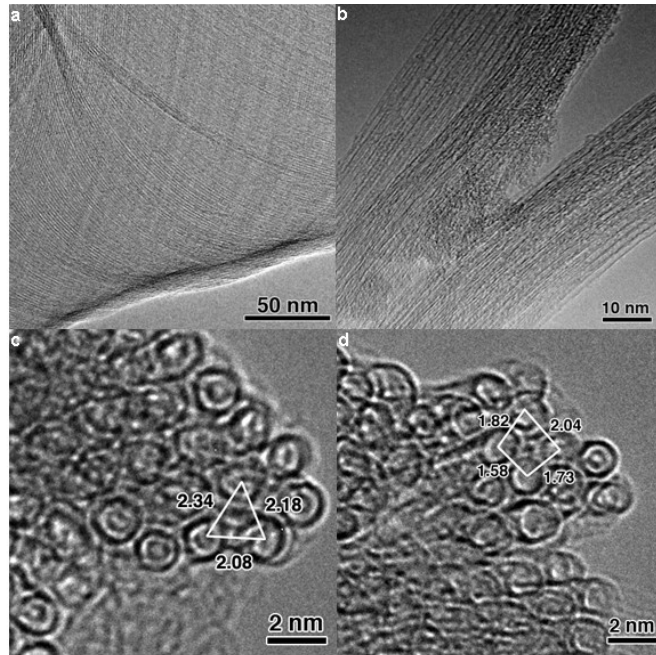
La, Ca, Sc, U, Ti, Hf, O, F, N

H ??????????

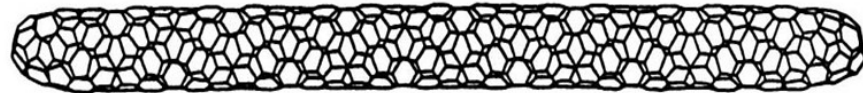
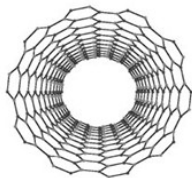


# Nanokontenery

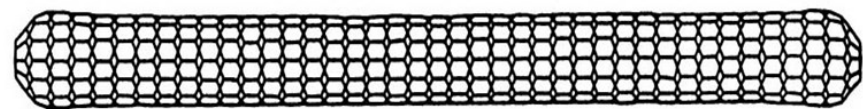
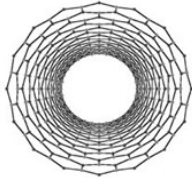




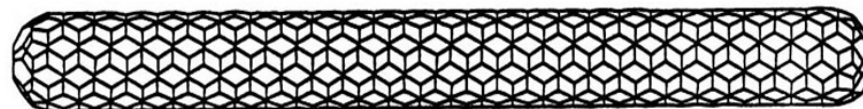
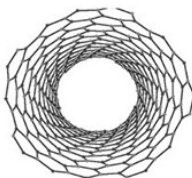
## Konfiguracje nanorurek



Konfiguracja fotelowa

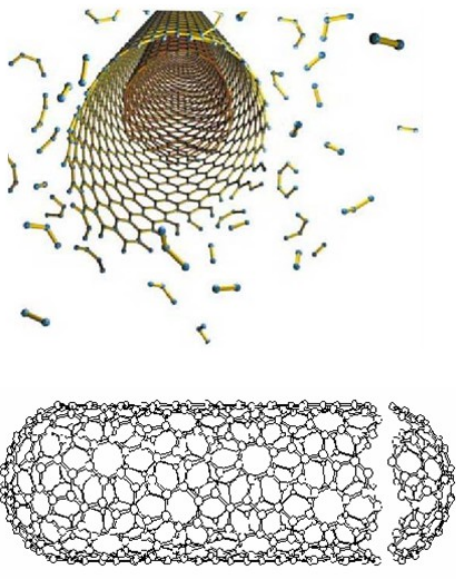










Konfiguracja zygzakowa



Konfiguracja chiralna

## Właściwości nanorurek węglowych



PARAMETR	NANORURKA JEDNOWARSTWOWA	DLA PORÓWNIANIA
 Rozmiar	Średnica 0.6-1.8 nm	Fotolitografia elektronowa pozwala uzyskać ścieżki o szerokości 50 nm i grubości kilku nanometrów
 Gęstość	1.33-1.40 g/cm <sup>3</sup>	Gęstość aluminium 2.7 g/cm <sup>3</sup>
 Wytrzymałość na rozciąganie	45 GP	Odporne na rozciąganie gatunki stali pękają przy około 2 GP
 Odporność na zginanie	Można je zgiąć pod dużym kątem i prosiować bez uszkodzenia	Metale i włókna węglowe pękają na granicach ziaren
 Obciążalność prądem elektrycznym	Szacuje się na 1 GA/cm <sup>2</sup>	Drut miedziany przepala się przy prądzie o gęstości około 1 MA/cm <sup>2</sup>
 Emisja połowa	Wystarczająca do pobudzenia luminoforu w odległości 1 μm po przyłożeniu napięcia 1-3 V	Ostrza molibdenowe wymagają pola o natężeniu od 50-100 V/μm, a ich czas życia jest dość krótki
 Przewodność cieplna	Przewiduje się, że w temperaturze pokojowej sięga 6000 W/m × K	Przewodność cieplna niemal czystego diamentu wynosi 3320 W/m × K
 Odporność na temperaturę	Stabilne do 2800°C w próżni i 750°C w powietrzu	Ścieżki metalowe w układach scalonych topią się w temperaturze 600°C-1000°C

## Obszary (perspektywicznych) zastosowań fulerenów

### WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE

- materiały smarujące
- włókna
- wysokowytrzymałe
- membrany molekularne
- cienkie warstwy
- materiały ściernie
- kontenery cząsteczkowe





### WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE

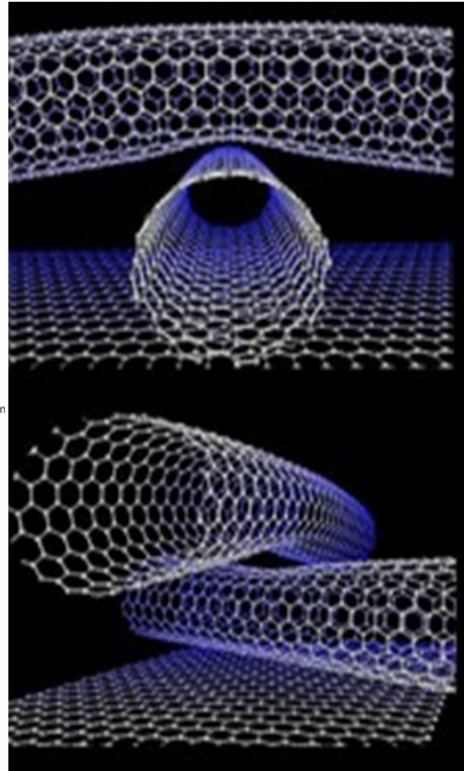
- katalizatory
- reagenty organiczne
- fotosensybilizatory
- preparaty farmaceutyczne
- baterie
- wysokoenergetyczne

### WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE I OPTYCZNE

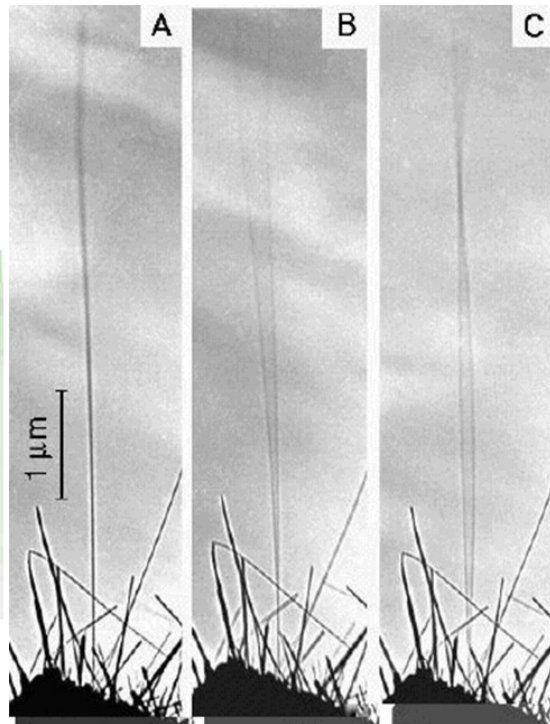
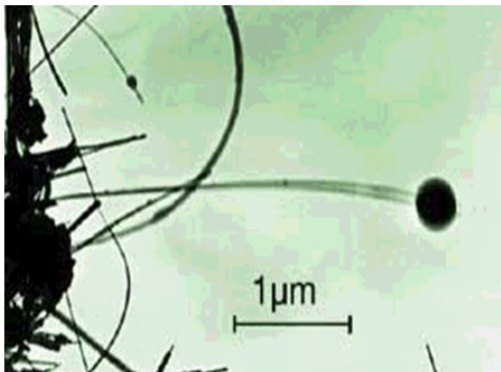
- czujniki akustyczne
- półprzewodniki
- nieliniowe urządzenia optyczne
- nadprzewodniki
- przetworniki elektrooptyczne

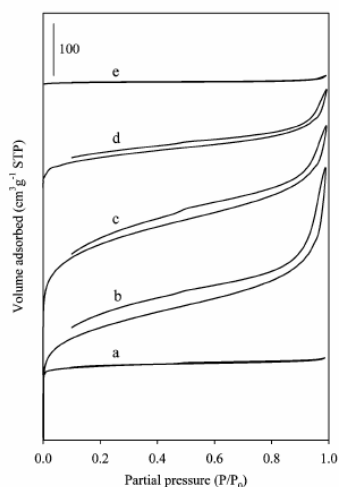
## Applications Stemming from Carbon Nanotube Discovery

- 1991 Jun. 25 [NEC Discovers Helical Structure "Carbon Nanotube"](#)  
 Nov. Nature, Vol.354 No.6348 p.56  
 "Helical microtubules of graphitic carbon" 
- 1993 Jan. [NEC Succeeds in Developing Carbon Nanotubes Filled With Different Materials](#)  
 Nature, Vol.361 No.6410 p.28  
 "Capillarity-induced filling of carbon nanotubes"
- Jun. [The Discovery of Single-shell Carbon Nanotubes](#)  
 Nature, Vol.363 No.6430 p.17  
 "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter"
- 1996 Jul. [NEC Succeeds in Measuring Electrical Properties of Individual Carbon Nanotubes](#)  
 (NEC Corporation & NEC Research Institution Inc.)  
 Nature, Vol.382 No.6586 p.54 
- 1998 Mar. [The Discovery of Carbon Nano-horns](#)  
 (JST\* International cooperative research project, "Nanotubulites Project")
- 1999 Aug. [Chem. Phys. Lett., 309, p.165](#)  
 "Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns" 
- Sept. [NEC Develops Nano-Fabrication Technique for Carbon Nanotubes](#)  
 (NEC & Japan Science and Technology Corporation-International Cooperative Research Project (JST-ICORP))
- 2001 Aug. [NEC uses Carbon Nanotubes to Develop a Tiny Fuel Cell for Mobile Applications](#) • NEC, JST, Institute of Research and Innovation •  
 Sept. [Tsukuba Symposium on Carbon Nanotubes](#)
- 2002 Nov. [NEC Succeeds in Operating Top-Gate Carbon Nanotube Transistors for LSI](#)
- 2003 Feb. [Fuel Cell Powered Notebook PC](#)  
 (Exhibited at "Nano Tech 2003") 
- Jun. [Unveiling of Notebook PC with Built-in Fuel Cell](#)  
 Sept. [Smaller Fuel Cell for Notebook PCs](#)  
 Exhibited at "WPC EXPO 2003" at Makuhari Messe in Chiba, Japan
- 2004 Oct. [Tests Verify Carbon Nanotube Enable Ultra High Performance Transistor](#)  
[Realizes Control of Position & Diameter of Carbon Nanotube](#)



## Nanowaga

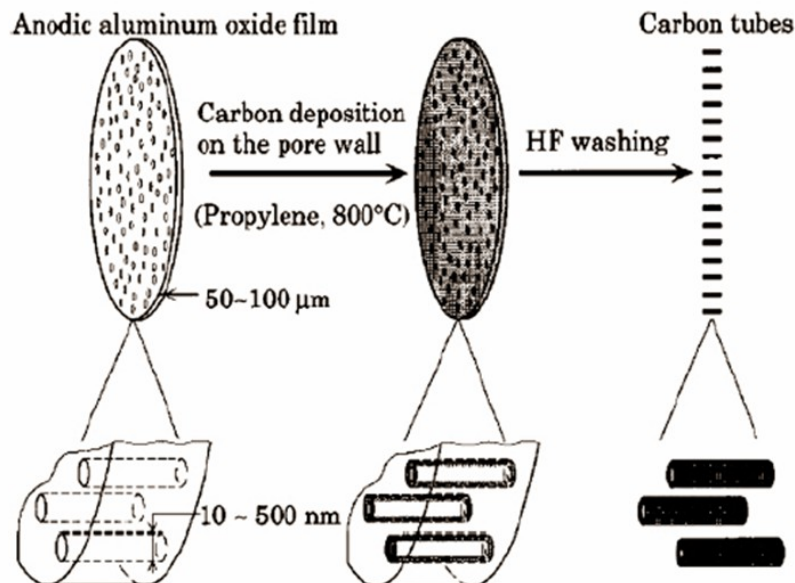




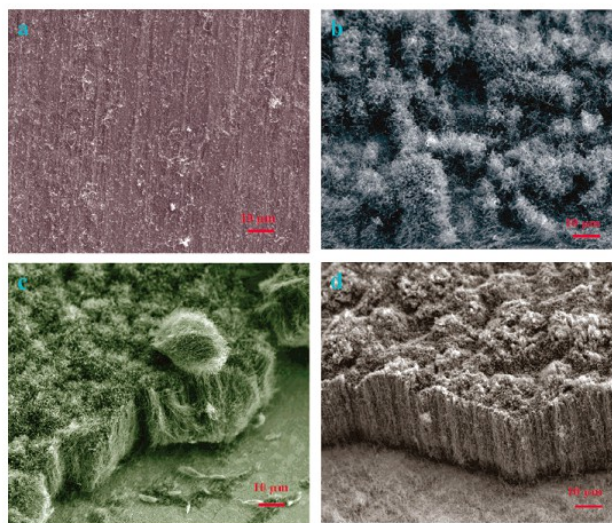
**Table 1. Textural Properties and Nitrogen Content of Carbon Nanotubes Prepared via Catalyzed Chemical Vapor Deposition (CCVD) Using  $\text{NH}_4$ -Exchanged Zeolite  $\beta$  as Substrate and Acetonitrile as Carbon Source at Various Temperatures**

sample	CVD conditions (°C)/duration (h)	N content (wt %)	surf area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	pore vol ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
CTube1	700/20	6.4	745	0.81
CTube2	750/20	6.8	886	0.75
CTube3	800/20	7.2	226	0.30
CTube4	900/20	8.9	24	0.03
zeolite $\beta$			487	0.25

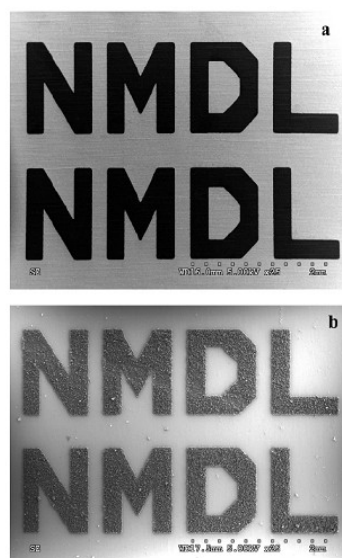
**Figure 8.** Nitrogen sorption isotherms of zeolite  $\beta$  (a) and carbon nanotubes prepared via CVD using  $\text{NH}_4$ -zeolite  $\beta$  as substrate and acetonitrile as carbon source at various CVD temperatures: (b) 700 °C; (c) 750 °C; (d) 800 °C; (e) 900 °C.



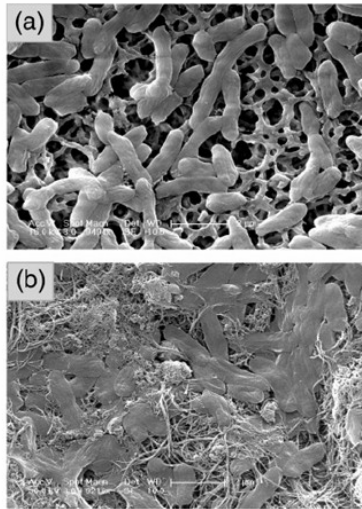
**Figure 1.** Schematic drawing of the formation process of carbon tubes.<sup>46</sup>



**Figure 1.** SEM micrographs of the MWNTs synthesized on various stainless steel samples: (a) as-received substrate, (b) substrate treated for 1 min (c) substrate treated for 5 min, and (d) substrate treated for 10 min.



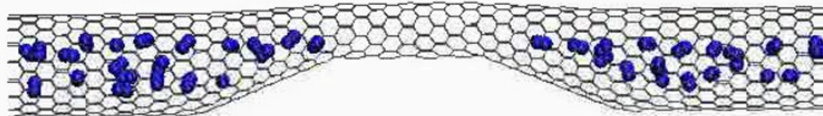
**Figure 3.** Selective growth of MWNT patterns on the stainless steel foil. (a) Top view of the stainless steel patterned with photoresist. The characters NMDL are not covered by the photoresist. (b) Nanotube growth only in the exposed regions of letter patterns on the stainless steel foil.



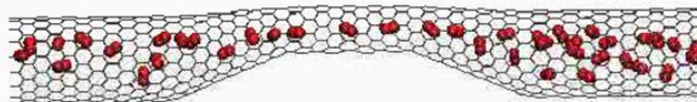
**Figure 3.** Scanning electron microscopy (SEM) images of *E. coli*. (a) Cells incubated without SWNTs for 60 min. Cells were filtered and observed via SEM on the filter. (b) Cells incubated with SWNTs for 60 min.

## Zastosowania „wirtualne”

Nitrogen  
1700-0900 SWCN with constriction



Oxygen  
1700-0900 SWCN with constriction





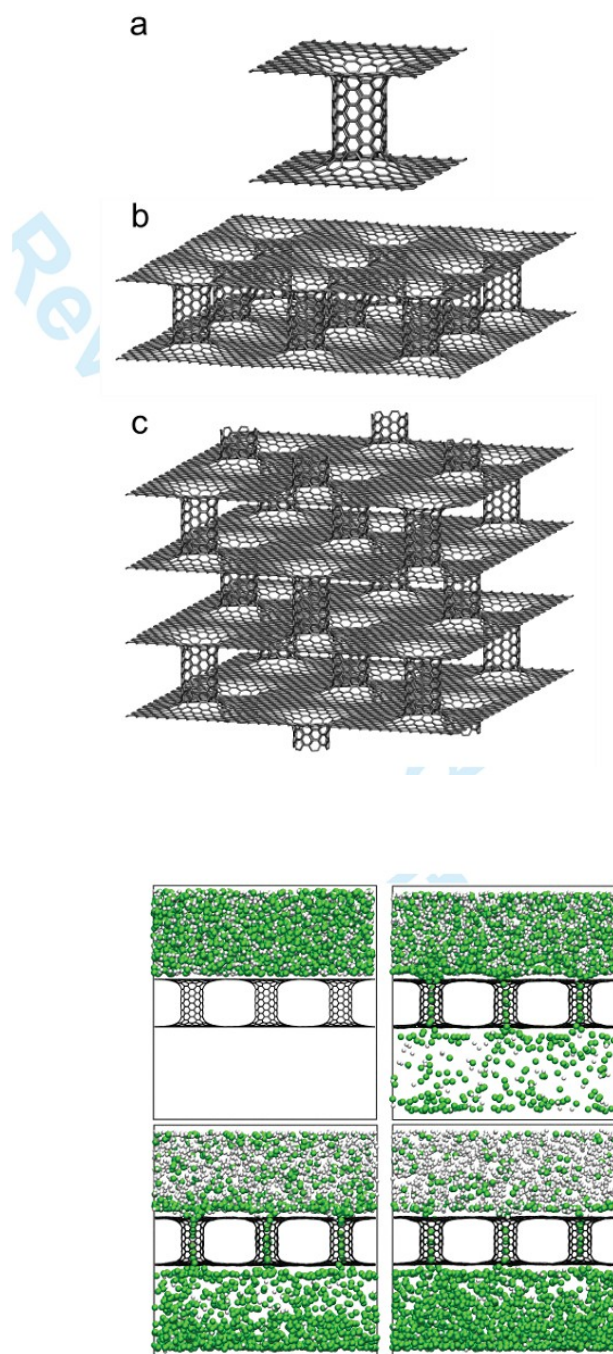
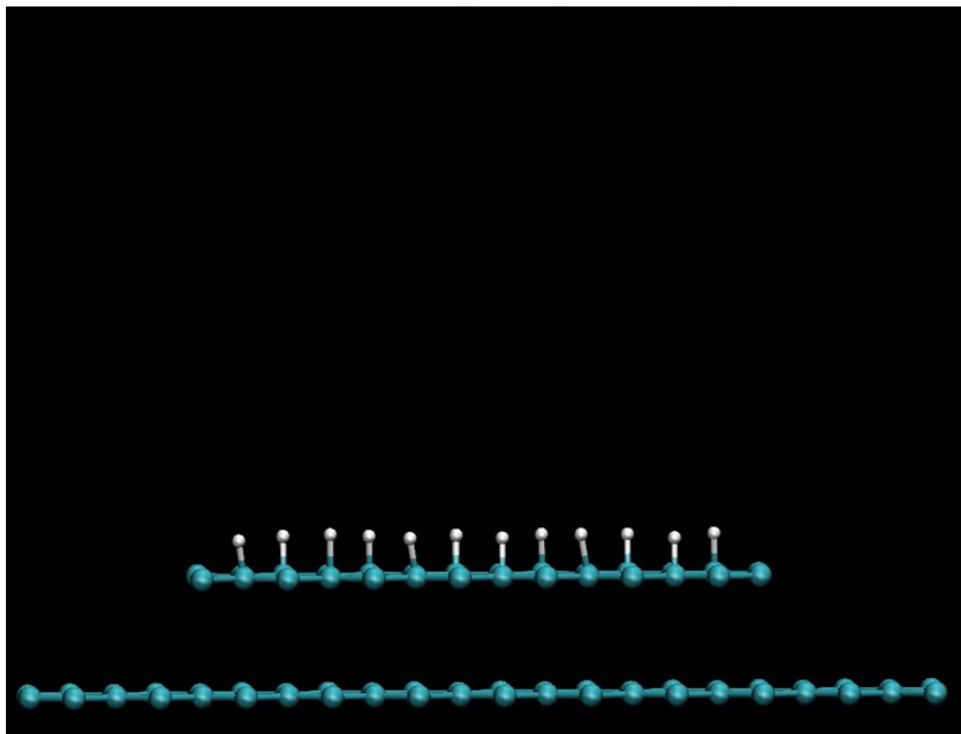
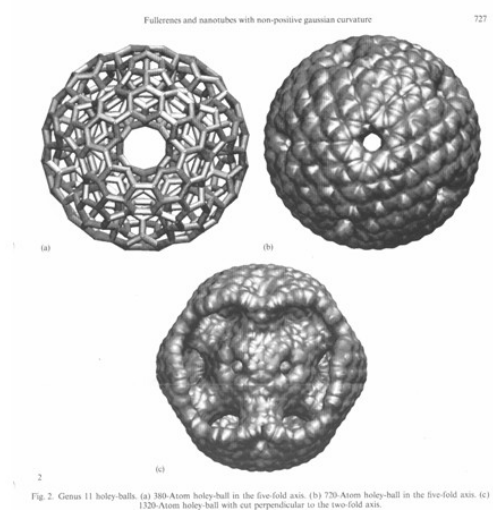
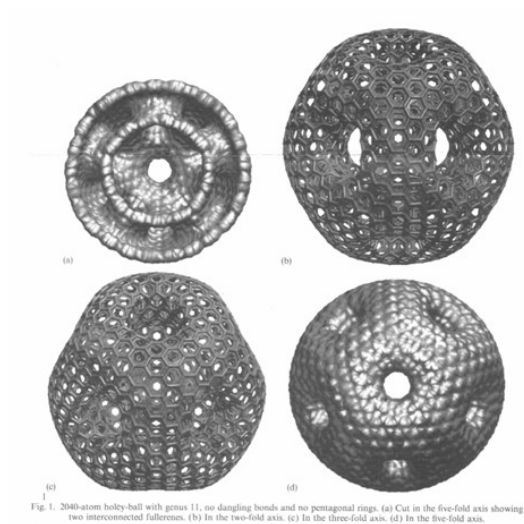


Figure 2: Non-equilibrium molecular dynamics simulations of krypton-helium mixture separation - sideview snapshots after 0, 1, 5, and 10 ns.

# „Wirtualna preparatyka”



## Fulerenofuturologia



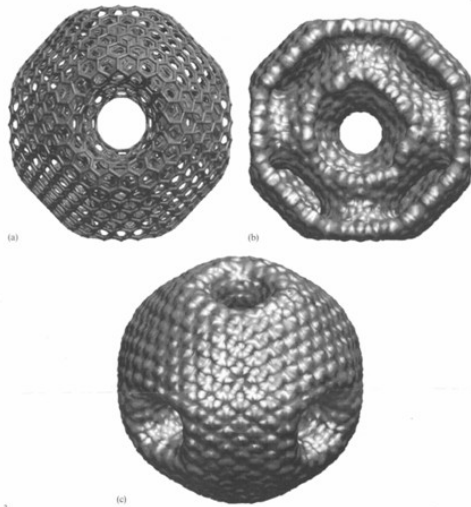


Fig. 3. 1896-Atom cubic ( $O_h$ ) holey-ball with genus 5. (a) Four-fold orientation. (b) Cut perpendicular to the four-fold axis. (c) Three-fold orientation.

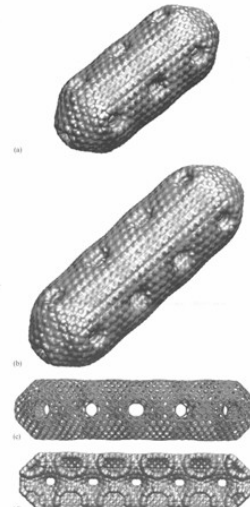


Fig. 4. Holey-tubes. (a) 2782-Atom holey-tube (genus 13). (b) 2886-Atom holey-tube (genus 17). (c) 3168-Atom holey-tube (genus 21). (d) Cut along the tube to see the interior of the 3168-atom holey-tube.

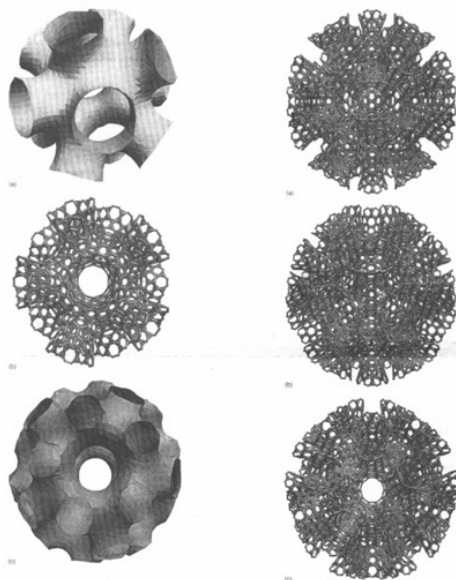


FIG. 1. (a) Central piece of the icosahedral nodal surface. (b) The piece in (a) is decorated with 1080 carbon atoms having heptagonal and hexagonal rings. (c) Bigger portion of the icosahedral nodal surface.

FIG. 2. 4080-atom piece of quasicrystalline icosahedral graphite with diameter of 47.08 Å. (a) Twofold axis. (b) Threefold axis. (c) Fivefold axis.

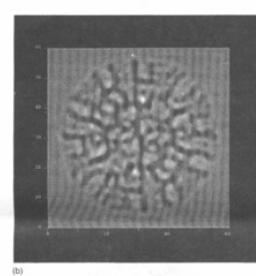
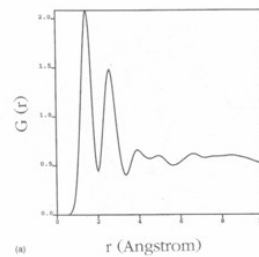
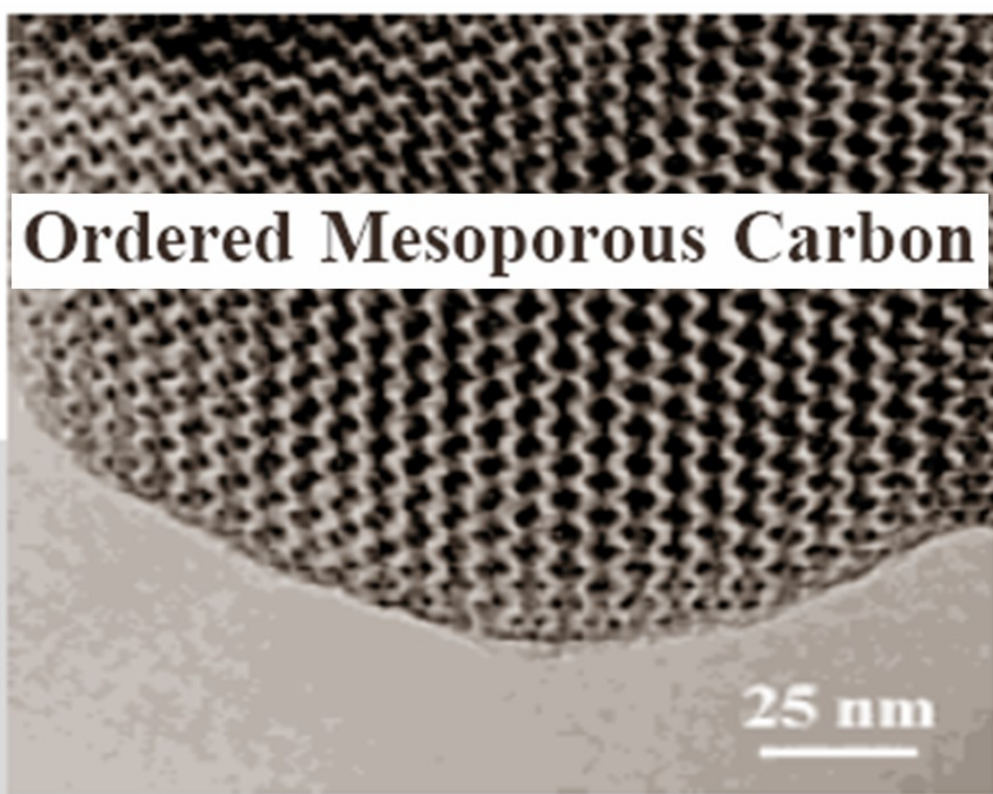
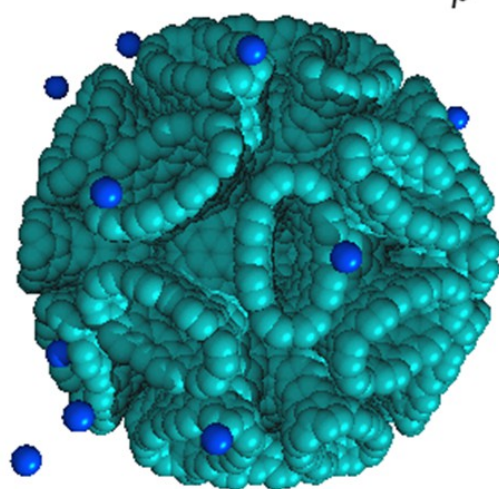


FIG. 3. (a) Radial distribution function  $G(r)$  of the 4080-atom icosahedral graphite sheet. (b) Computed high-resolution transmission electron microscopy image of the quasicrystalline icosahedral graphite in an arbitrary orientation, simulating a Jeol 400FX with defocus  $-450$  Å (scale in angstroms).

AGif - UNREGISTERED

$T = 303K$   
 $p = 0.4 MPa$



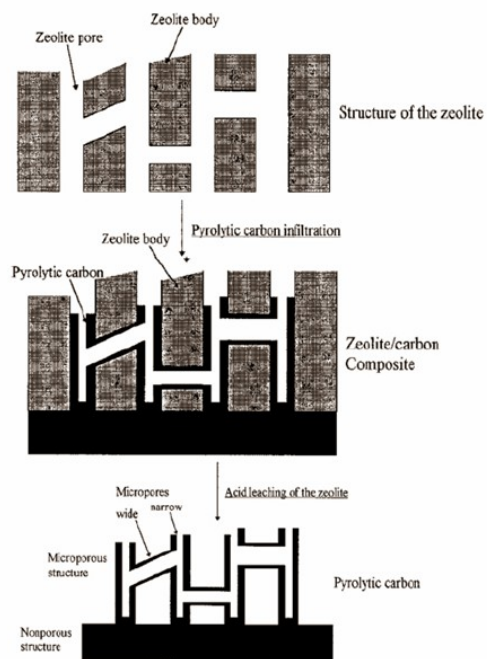
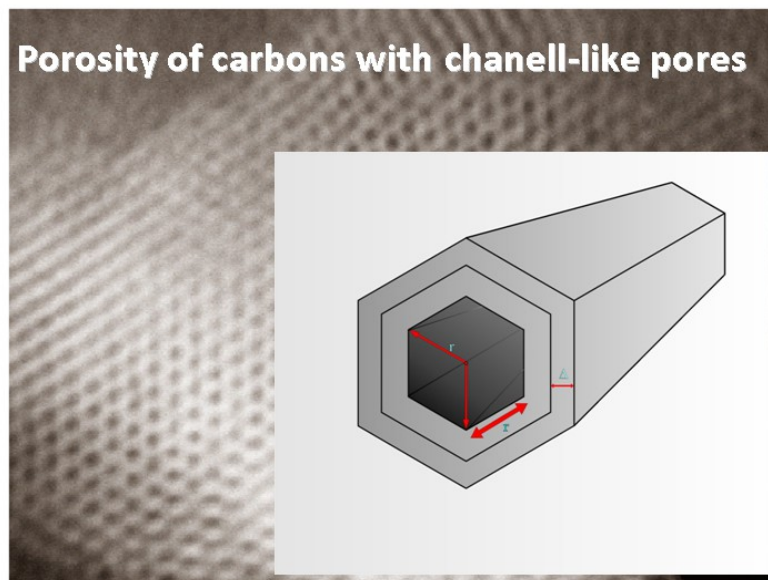


Figure 6. Scheme of pyrolytic carbon infiltration of zeolite, followed by removal of the zeolitic substrate.<sup>102</sup>

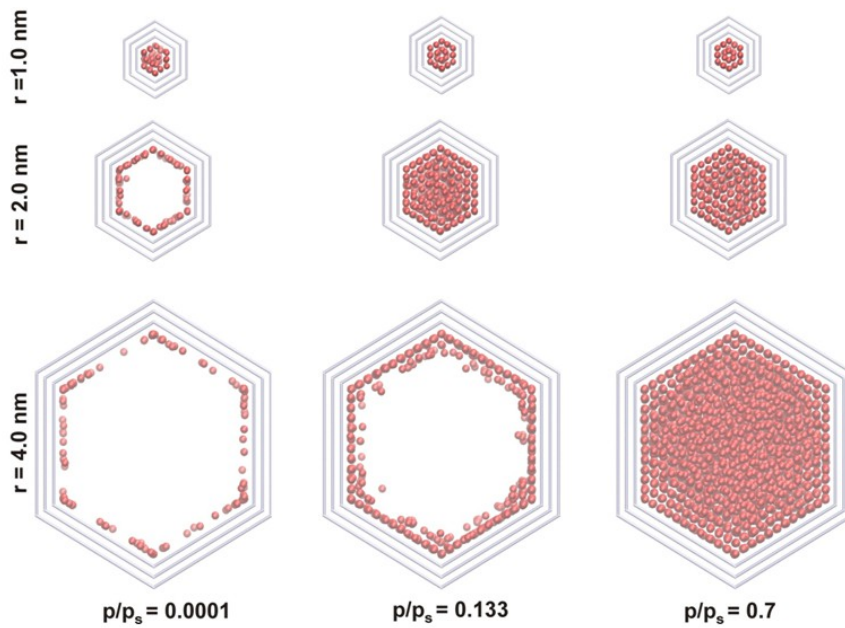
## 5, A dark-field TEM image of the carbon fiber sample Fiber-C-g

The scale bar is 100 nm.

C. Liang, S. J. Dai, J. Am. Chem. Soc. 18 (2006) 5316



## Snapshots from GCMC simulations of Ar adsorption at 77 K



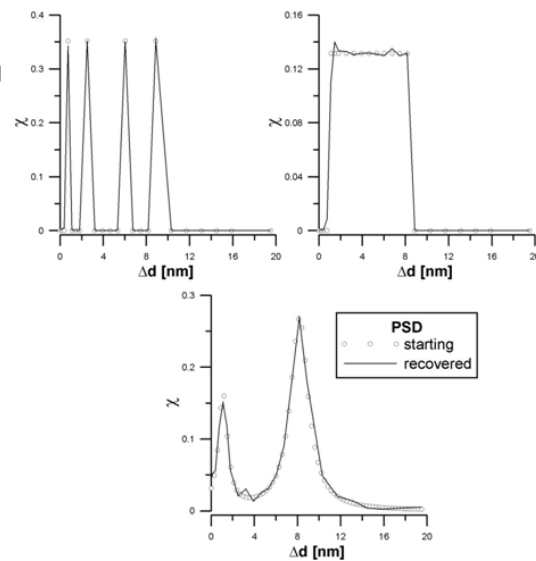
S. Furmaniak, A.P. Terzyk, M. Jaroniec, P.A. Gauden, *Argon Adsorption in Channel-like Mesoporous Carbons at 77 K: Grand Canonical Monte Carlo Simulations and Pore Size Analysis*, *Microporous and Mesoporous Materials*, (accepted - in press)

## PSD determination

$$\Theta_i(p) = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \Theta_i(p, x) \chi(x) dx = \sum_{i=1}^N w_i \Theta_i(p, x_i)$$

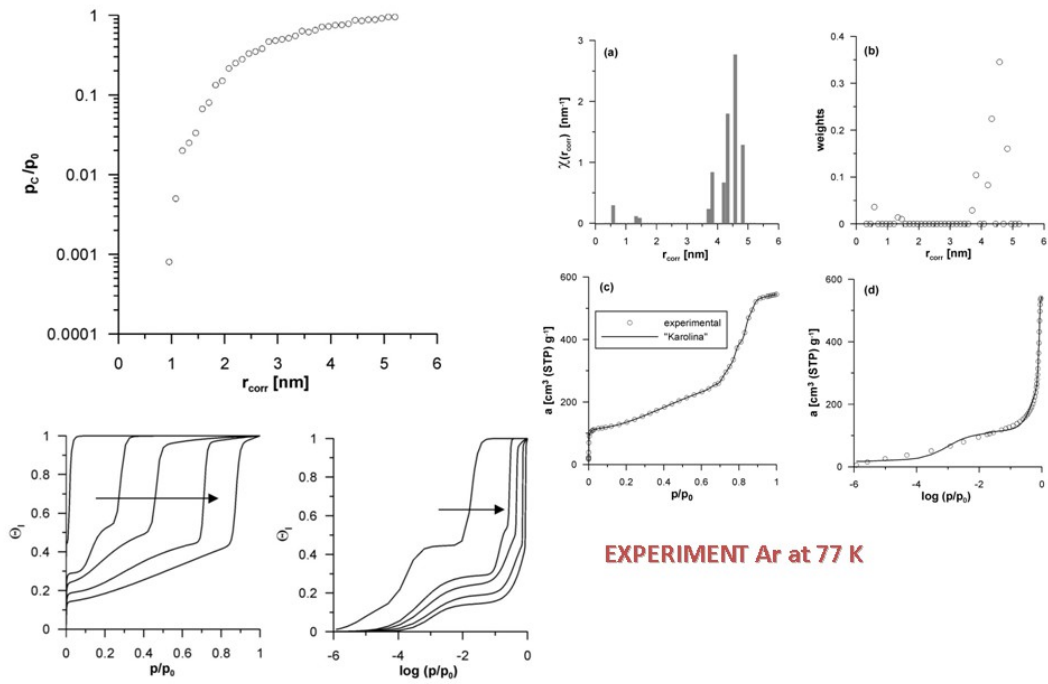
### „Karolina” algorithm

- Random modification of different number (from 1 up to a few) of components of the vector of weights
- The changes leading to better fit of description of global isotherm are accepted



S. Furmaniak, A.P. Terzyk, P.A. Gauden, K. Lota, E. Frąckowiak, F. Béguin, P. Kowalczyk, *Determination of the Space between Closed Multi-Walled Carbon Nanotubes by GCMC Simulation of Nitrogen Adsorption*, *J. Coll. Interf. Sci.*, **317**, 442 (2008)

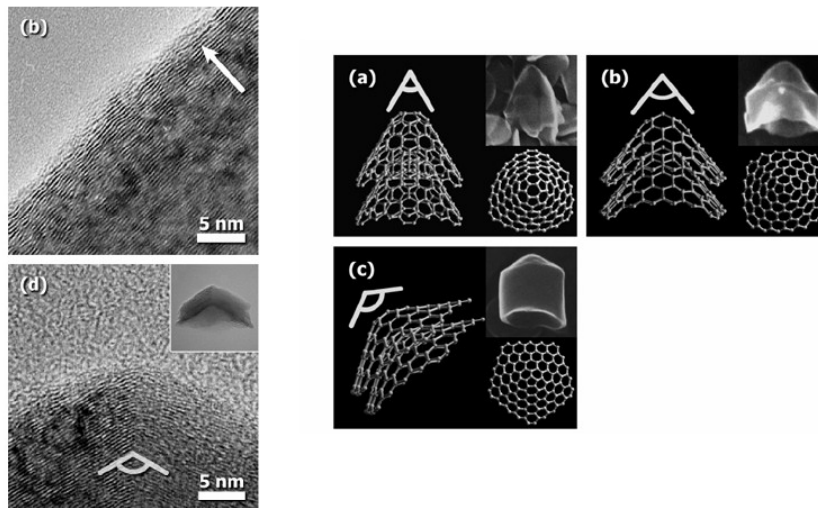
## Porosity of carbons with channel-like pores



S. Furmaniak, A.P. Terzyk, M. Jaroniec, P.A. Gauden, *Argon Adsorption in Channel-like Mesoporous Carbons at 77 K: Grand Canonical Monte Carlo Simulations and Pore Size Analysis*, *Microporous and Mesoporous Materials*, (accepted - in press)

# Inne materiały – conical carbons

(emisja polowa, nośniki katalizatorów, elektrochemia)

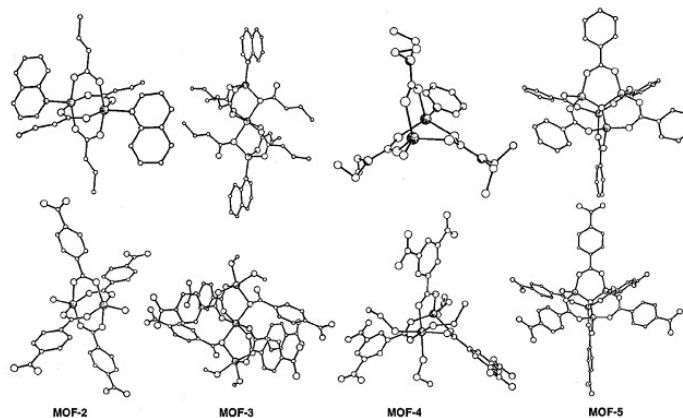


# MOF (metal organic frameworks)

organika związana kowalencyjnie z klastrami tlenków metali

1392 *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, No. 7, 2000

*Eddaoudi et al.*

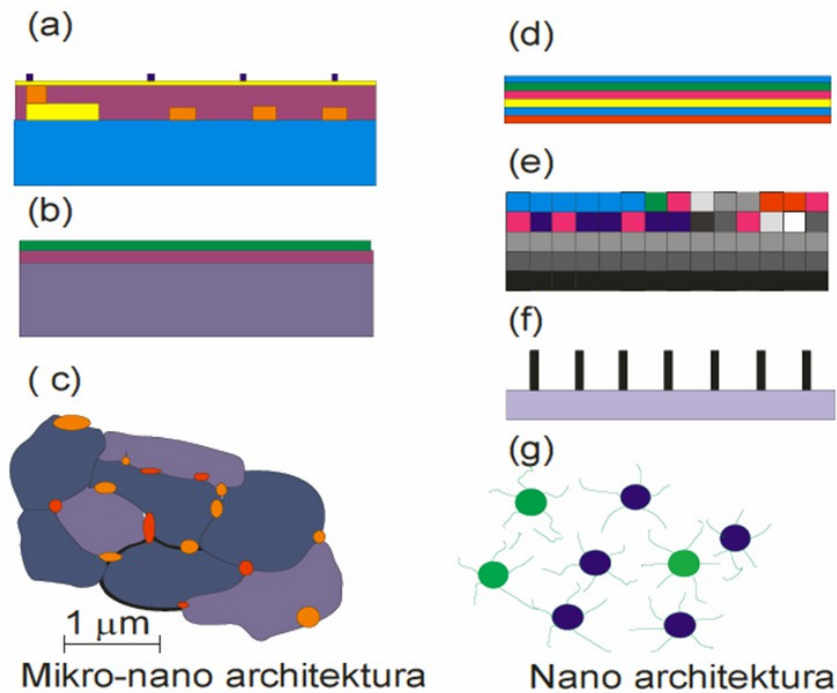


**Figure 1.** Summary of the structural relationship of the Zn–O–C cluster SBUs between discrete metal carboxylate clusters [top row: from left,  $Zn_2(\text{crotonate})_4(\text{quinoline})_2$ ,  $Zn_3(\text{crotonate})_6(\text{quinoline})_3$ ,  $Zn_2(\text{CH}_3(\text{carbamato}))_2(\text{pyridine})_2$ , and  $Zn_4(\text{O})(\text{benzoate})_6$ ] and their extended analogues (MOF-2–5), respectively. Atoms are shown as spheres with Zn, shaded; O, large open; N, partially shaded; C, small open. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

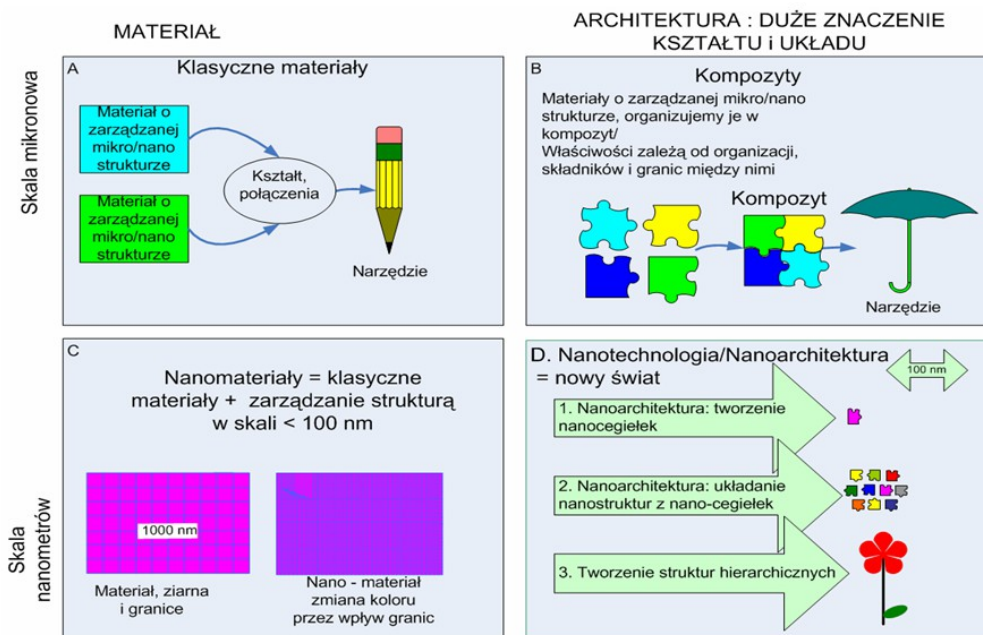


## Kumulacja wodoru pojazd – 500 km bez tankowania

The largest obstacle to the implementation of a hydrogen-based economy is storage. This is particularly true for transportation applications. In an attempt to prod development of viable hydrogen-storage systems for vehicles, the U.S. Department of Energy has established a series of milestones.<sup>2</sup> By the year 2010 storage systems must meet standards of 6% by weight and 45 kg/m<sup>3</sup> by density. These targets increase to 9% by weight and 81 kg/m<sup>3</sup> by density by 2015. It should also be noted that these weight percentages are for the total storage system; for example, the 2010 target actually amounts to about 8–12% by material weight alone to compensate for the total weight of the charged storage system.



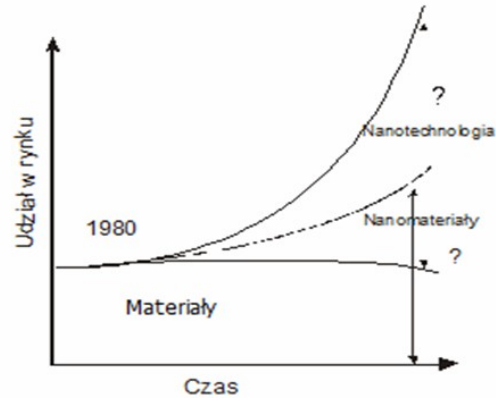
Ilustracja pojęcia mikro-nano architektury i nano-architektury, czyli nanotechnologii przyszłości.



Wprowadzenie pojęcia nano-architektury lub nanostruktury.

## Rynek nanotechnologii będzie jednym z głównych rynków

- Nanotechnologia = nowy rynek.
- Konwencjonalne technologie pozostaną, ale jako technologie o niskiej marży zysku i konkurencji opartej o cenę



Przewidywany wzrost udziału nanoarchitektury i nanotechnologii rozumianej, jako kształtowanie nano-struktur.

- Obecnie nanotechnologia to technologia stosowana w wielu gałęziach przemysłu i będąca przedmiotem badań w każdym laboratorium zajmującym się fizyką materiałów, inżynierią materiałową, czy chemią materiałów.
- Nanotechnologia obecna jest w każdym telefonie komórkowym, nowoczesnym telewizorze lub wyższej klasy samochodzie, w farbach i lakierach, powłokach zmniejszających tarcie lub zwiększających twardość narzędzi tnących, w implantach medycznych, w bateriach litowo – jonowych i coraz częściej w lekarstwach.
- Tradycyjne technologie rozwijają się i są fundamentem funkcjonowania całej infrastruktury i różnego rodzaju urządzeń. Jednak margines zysku z ich stosowania będzie stopniowo mały, gdyż coraz trudniej będzie wskazać na nowe możliwości i prowadzić do innowacyjności w porównaniu do nanotechnologii.

Przykład – samochód

Przyszłość samochodu zależy od nanotechnologii.

- Opony: zawsze były produktem nanotechnologicznym, ich parametry zależą od struktury gumy w nanoskali, z zawartością nanocząstek.
- Hamulce. Tarcze hamulcowe mogą radykalnie zwiększyć trwałość przez zastosowanie nanododatków.
- Lakier. Czołowi producenci już dodają nanocząstki do lakieru, aby poprawić jego odporność na zarysowanie.
- Oświetlenie: zwiększenie wydajności poprzez nowoczesne LEDy.
- Instalacja elektryczna: tańsza, lżejsza i niezawodna dzięki zastosowaniu, drukowanych przy pomocy nanocząstek, układów elektrycznych.
- Efekt termoelektryczny, czyli wykorzystanie ciepła silnika do generowania prądu przy pomocy nowych nanomateriałów.
- Baterie litowo-jonowe wykorzystują nanotechnologie.
- Samoczyszczące szyby i powierzchnie.
- Odporne na ścieranie i lżejsze elementy silnika.
- Cała gama czujników.
- Inteligentna optoelektronika pokładowa.

Przykład – medycyna (Wg Europejskiej Platformy Nanomedycyny)

- Biokompatybilne implanty dzięki nanostrukturze i nano-warstwom.
- Resorbowalne implanty.
- Regeneracja tkanek w tym włókien nerwowych.
- Diagnostyka z dużą rozdzielczością przestrzenną i zmniejszeniem narażenia pacjentów.
- Celowane leki uwalniające się tylko w docelowych obszarach, tam gdzie jest to konieczne.
- Integracja elektroniki i organizmu.

## Kierunki rozwoju nanotechnologii na świecie

- Najbardziej dynamicznym kierunkiem rozwoju jest nano-bio technologia, której pod-działem jest nano-medycyna. Ok 40% publikacji w „Nature-Nanotechnology”, najbardziej reprezentatywnym czasopiśmie pokazującym trendy światowe, dotyczy nano-biotechnologii.
- Sztandarowym przykładem jest zastosowanie mikroskopii sił atomowych do identyfikacji DNA. Pojedynczy łańcuch DNA przeciągany jest pomiędzy ostrzami dźwigni mikroskopu, a zmiana oporu jest charakterystyczna dla układu zasad pomiędzy tymi ostrzami. W ten sposób powstaje pełny opis struktury DNA.
- Molekuły i białka, jak np. RNA są wykorzystywane do budowy nanostruktur hybrydowych (organiczno – nieorganicznych). Mierzona jest oporność elektryczna pojedynczych molekuł, jak też emisja lub absorbcja światła.
- Tworzy się nanostruktury - tranzystory, przez układanie pojedynczych warstw atomowych lub nano-rurek.
- Nanostruktury testowane są w różnego rodzaju zastosowaniach, jak baterie, generowanie wodoru przez rozkład wody pod wpływem światła, i inne.

## Nanokataliza

**Cel:** Ochrona środowiska, zmniejszenie zużycia energii, wytwarzanie paliw ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3OH$ ) z wody i  $CO_2$

Zwiększenie efektywności ważnych procesów chemicznych.

**Zalecenie:** Od badań empirycznych do wykorzystania nano-nauki dla skrócenia drogi na rynki.

**Zjawisko fizyczne:** Duża powierzchnia aktywna nanostruktur powoduje skuteczne działanie katalizatora.

## **Branże przemysłowe**

Budownictwo; Duże firmy chemiczne; Energetyka; Produkcja wodoru.

Zwiększenie efektywności ważnych procesów chemicznych. Oczyszczanie wody i powietrza. Firma Nanopac, Gliwice. Firma Pigment ze Szczecina. Producenci samoczyszczących okien, ceramiki, farb.

**Najważniejsza bariera:** Typowe problemy współpracy nauka-przemysł.

Nanokataliza: trwałość nanostruktur może być niewystarczająca dla zastosowań.

### **Przykłady:**

Farby fotokatalityczne na bazie ditlenku tytanu

Nano-katalizatory na osnowie nanorurek węglowych z nanocząstkami Pd, Pt, Ru do zastosowania w membranowych ogniwach paliwowych

## **Nanostruktury półprzewodnikowe**

**Cel:**

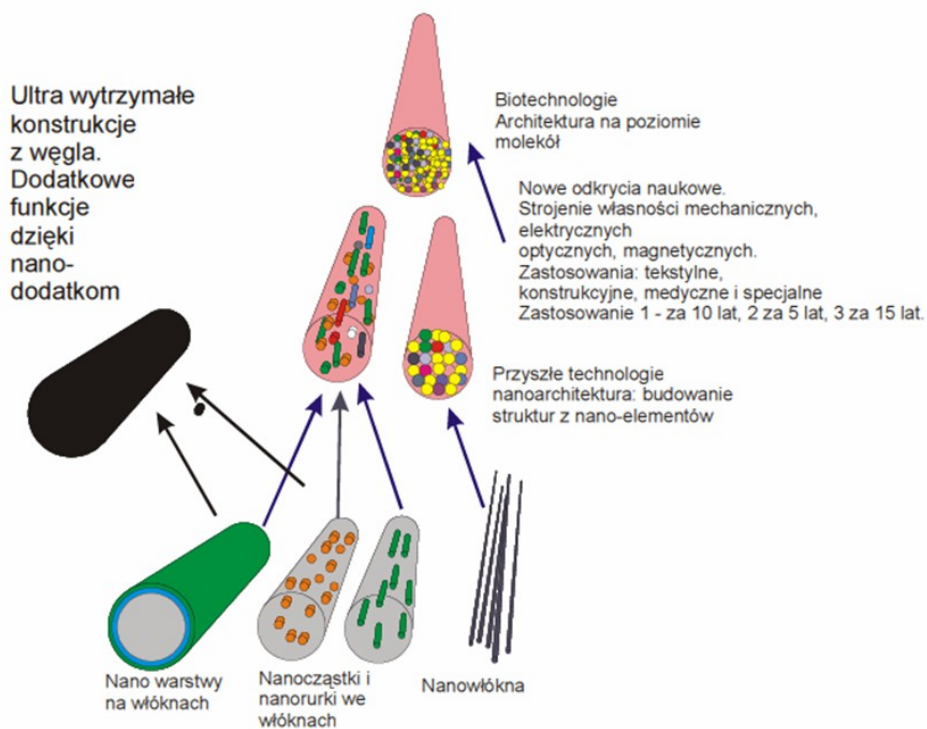
- **Radykalne zwiększenie czułości i zakresu stosowania czujników** chemicznych i biochemicznych, detektorów promieniowania. Miniaturyzacja, nanometrologia.
- Urządzenia kompleksowe: zintegrowane systemy: czujniki, mechanizmy i urządzenia wielofunkcyjne.

**Zjawisko fizyczne:** Powierzchnia do głębokości kilku nanometrów silnie reaguje na zmiany zewnętrzne: pola elektromagnetyczne, sygnały chemiczne. Gdy powierzchnia jest większą częścią materiału, czułość sensora radykalnie rośnie. Przetwarzanie całego widma słonecznego w prąd elektryczny.

## Nanostruktury węglowe dla elektroniki (grafen , nanorurki)

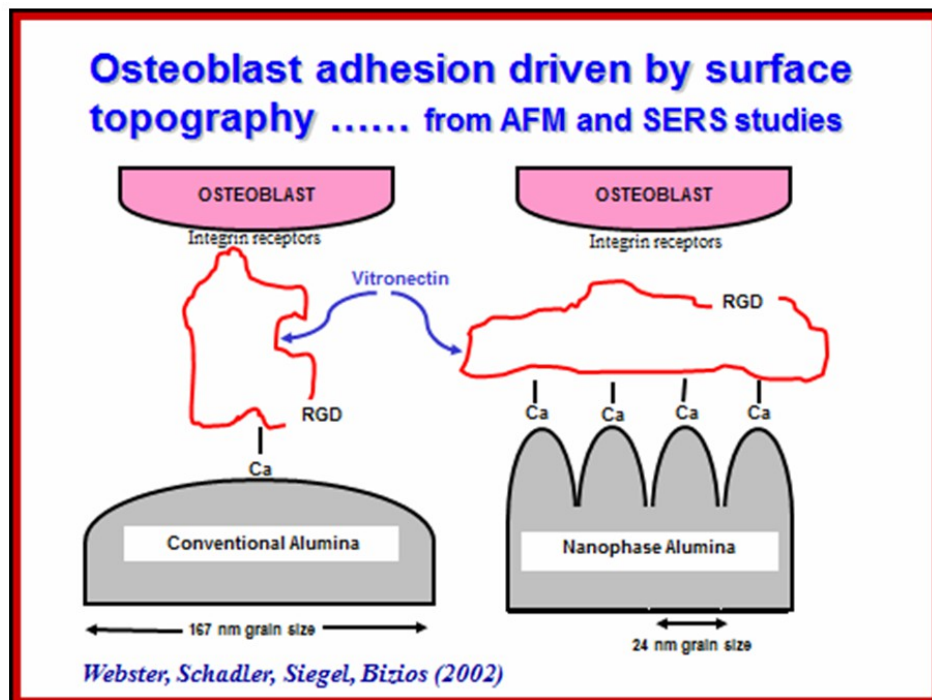
**Cel:** Wykorzystać specjalne właściwości elektroniczne nanostruktur węglowych w urządzeniach elektronicznych (czujniki, tranzystory i inne).

**Zjawisko fizyczne:** Niezwykłe właściwości w transporcie elektronów: tzw. transport balistyczny (zerowy opór).



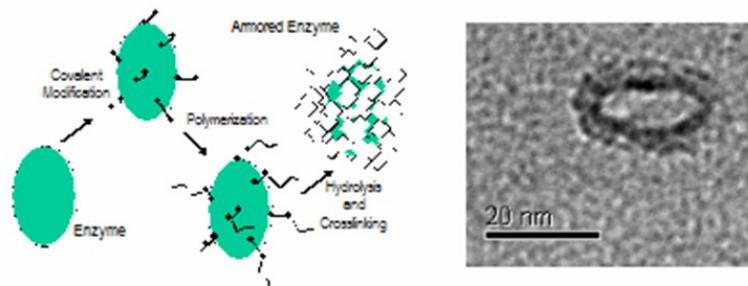
### Nanomedycyna:

- wyższej jakości implanty, katetery.
- Regeneracja tkanki miękkiej i twardej. Diagnostyka. Stomatologia.
- Zapobieganie zakażeniom.
- **Nano-biotechnologia i Bionanotechnologia:** Wykorzystanie materiałów naturalnych: celuloza, skrobia i inne w nanotechnologii.
- Wyższej jakości kosmetyki.
- Nanotechnologia wykorzystująca peptydy i białka.





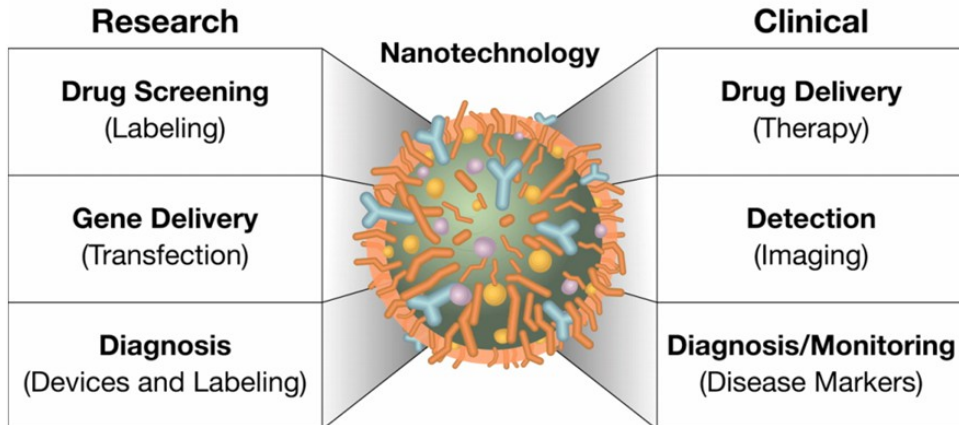
## Silicate-based “armored” enzyme nanocomposites



Preparation	Time (days)
Free $\alpha$ -chymotrypsin	0.01
Sol-gel entrapped $\alpha$ -chymotrypsin	0.29
Armored $\alpha$ -chymotrypsin composite	358

*Dordick et al. (2002)*

## Medical Applications

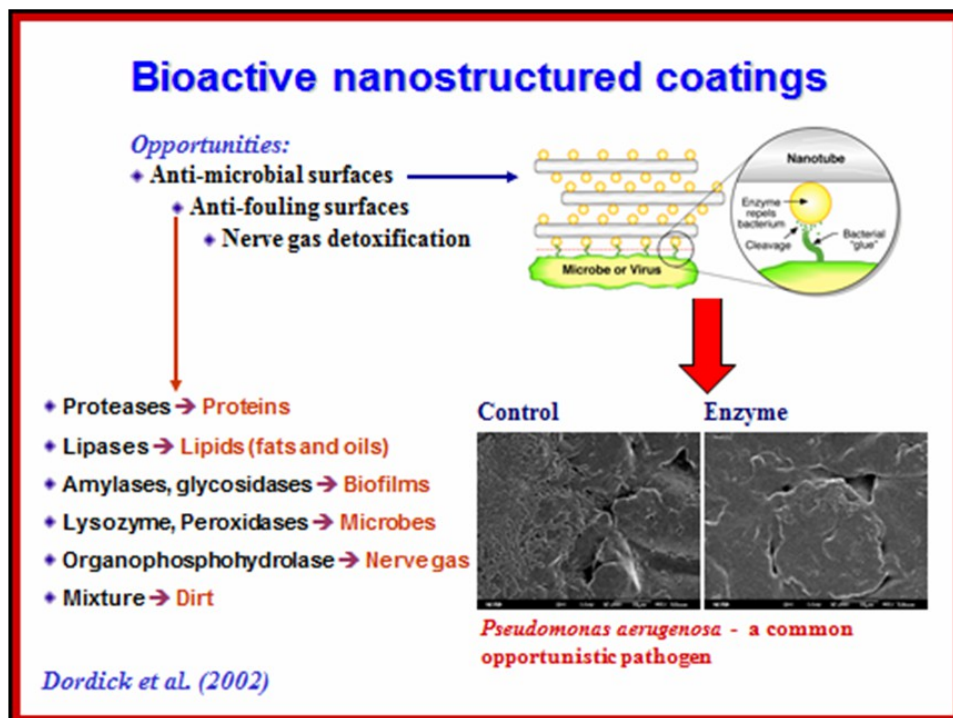


## Nanomedycyna

**Cel:** Leczenie nowotworów i stanów zapalnych przy 100x mniejszych dawkach leków i ze zmniejszonymi (wyliminowanymi) efektami ubocznymi. Regeneracja znacznych ubytków uszkodzonych tkanek. Diagnostyka o większej czułości i rozdzielczości przestrzennej.

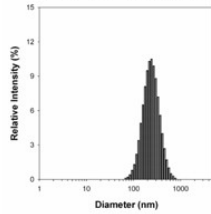
**Zalecenie:** Zebranie dużego potencjału badawczego oraz firm w ramach strategicznego programu uwzględniającą specyfikę badań medycznych. Promocja sukcesów. Flagowe projekty. Podjęcie strategii krajowej dla przywrócenia należynej pozycji polskiej farmacji na rynkach światowych.

**Zjawisko fizyczne: Nanomedycyna:** Wykorzystanie silnego oddziaływania tkanek i komórek z nanostrukturami. Wykorzystanie w leczeniu odpowiedzi nanomateriałów na czynniki takie jak pH, pole magnetyczne, ultradźwięki czy też światło.



# Problem? Diversity of data

## Size distribution data



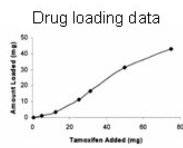
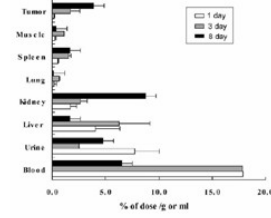
## Zeta Potential

Table 1  
Zeta potential values of control and tamoxifen loaded nanoparticles<sup>a</sup>

Nanoparticle formulations	Zeta potential (mV)
Control nanoparticles	6.7 ± 1.2 <sup>b</sup>
Tamoxifen-loaded nanoparticles	25.4 ± 1.4

<sup>a</sup> Zeta potentials of the nanoparticle suspension in deionized distilled water were measured using the Brookhaven's Zeta PALS instrument.  
<sup>b</sup> Mean ± SD (n = 8).

## Tissue biodistribution



## Preparation

Chemical composition of nanoparticle formulation

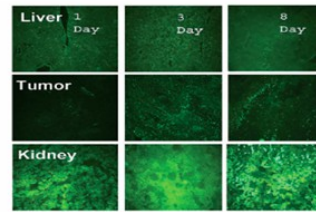
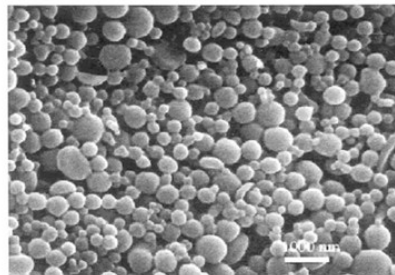
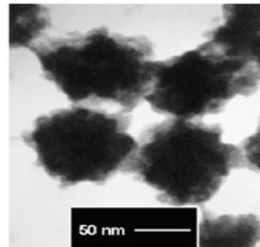


Fig. 8. Tissue accumulation of FITC-conjugated glycol-chitosan (FITC-GC) nanoaggregates for 8 days after i.v. injection in tumor-bearing rats at a dose of 10 mg/kg. Tissue accumulation measured by fluorescence microscopy.

Source: Chawla JS et al, *Int J Pharm*, **249**, 127-38 (2002), Son YJ et al, *J Control Release*, **91**, 135-145 (2003)

# Problem? Diversity of data

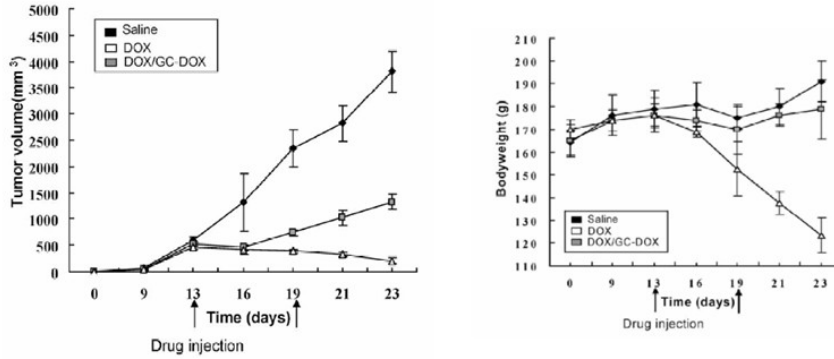
## Surface morphology data



Source: Chawla JS et al, *Int J Pharm*, **249**, 127-38 (2002), Son YJ et al, *J Control Release*, **91**, 135-145 (2003)

# Diversity of data

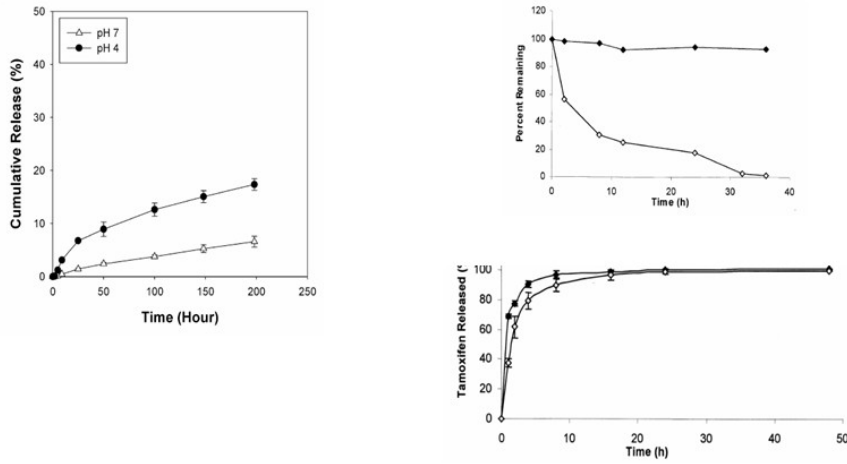
## Anti-tumor activity



Source: Chawla JS et al, *Int J Pharm*, **249**, 127-38 (2002), Son YJ et al, *J Control Release*, **91**, 135-145 (2003)

# Diversity of data

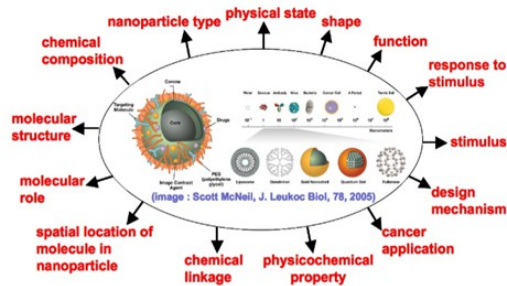
## In vitro drug release



Source: Chawla JS et al, *Int J Pharm*, **249**, 127-38 (2002), Son YJ et al, *J Control Release*, **91**, 135-145 (2003)

# NanoParticle Ontology (NPO)

- Capture knowledge underlying nanomaterial
  - Preparation
  - Chemical composition
  - Physiochemical characterization
  - Biological function/behavior
- Basic Formal Ontology structure
- Initial focus on cancer diagnosis and therapy
- Current growth to include a broader range of nanotechnology concepts
- Supported by the caBIG® Nano WG
- Available through Bioportal

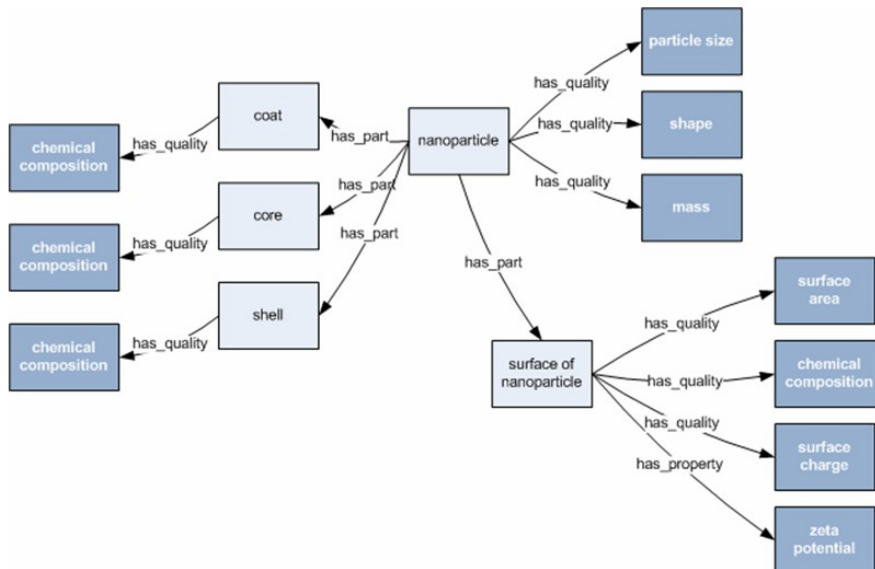


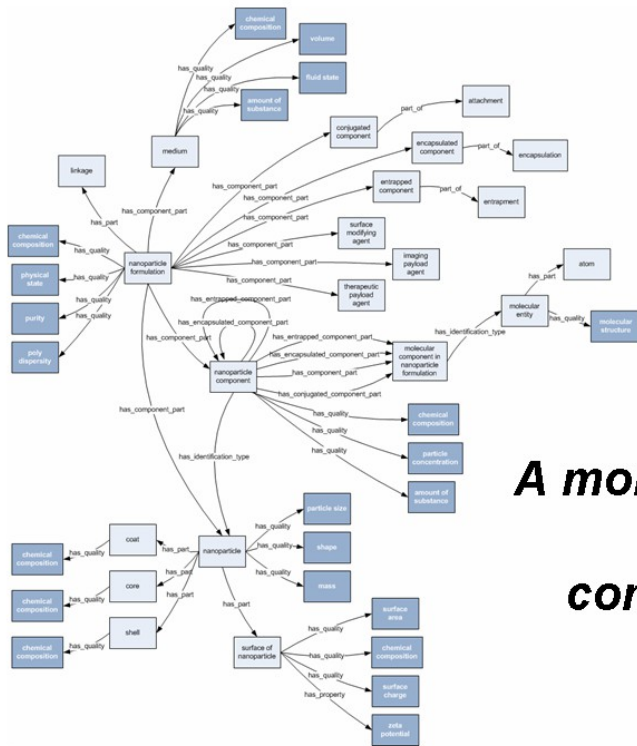
<http://purl.bioontology.org/ontology/NPO>

<http://www.nano-ontology.org/>

Thomas DG, Pappu RV, Baker NA. NanoParticle Ontology for Cancer Nanotechnology Research. *J Biomed Inform*, in press. doi:10.1016/j.jbi.2010.03.001

## Example view into the NPO





***A more detailed view of nanoparticle composition using the NPO***

## Nanomedicine – Fighting Cancer

- Futures Methodology – Technology Scanning
- Background
- Overview of Approaches & Benefits
- Examples
- Status of Developments – Clinic Trials
- Cautionary Statements
- Possible Futures

# Technology Scanning

- Usually applied by companies to explore opportunities for expansion or threat assessment from competitors
  - New markets, new products, new technologies
  - Foresight: Wise anticipation that leads to action
  - Structured procedures for opportunity search
- Types of scanning
  - (i) Exploratory gazing. (ii) Structured scanning.
  - (iii) Directed viewing. (iv) In depth probing
- Structured scanning
  - Preparation.
  - Observation.
  - Interpretation.
  - Evaluation.
- To find
  - (i) Landmark technologies (ii) Targeted technologies (iii) Market ideas

Van Wyk, R.J. Copyright 2000, Center for the Development of Technological Leadership, (now Technological Leadership Institute)  
1300 South Second Street, Minneapolis, MN 55454

## Seven Pools of Information

- Macro-map of technological trends: technoscan® ✓
  - Landmark technologies ✓
  - Corporate competencies
  - Technology relevance matrix
  - List of targeted technologies
  - Probes of targeted technologies ✓
  - Roadmaps of selected technologies
- ✓ Used to prepare today's presentation – review of 56 source articles

Van Wyk, R.J. Copyright 2000, Center for the Development of Technological Leadership, (now Technological Leadership Institute)  
1300 South Second Street, Minneapolis, MN 55454

# Cancer Detection - Conventional

## Imaging

- Current imaging methods can only readily detect cancers once they have made a visible change to a tissue, by which time thousands of cells will have proliferated and perhaps metastasized.
- And even when visible, the nature of the tumor—malignant or benign—and the characteristics that might make it responsive to a particular treatment must be assessed through biopsies.

<http://nano.cancer.gov/learn/impact/diagnosis.asp>

# Cancer Detection – Next Generation

## Imaging

- Imagine if cancerous or even pre-cancerous cells could somehow be tagged for detection by conventional scans.
- Two things necessary—specifically identify a cancerous cell and something that enables it to be seen.
- Antibodies that identify specific receptors found to be overexpressed in cancerous cells can be coated on to nanoparticles which produce a high contrast signal on MRI or CT scans.
- Inside the body, the antibodies on these nanoparticles bind selectively to cancerous cells, **effectively lighting them up** for the scanner.
- Nanotechnology will enable the visualization of molecular markers that identify specific stages and types of cancers, allowing doctors to see cells and molecules undetectable through conventional imaging.

<http://nano.cancer.gov/learn/impact/diagnosis.asp>



# Cancer Screening – Next Generation

- Screening for biomarkers in tissues and fluids for diagnosis will also be enhanced and potentially revolutionized by nanotechnology.
- Individual cancers differ from each other and from normal cells by changes in the expression and distribution of tens to hundreds of molecules.
- As therapeutics advance, it may require the simultaneous detection of several biomarkers to identify a cancer for treatment selection.
- Nanoparticles such as quantum dots, which emit light of different colors depending on their size, could enable the simultaneous detection of multiple markers. The photoluminescence signals from antibody-coated quantum dots could be used to screen for certain types of cancer. Different colored quantum dots would be attached to antibodies for cancer biomarkers to allow oncologists to discriminate cancerous and healthy cells by the spectrum of light they see.

<http://nano.cancer.gov/learn/impact/diagnosis.asp>

## Nanotechnology Benefits for Treatment and Clinical Outcomes

- Cancer therapies are currently limited to surgery, radiation, and chemotherapy. All three methods risk damage to normal tissues or incomplete eradication of the cancer.
- Nanotechnology offers the means to aim therapies directly and selectively at cancerous cells.
  - **Nanocarriers**
  - **Passive Targeting**
  - **Active Targeting**
  - **Destruction from Within**

<http://nano.cancer.gov/learn/impact/treatment.asp>

# Nanocarriers

- Conventional chemotherapy employs drugs that are known to kill cancer cells effectively. But these cytotoxic drugs kill healthy cells in addition to tumor cells, leading to adverse side effects such as nausea, neuropathy, hair-loss, fatigue, and compromised immune function.
- Nanoparticles can be used as drug carriers for chemotherapeutics to deliver medication directly to the tumor while sparing healthy tissue. Nanocarriers have several advantages over conventional chemotherapy. They can:
  - **protect drugs from being degraded in the body before they reach their target.**
  - **enhance the absorption of drugs into tumors and into the cancerous cells themselves.**
  - **allow for better control over the timing and distribution of drugs to the tissue, making it easier for oncologists to assess how well they work.**
  - **prevent drugs from interacting with normal cells, thus avoiding side effects.**

<http://nano.cancer.gov/learn/impact/treatment.asp>

## Passive Targeting

- There are now several nanocarrier-based drugs on the market, which rely on passive targeting through a process known as "enhanced permeability and retention."
- Because of their size and surface properties, certain nanoparticles can escape through blood vessel walls into tissues.
- In addition, tumors tend to have leaky blood vessels and defective lymphatic drainage,

<http://nano.cancer.gov/learn/impact/treatment.asp>

# Active Targeting

- On the horizon are nanoparticles that will actively target drugs to cancerous cells, based on the molecules that they express on their cell surface.
- Molecules that bind particular cellular receptors can be attached to a nanoparticle to actively target cells expressing the receptor. Active targeting can even be used to bring drugs into the cancerous cell, by inducing the cell to absorb the nanocarrier.
- Active targeting can be combined with passive targeting to further reduce the interaction of carried drugs with healthy tissue.
- Nanotechnology-enabled active and passive targeting can also increase the efficacy of a chemotherapeutic, achieving greater tumor reduction with lower doses of the drug.

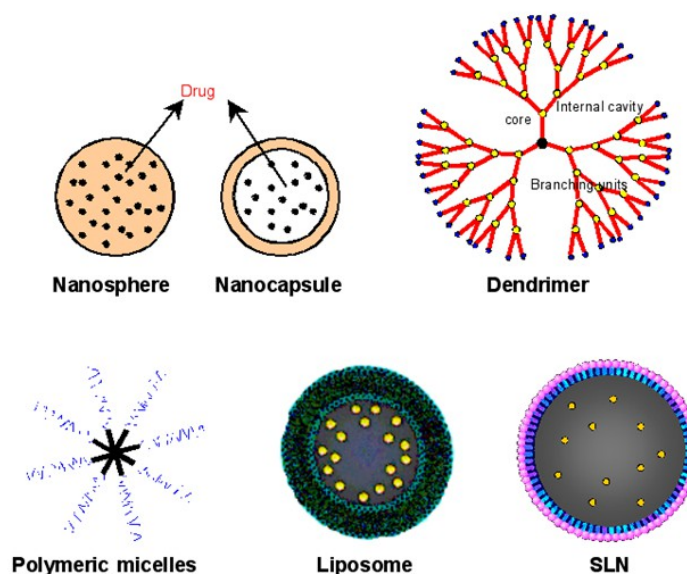
<http://nano.cancer.gov/learn/impact/treatment.asp>

# Destruction from Within

- Moving away from conventional chemotherapeutic agents that activate normal molecular mechanisms to induce cell death, researchers are exploring ways to physically destroy cancerous cells from within.
- One such technology—nanoshells—is being used in the laboratory to thermally destroy tumors from the inside. Nanoshells can be designed to absorb light of different frequencies, generating heat (hyperthermia). Once the cancer cells take up the nanoshells (via active targeting), scientists apply near-infrared light that is absorbed by the nanoshells, creating an intense heat inside the tumor that selectively kills tumor cells without disturbing neighboring healthy cells.
- Similarly, new targeted magnetic nanoparticles are in development that will both be visible through Magnetic Resonance Imaging (MRI) and can also destroy cells by hyperthermia.

<http://nano.cancer.gov/learn/impact/treatment.asp>

# Nanotechnology Based Drug Delivery Systems for Cancer Therapy



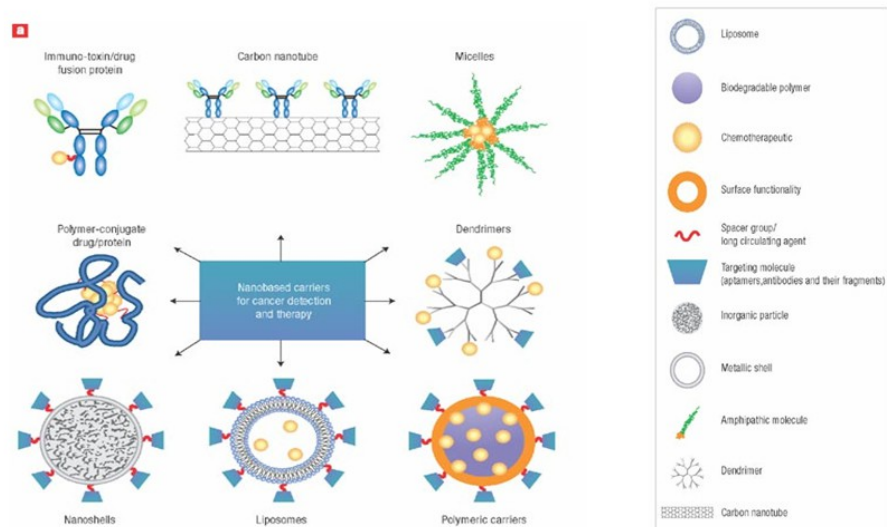
Schematics - Reproduced from Sahoo and Labhasetwar, 2003 with kind permission from Drug Discovery Today.  
<http://www.cancer-therapy.org/CT3A/HTML/13.%20Orive%20et%20al,%20131-138%20.html> 2005

## Nanotechnology Based Drug Delivery Systems for Cancer Therapy

Nanoparticle	Description	Recent applications	Reference
<b>Nanocapsules</b>	Vesicular systems in which the drug is surrounded by a polymeric membrane	Stability of the cisplatin nanocapsules has been optimized by varying the lipid composition of the bilayer coat	Velinova, 2004
<b>Nanospheres</b>	Matrix systems in which the drug is physically and uniformly dispersed	Bovine serum albumin nanospheres containing 5-fluorouracil show higher tumour inhibition than the free drug	Santhi, 2002
<b>Micelles</b>	Amphiphilic block copolymers that can self-associate in aqueous solution	Micelle delivery of doxorubicin increases cytotoxicity to prostate carcinoma cells	McNaealy, 2004
<b>Ceramic nanoparticles</b>	Nanoparticles fabricated using inorganic compounds including silica, titania...	Ultra fine silica based nanoparticles releasing water insoluble anticancer drug	Roy, 2003
<b>Liposomes</b>	Artificial spherical vesicles produced from natural phospholipids and cholesterol	Radiation-guided drug delivery of liposomal cisplatin to tumor blood vessels results in improved tumour growth delay	Geng, 2004
<b>Dendrimers</b>	Macromolecular compound that comprise a series of branches around an inner core	Targeted delivery within dendrimers improved the cytotoxic response of the cells to methotrexate 100-fold over free drug	Quintana, 2002
<b>SLN particles</b>	Nanoparticles made from solid lipids	SLN powder formulation of all-trans retinoic acid may have potential in cancer chemoprevention and therapeutics.	Soo-Jeong, 2004

<http://www.cancer-therapy.org/CT3A/HTML/13.%20Orive%20et%20al,%20131-138%20.html> 2005

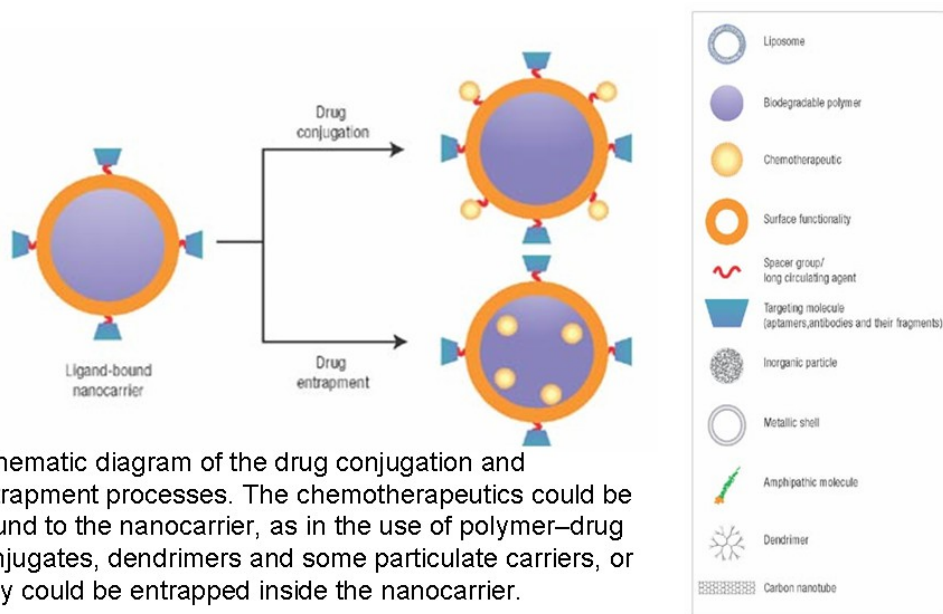
## Examples of nanocarriers for targeting cancer



A whole range of delivery agents are possible but the main components typically include a nanocarrier, a targeting moiety conjugated to the nanocarrier, and a cargo (such as the desired chemotherapeutic drugs).

[http://www.nature.com/nnano/journal/v2/n12/fig\\_tab/nnano.2007.387\\_F3.html](http://www.nature.com/nnano/journal/v2/n12/fig_tab/nnano.2007.387_F3.html)

## Examples of nanocarriers for targeting cancer



Schematic diagram of the drug conjugation and entrapment processes. The chemotherapeutics could be bound to the nanocarrier, as in the use of polymer–drug conjugates, dendrimers and some particulate carriers, or they could be entrapped inside the nanocarrier.

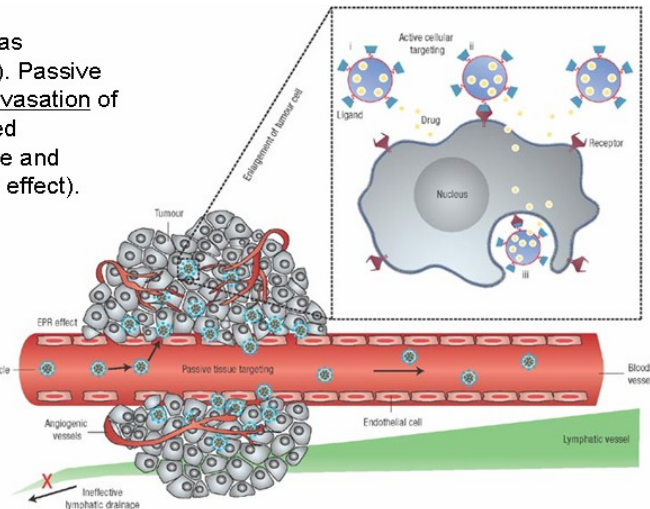
[http://www.nature.com/nnano/journal/v2/n12/fig\\_tab/nnano.2007.387\\_F3.html](http://www.nature.com/nnano/journal/v2/n12/fig_tab/nnano.2007.387_F3.html)

# Mechanisms by which Nanocarriers Can Deliver Drugs to Tumors

Polymeric nanoparticles are shown as representative nanocarriers (circles). Passive tissue targeting is achieved by extravasation of nanoparticles (NP) through increased permeability of the tumor vasculature and ineffective lymphatic drainage (EPR effect).

Active cellular targeting (inset)

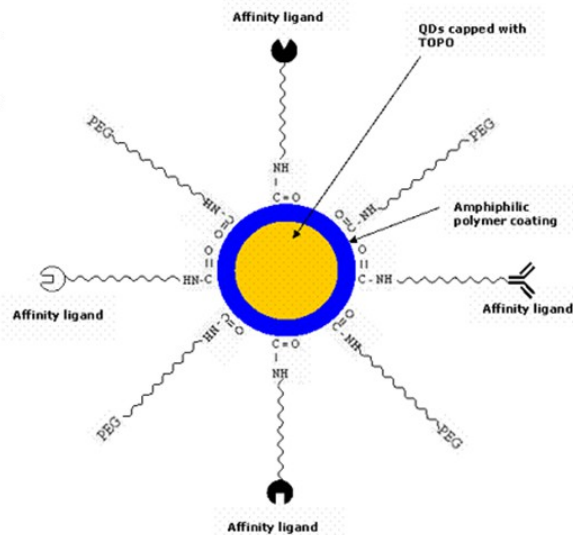
can be achieved by functionalizing the surface of NP with ligands that promote cell-specific recognition and binding. The nanoparticles can (i) release their contents in close proximity to the target cells; (ii) attach to the membrane of the cell and act as an extracellular sustained-release drug depot; or (iii) internalize into the cell.



[http://www.nature.com/nanojournal/v2/n12/fig\\_tab/nano.2007.387\\_F1.html](http://www.nature.com/nanojournal/v2/n12/fig_tab/nano.2007.387_F1.html)

## Quantum Dots

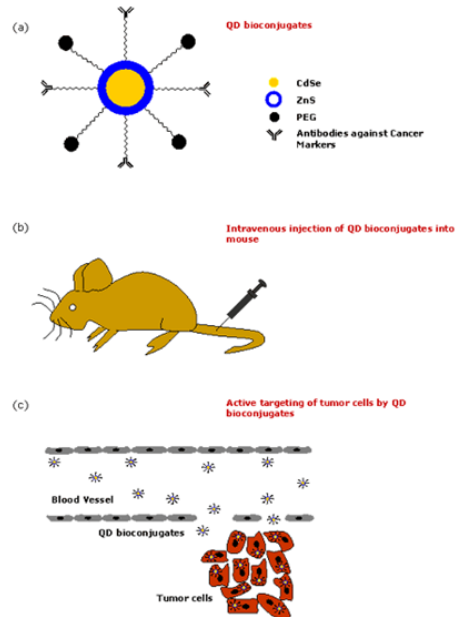
- Raw quantum dots, 2-8 nm are toxic, CdSe or CdTe cores with ZnS shell
- But they fluoresce brilliantly, better than dyes (imaging agents)
- Coat with tri-n-octyl-phosphine oxide (TOPO), then polymer to prevent toxicity
- Add polyethylene glycol (PEG) to improve biocompatibility
- Add other links to attach to target receptors
- Only way of clearance of protected QDs from the body is by slow filtration and excretion through the kidney



<http://www.azonano.com/Details.asp?ArticleID=1726>

# Quantum Dots

- A research team from **Quantum Dot Corporation** and **Genentech** proved the potential of QDs to identify live breast cancer cells that are likely to respond to an anti-cancer drug
- QD technology helps cancer researchers to observe fundamental molecular events occurring in the tumor cells by tracking the QDs of different sizes and thus different colors, tagged to multiple different biomolecules, *in vivo* by fluorescent microscopy.
- QD technology holds a great potential for applications in nanobiotechnology and medical diagnostics where QDs could be used as labels.
- Use of QDs in humans requires extensive research to determine the long-term effects of administering QDs.



<http://www.azonano.com/Details.asp?ArticleID=1726>

# Nanoshells

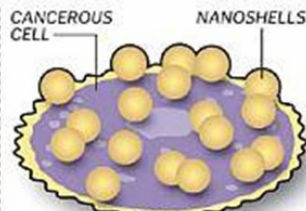
## FIGHTING TUMORS WITH NANOSHELLS

Scientists create tiny particles, each about 120 nanometers in width, with a core of glass covered by a thin gold shell. By varying the width of the glass core and gold shell, scientists can "tune" the shells to absorb light and heat up at various wavelengths.

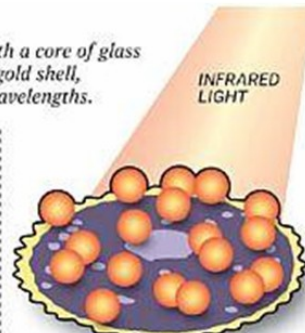


One of the most promising varieties of nanoshells strongly absorbs light at the near-infrared wavelength, which harmlessly passes through human skin.

Source: Nanospectra Biosciences



For treatment, a cancer patient receives a dose of nanoshells intravenously, and over the course of a day about 1 percent accumulate in a tumor. Most of the rest wash out.



A physician then shines an infrared light over the tumor. The nanoshells heat up, burning away the tumor, while healthy cells nearby are unharmed.

ROBERT DIBRELL, ERIC BERGER : CHRONICLE

[http://blogs.chron.com/sciguy/archives/2008/07/at\\_long\\_last\\_na.html](http://blogs.chron.com/sciguy/archives/2008/07/at_long_last_na.html)