

# Spektroszkópia és mikroszkópia szén nanoszerkezeteken

Kamarás Katalin

MTA Wigner FK

[kamaras.katalin@wigner.mta.hu](mailto:kamaras.katalin@wigner.mta.hu)

# Műszerek



FIR/MIR



MIR/NIR



Közeli tér/SNOM

## Együtműködések:

### Mintakészítés

BME Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

### Raman-spektroszkópia

Wigner FK, ELTE Ásványtani Tsz., ELTE Kémiai Intézet, WMI Garching

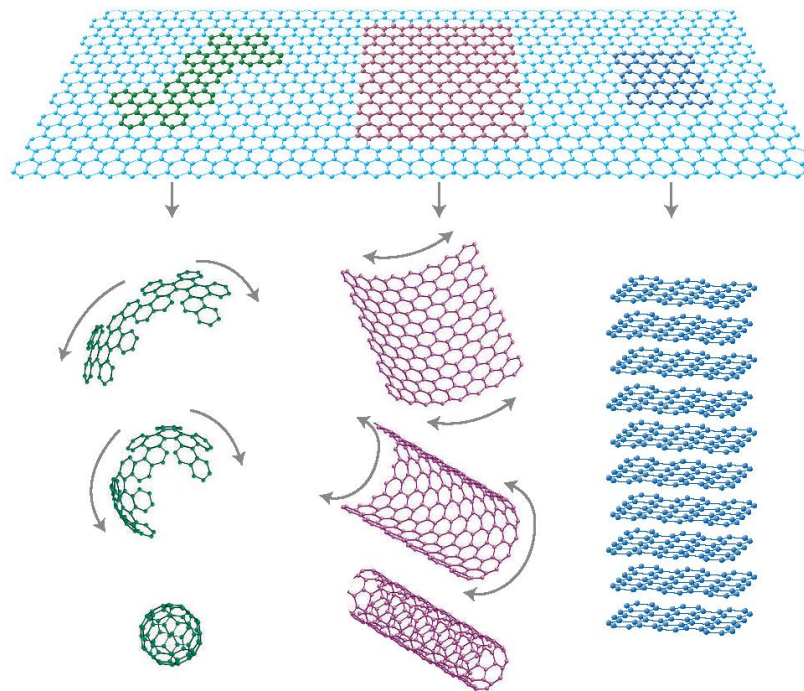
**Mössbauer-spektroszkópia** Wigner FK SZFI

### Transzmissziós elektronmikroszkópia

University of Nottingham, UK

# Szén nanoszerkezetek

A. Geim, K.S. Novoselov:  
*Nat. Mater.* **6**, 183 (2007)



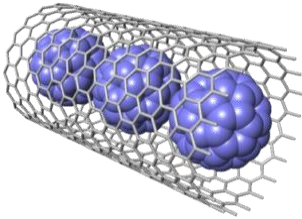
Fullerének

Nanocsövek

Grafén, grafit

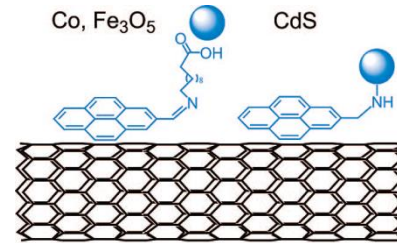
# Hibrid anyagok

- szerves és szervetlen alkotórészek (az elemi szén szervetlen!)
- Class I: gyenge kölcsönhatás az alkotórészek között (van der Waals,  $\pi$ - $\pi$ )
- **nanocsövek kiemelkedő tulajdonságai:**
  - mechanikai stabilitás
  - elektromos vezetőképesség



borsó

- **szerves komponens:**
  - szelektivitás
  - funkció



adszorbeált szerves komponens

D. Eder:  
*Chem. Rev.* **110**,  
1348 (2010)

## Nanokonténer

- nanoméretű reakciótartály
- instabil, toxikus molekulák csomagolása

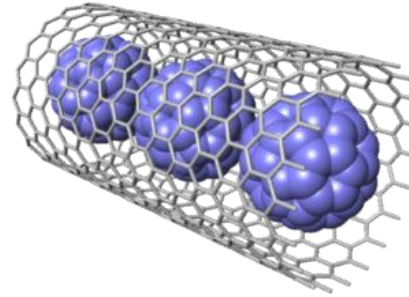
## Nanohordozó

- oldhatóság növelése
- „ragasztóanyag”

# Töltött nanocsövek („borsók”)

“Borsók”: szerves molekulákkal töltött nanocsövek

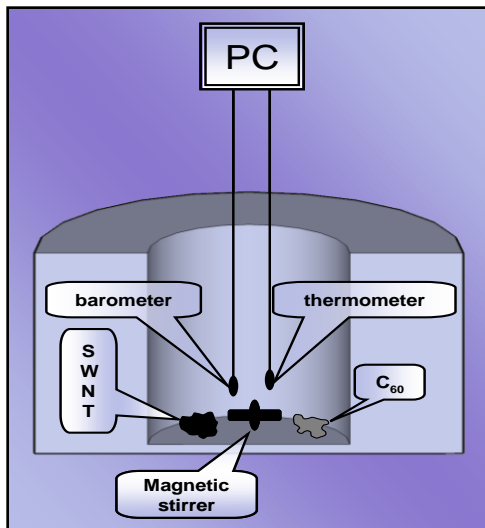
A.N. Khlobystov, D.A. Britz, J. Wang,  
S.A. O’Neil, M. Poliakoff, G.A.D. Briggs:  
*J. Mater. Chem.* **14**, 2852 (2004)



- Szublimációs töltés
- Érzékeny anyagok betöltése: etanolos oldatból

M. Yudasaka, K. Ajima, K. Suenaga, T. Ichihashi, A. Hashimoto, S. Iijima:  
*Chem. Phys. Lett.* **380**, 42 (2003)

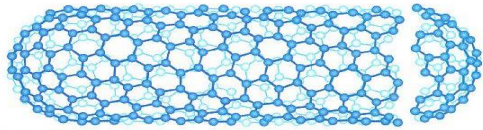
- szuperkritikus CO<sub>2</sub>-ből



130 bar, 50°C 3 nap

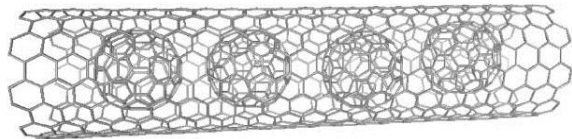
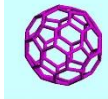


# Szén nanocsövek



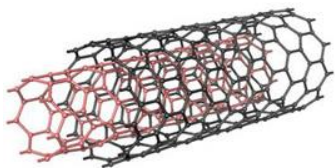
egyfalú szén nanocső

+

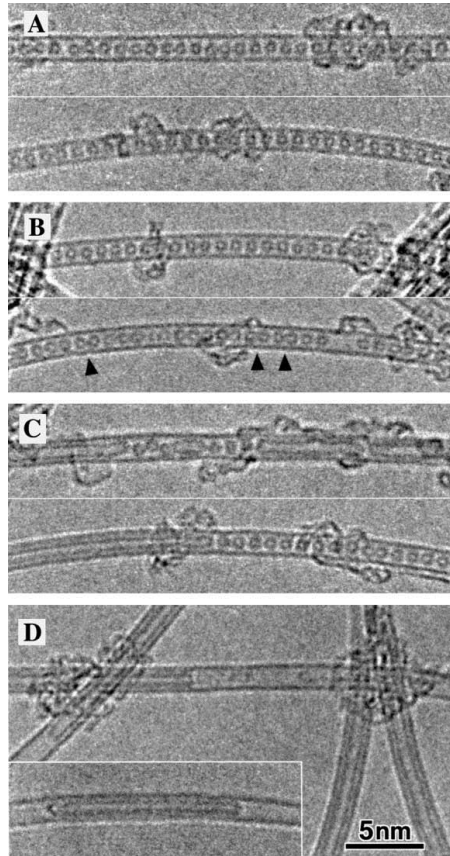


töltött egyfalú szén nanocső (borsó)

hőkezelés



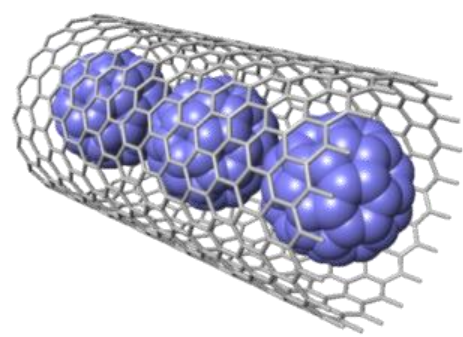
kétfalú szén nanocső



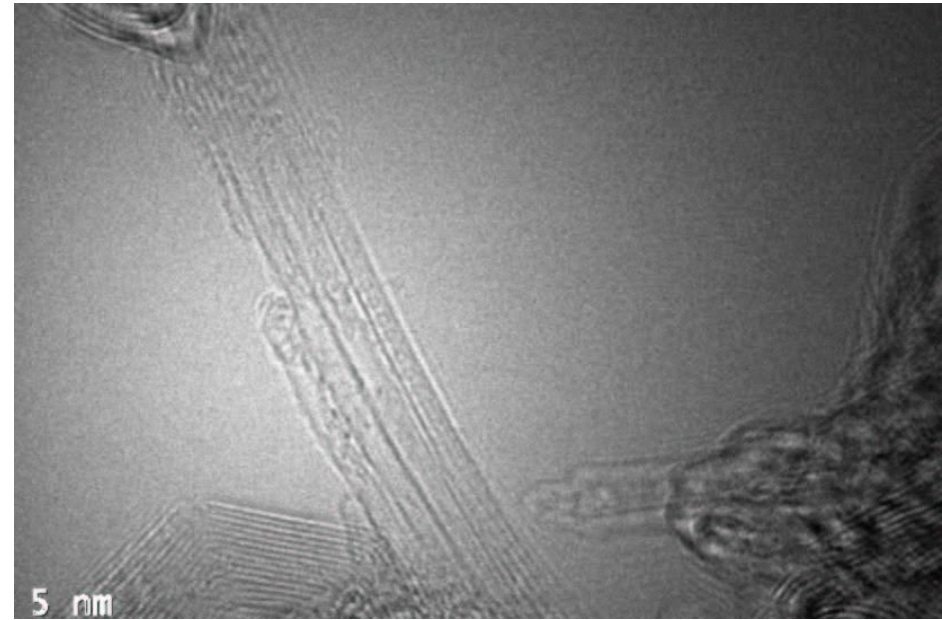
S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara,  
M. Yudasaka, S. Iijima:  
*Chem. Phys. Lett.* **337**, 48 (2001)

# Kívül vagy belül?

Modellrendszer: C60@SWNT



nem mosott

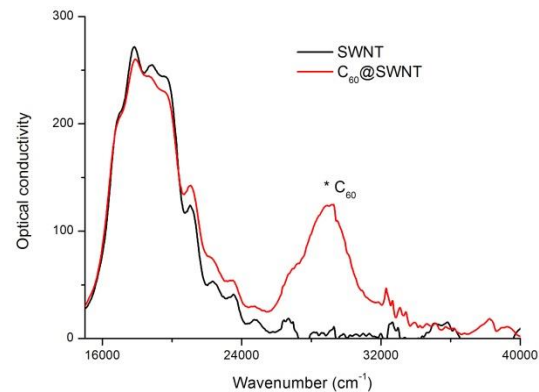
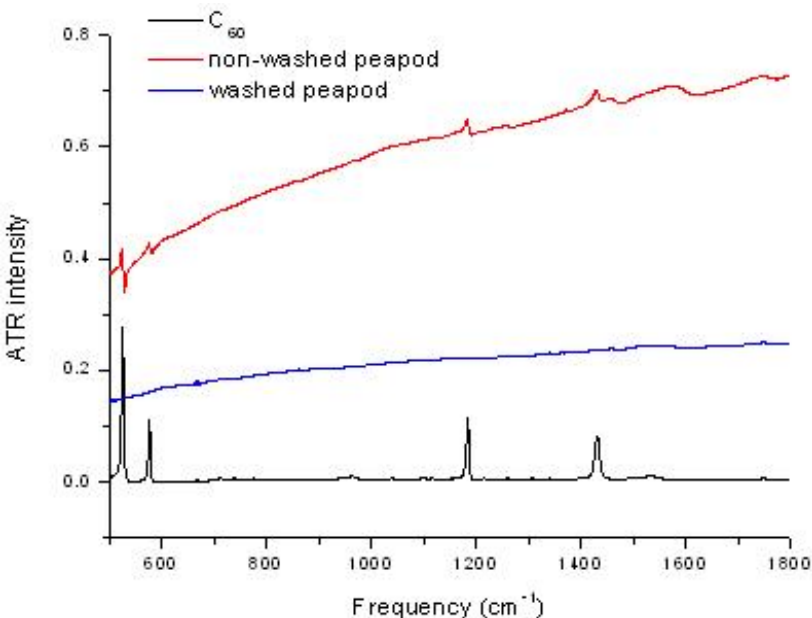


mosott

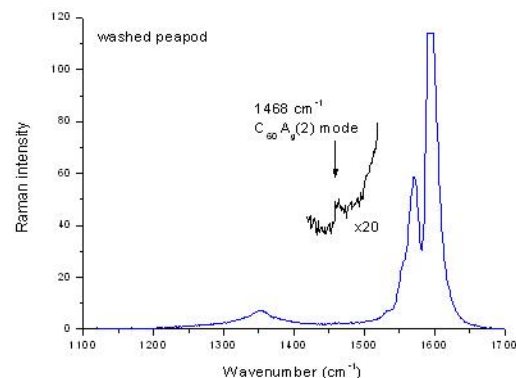
Á. Botos, A.N. Khlobystov, B. Botka, R. Hackl, E. Székely, B. Simándi, K. Kamarás:  
*Phys. Stat. Sol. (b)* **247**, 2743-2745 (2010)

# ATR / UV / Raman spektroszkópia kombinációja

## ATR - IR



UV  
mosott



Raman  
mosott

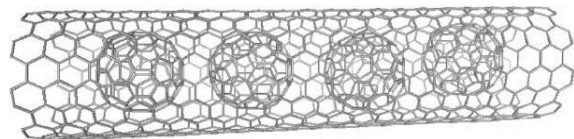
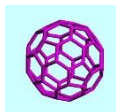
Mosott borsók (molekulák **csak** belül):  
nincs ATR jel, de UV és Raman igen

Á. Botos, A.N. Khlobystov, B. Botka, R. Hackl, E. Székely, B. Simándi, K. Kamarás:  
*Phys. Stat. Sol. (b)* **247**, 2743-2745 (2010)



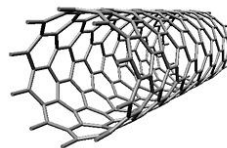
# Egyéb borsók

SWNT P2 Carbon Solutions  
d ~ 1.4 nm, tisztított,  
kevéssé funkcionáliszt

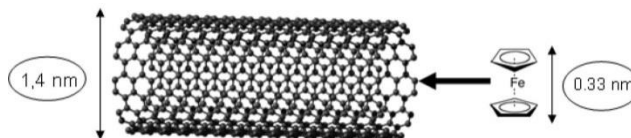


$C_{60}$  filled peapod

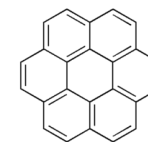
B. Botka et al., Phys. Stat. Sol (b)  
**247**, 2843 (2010)



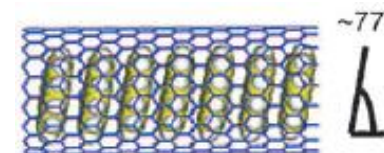
Ferrocén



D. Kocsis et al., Phys. Stat. Sol (b)  
**248**, 2512 (2011)

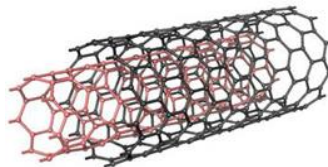


Koronén, d ~ 0.9 nm

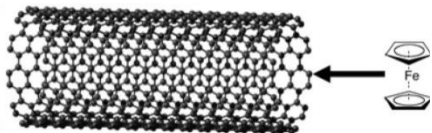


T. Okazaki et al., *Angew. Chem.*  
**123**, 4955 (2011)

hőkezelés

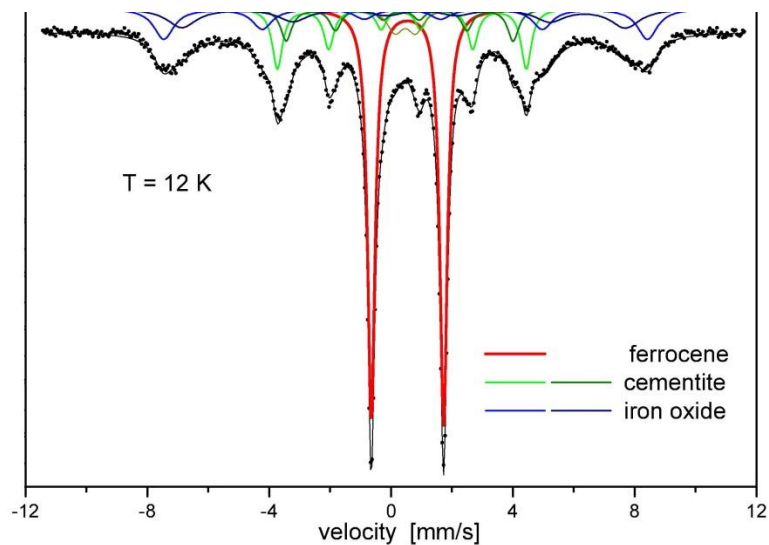


duplafalú nanocső

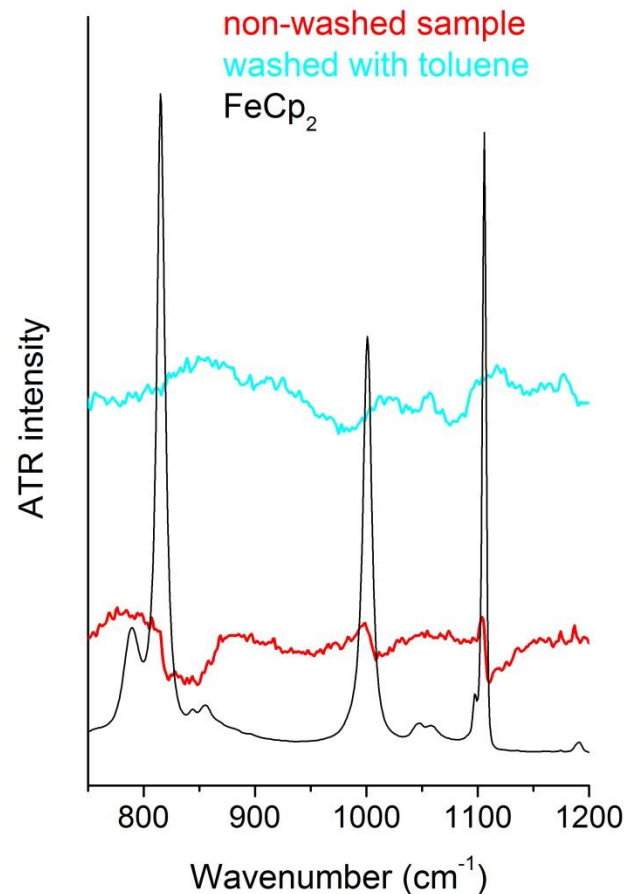


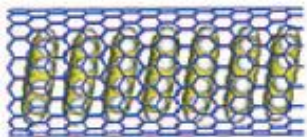
# Ferrocén@SWNT

## Mössbauer-spektrum

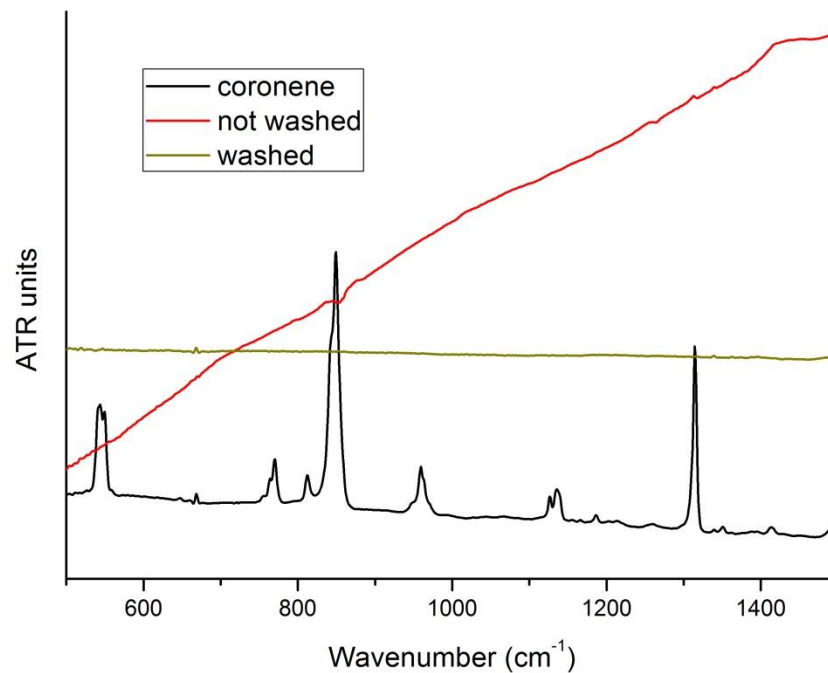
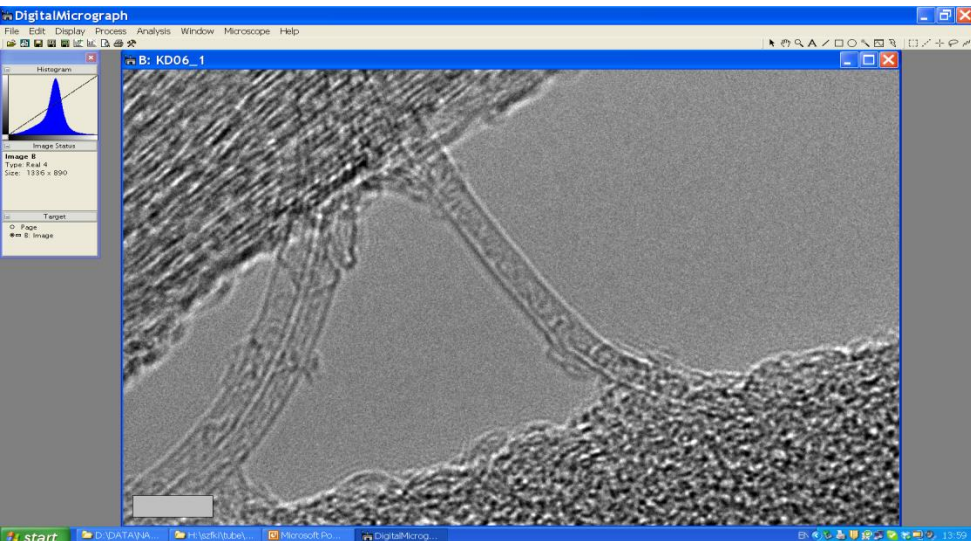
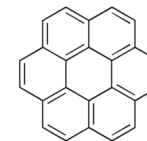


D. Kocsis, D. Kaptás, Á. Botos, Á. Pekker, K. Kamarás:  
*Phys. Stat. Sol (b)* **248**, 2512-2515 (2011)



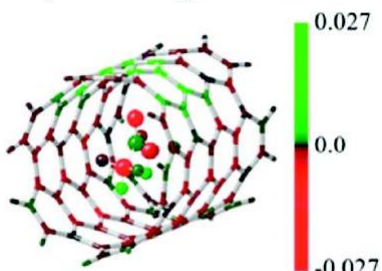


# Koronén@SWNT



# Magyarázat: tükörtöltések

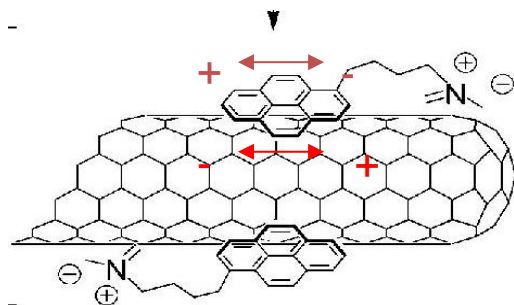
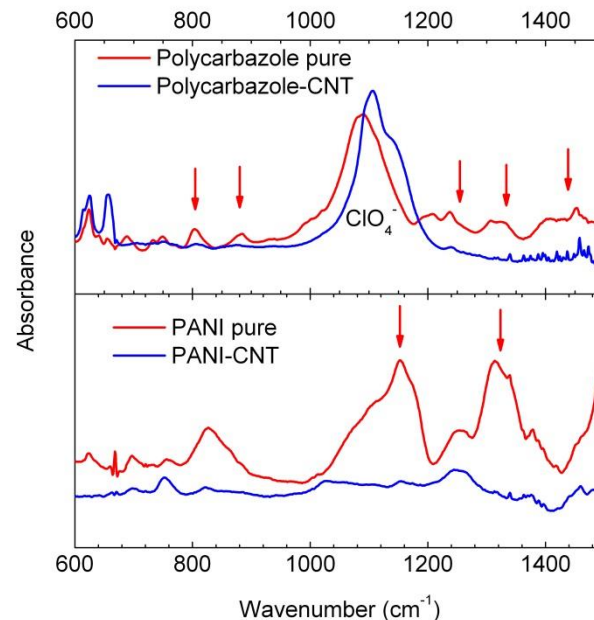
Dipole Image Induction



Partial Charge Density

„cloaking”

D.V. Kazachkin, Y. Nishimura, H.A. Witek,  
S. Irle, E. Borguet: *JACS* **133**, 8191 (2011)



rezgés  
tükörtöltés

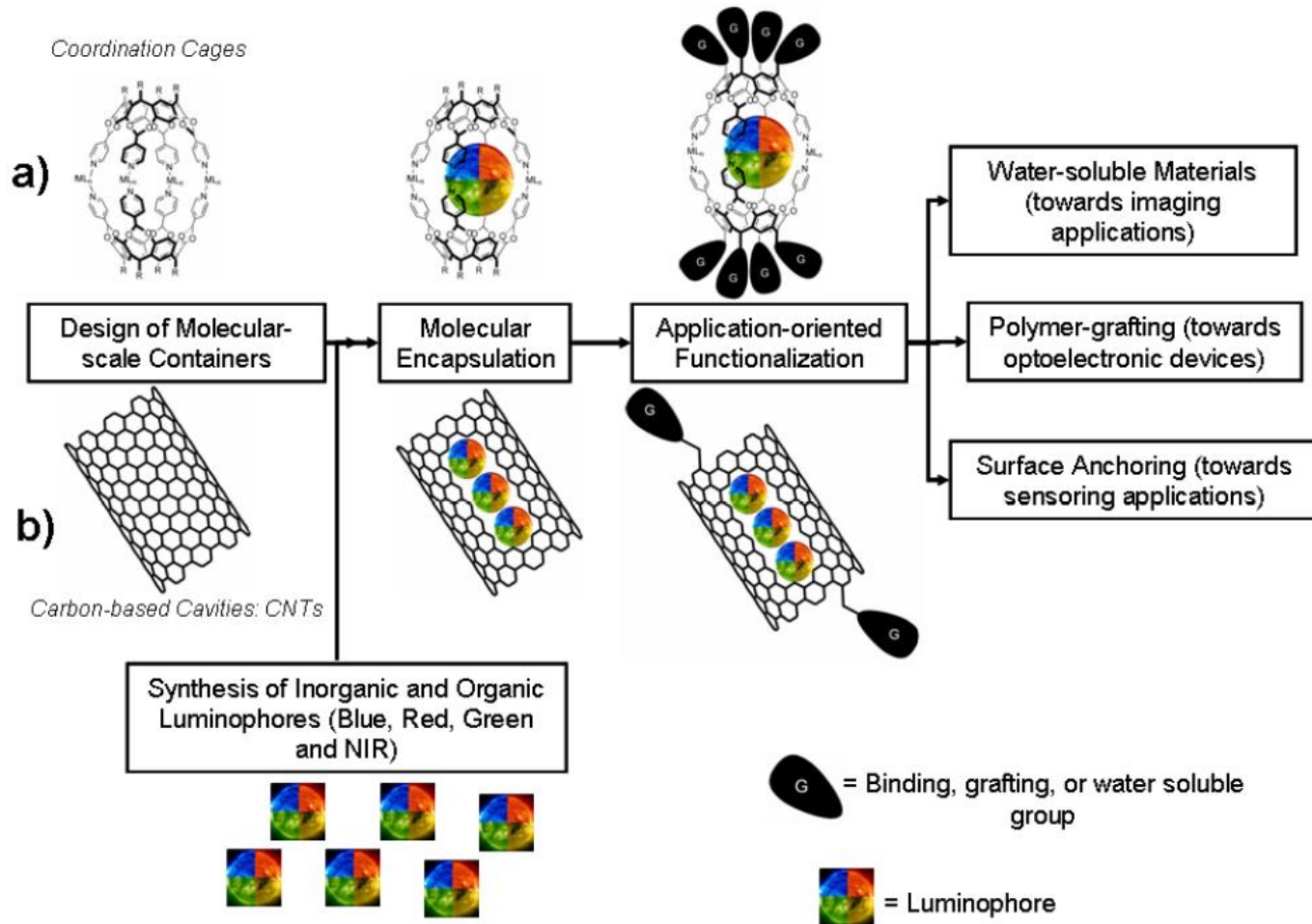
↓ Gyűrűrezgések

Össztöltés nullához közel

szelektivitás

S. Ben-Valid, B. Botka, K. Kamarás, A. Zeng, S. Yitzchaik: *Carbon* **48**, 2773 (2010)

# Lumineszcencia bezárt rendszerekben



EU ITN  
FINELUMEN

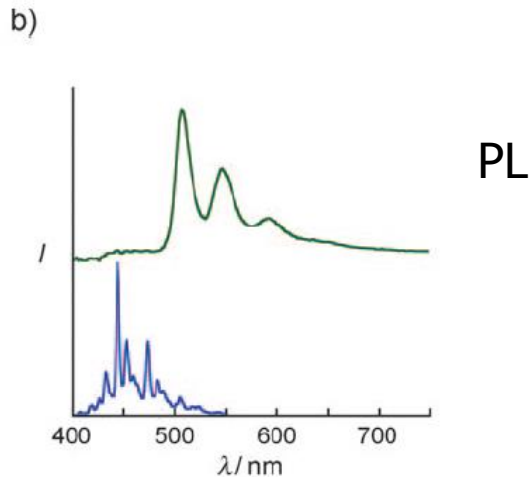
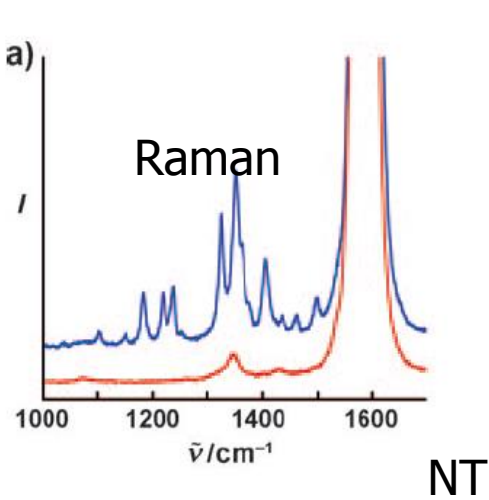
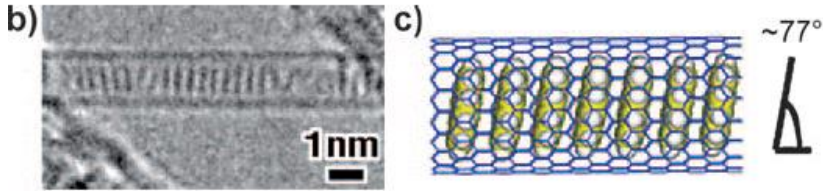




**Carbon Nanotubes**

## Coaxially Stacked Coronene Columns inside Single-Walled Carbon Nanotubes\*\*

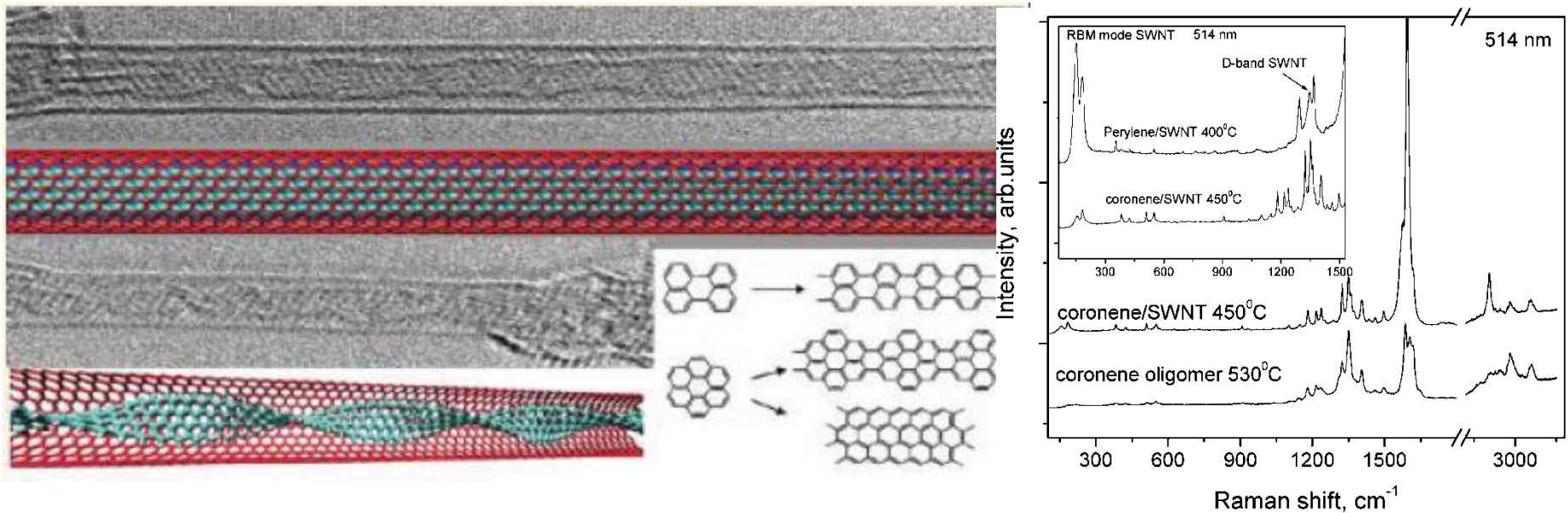
Toshiya Okazaki,\* Yoko Iizumi, Shingo Okubo, Hiromichi Kataura, Zheng Liu, Kazu Suenaga, Yoshio Tahara, Masako Yudasaka, Susumu Okada, and Sumio Iijima



## Synthesis of Graphene Nanoribbons Encapsulated in Single-Walled Carbon Nanotubes

Alexandr V. Talyzin,<sup>\*,†,⊥</sup> Ilya V. Anoshkin,<sup>\*,†,⊥</sup> Arkady V. Krasheninnikov,<sup>S,||</sup> Risto M. Nieminen,<sup>||</sup>  
Albert G. Nasibulin,<sup>‡</sup> Hua Jiang,<sup>‡</sup> and Esko I. Kauppinen<sup>‡</sup>

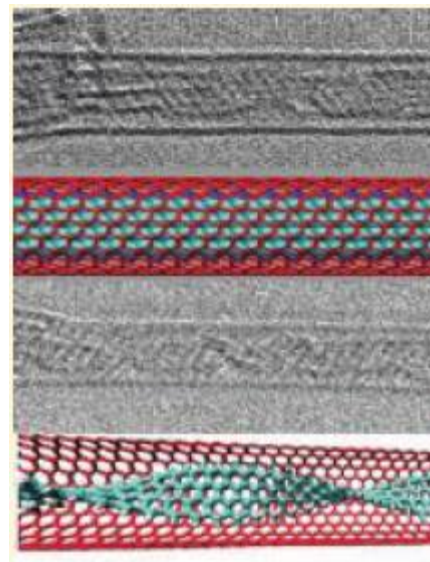
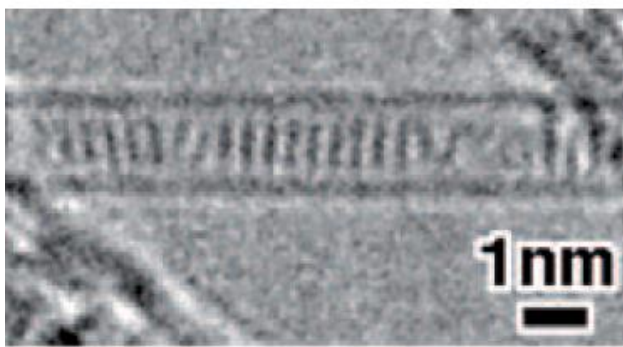
Nano Lett. **11**, 4352 (2011)



# Kérdések - TEM

- hasonló töltési körülmények
- TEM: eltérő szerkezet

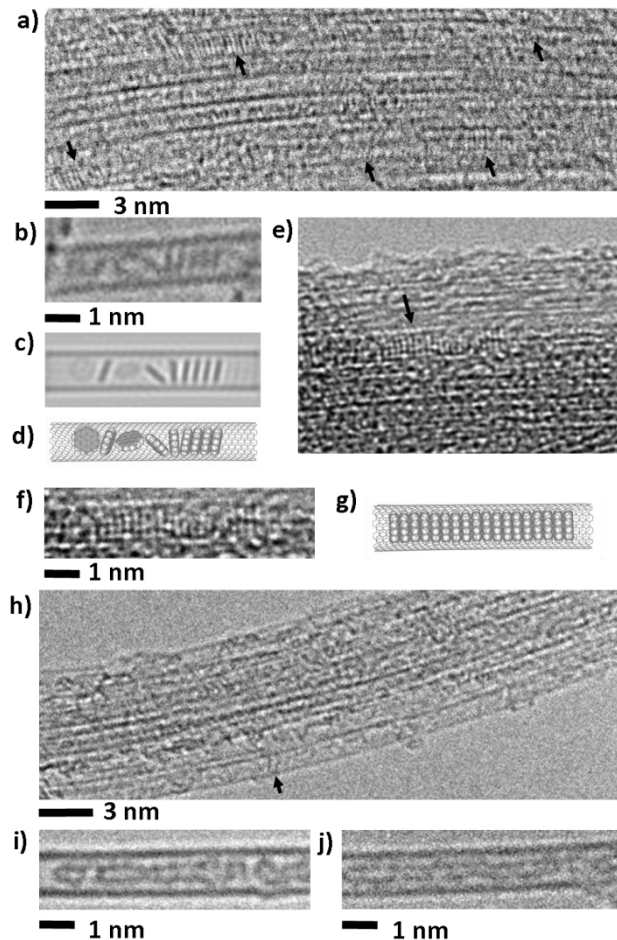
1. cső nyitása
2. koronén szublimáció
3. mosás toluollal



Okazaki et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 21, 4853–4857 (2011)

Talyzin et al. *Nano Lett.* 11, 4352–4356 (2011)

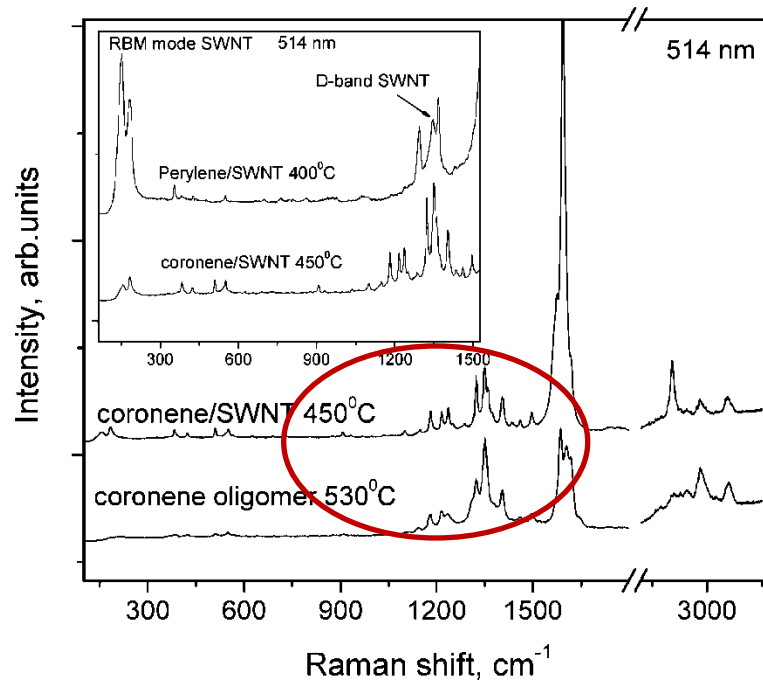
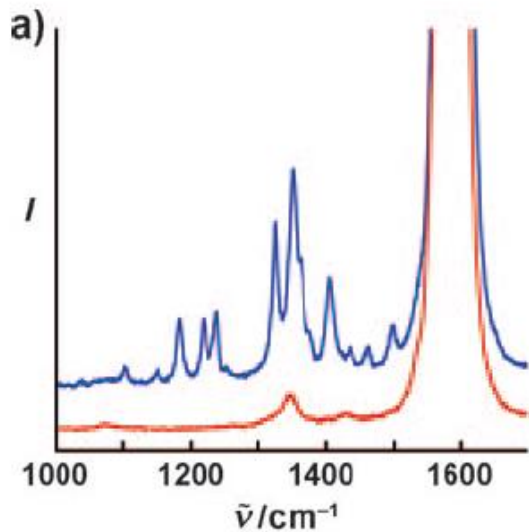
# Koronén@SWNT HR-TEM



B. Botka, M.E. Füstös, H.M. Tóháti, K. Németh, G. Klupp, Zs. Szekrényes, D. Kocsis, M. Utczás, E. Székely, T. Váczi, G. Tarczay, R. Hackl, T.W. Chamberlain, A.N. Khlobystov, K. Kamarás: *Small*, accepted, DOI: 10.1002/sml.201302613

# Kérdések - Raman

- hasonló töltési körülmények
- Raman: nagyon hasonló, **nem koronén**

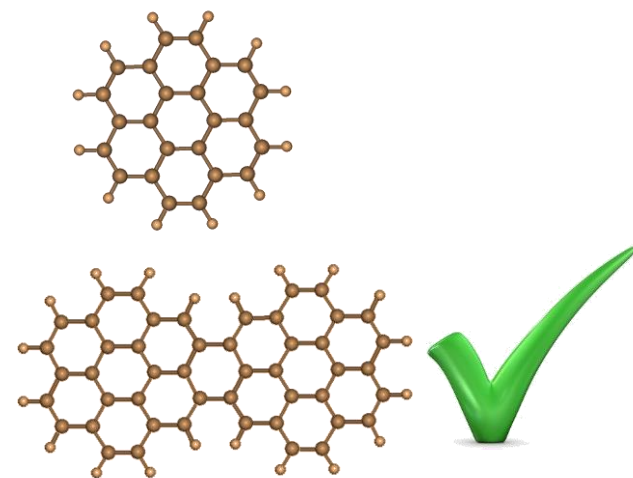
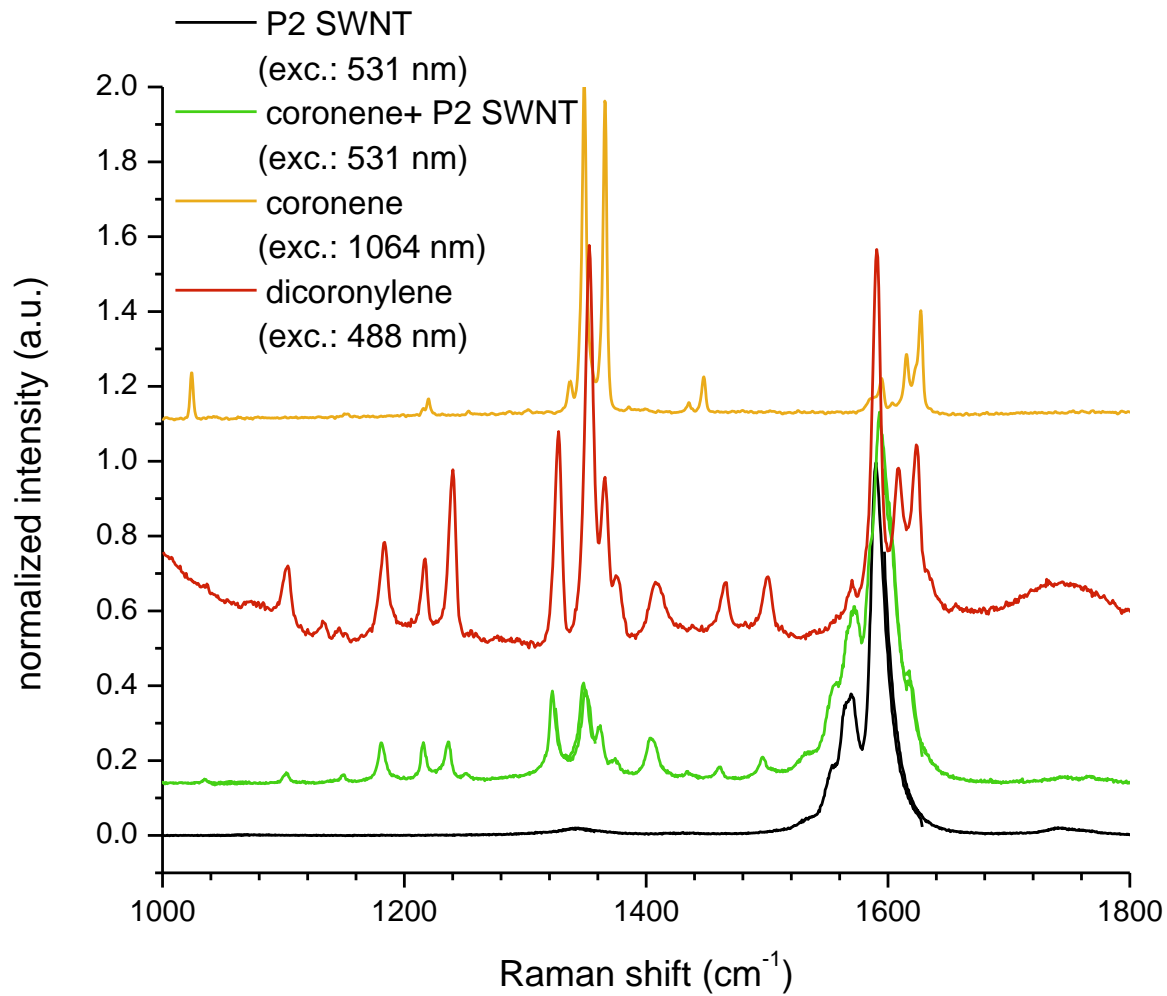


Okazaki et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 21, 4853–4857 (2011)

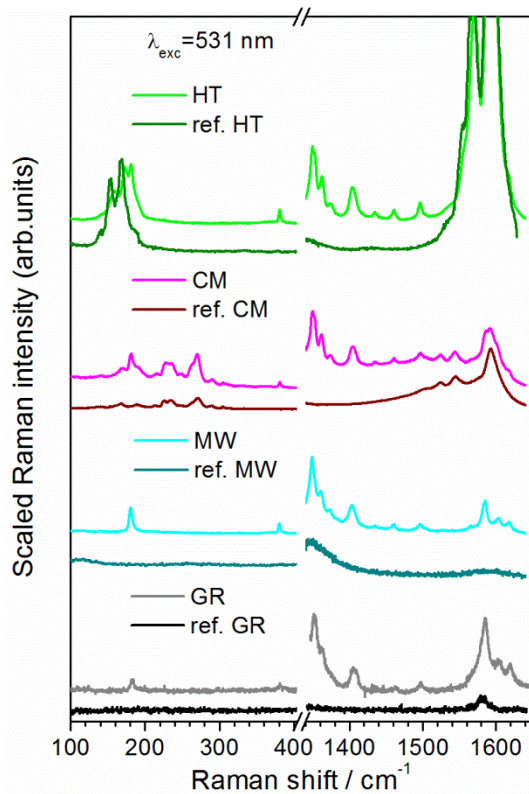
Talyzin et al. *Nano Lett.* 11, 4352–4356 (2011)



# Koronén dimerizáció



# Ellenőrző mérések más szénfelületeken



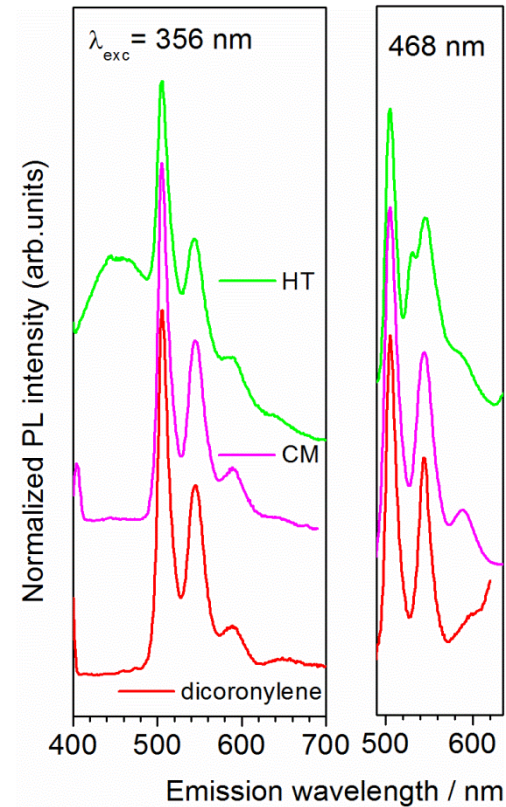
SWNT 1.4 nm Ø

SWNT 0.9 nm Ø

MWNT 2-9 nm Ø

Graphite

Raman (szilárd)



PL (oldat)

# Lumineszcenciamérés előkészítése

oldat szűrés

=> a nanocsövek nagy részét eltávolítjuk



szűrlet PL

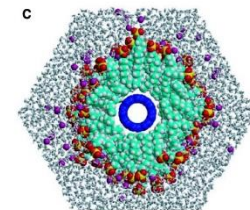
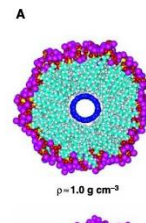
oldatkészítés:

ultrahangos rázás

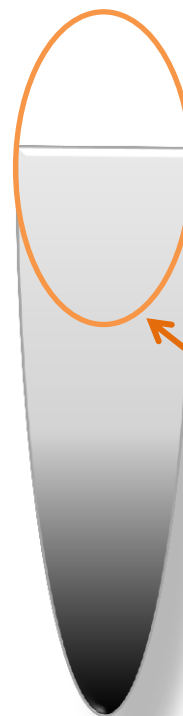
(1 óra in NaDS+D<sub>2</sub>O)

centrifugálás

(~10 000 g 2x30 perc)

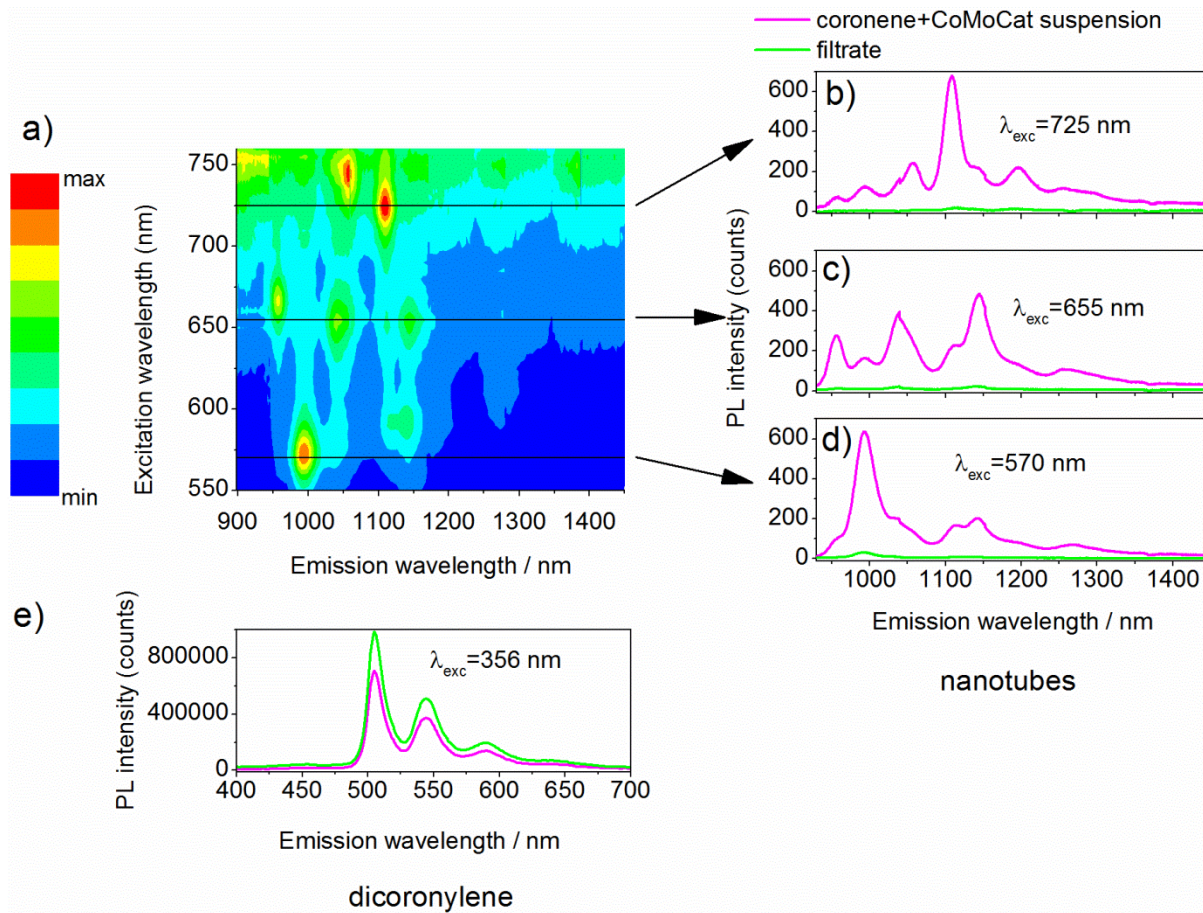


M.J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffmann, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman, R.E. Smalley: *Science* **297**, 593 (2002)



oldat PL

# Koronén@NT oldatok lumineszcenciája



mosóoldat

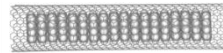
1. 3.



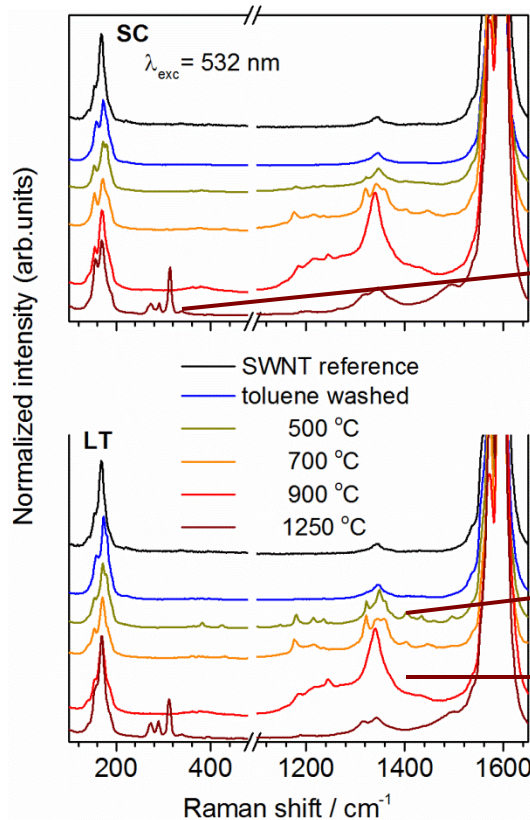
**A PL nem a nanocsövekből, hanem a feloldott dikoronilénből származik!**



# A töltés döntő bizonyítéka: duplafalúsítás



hőkezelés különböző hőmérsékleten



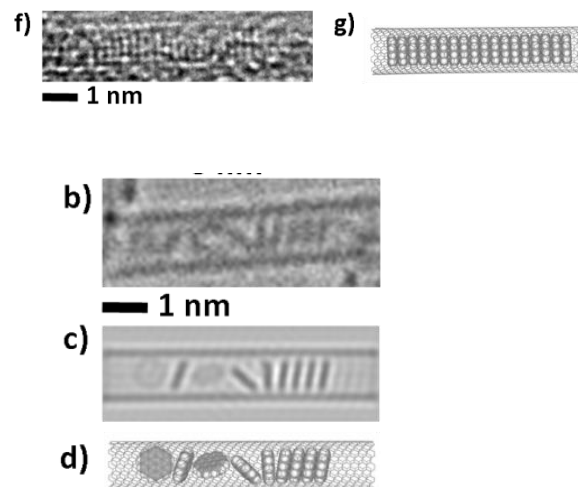
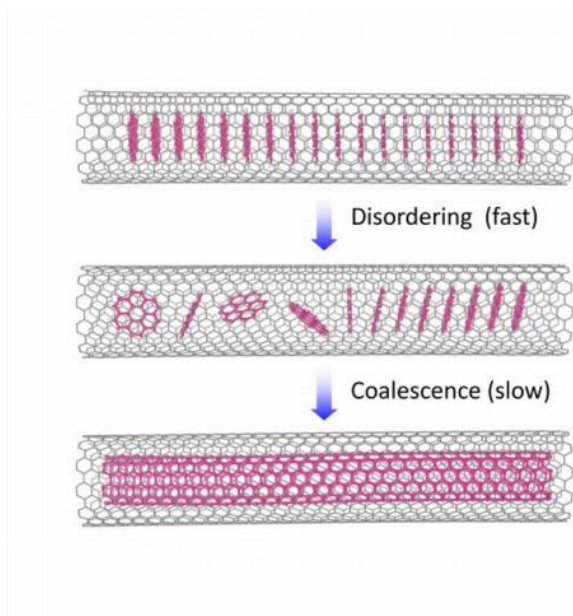
A belső cső a radiális lélegző módus alapján azonosítható

köztes hőmérsékletek: polimerizáció

rendezetlen szénrendszerek



# Reakciók nanocsövek belsejében

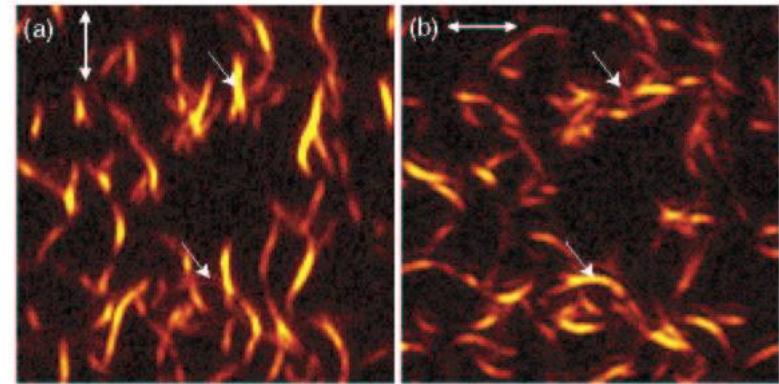
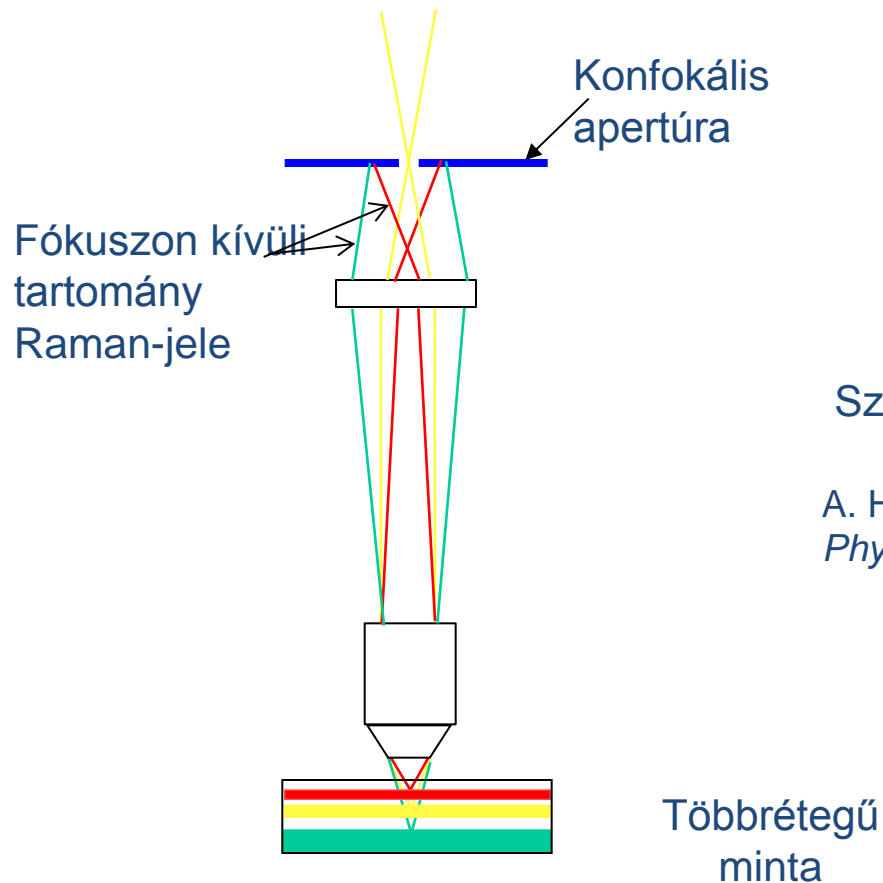


# A kisebb méret felé...

## Optikai mikroszkóp

- Távoli tér: Diffrakciós limit  $\sim \lambda/2$  laterális felbontás  
Infravörös:  $\sim 5 \mu\text{m}$ , Raman:  $\sim 200 \text{ nm}$   
axiális felbontás növelhető konfokális elrendezéssel  
Raman: szelektív rezonancia
- Közeli tér: SNOM (pásztázó közeli terű optikai mikroszkópia)  
TERS (túerősített Raman-spektroszkópia)

# Konfokális Raman-mikroszkópia – axiális felbontás



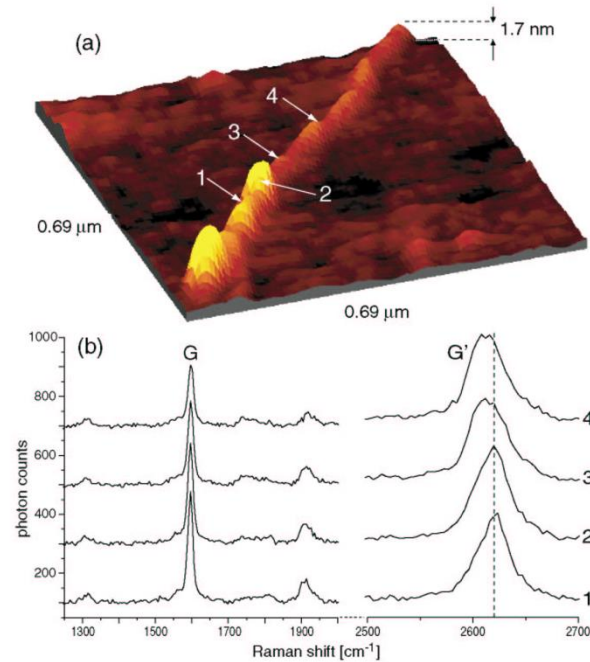
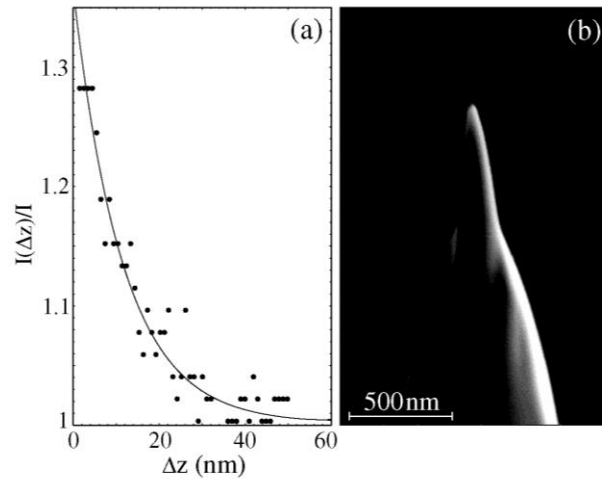
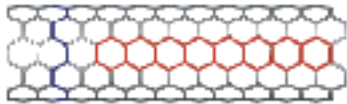
Szén nanocső kötegek konfokális Raman-képe

A. Hartschuh, E.J. Sánchez, X.S. Xie, L. Novotny:  
*Phys. Rev. Lett.* **90**, 095503 (2003)

*A konfokális apertúra térbeli szűrőként működik, ezzel az észlelt térfogatot csökkenthetjük*

Forrás: Horiba Jobin-Yvon

# Tűerősített Raman-spektroszkópia szén nanocsöveken



A. Hartschuh, E.J. Sánchez, X.S. Xie, L. Novotny: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 095503 (2003)

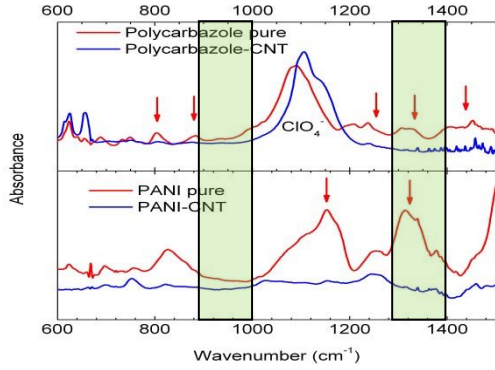
# Közeli terű infravörös képalkotás



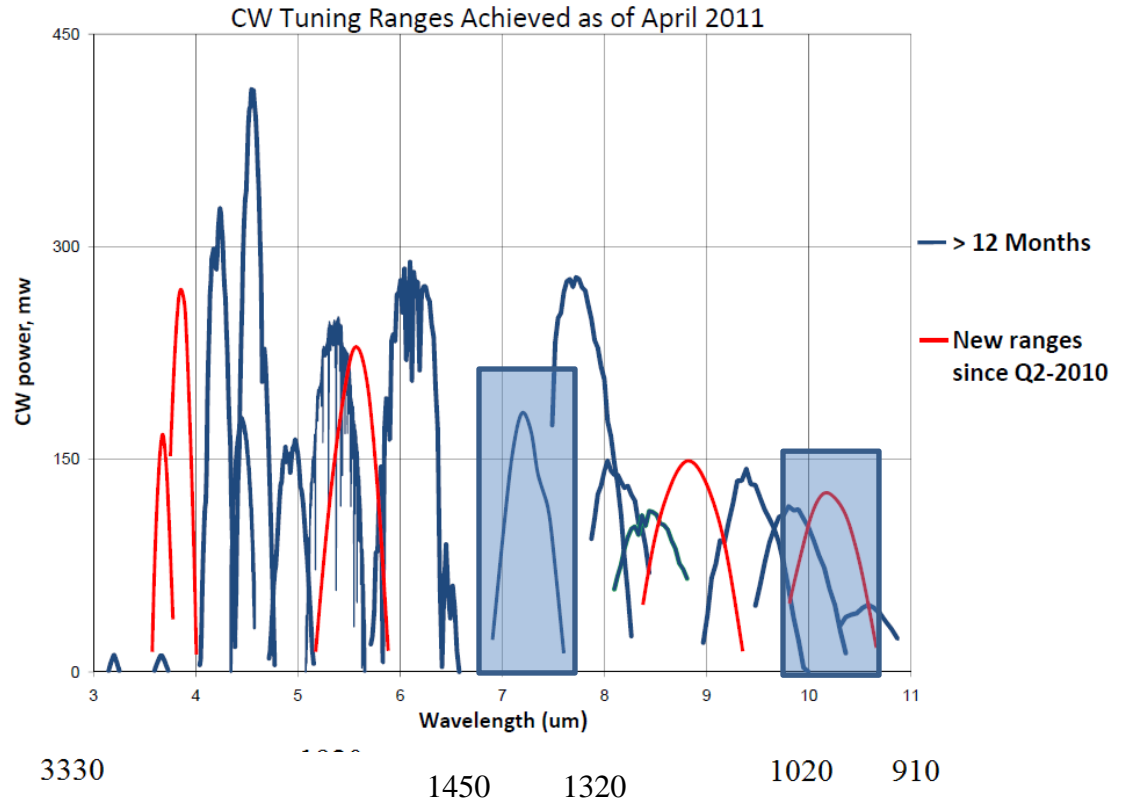
Neaspec\_NeaSNOM\_sSNOM\_ANSOM\_principle.flv



# Frekvenciatartományok

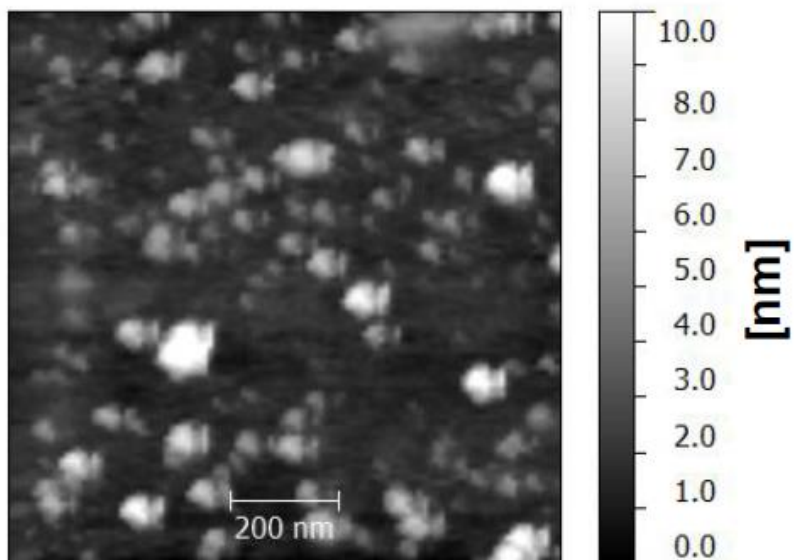


DAYLIGHT  
SOLUTIONS®

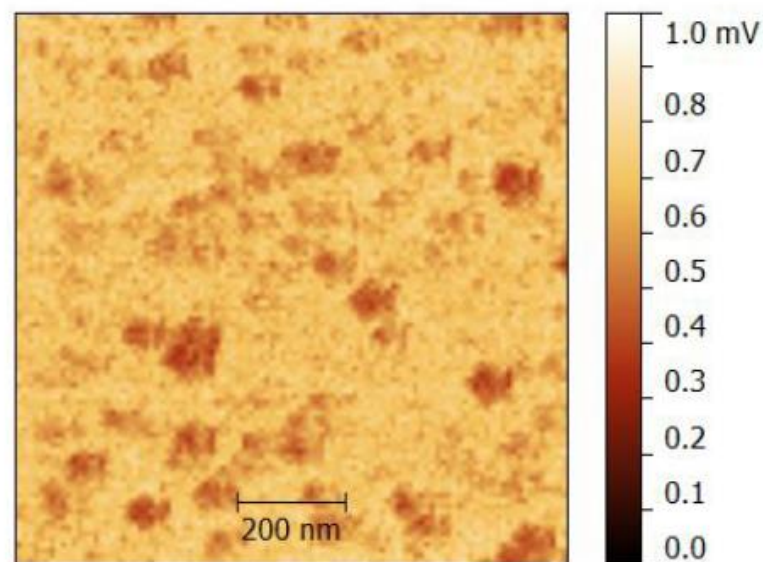


# SiC nanorészecskék ( $1045\text{ cm}^{-1}$ )

Topography



Amplitude



# Szén nanocsövek (1000 cm<sup>-1</sup>)

