

# Hiilinanoputket

Helsingin yliopisto  
Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta  
Kemian laitos  
Kemian opettajankoulutusyksikkö  
Kandidaatintutkielma

Tekijä: Matleena Ojapalo  
25.2.2008

Ohjaajat:  
Heikki Tenhu  
Maija Aksela

## SISÄLLYS

1. JOHDANTO.....	1
2. LUOKITTELU JA RAKENNE.....	2
2.1 Rakenne ja symmetria.....	2
2.2 Kiraalivektori.....	4
3. FYSIKAALISET OMINAISUUDET.....	5
3.1 Hiilidoksen luonne.....	5
3.2 Sähkön- ja lämmönjohtavuus.....	6
3.3 Elastiset ja mekaaniset ominaisuudet.....	7
4. VALMISTUSTEKNIIKAT.....	8
4.1 Kemiallinen kaasufaasikasvatus.....	8
4.2 Laser ablaatio.....	9
4.3 Kaaripurkaus.....	10
4.4 Puhdistaminen.....	11
5. KÄYTTÖKOHTEET.....	12
5.1 Elektroniset laitteet.....	13
5.2 Polttokennot ja energiavarastot.....	14
5.3 Komposiittirakenteet.....	15
5.4 Kemialliset sensorit.....	16
6. YHTEENVETO.....	17

## LÄHTEET

## 1. JOHDANTO

Hiilinanoputket ovat olleet 1990-luvulta lähtien yksi keskeisimmistä tutkimuskohteista nanoteknologian alalla. Ensimmäisen kerran hiilinanoputkia valmistettiin vuonna 1991, kun japanilainen tiedemies Sumio Iijima ilmoitti moniseinämaisten hiilinanoputkien synteesisistä. Siitä lähtien tutkimus hiilinanoputkien parissa on ollut nopeaa, osaksi sen lähes rajattomien käyttökohteiden ansiosta. (Reich *et al.*, 2004, 1)

Hiilinanoputket rakentuvat nimensä mukaisesti yksistään hiiliatomeista. Nanoputket ovat mikroskooppisen pieniä rakenteita, jotka ovat halkaisijaltaan muutaman nanometrin luokkaa (nanometri = millimetrin miljoonas osa,  $1 \times 10^{-9}$  m). Hiiliputkien pituus voi vaihdella muutamasta nanometristä muutamaan senttimetriin. (Saito *et al.*, 1998) Hiilinanoputket voidaan jakaa karkeasti kahteen luokkaan rakenteensa perusteella: yksiseinämäisiin- (SWCNT) ja moniseinämäisiin hiilinanoputkiin (MWCNT). SWCNT koostuvat yksittäisistä putkimaisista hiiliverkostoista, kun taas MWCNT koostuvat useista sisäkkäisistä ( $\sim 3,4$  Å kerrosväli) hiiliputkiverkostoista. (Rao *et al.*, 2005, 1)

Hiilinanoputkia voidaan valmistaa monella menetelmällä. Valmistusmenetelmät voidaan jakaa karkeasti kolmeen pääryhmään: kemiallinen kaasufaasikasvatus, laser ablaatio ja kaaripurkaus. Useimmiten metallikatalyytti on välttämätön putkimaisen rakenteen syntymiselle, mutta ilman metallikatalyyttiäkin voidaan valmistaa hiilinanoputkia, jokseenkin vain MWCNT -tyyppisiä. Valittaessa sopivaa valmistusmenetelmää, on otettava huomioon menetelmän kontrolloitavuus, nopeus ja edullisuus. (Saito *et al.*, 1998, 73)

Fysikaalisilta ominaisuuksiltaan hiilinanoputket ovat erittäin monipuolisia. Ne ovat elastisia ja kevyitä, mutta silti kuuluvat vahvimpiin luonnosta löytyviin materiaaleihin. Ne johtavat hyvin lämpöä ja ovat sähköä johtavia tai puolijohteita rakenteestaan riippuen (Dresselhaus *et al.*, 2000, 419). Ominaisuuksiensa ansiosta hiilinanoputkilla on lukuisia käyttökohteita. Hiilinanoputkirakenteita hyödynnetään muun muassa elektronisissa laitteissa, polttokennoissa, useissa komposiittirakenteissa ja kemiallisina sensoreina. (Charles *et al.*, 2003, 121, 125–128)

## 2. LUOKITTELU JA RAKENNE

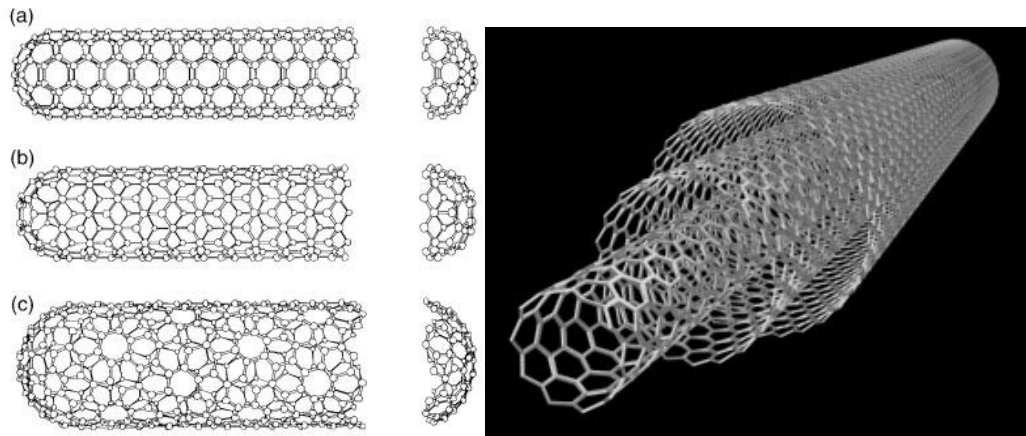
SWCNT koostuvat yksittäisistä putkimaisista hiiliverkostoista ja MWCNT koostuvat useista sisäkkäisistä hiiliputkiverkostoista (Kuva 1). Rakenteeltaan molemmat tyytit ovat kuitenkin samanlaisia. Nanoputkia voidaan luokitella muun muassa niiden symmetrisyyden ja hiiliputken pään muodon mukaan. (Saito *et al.*, 1998, 35–36).

### 2.1 RAKENNE JA SYMMETRIA

SWCNT ovat sylinterin muotoisia grafiittilevyjä, jotka ovat halkaisijaltaan noin 0,7–10,0 nanometriä. Hiilinanoputkia voidaan pitää yksiulotteisina rakenteina (kun ei oteta huomioon putkien päitä) niiden suuren sivusuhteen (pituus/halkaisija, joka voi olla  $10^4 - 10^5$ ) ansiosta (Saito *et al.*, 1998, 35). Yksi hiilinanoputki on siis yhtenäinen molekyyli, jonka pituus voi olla satojatuhansia kertoja läpimittaansa suurempi ja molekyyli­massaltaan kymmeniä miljardeja atomimassayksiköitä.

SWCNT voivat rakentua geometrisesti kolmella eri tavalla: armchair, zigzag ja kiraalisesti. Rakenteet eroavat toisistaan heksagonisten hiilirenkaiden suunnalla kennomaisessa rakenteessa hiilinanoputken akseliin nähden (Kuva 1). Hiilinanoputket säilyttävät kuitenkin sylinterimäisen muotonsa erilaisesta sitoutumisestaan huolimatta. (Saito *et al.*, 1998, 36)

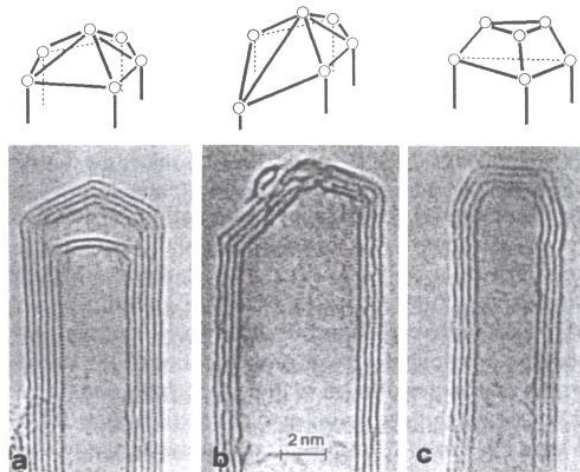
Symmetrisyydeltään hiilinanoputket voidaan jakaa joko akiraalisiin tai kiraalisiin niiden rakenteen perusteella. Akiraaliset hiilinanoputket ovat identtisiä peilikuvansa kanssa, kun taas kiraalisten hiilinanoputkien peilikuva ei ole identtinen alkuperäisen hiilinanoputken kanssa. Akiraalisia hiilinanoputkia on kahdenlaisia: armchair ja zigzag (Kuva 1a ja 1b). Kiraalisesta hiilinanoputkesta on esimerkki kuvassa 1c. (Saito *et al.*, 1998, 36)



Kuva 1. Vasemmalla: Grafiittitaso voi kääriytyä kolmella eri tavalla: (a) armchair rakenne; (b) zigzag rakenne; (c) kiraalinen rakenne. Kaikki esimerkit ovat yksiseinäisiä hiilinanoputkia. (Charles, 2003)

Oikealla: Moniseinäminen hiilinanoputki, joka koostuvat useista sisäkkäisestä hiilinanoputkiverkostoista. (Akasaka)

Hiilinanoputken pää voi olla rakenteeltaan joko avoin tai suljettu. Suurimmalla osalla nanoputkista on suljettu pää. Tyypillisiä suljettuja päitä ovat: symmetrinen, asymmetrinen ja litteä (Kuva 2). Nanoputket, jotka ovat halkaisijaltaan suuria, muodostavat yleensä litteän pään. Nanoputket, jotka ovat halkaisijaltaan pienempiä, on havaittu muodostavan pyöreämmän pään (Dresselhaus *et al.*, 1996, 771–772).

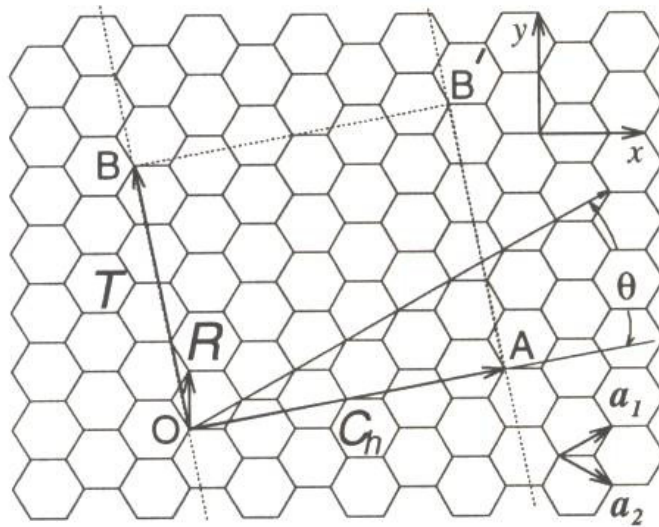


Kuva 2. Kolme erityyppistä hiilinanoputken päätä (Dresselhaus *et al.*, 1996, 773).

## 2.2 KIRAALIVEKTORI: $C_h$

Yksiseinämäisen hiilinanoputken rakenne määritetään kiraalivektorin  $C_h$  avulla. Kiraalivektorilla tarkoitetaan putken akselia vastaan kohtisuorassa olevaa poikkileikkausta (ekvaattoria). Tasossa olevassa kennomaisessa hiilinanoputken hilassa (kuva 3) kiraalivektori  $C_h$  on vektori  $\overline{OA}$ . Translaatiovektori  $\mathbf{T}$  on kuvassa 3 vektori  $\overline{OB}$ , joka on hiilinanoputken akselin ja kiraalivektori  $C_h$  ekvaattorin suuntainen. (Saito *et al.*, 1998, 37)

Hiilinanoputki saadaan mallinnettua, kun kierretään paperi sylinteriksi, siten että kuvan 3 kristallografisesti ekvivalentit pisteet O, A ja B, B' yhdistetään. (Saito *et al.*, 1998, 38)



Kuva 3. Hiilinanoputken kennomainen hila. Suorakaide OAB'B on hiilinanoputken yksikkö (Saito *et al.*, 1998, 38)

Kiraalivektori  $C_h$  voidaan esittää heksagonaalisen hilan yksikkövektoreiden  $a_1$  ja  $a_2$  avulla (kuva 3).

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m), \quad (n, m, 0 \leq |m| \leq n)$$

Yhtälössä  $n$  ja  $m$  ovat kokonaislukuja. Armchair hiilinanoputkille pätee aina  $n=m$ , jolloin  $C_h=(n,n)$ . Zigzag putkille  $m=0$ , jolloin kiraalivektori  $C_h$  on  $(n, 0)$ . Heksogonaalisen symmetrian takia, kiraalisille hiilinanoputkille riittää, että tarkastellaan arvoja välillä  $0 \leq |m| \leq n$ . Esimerkiksi kuvan 2 oikean puolen hiilinanoputkille kiraalivektorit ovat: a) (5,5), b) (9,0), c) (10,5). (Saito *et al.*, 1998, 37)

Kiraalisuuskulma  $\theta$  on vektorien  $C_h$  ja  $a_1$  välinen kulma, jossa  $\theta$  saa arvoja välillä  $0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$  heksagonaalisen symmetrian takia. Kiraalisuuskulma määrittelee kierteissymmetrian sekä kertoo, missä kulmassa heksagonit ovat hiilinanoputken akseliin nähden. Zigzag ja armchair hiilinanoputkille kiertokulmat ovat  $\theta=0^\circ$  ja  $\theta=30^\circ$ . (Saito *et al.*, 1998, 39)

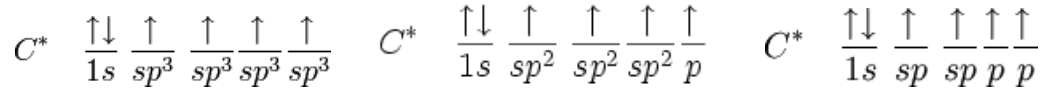
### 3. FYSIKAALISET OMINAISUUDET

Hiilinanoputki on fysikaalisilta ominaisuuksiltaan monipuolinen. Sen ainutlaatuiset ominaisuudet selittyvät suurelta osalta hiilen elektronisen rakenteen ja sen sitoutumisen vuoksi. Nanoputkien elektroniset ominaisuudet ovat yksi niiden merkittävimmistä fysikaalisista ominaisuuksista. Nanoputket voivat olla joko metallisia tai puolijohdavia rakenteestaan riippuen. Hiilinanoputkien muita ainutlaatuisia ominaisuuksia ovat niiden elastiset ja mekaaniset ominaisuudet. (Saito *et al.*, 1998)

#### 3.1 HIILISIDOKSEN LUONNE

Hiilirakenteet ovat materiaaleja, joilla tavataan atomiorbitaalien hybridisaatiota. Hybridisaatiolla tarkoitetaan atomiorbitaalien uudelleenjärjestymistä molekyyliissä, jolloin muodostuu uusia avaruudellisesti eri tavoin suuntautuneita molekyyliorbitaaleja. Hiili on kuudes alkuaine jaksollisessa järjestelmässä ja sillä on alhaisin järjestysluku jakson IV alkuaineista. Jokaisella hiiliatomilla on kuusi elektronia sijoittuneena  $1s^2$ ,  $2s^2$  ja  $2p^2$  atomiorbitaaleille. Hiilen kiteisessä muodossa valenssielektronit sijoittuvat  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  ja  $2p_z$  orbitaaleille, jotka muodostavat neljä kovalenttista sidosta hiilen sekä muiden alkuaineiden kanssa. (Dresselhaus *et al.*, 2000, 12)

Hiilellä esiintyy kolmenlaista hybridisaatiota:  $sp$ ,  $sp^2$  ja  $sp^3$ . Ketjumaiset hiilirakenteet muodostuvat  $sp$ -sidoksin (kolmois-sidos), tasomaiset hiilirakenteet muodostuvat  $sp^2$ -sidoksin (kaksoissidos,  $\sigma$ -sidos ja kaksi  $\pi$ -sidosta) ja tetraedriset rakenteet muodostuvat  $sp^3$ -sidoksin (yksinkertainen sidos,  $\sigma$ -sidos). (Dresselhaus *et al.*, 2000, 12) Kuvassa 4 on esitetty hiilen hybridiorbitaalit ja kuinka elektronit ovat sijoittuneet orbitaaleille.



Kuva 4. Vasemmalta oikealle  $sp^3$ ,  $sp^2$  ja  $sp$  hybridiorbitaalit.

Hiilinanoputket ovat grafiittitasoja, jotka ovat kääriytyneet halkaisijaltaan nanometrin suuruiseksi sylinterin muotoisiksi rakenteiksi. Näin ollen on oletettua, että hiilinanoputket sitoutuvat pääosin tasomaisilla  $sp^2$ -sidoksilla. Hiilinanoputken kaarevat osat sitoutuvat kuitenkin osaksi  $sp^3$ -sidoksilla, jotka ovat heikompia sidoksia kuin  $sp^2$ -sidokset. On kuitenkin muistettava, että SWCN on vain yhden atomin paksuinen rakenne, joten sillä on vain muutama atomi kaarevalla osalla putkea. Näin ollen hiilinanoputken rakenne säilyy jäykkänä mutta kimmoisana. (Dresselhaus *et al.*, 2000, 13–14)

### 3.2 SÄHKÖN- JA LÄMMÖNJOHTAVUUS

Hiilinanoputkien kiraliteetillä ja halkaisijalla on merkittävä vaikutus rakenteen sähköisiin ominaisuuksiin. Nanoputket jaetaan metallisiin ja puolijohtaviin hiilinanoputkiin. Nanoputki on metallinen jos erotus (n,m) on kolmosen monikerta. Erityisesti armchair hiilinanoputket, joille  $C_h=(n,n)$ , ovat aina metallisia. Zigzag nanoputket, joille  $C_h=(n, 0)$ , ovat metallisia kun n on kolmosen monikerta. Noin kolmasosa zigzag nanoputkista on metallisia ja loput kaksi kolmasosaa nanoputkista on puolijohteita. (Saito *et al.*, 1998, 37). Metallisilla hiilinanoputkilla on erittäin suuri sähköjohtokyky. Ne voivat johtaa sähköä jopa tuhat kertaa paremmin kuin kupari (Leino, 2006). Joidenkin arvioiden mukaan metalliset hiilinanoputket voivat johtaa miljardi ampeeria neliösenttimetriä kohti. Korkea sähkövirta ei ylikuumenna hiilinanoputkia samalla tavalla kuin esimerkiksi kupari lankaa. Hiilinanoputkilla on



hyvin suuri lämmönjohtamiskyky, melkein kaksinkertainen timanttiin verrattuna. (Charles *et al.*, 2003, 121)

### 3.3 ELASTISET JA MEKAANISET OMINAISUUDET

Grafiitin ja hiilinanoputkien elastiset ominaisuudet johtuvat kolmen tyyppisistä vuorovaikutuksista hiiliatomien välillä. Nämä vuorovaikutukset ovat: vahva  $\sigma$ -sidoks,  $\pi$ -sidoks hiili-hiili sidoksen välillä ja heikko kerrostenvälinen vuorovaikutus. Vahvuuksiltaan vuorovaikutukset ovat erisuuruisia, mutta niillä kaikilla on merkittävä rooli hiilinanoputkien elastisuutta kuvattaessa. (Saito *et al.*, 1998, 207)

Pyöräyttämällä grafiittilevy sylinterin muotoiseksi hiilinanoputkeksi, sen kokonaisenergia kasvaa putken kaarevuuteen liittyvän jännitysenergian verran. Jännitysenergia kasvaa kun nanoputken halkaisija pienenee. Pienihalkaisijaiset hiilinanoputket ovat siis vähemmän stabiileja rakenteita kuin suurihalkaisijaiset nanoputket. Grafiitin kaltaisissa materiaaleissa kovalenttiset  $sp^2$ -sidokset muodostavat kennomaisen hilan rungon. Näin ollen nanoputken akselin suuntaista lujuuutta voidaan pitää elastisena ohutkalvona, jolle klassiset elastisuusteoriat pätevät. Hiilinanoputkien on havaittu kestävän jopa useiden prosenttien (6-20 %) venymistä pituussuunnassa, kuitenkin vahingoittamatta nanoputken rakennetta. (Saito *et al.*, 1998, 207–208) Kokeellinen ennätys jännitykselle, jonka nanoputkikuitu on kestänyt katkeamatta, on toistaiseksi 63 gigapascalia. Hiilinanoputket kestävät vetorasitusta huomattavasti paremmin kuin esimerkiksi vääntöä tai puristusta. (Kangasniemi, 2007) Hiilinanoputket ovat kuitenkin melko taipuisia myös kohtisuorassa, radiaalisessa, suunnassa. SWCNT:lla on tyhjä ydin, eikä sillä ole siten kerrosten välisiä vuorovaikutuksia. Nanoputkea voidaan helposti puristaa kovallakin voimalla kohtisuorassa akselia vastaan ja nanoputken rakenne palautuu ennalleen  $\sigma$ -runkoa vahingoittumatta. Hiilinanoputket kestävät hyvin myös pienisäteiselle ympyrälle taivuttamista sekä taivuttamista teräville kulmille. (Saito *et al.*, 1998, 207–208)

Hiilinanoputket ovat elastisuutensa lisäksi myös erittäin vahvoja rakenteita. Rakenteen vahvuutta voidaan kuvata vetolujuuden avulla. Vetolujuus on voima, joka saa aikaan rakenteen hajoamisen. Hiilinanoputkien vetolujuus on noin 45 miljardia pascalia, kun se

on teräkselle noin 2 miljardia pascalia. Näin ollen hiilinanoputket ovat noin 20 kertaa vahvempaa materiaalia kuin teräs. (Charles *et al.*, 2003, 124) Hiilinanoputket ovat myös erittäin keveitä rakenteita. Ne ovat painoltaan puolet kevyempää materiaalia kuin alumiini. (Leino, 2006)

#### **4. VALMISTUSTEKNIIKAT**

Ensimmäiset hiilinanoputket olivat MWCNT-tyyppisiä. SWCNT-tyyppisiä kehitettiin myöhemmin vuonna 1993. Aluksi hiilinanoputkien valmistaminen oli hidasta. Tehokkaampiin valmennusmenetelmiin päästiin vuonna 1996, kun laser ablaatiomenetelmä kehitettiin. (Saito *et al.*, 1998, 73) Useimmiten hiilinanoputkien valmistamiseen tarvitaan metallikatalyytti, jolla voidaan estää viisikulmioiden syntyminen ja edistää heksagonaalisen putken muodostumista. SWCNT rakenteita (metallisia) voidaan valmistaa vain metallikatalyytin läsnä ollessa. Ilman metallikatalyyttiä voidaan valmistaa MWCNT rakenteita (puolijohteita). Hiilinanoputkien valmistusmenetelmät voidaan jakaa kolmeen ryhmään: Kemiallinen kaasufaasikasvatus, laser ablaatio ja kaaripurkaus. (Charles *et al.*, 2003, 117) Yleisesti hiilinanoputkirakenteiden valmistuksessa saadaan aina kymmenittäin erilaisia (metallisia ja osa on puolijohteita) nanoputkia ja ne ovat yleensä pakkautuneet tiukoiksi kimpuiksi. Jotta hiilinanoputkien ominaisuuksia voidaan hyödyntää, putket täytyy erottaa kimpuista ja lajitella ominaisuuksiensa mukaan. Tämä vaatii putkien puhdistustoimenpiteen. (Leino, 2006)

##### **4.1 KEMIALLINEN KAASUFAASIKASVATUS**

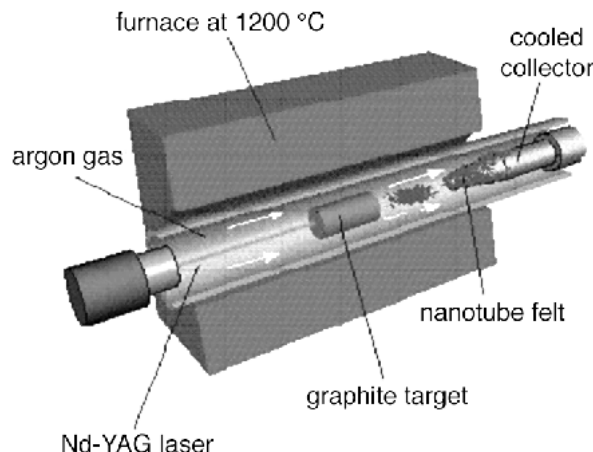
Kemiallinen kaasufaasikasvatusmenetelmä soveltuu parhaiten teollisessa mittakaavassa valmistettavien hiilinanoputkien valmistukseen. Kemiallisella kaasufaasikasvatusmenetelmällä valmistetut hiilinanoputket ovat erittäin puhtaita sekä niiden pituus ja halkaisija ovat kontrolloitavissa reaktio-olosuhteita muuttamalla. Menetelmällä voidaan tuottaa erillään olevia yksittäisiä hiilinanoputkia, joita voidaan suoraan hyödyntää nanoelektronikan komponenttien valmistuksessa. Näin vältytään nanoputkien erottelulta ja puhdistukselta. (Charles *et al.*, 2003)

Kemiallisessa kaasufaasikasvatusmenetelmässä hiilimateriaali syötetään laitteistoon kaasumaisena. Tyypillisiä käytössä olevia kaasuja ovat muun muassa etanoli, metaani ja hiilimonoksidi. Hiiliatomit irtoavat kaasusta, kun laitteistoon lisätään energiaa, esimerkiksi resistiivisellä hehkulangalla. Hiiliatomit järjestäytyvät hiilinanoputkeksi metallikatalyytillä päällystetyn substraatin pinnalle. Kemiallisessa kaasufaasikasvatus-synteesissä käytettyjä metallikatalyyttejä ovat muun muassa rauta ja nikkeli. Metallihiukkasten koolla voidaan vaikuttaa hiilinanoputkien kokoon ja seinämien lukumäärään. (Charles *et al.*, 2003, 116).

## 4.2 LASER ABLAATIO

Laser ablaatiolla valmistettiin ensimmäisenä moniseinämiset hiilinanoputket vuonna 1991. Laser ablaatiolaitteistolla valmistettujen SWCNT laatu ja saanto (>70 % -90 %) ovat melko hyvät, mutta valmistustapa ei sovellu kovinkaan hyvin suuren mittakaavan tuotantoon. Laser ablaatiomenetelmää on pystytty kuitenkin kehittämään käyttämällä hyvin lyhyitä laserpulsseja sekä paineistamalla laitteistossa käytettävää argon kaasua. Laser ablaatiomenetelmällä valmistettu tuote sisältää hieman kidevettä ja lisäksi SWCNT ovat kietoutuneet toisiinsa Van der Waalsin voimilla. Muodostuneet nanoputket ovat pieniä, halkaisijaltaan 10-20nm ja pituudeltaan 100  $\mu$  m. (Charles *et al.*, 2003, 115)

Laser ablaatiomenetelmässä hiilen höyrystymiseen käytetään laserpulsseja. Laitteistoon (Kuva 5) kuuluu hiilikohtio ja kollektori, jotka ovat sijoitettu kvartsiputken sisään uuniin (1200<sup>o</sup>C). Kvartsiputki on täytetty argon kaasulla. Prosessissa muodostuu hyvin kuumia grafiittipilviä, jotka laajenevat ja jäähtyvät muodostaen hiilinanoputkia jäähdytetylle kuparikollektorille. Laser ablaatiomenetelmällä voidaan valmistaa sekä MWCNT- ja SWCNT -tyyppisiä hiilinanoputkia. Kun höyrystettävässä kohtiossa käytetään puhdasta hiiltä, saadaan valmistettua MWCNT-tyyppisiä putkia. Jos taas käytetään metallilla seostettua hiiltä, saadaan valmistettua SWCNT-materiaalia. (Charles *et al.*, 2003, 115)

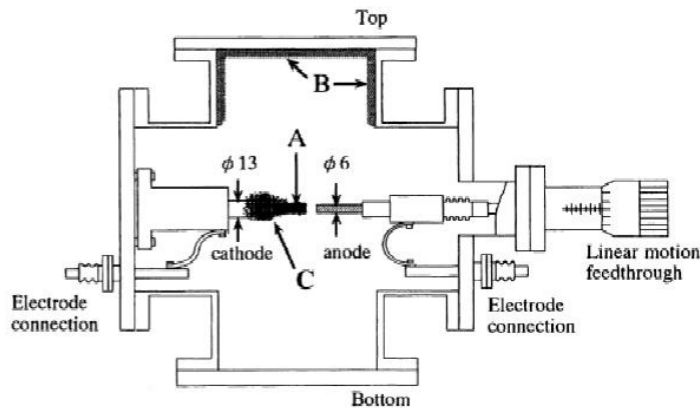


Kuva 5. SWCNT-materiaalin valmistamisessa käytettävä Laser ablaatiolaitteisto, jossa kvartsiputki lämmitetään  $1200^{\circ}\text{C}$  uunissa. Hiilinanoputket muodostuvat jäädytetyin kuparikollektorin pinnalle. (Charles *et al.*, 2003, 75)

### 4.3 KAARIPURKAUS

Kaaripurkaus on perinteinen ja yksinkertainen menetelmä valmistaa hiilinanoputkia. Prosessissa muodostuva tuote sisältää hiilinanoputkien lisäksi metallikatalyyttiä, jonka puhdistaminen on hankalaa. Putkissa on lisäksi jonkin verran rakenteellisia virheitä. Kaaripurkausmenetelmällä pystytään kuitenkin hyvin kontrolloimaan valmistettavien hiilinanoputkien halkaisijan kokoa muuttamalla metallikatalyyttiä. Kaaripurkausmenetelmällä pystytään valmistamaan SWCNT, jotka ovat halkaisijaltaan 1-5 nm ja pituudeltaan  $1\ \mu\text{m}$ . (Charles *et al.*, 2003, 115)

Menetelmä perustuu valokaaripurkaukseen (20–25 V) kahden hiielektrodin välillä (halkaisijoiltaan  $5\text{-}20\ \mu\text{m}$ ). Laitteiston elektrodit ovat noin millimetrin etäisyydellä toisistaan matalapaineisten (500 torr) jalokaasujen, kuten heliumin ja argonin, ympäröimänä (Kuva 6). Järjestelmään syötetty tasavirta muodostaa korkealämpöisen purkauksen ( $2500\text{-}3000^{\circ}\text{C}$ ) positiiviselle elektrodille niin, että hiilinanoputket muodostuvat negatiiviselle elektrodille. Hiilinanoputken tyyppi riippuu elektrodin materiaalista. Kun anodi on esimerkiksi kobolttia, nikkeliä tai rautaa (toimivat katalyyteinä), muodostuvat nanoputket ovat SWCNT-tyyppiä. Jos taas anodi on valmistettu puhtaasta hiilestä, muodostuu MWCNT-materiaalia. (Charles *et al.*, 2003, 115)



Kuva 6. Kaaripurkauslaitteisto. Tasavirran aiheuttama korkealämpöinen purkaus katodille saa aikaan hiilinanoputkien muodostumisen anodille. (Saito Y)

#### 4.4 PUHDISTAMINEN

Kaikissa hiilinanoputkien valmistusmenetelmissä syntyy ylimääräisiä reaktiotuotteita, kuten amorfista hiiltä, hiilinanopartikkeleita, metallikatalyyttiä ja muita ei-toivottuja partikkeleita. Puhdistamisessa erotellaan yleisesti hiilinanoputket muista ylimääräisistä reaktiotuotteista. Puhdistamista voidaan jatkaa vielä eteenpäin erottelemalla erikokoiset nanoputket toisistaan. Näin saadaan mahdollisimman homogeeninen lopputuote jatkokäyttökohteita varten. (Saito *et al.*, 1998, 83) Hiilinanoputkien puhdistus ja erottelu on monimutkainen prosessi. Viimeisen kymmenen vuoden aikana on patentoitu noin 70 erilaista puhdistusmenetelmää, useimmat niistä vuoden 2001 jälkeen (Nanosprint, 2006). Puhdistus menetelmät voidaan jakaa yleisesti kuitenkin kolmeen menetelmään: kaasufaasimenetelmä, nestemäinen käsittely ja interkalaationmenetelmä. Muita tyypillisiä kemiassa käytettäviä puhdistusmenetelmiä, kuten suodatusta, kromatografiaa ja sentrifugointia, on yritetty käyttää hiilinanoputkien puhdistamisessa, mutta niiden on todettu olevat tehottomia. (Saito *et al.*, 1998, 83)

Kaasufaasimenetelmä on ensimmäinen hyväksi todettu menetelmä poistaa ylimääräiset reaktiotuotteet hiilinanoputkista. Menetelmä poistaa muut nanopartikkeliepäpuhtaudet ja amorfisen hiilen oksidoivalla käsittelyllä. Käsittely voi vaurioittaa nanoputkia, joten lämpötilaa ja oksidointiaikaa on tarkkailtava. Oksidoiva käsittely sopii parhaiten MWCNT-rakenteille. (Saito *et al.*, 1998, 83, 84)

Nestemäinen käsittely koostuu viidestä vaiheesta. Ensiksi näyte suodatetaan, jolloin päästään eroon suurista grafiittipartikkeleista. Fullereeni ja katalyyttipartikkelit poistetaan liuottamalla näyte orgaaniseen liuottimeen ja väkevään happoon ( $\text{HNO}_3$  tai  $\text{KMnO}$ ). Seuraavaksi näyte sentrifugoidaan ja mikro-suodatetaan. Lopuksi kromatografialla erotetaan MWCNT ja ei-toivotut nanopartikkelit toisistaan tai SWCNT ja amorfiset hiili epäpuhtaudet toisistaan. Happokäsittely on tehokkaampi tapa poistaa epäpuhtauksia kuin kaasufaasi menetelmä, mutta se soveltuu parhaiten vain lyhyempien hiilinanoputkien puhdistukseen. (Saito *et al.*, 1998, 84)

Interkalaatiomenetelmässä pyritään ylimääräiset nanopartikkelit poistamaan oksidoimalla. Tähän voidaan käyttää kuparikloridia, joka pelkistetään metalliseksi kupariksi. Metallinen kupari toimii prosessissa oksidoivana katalyyttinä. Ensiksi näyte upotetaan sulatettuun  $400^\circ\text{C}$  kuparikloridin ja natriumkloridin seokseen viikoksi. Käsittelyssä saatu tuote, joka sisältää interkaloituja nanopartikkeleita ja grafiittipalasia pestään ioninvaihtovedellä. Jotta interkaloidut kuparikloridi-natriumkloridi metallit saataisiin pelkistettyä, pesty tuote lämmitetään hitaasti  $500^\circ\text{C}$  helium ja vety seoksessa tunnin ajan. Lopuksi näyte oksidoidaan virtaavassa ilmassa ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $555^\circ\text{C}$  asteeseen asti). Tällä menetelmällä puhdistetut hiilinanoputket ovat erittäin puhtaita. Menetelmän huonona puolena pidetään oksidointi vaihetta, jossa väistämättä osa nanoputkista vaurioituu. (Harris, 1999, 49)

## 5. KÄYTTÖKOHTEET

Hiilinanoputkien monipuoliset fysikaaliset ominaisuudet mahdollistavat niiden monet käyttösovelluskohteet. Hiilinanoputkirakenteita hyödynnetään muun muassa elektronisissa laitteissa, polttokennoissa, useissa komposiittirakenteissa ja kemiallisina sensoreina. Sovelluskohteet tulevat kasvamaan tulevaisuudessa, kunhan SWCNT valmistusmenetelmä saadaan kehitettyä teolliseen mittakaavaan sopivaksi (Saito *et al.*, 1998). Nanoputkien suurimmat sovellukset ovat todennäköisesti elektroniikassa. Hiilinanoputkien hyödyntäminen elektroniikkaan ei ole ongelmatonta. Yksittäisten hiiliputkien käsitteleminen on hyvin vaikeaa. Se vaatii oikeanlaisten nanoputkien asettelua tarkalleen oikeisiin paikkoihin. Nanoputkien valmistuksessa ongelmana on epäpuhtas ja tasalaaduton tuote. Lopputuotteessa on aina iso määrä erilaisia hiilinanoputkia, joista

yksittäisiä putkia on vaikea erottaa. Nanoputkien valmistaminen on lisäksi vielä suhteellisen kallista, vaikkakin hinnat ovat jo selvästi laskeneet viimeisen kymmenen vuoden aikana. Silloin gramman valmistaminen maksoi noin tuhat dollaria. Nyt niiden hinta on enää kymmenissä dollareissa. (Lukkari, 2005)

## 5.1 ELEKTRONISET LAITTEET

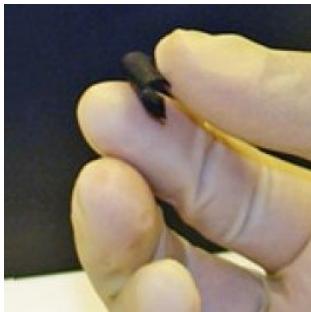
Hiilinanoputkien pienen koon ansiosta tietokoneeseen on voitu valmistaa pienempiä ja entistä tehokkaampia mikropiirejä. Mikropiirit pystytään pakkaamaan yhä tiiviimmin, joka mahdollistaa nopeamman ja pienemmät välitykset. Hiilinanoputkien alhaisen lämmönjohtavuuden ansiosta (matala resistenssi) hiilinanoputket voivat johtaa suuria virtoja sähköä (tuhat kertaa tehokkaammin kuin kupari) ylikuumentumatta. Tällaisia muistipiirejä on valmistettu jo laboratorioissa, mutta teollisen mittakaavaan soveltuvaa valmistustekniikkaa ei ole vielä kehitetty. (Saito *et al.*, 1998, 126) Japanilainen yritys, Fujitsu, on onnistunut ensimmäisenä rakentamaan mikropiirin, jossa eri johdekerrosten välillä sähköä kuljettaa hiilinanoputki. Teknologia on merkittävä, sillä hiilinanoputki on nykyisin käytössä olevaa piitä ja kuparia paljon monipuolisempi materiaali. Piikomponentteja ei voida enää pienentää eikä kuparijohtoja ohentaa, koska virrantiheys nousee liian suureksi, kun viivanleveys kapenee. Viivanleveys mikropiirillä on johteiden paksuus ja välimatka toisiinsa. Mitä pienempi viivanleveys, sitä tehokkaammasta elektroniikasta on kyse. Hiilinanoputkien ansiosta viivanleveyttä voidaan lähitulevaisuudessa kaventaa nykyisestä 90 nanometristä 32 nanometriin. Teknologia on vielä uutta ja on arvioitu, että nanoputkielektronikan sarjatuotantoon on matkaa vielä noin 5–7 vuotta. (Leino, 2007b)

Yksistään hiilinanoputkista on kehitetty myös maailman pienin toiminnallinen radio. Berkeleyn yliopiston tutkijat kehittivät radion, joka on suuruusluokaltaan vain yksi 10 000:s osa hiuksen paksuudesta. Nanoradio muuttaa radioaallot elektronisiksi signaaleiksi ja sillä voidaan onnistuneesti lähettää musiikkia. Laite on kuitenkin ensisijaisesti tarkoitettu kauko-ohjattavaksi nanolaitteeksi, joka voi liikkua ihmisen verisuonten sisällä. Tällaisella laitteella on useita mahdollisia käyttökohteita lääketieteessä. (Jensen, 2007)

## 5.2 POLTTOKENNOT JA ENERGIAVARASTOT

Hiilinanoputkia on käytetty myös paristoissa. Litiumia, joka toimii virranjohtajana paristoissa, voidaan varastoida nanoputkien sisään. Toinen vaihtoehto on varastoida vetyä nanoputkien sisään tuottamaan virtaa. Tätä sovellusta voitaisiin käyttää tulevaisuudessa sähköllä toimivissa autoissa. Lopputuotteena prosessissa syntyy vettä. Toimiakseen halutulla tavalla, systeemi tarvitsee vedyn lähteen. Yksi mahdollisuus on saada tarvittava vety hiiliputkien sisään varastoiduista vetyatomeista. On arvioitu, että tarvittavan vedyn määrä olisi 6,5 prosenttia nanoputkien painosta. Tähän mennessä vain neljä prosenttia vetyä on pystytty onnistuneesti saamaan putkien sisään. (Saito *et al.*, 1998, 127–128)

Yhdysvaltalaisen Rensselaer Polytechnic Instituutin tutkijat ovat kehittäneet taipuisan hiilinanoputkista rakentuvan paperipariston. Hiilinanoputket toimivat patterin elektrodina. Paperiparisto saadaan toimimaan kun se uitetaan nesteessä, jossa on sähköjohtavia elektrolyyttejä. Paperiparisto on suuruudeltaan noin postimerkin kokoinen ja se tuottaa noin 2,3 voltin jännitteen. Paperiparistolla on monia hyviä ominaisuuksia. Se toimii taitettuna, rullattuna ja leikeltynä. Se on energiatehokkaampi kuin tavallinen paristo, koska se koostuu vain yhdestä rakenteesta, jolloin energiaa ei tarvitse siirtää energiaa hävittäen osasta toiseen. Lisäksi perinteisten paristojen aiheuttamalta myrkytysriskiltä vältyttäisiin, koska paristo koostuu pääasiassa paperista ja hiilestä. Paperiparistoa voitaisiin käyttää energianlähteenä esimerkiksi sydämentahdistimissa. Suurin ongelma paperiparistoissa on sähkön varastointi, joka on vaikeampaa ja kalliimpaa kuin nestemäisten polttoaineiden käyttö. (Hänninen, 2007a)



Kuva 7. Taipuisa paperiparisto (Hänninen, 2007a).



Alle millimetrin paksuisia paristoja on onnistuttu valmistamaan myös tulostetusta nanoputkimusteesta. Hiilinanoputket muodostavat verkostoja, jotka johtavat varausta tehokkaammin kuin perinteisesti käytetyt metallit. Paristo perustuu samaan sinkki-hiilikemiaan kuin tavallisetkin kertakäyttöiset paristot. Paristot muodostuvat kolmesta kerroksesta. Ensimmäiseen kerrokseen tulostetaan nanoputkia. Tämä kerros kerää varausta, joka poistaa virtaa paristosta. Toiseen kerrokseen nanoputkimustetta sekoitetaan mangaanioksidijauheen ja elektrolyyttien kanssa. Tämä kerros tulostetaan ensimmäisen kerroksen päälle ja se toimii pariston katodina. Lopuksi lisätään sinkkikalvo, joka toimii pariston anodina. Tällaista keksintöä voidaan käyttää painetun elektroniikan energiatarpeisiin. Paristojen purkausvirta on vielä niin pieni, ettei niillä ole käytännön sovellutuksia. Paristojen ominaisuuksia parannetaan kuitenkin kaiken aikaa (Hänninen, 2007b)

### 5.3 KOMPOSIITTIRAKENTEET

Hiilinanoputket ovat noin kaksikymmentä kertaa vahvempaa materiaalia kuin teräs. Useat tutkimukset ovat osoittaneet, että nanoputket ovat yksi vahvimmista luonnosta löytyvistä rakenteista. Tätä hiilinanoputkien ominaisuutta voidaan käyttää hyödyksi erilaisissa komposiittirakenteissa. Hiilinanoputkilla lujitetut materiaalit ovat vahvuutensa lisäksi myös erittäin kevyitä. (Dresselhaus *et al.*, 2000, 406) Komposiittirakenteita on hyödynnetty kaupallisesti jo muun muassa jääkiekkomailojen (Montreal Hockey) ja suksien (Peltonen, Karhu) valmistuksessa, parantamaan tuotteiden jäykkyyttä ja lujuutta. Näissä tuotteissa moniseinäisiä hiilinanoputkia on yhdistetty kuidun matriisiin lujittamaan tuotteen rakenteita. (Juvonen, 2007)



Kuva 8. Montreal Hockey jääkiekkomailat valmistetaan Nitro-nanoteknologiaan perustuvasta 100 % hiilikuidusta. Tuote sai vuoden 2006 nanoteknologiapalkinnon. (Montreal Hockey)

Cambridgen yliopiston tutkijat ovat hyödyntäneet hiilinanoputkien mekaanisia ominaisuuksia kutomalla kuiduista kangasta ja tekemällä niistä siten ultralujaa komposiittimateriaalia. Kuitua valmistetaan siten, että hiilivetyä sisältävää syötettä (esimerkiksi etanolia) ruiskutetaan uuniin yhdessä rautapitoisen katalyytin kanssa. Uunissa syöte hajoaa vedyksi ja hiileksi. Sitten hiili rakennetaan kemiallisesti rautakatalyyttipartikkelien kanssa pitkiksi ohutseinäisiksi nanoputkiksi. Lopputuote on joustavaa hattaramaista materiaalia, josta pystytään kelaamaan kuidut langoiksi. Yhden atomin paksuisista ontoista nanoputkista kudotut luotiliivit ovat monin kerroin kestävämmät ja jäykemmät kuin nykyisin käytetyt kuitumateriaalit. Tutkijat osoittavat, että kuitu on kevyttä ja se sitoo tehokkaasti esimerkiksi sirpaleiden aiheuttamaa energiaa. Samaista kuitua voitaisiin käyttää esimerkiksi pommin kestävässä jäteastioissa, taipuisissa aurinkopaneeleissa tai kuparijohdon korvaajana sähkönsiirrossa. Materiaalin valmistusta ei ole tosin vielä pystytty laajentamaan teollisen mittakaavan tuotantoon. (Peltonen, 2007)

#### **5.4 KEMIALLISET SENSORIT**

Hiilinanoputkien pieni koko, johtavuus, mekaaninen vahvuus ja elastisuus mahdollista nanoputkien käytön erilaisina kemiallisina antureina ja sensoreina. Kiraalisia puolijohtavia hiilinanoputkia on käytetty esimerkiksi sensoreina, jotka tunnistavat erilaisia kaasuja kuten typpidioksidia. (Charles *et al.*, 2003, 128–129) Nanoputket reagoivat myös metaaniin, typeen sekä useisiin jalokaasuihin. Pennsylvanian ja Göteborgin yliopistojen fysiikan tutkijat ovat havainneet, että nanoputken sähköinen vastus kasvaa, kun siihen törmää atomi tai molekyyli. Muutos on verrannollinen törmäävän atomin tai molekyylin massan kuutiojuureen. Tämä havainto mahdollistaa nanoputkien käyttämisen vaikeasti havaittavien kaasujen paikallistamiseen ja tunnistamiseen. (Korteila, 2005)

Hiilinanoputkien hyvien mekaanisten ja elastisten ominaisuuksien ansiosta niistä voidaan valmistaa herkkiä, hyvinkin pieniä painon vaihteluita paljastavia paineantureita. Kolmen millin paksuista nanoputkiainesta voidaan puristaa kasaan toistuvasti sen palautuen aina alkuperäiseen muotoonsa. Kappaleen sähkövastus muuttuu lineaarisesti paineen mukaan. Sähkövastus alenee tasaisesti aina siihen asti kunnes kappaleen korkeus on kutistunut 65 prosenttiin alkuperäisestä arvosta. Sen jälkeen kappale alkaa mekaanisesti hajota.

Nanoputkiantureita voidaan käyttää lukemattomissa teollisissa ja käytännön sovelluksissa.

Ensimmäisiksi sovelluskohteiksi on kaavailtu auton rengaspainemittaria ja paineanturia puolijohteiden valmistusprosessiin. (Leino, 2007a)

## 6. YHTEENVETO

Hiilinanoputket rakentuvat yksistään hiiliatomeista. Niitä on olemassa hyvin monenlaisia. Hiilen nanoputket muodostuvat eri tavoin (armchair, zigzag ja kiraalisesti) kiertyneistä grafiittilevyistä. Putket voivat olla joko yksiseinäisiä tai moniseinäisiä. Moniseinäiset putket rakentuvat monesta sisäkkäisestä hiilen nanoputkesta. Putkissa on taiteita ja mutkia, niiden pää voi olla ummessa tai avoin. Ne voivat olla ohuita tai paksuja; halkaisija vaihtelee alle nanometristä satoihin nanometreihin. Pituus voi vaihdella muutamasta nanometristä muutamaa senttimetriin.

Fysikaalisilta ominaisuuksiltaan hiilinanoputket ovat erittäin monipuolisia. Ne ovat elastisia ja kevyitä, mutta silti kuuluvat vahvimpiin luonnosta löytyviin materiaaleihin. Putkien fysikaaliset ominaisuudet määräytyvät pitkälti putken rakenteen perusteella eli lähinnä putken kierteisyydellä: mihin suuntaan yhden atomikerroksen paksuinen grafiittilevy rullataan putkeksi. Osa nanoputkista on metallisia ja hyvin sähköjohtavia, osa on puolijohteita. Metallinen nanoputki voi johtaa sähköä jopa tuhat kertaa paremmin kuin kupari. Hiilen nanoputket kestävät myös lämpöä paremmin kuin kuparijohde ja ne siirtävät lämpöä kaksi kertaa paremmin kuin timantti. (Leino, 2006)

Hiilinanoputkia voidaan valmistaa monella menetelmällä. Teolliseen mittakaavan soveltuvaa valmistusmenetelmää ei kuitenkaan ole vielä täysin kehitetty. Laboratoriossa hiilinanoputkia on valmistettu jo vuodesta 1991 lähtien ja erilaisten valmistustekniikoiden kehittäminen on siitä lähtien ollut nopeaa. Valmistusmenetelmät voidaan jakaa karkeasti kolmeen pääryhmään: kemiallinen kaasufaasikasvatus, laser ablaatio ja kaaripurkaus. Useimmiten metallikatalyytti on välttämätön putkimaisen rakenteen syntymiselle, mutta ilman metallikatalyyttiäkin voidaan valmistaa putkia, jokseenkin vain moniseinäisiä hiilen nanoputkia. Valmistusprosessin lopputuote sisältää usein kymmenittäin erilaisia putkia ja lisäksi muita ei-toivottuja epäpuhtauksia. Lopputuote on melkein aina puhdistettava ennen sen hyödyntämistä erilaisiin käyttökohteisiin.

Hiilen nanoputkia hyödynnetään muun muassa elektronisissa laitteissa, polttokennoissa, useissa komposiittirakenteissa ja kemiallisina sensoreina. Hiilinanoputkista valmistettuja tuotteita on jo nyt ilmestynyt markkinoille ja uusia sovelluksia ilmestyy jatkuvasti. Kun putkien valmistusprosessi saadaan teolliseen mittakaavaan sopivaksi ja putkia osataan käsitellä halutulla tavalla, tarjoavat hiilen nanoputket aivan uudenlaisia ratkaisuja moniin sovelluksiin. Hiilinanoputkien suurimmat sovelluskohteet uskotaan olevan elektroniikassa.

Tutkimus hiilinanoputkien parissa on erittäin nopeaa. Ala on vielä suhteellisen nuori ja erilaisten prototyyppien tuominen kuluttajan saataville tulee kestämään vielä vuosia. Nanoputkisovellusten kehittämiseen investoidaan kuitenkin merkittävästi. Suomessa Tekes (teknologian ja innovaatioiden kehittämiskeskus) on vahvasti mukana nanoteknologian kehittämisessä FinNano nanoteknologiaohjelman kautta.

## LÄHTEET

Akasaka, Carbon materials, 2005-2007.

Charles p., Poole Jr. ja Frank J., Owens. *Introduction to nanotechnology*. Wiley. (2003). s. 114-132.

Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. ja Ph. Avouris. *Carbon nanotubes synthesis, structures, properties, and applications*, Springer (2000). s. 12-14, 406, 413, 419-420.

Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. ja Eklund P. C. *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, San Diego, Academic Press (1996). s. 771-773.

Harris P. F. *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century*. Cambridge University Press. (1999). s. 49.

Hänninen Heidi, Taipuisa paperiparisto koostuu nanoputkista, verkkojulkaisu Tekniikka ja Talous, 17.8.2007a. <<http://www.tekniikkatalous.fi/ict/article25999.ece>>, luettu 7.2.2008.

Hänninen Heidi, Paristot tulostuvat nanoputkimusteella, verkkojulkaisu Tekniikka ja Talous, 28.11.2007b. <<http://www.tekniikkatalous.fi/tk/nanotekniikka/article49662.ece>>, luettu 7.2.2008.

Jensen K., J. Weldon, H. Garcia ja A. Zettl. Nanotube Radio: Supplementary materials, Department of Physics, University of California at Berkeley, 9.11.2007, <<http://www.physics.berkeley.edu/research/zettl/projects/nanoradio/radio.html>>, luettu 7.2.2008.

Juvonen Laura, National Strategy for Nanotechnology in Finland, FinNano, 12.4.2007, <[http://lt.minos-euro.info/Vilnius\\_presentations/Finnish%20Nanotechnology%20-%20Laura%20Juvonen%20Vilnius%20120407.PPT#927,1,National Strategy for Nanotechnology in Finland FinNano – Finland's National Nanotechnology Programme \(2005-2009\)](http://lt.minos-euro.info/Vilnius_presentations/Finnish%20Nanotechnology%20-%20Laura%20Juvonen%20Vilnius%20120407.PPT#927,1,National%20Strategy%20for%20Nanotechnology%20in%20Finland)>, luettu 7.2.2008.

Kangasniemi Tuomas, Nanoputket kasvoivat materiaalin mittoihin, verkkojulkaisu Tekniikka ja Talous 2.5.2007 <<http://www.tekniikkatalous.fi/kemia/article26330.ece>>, luettu 7.2.2008.

Korteila Maria, Nanoputki haistaa kaasuja, verkkojulkaisu Tekniikka ja Talous, 27.1.2005.<<http://www.tekniikkatalous.fi/tk/article34915.ece>>, luettu 7.2.2008.

Leino Raili, Nanoputkista syntyy herkkä paineanturi, verkkojulkaisu Tekniikka ja Talous, 1.11.2007a. <<http://www.tekniikkatalous.fi/tk/article46859.ece>>, luettu 7.2.2008.

Leino Raili, Nanosähkömies vetää hiilijohdot mikropiireihin, verkkojulkaisu Tekniikka ja Talous, 30.8.2007b. <<http://www.tekniikkatalous.fi/ict/article32039.ece>>, luettu 7.2.2008.

Leino Raili, TKK:lla osataan tehdä lajiteltuja nanoputkia, verkkojulkaisu Tekniikka ja Talous, 20.4.2006. <<http://www.tekniikkatalous.fi/tk/article26320.ece>>, luettu 7.2.2008.

Lukkari Jukka, Nanosta odotetaan teollista murrosta, verkkojulkaisu Tekniikka ja Talous, 17.2.2005. <<http://www.tekniikkatalous.fi/tk/article38399.ece>>, luettu 7.2.2008.

Montreal Hockey, Nitro Nanotechnology, 2007. <[http://www.montrealhockey.com/index/en/home/products/playersticks/composite/nitro\\_lite.html](http://www.montrealhockey.com/index/en/home/products/playersticks/composite/nitro_lite.html)>

Nanosprint, Anatomy of a patenting area: Purification of carbon nanotubes, No. 6, 2.2006. <[http://www.nanosprint.com/information\\_products/cnt\\_monthly/archive/no6\\_feb\\_2006/anatomy\\_of\\_a\\_patenting\\_area\\_purification\\_of\\_carbon\\_nanotubes/](http://www.nanosprint.com/information_products/cnt_monthly/archive/no6_feb_2006/anatomy_of_a_patenting_area_purification_of_carbon_nanotubes/)> luettu 12.2.2008.

Peltonen Kari, Nanoputkista syntyy kestävin luotiliivi, verkkojulkaisu Tekniikka ja Talous, 24.10.2007. <<http://www.tekniikkatalous.fi/tk/nanotekniikka/article22838.ece>>, luettu 27.10.2007.

Rao C. N.R., FRS ja A. Govindaraj, *Nanotubes and nanowires*, RSC Publishing. (2005). s. 1.

Reich S., Thomson C. ja Maultzch J., *Carbon nanotubes: Basic concepts and physical properties*. Weinheim, Wiley-VCH (2004). s 1.

Saito R., G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, (1998). s.35-39, 83-84, 207-211.

Saito Y., *Nanoparticles and filled nanocapsules*. (1995). s. 979-988.