

Boletín del Grupo Español del Carbón

Número 7

Octubre de 2007

ÍNDICE

Editorial	1
La nanofauna y nanoflora carbonosas	1 6
Reseña Carbón 2007	7
IX Reunión del GEC, Teruel	8

Junta Directiva del GEC

Presidente:

Rosa Menéndez López

Vicepresidente:

Diego Cazorla Amorós

Secretario:

José Rodríguez Mirasol

Tesorero:

Rafael Moliner Alvarez

Vocales:

Ignacio Martín Gullón

J. Angel Menéndez Díaz

Francisco Carrasco Marín

M^a Victoria López Ramón

Francisco García Labiano

M^a Jesús Lázaro Elorri

Edición

Ignacio Martín Gullón

J. Angel Menéndez Díaz

EDITORIAL

Estimados lectores del BOLETÍN DEL GRUPO ESPAÑOL DEL CARBÓN, quiero comenzar este editorial haciendo una breve reseña del impacto que está teniendo nuestro boletín. Así, a fecha de hoy (8-10-07), los seis números anteriores han sido descargados de la página web (<http://www.gec.org.es/download.php?list.5>) un total de 3595 veces, lo cual supone, al menos en teoría, un promedio de unos 600 lectores por boletín. Teniendo en cuenta el número de socios del GEC, los cuales, por otro lado, han recibido directamente varios boletines por correo electrónico, podemos concluir que el boletín está llegando más allá de los miembros de nuestro grupo, extendiéndose su repercusión a varios países de habla hispana. Es por ello que debemos sentirnos doblemente agradecidos, en primer lugar por la buena acogida que demuestran estas

cifras, y por otro lado, por vuestra contribución al boletín haciéndonos llegar vuestros artículos, reseñas y otras informaciones que han venido siendo recogidas en estos siete números. En este sentido, también quiero seguir animándoos a que no dudéis en poneros en contacto con cualquiera de los Editores o miembros de la Junta Directiva del GEC, para hacernos llegar vuestras colaboraciones, sugerencias y críticas.

En este número os presentamos un interesante artículo sobre la "nanoflora" y "nanofauna" carbonosa, en el cual el Profesor Juan Manuel Diez Tascón realiza un ensayo sobre algunas de las analogías que se pueden encontrar entre los nanocarbones y diversos seres del reino vegetal y animal. Hay también una reseña del congreso internacional *Carbon 2007*, en la que se hace un resumen de lo acontecido

en Seattle durante el congreso. El resto del boletín está dedicado, como no podía ser menos, a reseñar el programa científico de la *IX Reunión del Grupo Español del Carbón*, que tendrá lugar en Teruel, del 22 al 24 de octubre de 2007. Reunión que sin duda servirá, un año más, para presentar nuestras investigaciones, discutir e intercambiar ideas con "los colegas de carbón" y punto de reencuentro para los veteranos con los amigos del GEC, y ocasión para hacer nuevas amistades con los nuevos socios. No menos interesante que nuestra reunión serán también las *Jornadas Científicas sobre "Generación sostenible de energía limpia a partir de combustibles fósiles"*, las cuales tendrán lugar a continuación del congreso durante los días 25 y 26 de octubre y para las que está previsto la asistencia de un importante número de participantes.

Nos vemos en Teruel.

LA NANOFAUNA Y NANOFLORA CARBONOSAS

Juan Manuel Diez Tascón
Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Oviedo

El descubrimiento de una amplia variedad de materiales relacionados con los fullerenos y nanotubos de carbono ha propiciado la proliferación en la literatura científica de una serie de especies que vienen a constituir unas nuevas nanofauna y nanoflora carbonosas. El éxito de este tipo alternativo de ter-

minología se debe al modo intuitivo con que describe las estructuras o texturas de algunos de esos sólidos por simple comparación con las características (casi siempre morfológicas) de determinados seres vivos, animales o vegetales. En este artículo ilustraremos con varios ejemplos la presencia de términos procedentes de estos dos reinos de la naturaleza en el mundo de los nanomateria-

les carbonosas. El uso de muchos de los nombres resultantes no está todavía generalizado en el idioma español, por lo que recurriremos preferiblemente a su versión inglesa (que irá señalada en cursiva). Ocasionalmente incluiremos una versión en español entrecomillada, aunque sólo para los términos más generalizados o de traducción más evidente.

LA NANOFAUNA Y NANOFLORA CARBONOSAS

El reino animal

Una de las “nanoespecies” que aparecieron ya en los primeros estadios del descubrimiento de los fullerenos, y que sin embargo ha pasado bastante desapercibida, es la pequeña concha de nautilus que figura en los esquemas del modelo de “desarrollo icospiral” de los fullerenos. Este modelo, propuesto por Zhang et al.¹ cuando todavía no se había encontrado el método para producir fullerenos en cantidades macroscópicas, supone que éstos se desarrollan a partir de pequeñas moléculas aromáticas que contienen ciclos pentagonales y que poseen, por tanto, un pequeño grado de curvatura. El modelo supone asimismo que el crecimiento tiene lugar en espiral, hasta que o bien se cierra el ciclo (formación de un fullereno), o continúa progresivamente (formación de hollín). La Figura 1 muestra las hipotéticas fases iniciales del crecimiento desde la molécula de coranuleno (a) hasta un embrión [sic] en el que se está formando la segunda capa (d).²

Siguiendo en el mundo de los invertebrados, el grupo de T. Hyeon, bien conocido por sus trabajos sobre la preparación de carbones de mesoporosidad ordenada, ha desarrollado un procedimiento para producir *nano-urchins* (también llamados *nano-sea urchins*), es decir, “nano-erizos de mar”.³ El método, esquematizado en la Figura 2, parte de esferas de carbono huecas y consta de dos etapas. En la primera se adsorben nanopartículas monodispersas de óxido de hierro sobre las nanoesferas; a continuación el óxido se reduce a Fe metálico, y este se utilizará en la segunda etapa como catalizador para la formación de nanotubos de carbono por CVD de etileno. La Figura 3 ilustra la morfología de los “nano-erizos de mar” de carbono resultantes, examinados mediante FE-SEM (imagen a) o TEM (imagen b). Se observa un denso recubrimiento de las esferas por numerosos nanotubos ondulados cuyos diámetros varían entre 10 y 40 nm. Este material nos recuerda a lo que en su día se denominaron *fuzzyballs*, es decir, moléculas de C_{60} altamente hidrogenadas,⁴ o bien fluoradas.⁵ Otros autores han denominado *fluffy carbon balls*⁶ a un tipo de estructuras

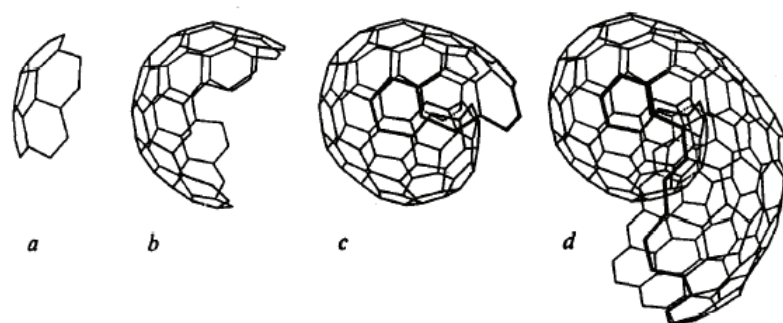


Figura 1. Modelo de crecimiento de los fullerenos por desarrollo en espiral (secuencia a→d). Adaptado de la Ref. 2.

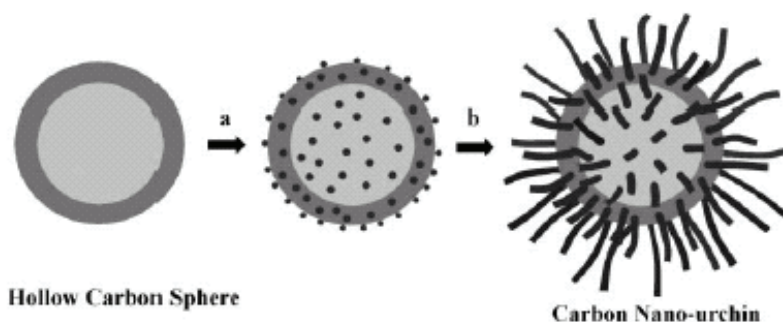


Figura 2. Esquema de un método de producción de “nano-erizos de mar” en dos etapas: adsorción de partículas de óxido de hierro en nano-esferas de carbono huecas (a), y ulterior crecimiento de nanotubos de carbono por CVD (b). Adaptado de la Ref. 3.

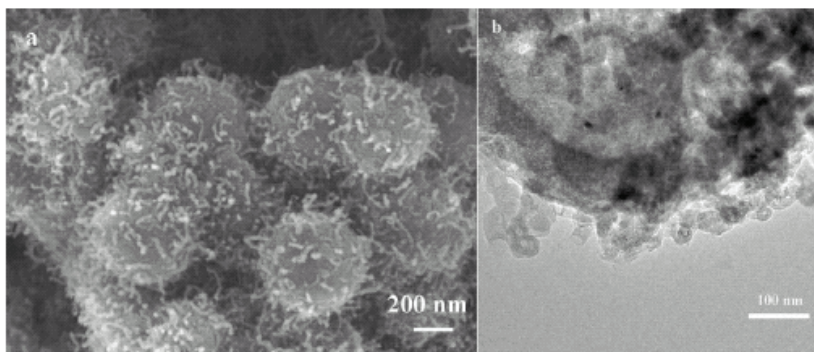


Figura 3. Microfotografías FE-SEM (a) y TEM (b) de “nano-erizos de mar” a base de nanotubos de carbono crecidos sobre esferas de carbono huecas. Adaptado de la Ref. 3.

similares pero sin la esfera hueca interior, es decir, constituidas exclusivamente por filamentos de carbono entrelazados unos con otros. A diferencia de otras nanoestructuras del carbono, la existencia de “nano-erizos de mar” no es privativa de este elemento, sino que se conocen nanomateriales con morfologías equivalentes a base de óxidos (de zinc, de vanadio), metales (oro, níquel) e incluso nanocristales de proteínas.

Los casos anteriores (y la mayoría de los que siguen) recurren a imágenes de las ciencias biológicas para ilustrar de modo sencillo la forma de las moléculas o los ordenamientos de las unidades básicas. El siguiente ejemplo representa un paso adelante al identificar a una nanoestructura con una funcionalidad de los seres vivos, concretamente con la conocida capacidad del lagarto gecko para adherirse a objetos que le permite trepar por superficies verticales o mantenerse colgado del extremo

LA NANOFAUNA Y NANOFLORA CARBOSAS

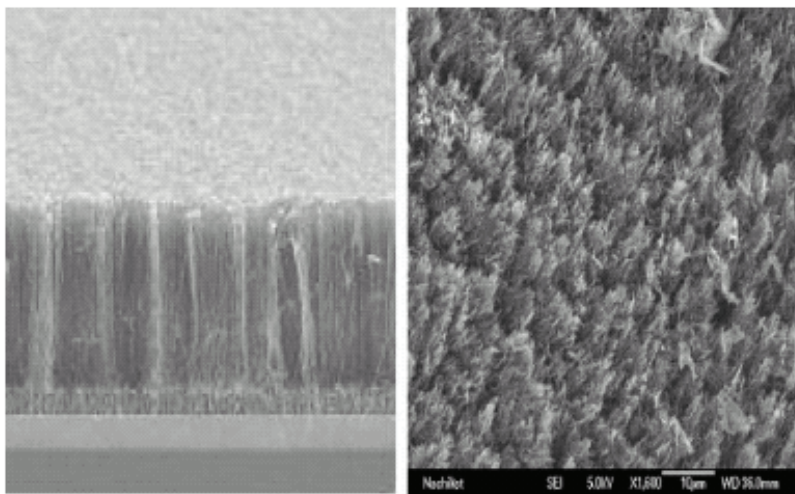


Figura 4. Microfotografías SEM de una nanoestructura de nanotubos verticales alineados después depositados sobre silicio (izq.) y posteriormente transferidos a PMMA (dcha.). Adaptado de la Ref. 7.

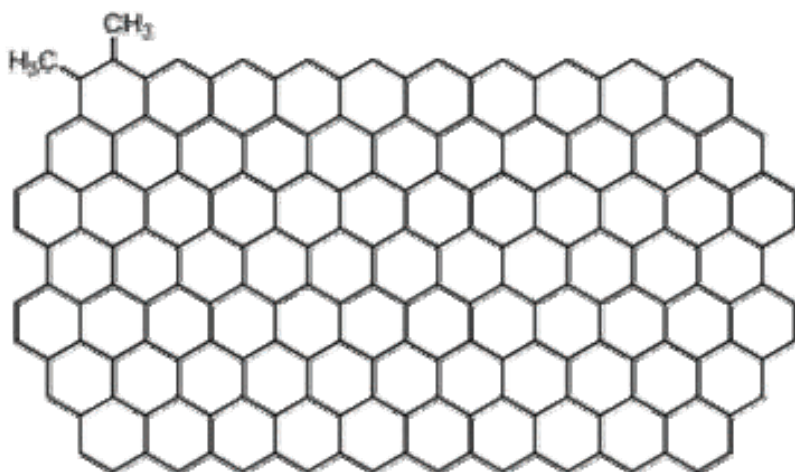


Figura 5. Estructura molecular del 1,2-dimetil chicken wire. Adaptado de la Ref. 9.

de un dedo. Eso lo consigue mediante fuerzas de van der Waals que se establecen entre unos minúsculos cabellos (denominados *setae*) que salen de sus extremidades y el objeto al que desea adherirse. Pues bien, Yurdumakan et al.⁷ han conseguido preparar alfombras de nanotubos de multipared depositadas sobre superficies de polímeros que llegan a ejercer una fuerza de adhesión hasta 200 veces superior a la de los *setae* del gecko. La Figura 4 muestra imágenes SEM de un conjunto de nanotubos de carbono verticales alineados, crecidos sobre silicio y transferidos después a una superficie flexible de poli metil metacrilato (PMMA). Este *nano-gecko* tiene pers-

pectivas de utilización en campos como la microelectrónica, la robótica o la tecnología aeroespacial, en los que se necesitan adhesivos “secos” y que operen a escala nanométrica.⁸

Existen vinculaciones aún más indirectas del reino animal con el mundo “nano”. Así, en química orgánica se viene utilizando desde hace tiempo de modo informal el gráfico nombre de *chicken wire* (también *chickenwire*) para designar al pavimento de hexágonos de átomos de carbono que constituye las moléculas de hidrocarburos aromáticos policíclicos. La Figura 5 nos muestra un modo informal de nombrar a un posible compuesto siguiendo esta terminología.⁹ Se trata de un concepto

que existía con anterioridad al desarrollo de los nanomateriales, pero al que este último hecho ha proporcionado una nueva dimensión. Por ejemplo, para explicar a no expertos en ciencia del carbono la generación de las diferentes formas básicas (sillón, zig-zag, quiral) de los nanotubos de monopared (reproducidas recientemente en este Boletín,¹⁰ por lo que no las repetiremos aquí), resulta obviamente más intuitiva la propuesta de arrollar sobre sí mismo con diferentes ángulos/posiciones un trozo de lámina de *chicken wire* que hacerlo con un grafeno.

Aunque la traducción literal de *chicken wire* sería “alambrada (o alambra) de gallinero”, en nuestro país es habitual dejar a las aves de corral en semilibertad, con lo que estamos más acostumbrados a ver ese tipo de estructuras de alambre como cierre de conejeras. Mención que nos trae al recuerdo a uno de los primeros compuestos exoédricos del C₆₀, descubierto al poco de la receta para producir C₆₀ en cantidades macroscópicas, y que fue muy pronto bautizado como *bunnyball*. La Figura 6 ilustra la estructura molecular de este aducto, en el que las “orejas” son ligandos 4-terc-butilpiridina. La síntesis de este compuesto¹¹ tuvo una importante contribución para establecer que el comportamiento del C₆₀ es más próximo al de una olefina que al de un areno; también fue útil para refinar la estructura molecular del C₆₀, cuya simetría se rompe mediante la funcionalización, modificándose en gran medida los espectros RMN e IR y los difractogramas de rayos X.¹²

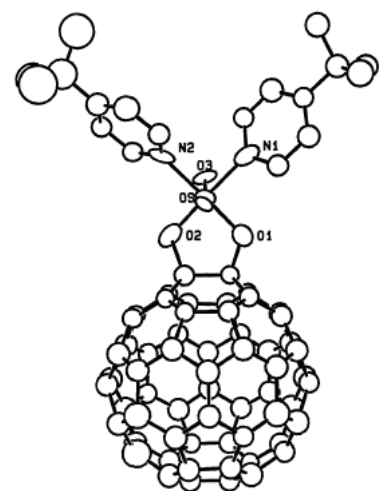


Figura 6. Estructura del compuesto C₆₀ (OsO₄)(4-terc-butilpiridina), o *bunnyball*. Adaptado de la Ref. 11.

LA NANOFAUNA Y NANOFLORA CARBONOSAS

La cabeza de determinados mamíferos contiene apéndices de naturaleza ciertamente más dura que las orejas de los conejos. También estos apéndices han tenido su reflejo en el mundo “nano” del carbono, habiéndose acuñado para ellos el término *nanohorns*¹³ que otros autores prefieren sustituir por el menos agresivo de *nanocones*. Aquí se da una curiosa convergencia de términos de zoología y botánica, ya que la separación de los *nanohorns* individuales se consigue dispersando unas superestructuras clasificadas como *dahlia-like* (ver Fig. 7, izquierda) o *bud-like*, que reproducen la disposición de los pétalos de dichas flores o de brotes vegetales, respectivamente.¹⁴ La Figura 7 muestra esquemáticamente una estrategia para el control de la microporosidad de estos materiales basada en tratamientos ácidos y térmicos.¹⁵ Teniendo en cuenta el campo de especialización de numerosos miembros de GEC, y dado que algunos de ellos han contribuido directamente^{16,17} a la elucidación de las características de los *nanohorns* como adsorbentes, parece innecesario insistir sobre este tema; para mayor información, recomendamos ir a los numerosos trabajos de los grupos de K. Kaneko y S. Iijima. Precisamente este último autor ha afirmado¹⁸ que espera que la aplicación comercial de estos materiales llegue antes que la de los propios nanotubos de carbono, también descubiertos por él. Un trabajo reciente de autores españoles arroja resultados prometedores sobre la capacidad de los *nanohorns* para el almacenamiento de hidrógeno.¹⁹

Completamos el recorrido por el reino animal con otra referencia reciente, según la cual se ha conseguido sintetizar un fullereno endoédrico de forma ovoïdal al que se ha dado el nombre de *buckyegg*.²⁰ Se trata del compuesto $Tb_3N@C_{84}$, que no cumple la regla de aislamiento de los ciclos pentagonales en la estructura de los fullerenos.²¹ La arista entre los dos pentágonos adyacentes forma precisamente la “punta” del huevo. La Figura 8 muestra la estructura cristalina propuesta para este material. Estos estudios han sido extendidos muy recientemente a otros fullerenos con distinto número de átomos de carbono.²²

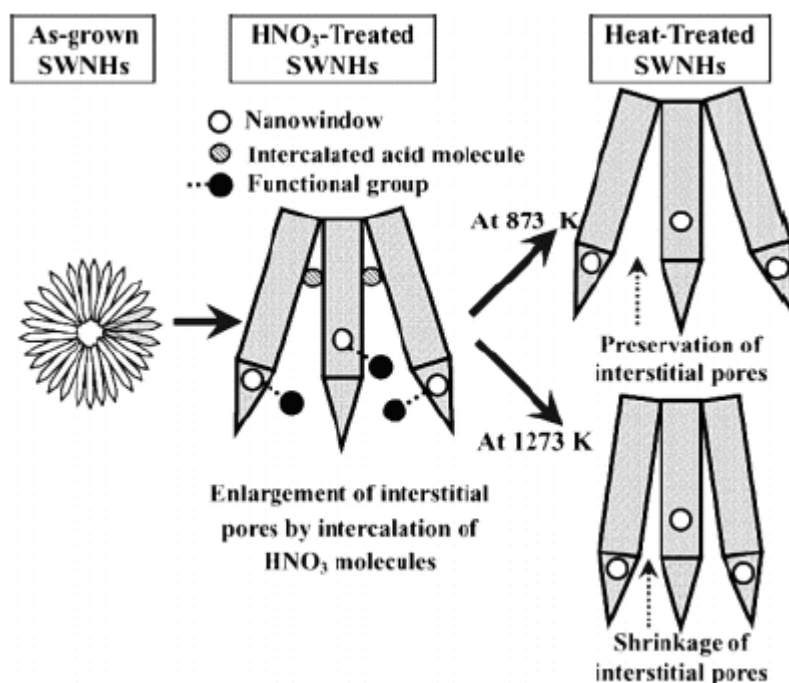


Figura 7. Estrategias de modificación de la superficie de nanohorns de monopared obtenidos a su vez de una nano-dahlia (esquema de la izquierda). Adaptado de la Ref. 15.

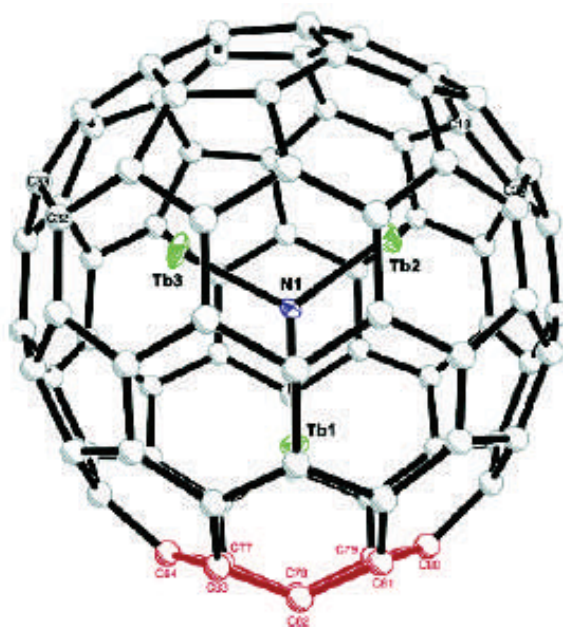


Figura 8. Estructura de uno de los isómeros del $Tb_3N@C_{84}$ (buckyegg). Adaptado de la Ref. 21.

LA NANOFAUNA Y NANOFLORA CARBONOSAS

El reino vegetal

Un punto más de convergencia entre zoología y botánica en el mundo “nano” del carbono es el de los “huevos rusos” (*Russian eggs*, *Russian doll fullerenes*), así llamados por su analogía formal con las muñecas *matryoshka*. Otros nombres alternativos para estos conjuntos de esferas de fullerenos concéntricas con tamaños adecuados para ir acomodándose las unas a las otras han sido los de *hyperfullerenes*, *nested fullerenes* o *multilayered fullerenes*. Sin embargo, el término botánico alternativo de *bucky-onions* (“nano-cebollas”) es el que más éxito ha tenido, quizá porque, como afirmaba H.W. Kroto con motivo de su descubrimiento en 1992, “las nano-cebollas añaden un nuevo aroma a los estudios sobre fullerenos”.²³ Su descubridor fue el argentino D. Ugarte, que observó su formación como consecuencia de la intensa irradiación del haz de electrones de un microscopio HRTEM sobre un hollín.^{24,25}

La Figura 9, que muestra una imagen TEM de varias “nano-cebollas” de carbono,²⁶ ilustra muy bien la perfección de esta estructura, tanto por su esfericidad como por el paralelismo de las capas de carbono. De hecho, las “nano-cebollas” constituyen un ejemplo paradigmático de nanotextura radial concéntrica en sólidos carbonosos. Hablamos aquí de “textura” en el sentido utilizado por autores como A. Oberlin y M. Inagaki para describir el modo en que las unidades estructurales básicas de estos materiales se ensamblan entre sí en las tres direcciones del espacio. Los esquemas propuestos por estos autores ayudan a comprender bastantes porqués del comportamiento peculiar de los materiales carbonosos, y sobre todo ayudan a sistematizarlos y clasificarlos. Pues bien, con anterioridad al descubrimiento de las “nano-cebollas” el ejemplo más socorrido para la nanotextura radial concéntrica lo constituían los negros de carbono, que como es sabido están constituidos por capas esféricas concéntricas de material carbonoso. Sin embargo, sus unidades básicas son muy pequeñas y están ensambladas entre sí de un modo muy rudimentario en comparación con la perfección geométrica de las estructuras mostradas en la Figura 9.

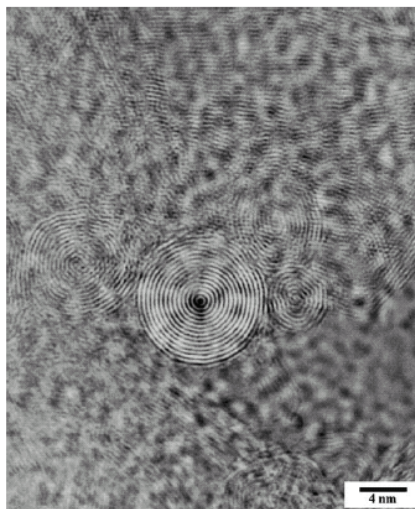


Figura 9. Microfotografía TEM de varias “nano-cebollas” de carbono. Adaptado de la Ref. 26.

Otra nanotextura “de libro” que se ha visto plasmada con un ejemplo real con el advenimiento de los “nanocarbons” es la axial concéntrica de los nanotubos de multipared (MWCNTs). En este caso, el término botánico elegido no podía ser otro que *nano-leek* o “nano-puerro”, obviamente mucho menos extendido que el de sus parientes las “nano-cebollas”. La Figura 10 muestra una microfotografía TEM de uno de los muchos ejemplos de MWCNTs de la literatura, acompañada de un modelo de cilindros concéntricos.²⁷



Figura 10. Imagen TEM y modelo estructural de un nanotubo de carbono de multipared. Adaptado de la Ref. 27.

Los llamados *nano-bamboos* (“nano-bambús”) son estructuras derivadas de los MWCNTs que, al igual que los ya aludidos *nanohorns/nanocones*, se forman debido a la presencia de anillos pentagonales que estrechan el tubo hasta cerrarlo. La Figura 11 muestra una serie de microfotografías TEM a diferentes resoluciones²⁸ de “nano-bambús” constituidos por compartimentos cerrados (Fig. 11a), espaciados a distancias de unos 100 nm y con capas gráficas cónicas dirigidas hacia la “raíz” del nanotubo (Fig. 11b). La Fig. 11c muestra un detalle del ápice de un tubo, mientras que la Fig. 11d muestra un detalle de una unión entre capas gráficas que es curvada. El documentado trabajo de revisión de T. Bandoz et al.²⁹ arroja interesante información sobre estas y otras aún más exóticas formas del carbono.

Pasando al campo de los nanotubos de monopared (SWCNTs), si bien el nombre de *nano-grass* fue originalmente acuñado para describir un nanomaterial a base de silicio,^{30,31} no sería aventurado denominar así a algunos “nanocéspedes” uniformemente segados de nanotubos de carbono tales como los conseguidos por Hata et al.³² utilizando vapor de agua como modificador de la actividad y selectividad de los catalizadores para la síntesis de nanotubos de carbono de monopared por CVD. El material resultante poseía un grado de pureza del 99.98%, muy superior a los conseguidos hasta entonces por otros métodos.

Terminamos el recorrido por la nano-

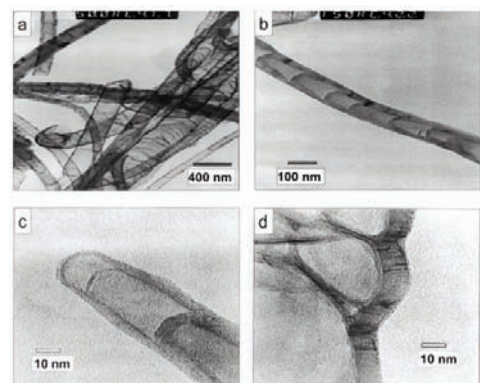


Figura 11. Microfotografías TEM de “nanobamboos” (imágenes a-d: ver texto). Adaptado de la Ref. 28.

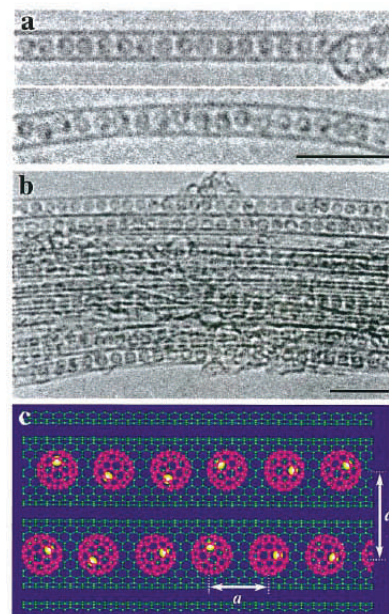
LA NANOFAUNA Y NANOFLORA CARBONOSAS

botánica carbonosa con la fascinante nanoestructura denominada *nano-peapods* o “nano-guisantes en vaina”. Tal como su nombre lo describe, se trata de nanotubos de carbono rellenos de esferas de fullereno u otras especies huésped (ferroceno, cromoceno...). No obstante, el nombre fue acuñado para los $(C_{60})_n@SWCNTs$, descubiertos por Luzzi y cols. en productos secundarios de la producción de nanotubos por exposición de grafito a pulsos de láser.³³ Este método de preparación fue posteriormente mejorado, consiguiéndose un buen control de la entrada y posición de los fullerenos.³⁴ Es interesante destacar el carácter de alótopos del carbono supramoleculares híbridos de los *nano-peapods*, que además de fullerenos y nanotubos pueden contener otras especies tales como metales. Así ocurre en la Figura 12, que muestra imágenes HRTEM y un modelo estructural³⁵ de varios *nano-peapods* en los que cada “guisante” es un metalofullereno endoédrico, $Gd@C_{82}$. Los puntitos negros del interior de las moléculas de fullereno (tanto en las microfotografías como en las simulaciones) son los átomos metálicos ocultos (uno en cada molécula de C_{82}). Además de las especiales propiedades aportadas separadamente por los fullerenos y los nanotubos de carbono, se sabe que las fuertes interacciones existentes entre los “guisantes” y las “vainas” determinan una serie de novedosas características de esta interesante nanoestructura del carbono.³⁶

Conclusión

En un momento en el que tanto se habla de multidisciplinariedad y de la necesidad de eliminar barreras entre diferentes ramas de la ciencia, los nanomateriales carbonosos han venido a establecer vínculos inesperados entre zoología, botánica, física y química. Continuamente vemos surgir nuevos términos basados en conceptos propios de las ciencias biológicas combinados con prefijos como *bucky-* o *nano-*, o sufijos como *-ball* o *-tube*. En cualquier caso, la creatividad terminológica en este campo debe ser considerada como moderada en comparación con los sorprendentes nombres de moléculas que surgen en otras áreas de la química.³⁷

Figura 12. Imágenes HRTEM de *nano-peapods* a base de tubos aislados (a) o en haces (b), y modelo molecular (c) para el metalofullereno $(Gd@C_{82})_n@SWNTs$. Adaptado de la Ref. 35.



Referencias

1. Q.L. Zhang, S.C. O'Brien, J.R. Heath, Y. Liu, R.F. Curl, H.W. Kroto, R.E. Smalley. *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 525-528.
2. H. W. Kroto, K. McKay. *Nature* 331 (1988) 328-331.
3. Y. Piao, K. An, J. Kim, T. Yu, T. Hyeon. *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 2984-2989.
4. R.F. Curl, R.E. Smalley. *Scientific American Oct.* 1991, pp. 32-40.
5. K. Kniaz, J.E. Fischer, H. Selig, G.B.M. Vaughan, W.J. Romanow, D.M. Cox, S.K. Chowdhury, J.P. McCauley, R.M. Strongin, A.B. Smith III. *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6060-6064.
6. J. Qiu, Y. Li, Y. Wang. *Carbon* 42 (2004) 2359-2362.
7. B. Yurdumakan, N.R.T. Ravikiran, P.M. Ajayan, A. Dhinojwala. *Chem. Commun.* (2005) 3799-3801.
8. L. Ge, S. Seit, L. Ci, P.M. Ajayan, A. Dhinojwala. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 104 (2007) 10792-10795.
9. <http://en.wikipedia.org/wiki/User:Carndilo/1,2-Dimethyl-chickenwire>
10. I. Martín Gullón, *Boletín del GEC*, n° 6, junio 2007, p. 1.
11. J.M. Hawkins, A. Meyer, T.A. Lewis, S. Loren, F.J. Hollander. *Science* 252 (1991) 312-313.
12. C. Manteca, E. Morán. *An. Quím.* 90 (1994) 143-165.
13. S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi. *Chem. Phys. Lett.* 309 (1999) 165-170.
14. D. Kasuya, M. Yudasaka, K. Takahashi, F. Kokai, S. Iijima. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 4947-4951.
15. C.-M. Yang, H. Noguchi, K. Murata, M. Yudasaka, A. Hashimoto, S. Iijima, K. Kaneko. *Adv. Mater.* 17 (2005) 866-870.
16. E. Bekyarova, Y. Hanzawa, K. Kaneko, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, D. Kasuya, M. Yudasaka, S. Iijima. *Chem. Phys. Lett.* 366 (2002) 463-468.
17. E. Bekyarova, K. Kaneko, M. Yudasaka, D. Kasuya, S. Iijima, A. Huidobro, F. Rodríguez-Reinoso. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4479-4484.
18. <http://www.nanonet.go.jp/english/mailmag/2004/023a.html>
19. F. Fernandez-Alonso, F.J. Bermejo, C. Cabrillo, R.O. Loutfy, V. Leon, M.L. Saboungi. *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 215503.
20. <http://www.sciencedaily.com/releases/2006/09/060929093614.htm>
21. C.M. Beavers, T. Zuo, J.C. Duchamp, K. Harich, H.C. Dorn, M.M. Olmstead, A.L. Balch, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 11352-11353.
22. T. Zuo, C.M. Beavers, J.C. Duchamp, A. Campbell, H.C. Dorn, M.M. Olmstead, A.L. Balch, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 2035-2043.
23. H.W. Kroto. *Nature* 359 (1992) 670-671.
24. D. Ugarte. *Nature* 359 (1992) 707-709.
25. D. Ugarte. *Chem. Phys. Lett.* 198 (1992) 596-602.
26. D. Roy, M. Chhowalla, H. Wang, N. Sano, I. Alexandrou, T.W. Clyne, G.A.J., Amaratunga. *Chem. Phys. Lett.* 373 (2003) 52-56.
27. B. Bhushan (Ed.), *Springer Handbook of Nanotechnology*, p. 43, Springer, Berlin, 2004.
28. C.J. Lee, J.H. Park, J. Park. *Chem. Phys. Lett.* 323 (2000) 560-565.
29. T.J. Bandoz, M.J. Biggs, K.E. Gubbins, Y. Hattori, T. Iiyama, K. Kaneko, J. Pikunic, K.T. Thomson. *Chem. Phys. Carbon* 28 (2003) 41-228.
30. <http://www.21stcentury.co.uk/technology/nanograss.asp>
31. J.N. Krupenkin, J.A. Taylor, T.M. Schneider, S. Yang. *Langmuir* 20 (2004) 3824-3827.
32. K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima. *Science* 306 (2004) 1362-1364.
33. B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi. *Nature* 396 (1998) 323-324.
34. D.E. Luzzi, B.W. Smith. *Carbon* 38 (2000) 1751-1756.
35. K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Iijima. *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 5384-5387.
36. O. Wostrowsky, A. Hirsch. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2326-2329.
37. Molecules with silly or unusual names. <http://www.chm.bris.ac.uk/sillymolecules/sillymols.htm>