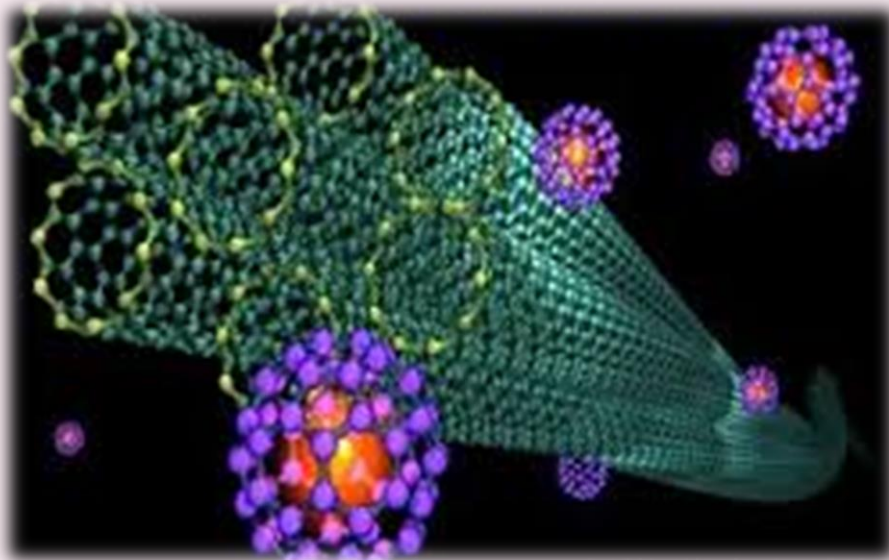




Лекція

Вуглецеві нанотрубки



ПЛАН ЛЕКЦІЇ

1. Історія відкриття нанотрубок.
2. Класифікація нанотрубок.
3. Основні синтети та методи їх здійснення.
4. Застосування нанотрубок.
5. Висновки
6. Список використаних джерел.

Вуглецеві нанотрубки – протяжні циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і завдовжки до декількох мікрон складаються з однієї або декількох згорнутих в трубку гексагональних площин графену і закінчуються зазвичай півсферичною головкою.

Трубчата алотропна форма вуглецю має три контактні поверхні: кінці трубок, внутрішня і зовнішня поверхні.

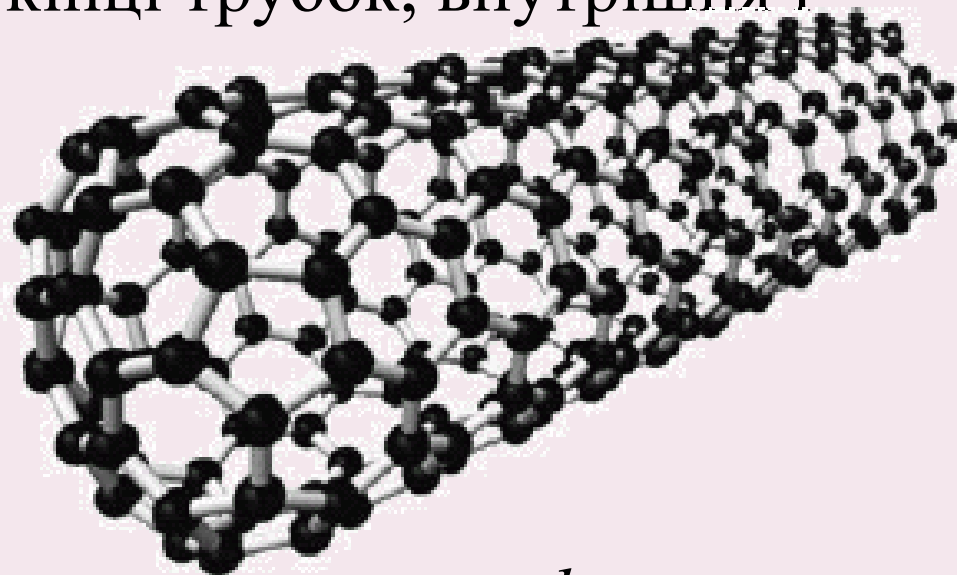


Рисунок 1. Схематичне зображення фрагмента одностінної вуглецевої нанотрубки

Історія відкриття

Перше повідомлення, що доводить відкриття нової алотропної форми вуглецю належить японцю Суміо Іджимі; опубліковане воно було у 1991 р. Він для синтезу використовував метод дугового випаровування.

Варто зазначити, що вуглецеві нанотрубки одержували задовго до Іджимі, проте стримуючим фактором для визнання одержаних структур новими алотропними формами був недостатній розвиток електронної мікроскопії.



Так у 1952 та 1960 та 1976 роках з'являлись повідомлення про волокнисті структури нанометрового діаметру на поверхні графітових анодів, проте точно встановити структуру цих утворень вчені не змогли. Опубліковані були і більш пізні роботи, напр. у 1981 та 1987 роках, де за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа було встановлено, що утворення являють собою згорнутий у циліндр лист графену.

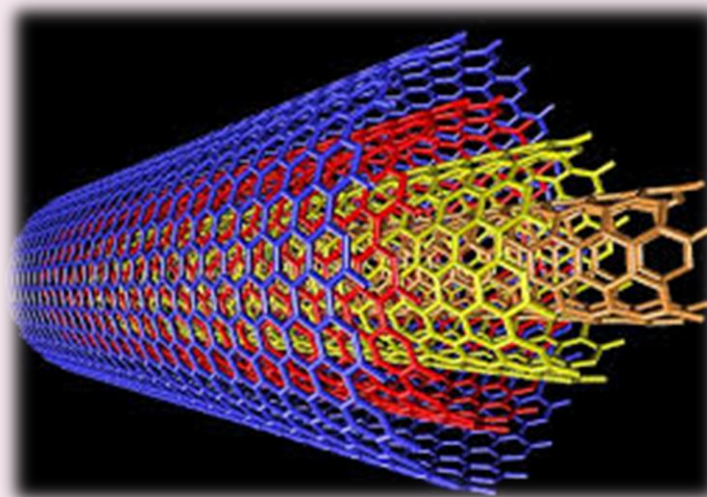
Вуглецеві нанотрубки також зустрічаються у природі, зокрема в карбоновмісному мінералі шунгіті, поклади якого містяться в Карелії



Класифікація нанотрубок

Як впливає з визначення, основна класифікація нанотрубок проводиться за способом згортання графенової площини. Цей спосіб згортання визначається двома цілими числами n і m , які задають розкладання на прямокутну решітку на вектори трансляції графітових ґраток.

Величини цих чисел дорівнюють кількості одиничних векторів a_1 і a_2 , сума яких утворює осьовий вектор C_h . Цей вектор з'єднує вузли графенової сітки що при згортанні переходять один в одного. Це проілюстровано на рисунку 2



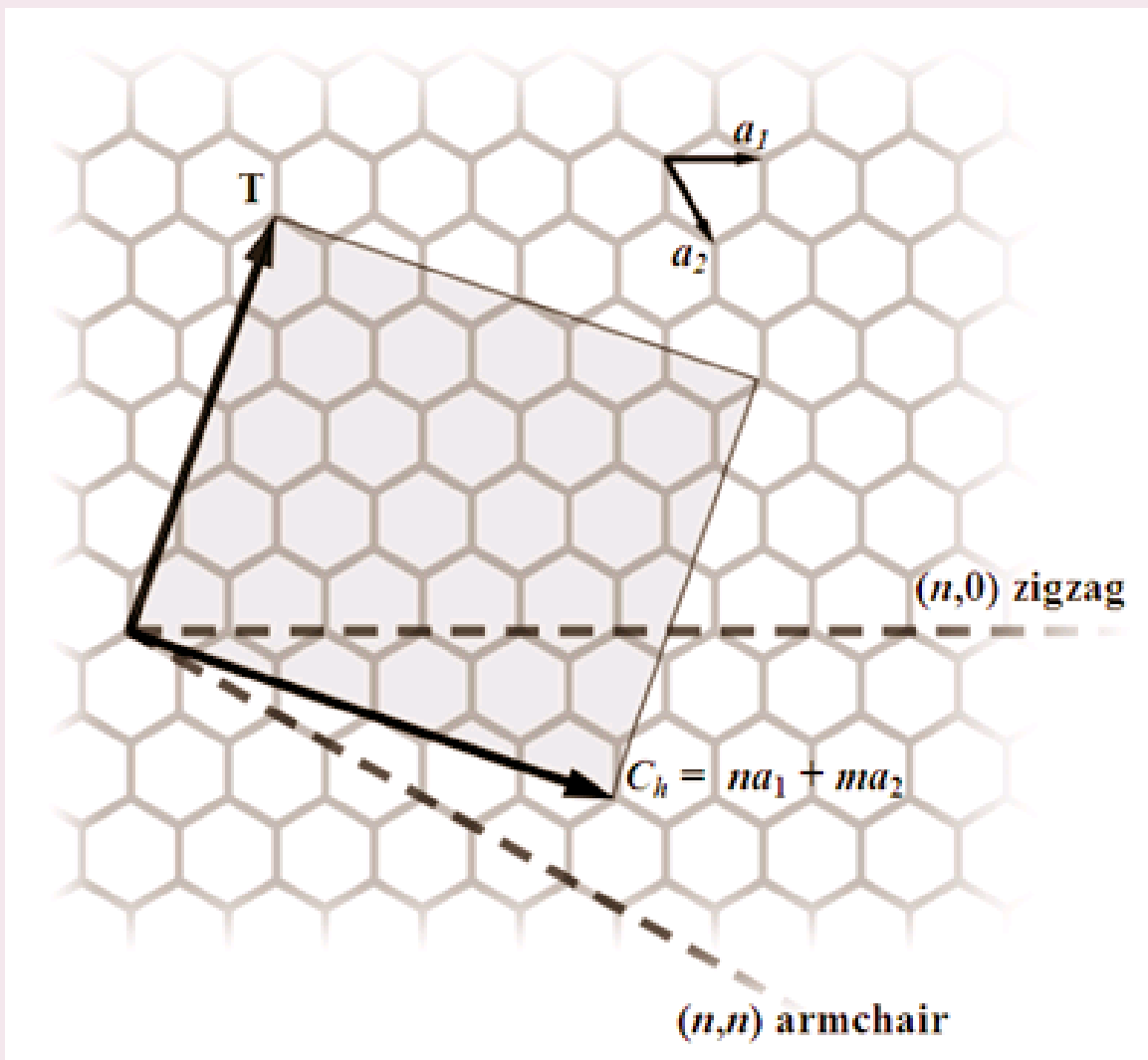


Рисунок 2. Вектор згортання нанотрубки та його геометричний зв'язок із параметрами хіральності

За значенням параметрів (n, m) розрізняють:

□ прями (ахіральні) нанотрубки (див. рис. 3)

- „крісло” (armchair) $n=m$
- „зигзаг” (zigzag) $m=0$ або $n=0$

□ спіральні (хіральні) нанотрубки.

Оптичним ізомером нанотрубки з хіральністю (n, m) буде нанотрубка (m, n) .



Параметри хіральності нанотрубки пов'язані із її діаметром d наступним співвідношенням:

$$d = \frac{a}{3} \sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

де a – модуль одиничного вектора; $a = 0,246$ нм.

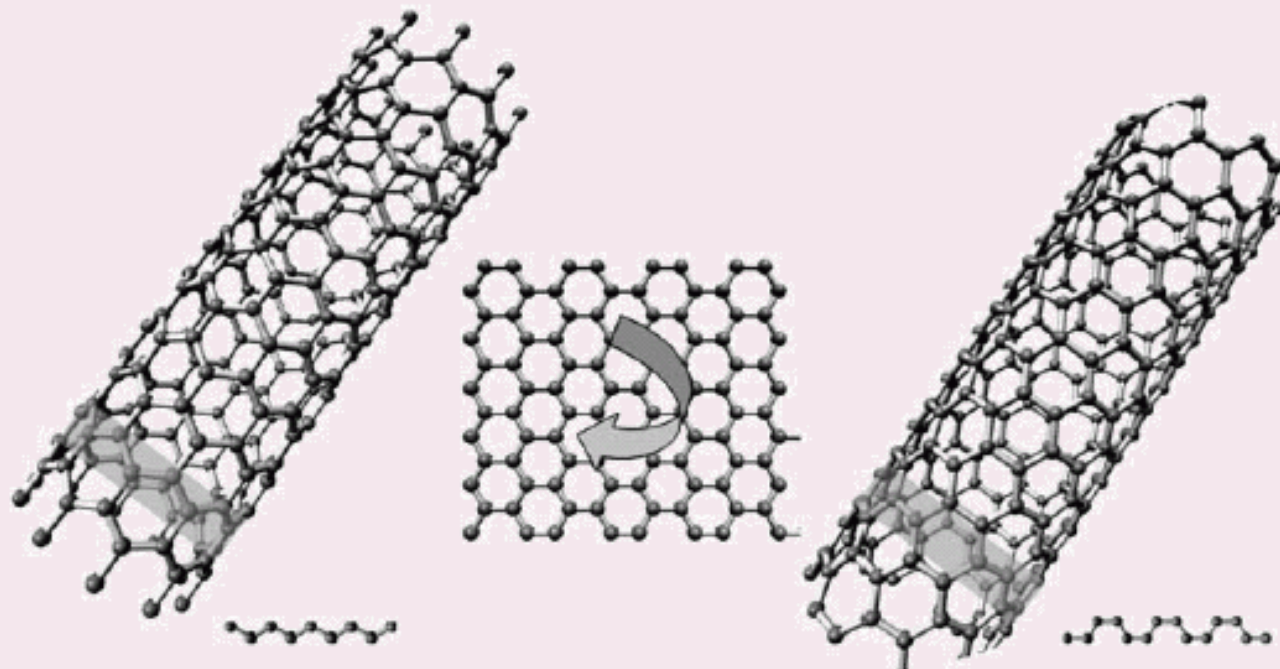


Рисунок 3. Ахіральні нанотрубки „зигзаг” і „крісло”

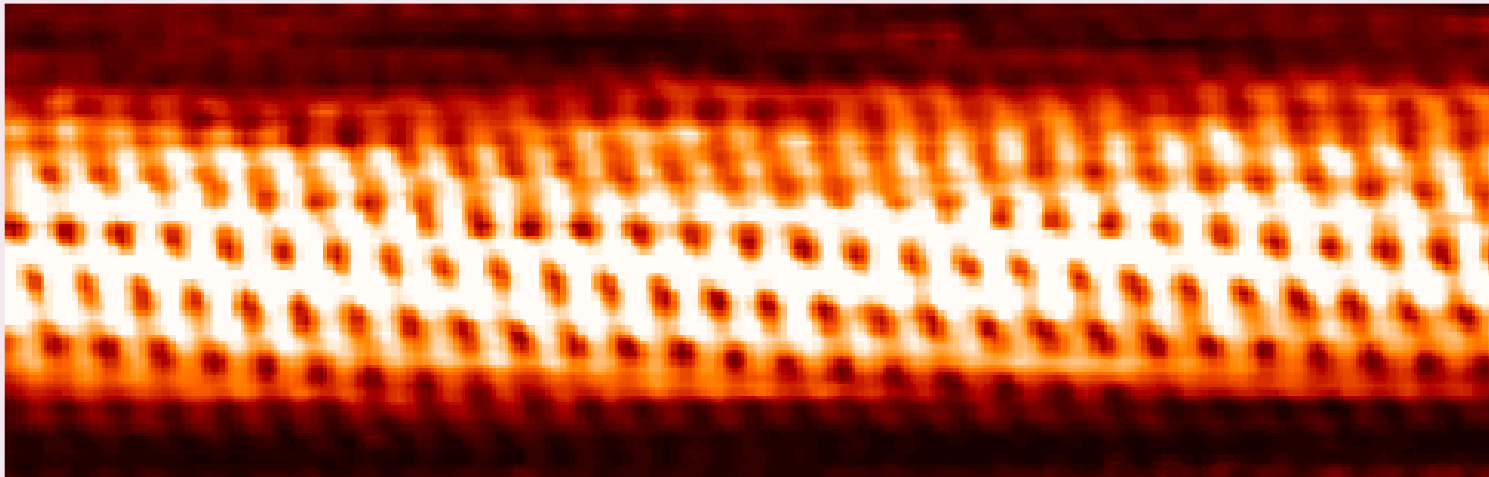


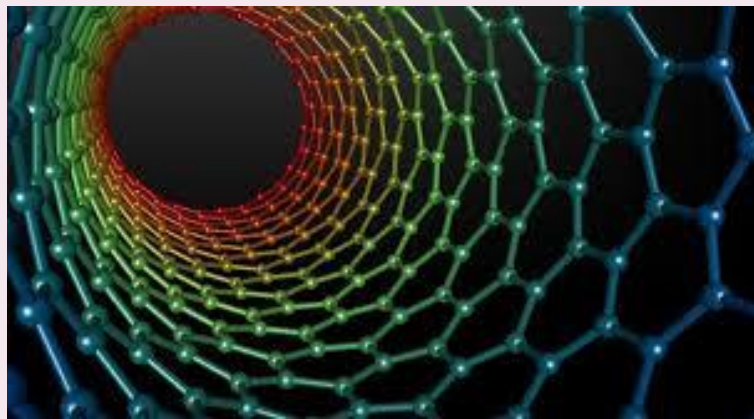
Рисунок 4. Фотографія хіральної нанотрубки, одержана за допомогою скануючого тунельного мікроскопа.

Нанотрубки поділяються також на :

- ✓ одностінні (SWNT – Single Walled Carbon Nanotubes)
- ✓ багатостінні (MWNT – Multi Walled Carbon Nanotubes).

Багатостінні нанотрубки утворюються шляхом коаксіального обгортання одностінної нанотрубки ще одним листом графену.

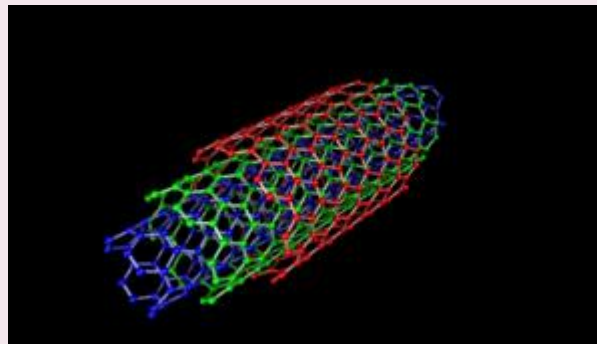
Класифікацію нанотрубок можна провести також і за виглядом їх кінців: вони бувають закритими (із півсферичними утвореннями на кінці) або відкритими.



Синтез нанотрубок

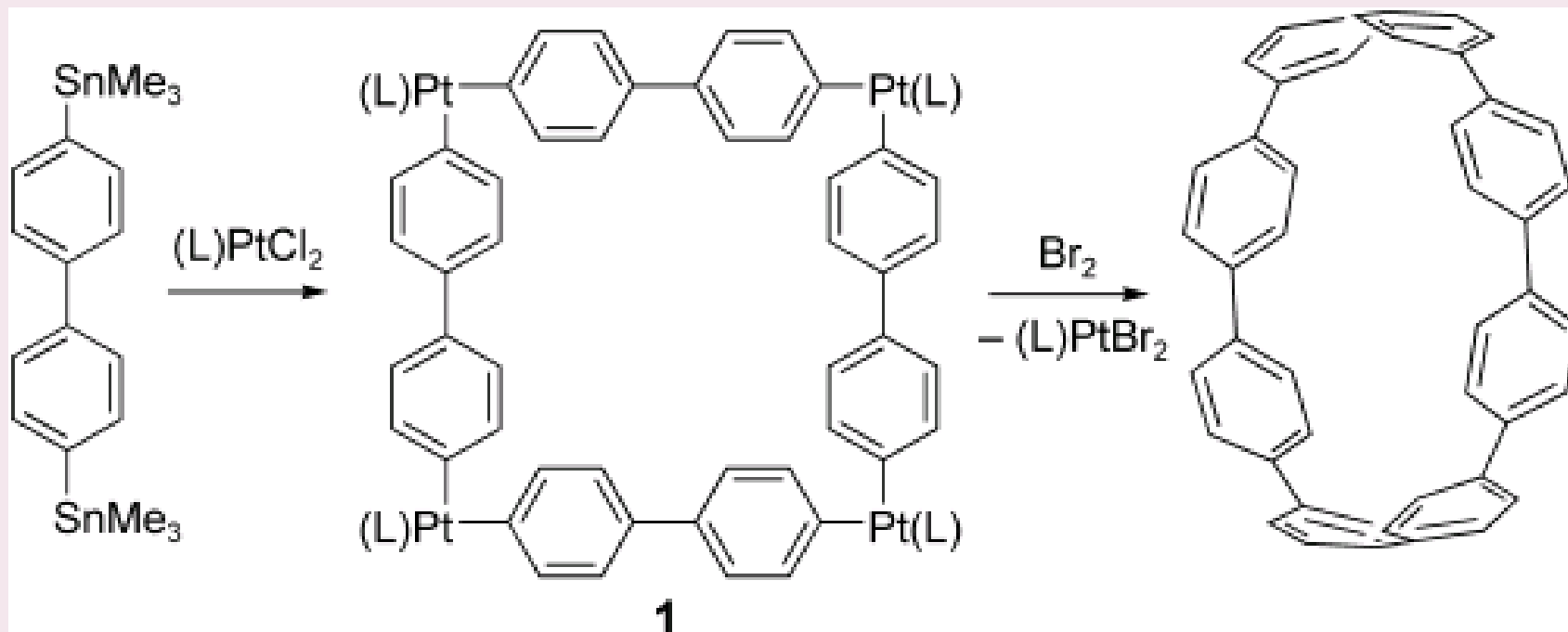
Родоначальник ряду нанотрубок типу „крісло” це група сполук під загальною назвою циклопарафенілені.

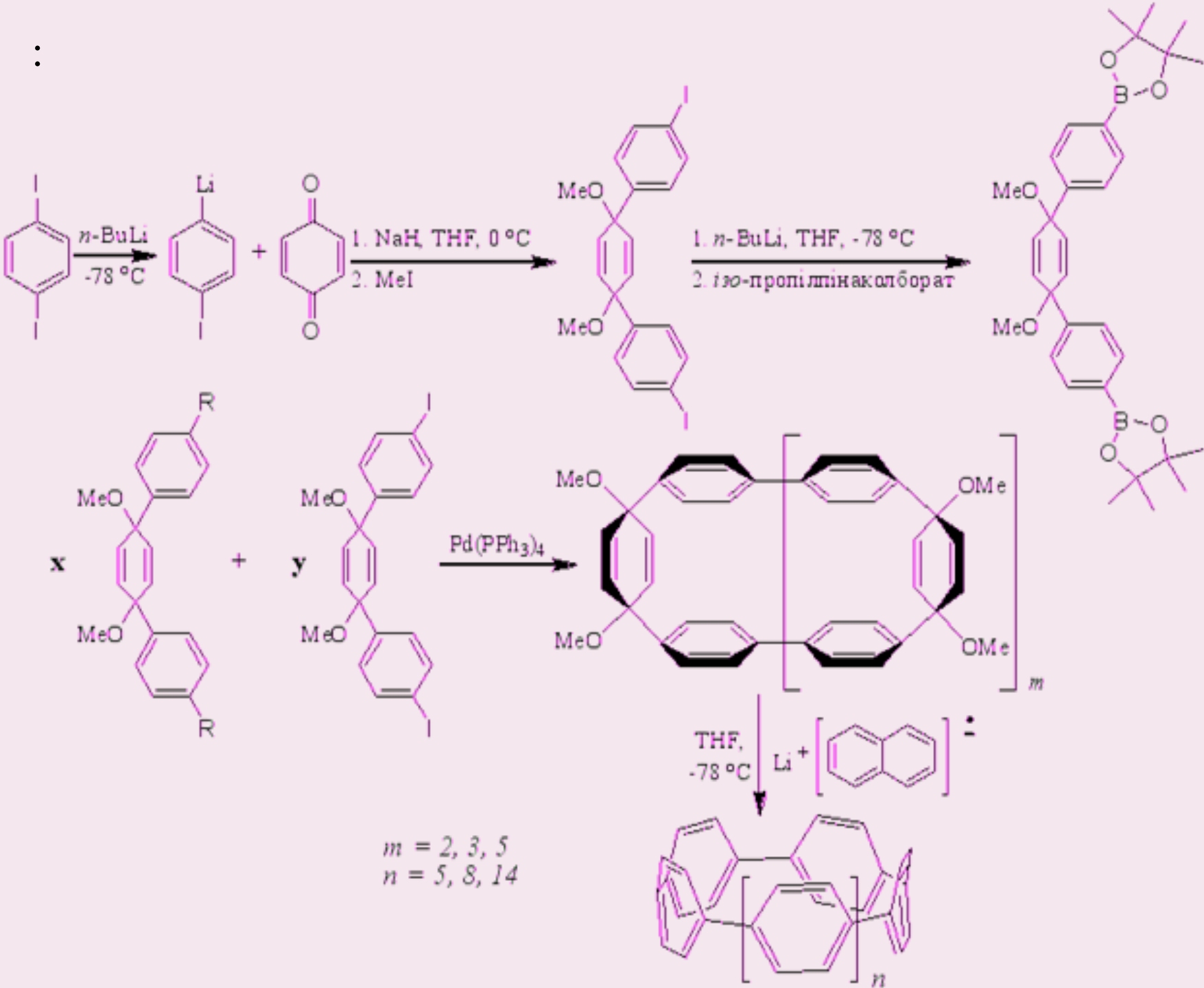
По суті вони являють собою нанотрубку одиничної довжини і розглядаються як дуже перспективні прекурсори для одержання нанотрубок чітко визначеного діаметра.



[8]-циклопарафенілен синтезували, використовуючи реакцію крос-з'єднання; тетрамеризація 4,4'-*біс*-(триметилстанніл)біфенілу викликана геометричним фактором, а саме впливом ліганда у платиновому комплексі.

Синтез нанотрубок





Синтез [9]-, [12]- та [18]-циклопарафеніленів на ключовій стадії замикання макроциклу використовував реакцію Сузукі. Спочатку синтезували біс-аддукт дийодбензену із *пара*-хіноном у *цис*-конфігурації, змінювали йод на піноколборанову групу та проводили реакцію макроциклізації. Після того ароматизували одержані макроцикли за допомогою літій нафталіду

Існує кілька основних методів вирощення нанотрубок із великим співвідношенням діаметр – довжина:

- ❖ Дугова розрядка
- ❖ Лазерна абляція
- ❖ Хімічне парофазне розкладання (CVD)
- ❖ Каталітичний розклад CO при високих тисках (HiPCO)

Метод дугової розрядки був історично першим методом, за допомогою якого були відкриті карбонові нанотрубки. За допомогою цього ж методу були відкриті фуллерени. Суть полягає у електродуговому випаровуванні вуглецю із домішками каталізатора, при охолодженні пари вуглецю відбувається ріст наноструктур.

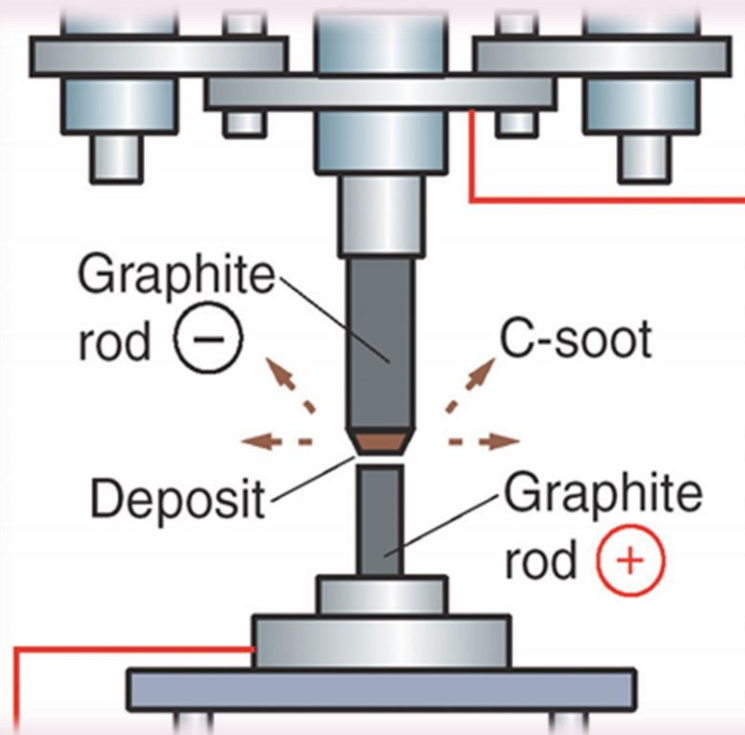
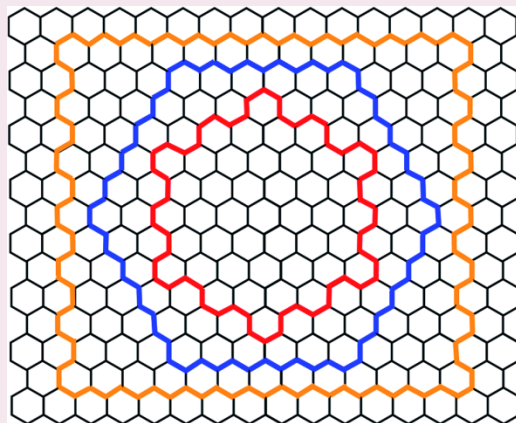


Рисунок 5. Схематичне зображення установки дугової розрядки

Процес ведеться під малим тиском водню, аргону чи гелію (від 500 до 50 мм. рт. ст.), густина струму – 100-150 А/см², напруга – 20-45 В, при цьому температура між електродного простору може сягати 4000 °К.

У матеріал катода, як правило, вводять металічний каталізатор: наночастинки Fe, Co, Ni, Y тощо. Діаметр нанотрубки прямо пов'язаний із діаметром наночастинок каталізатора: при рості нанотрубки металічна частинка залишається всередині кінця, з якого почався ріст нанотрубки.



При роботі дуги одношарові нанотрубки викидаються в кіптяву, багат шарові нанотрубки накопичуються на катоді. Змінюючи відстань між електродами можна добитися переважного вирощення або одно-, або багатостінних нанотрубок.

Метод успішно використовується для одержання композитних нанотрубок стехіометрії BC_4N , BCN , або чисто боронітридних нанотрубок.

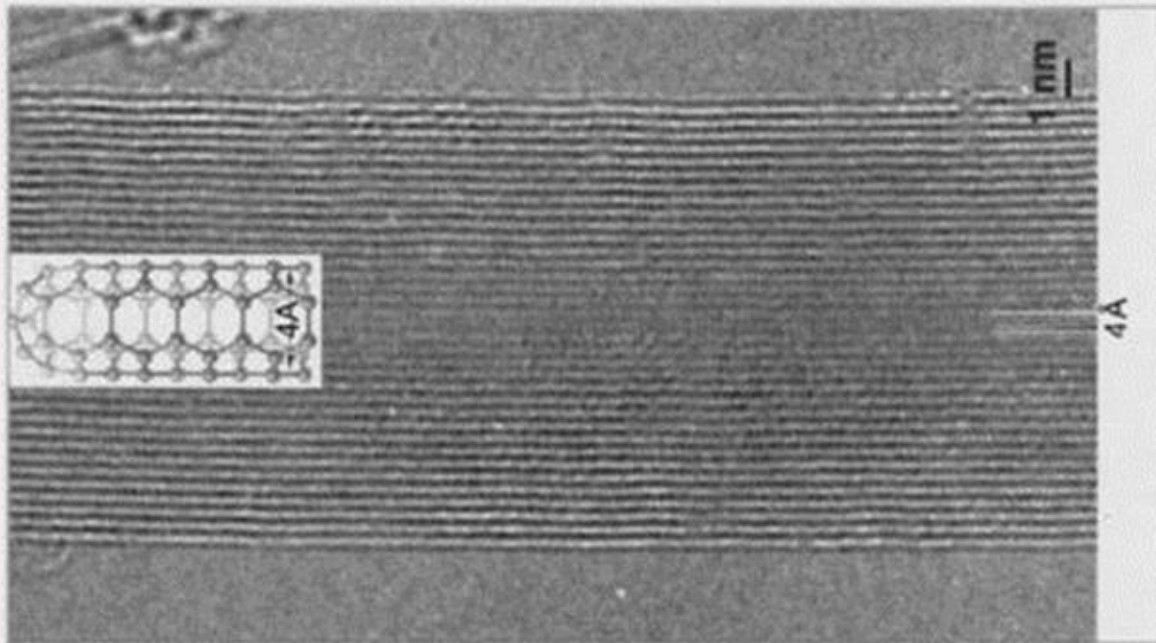


Рисунок 6. Багат шарова нанотрубка, одержана методом дугової розрядки

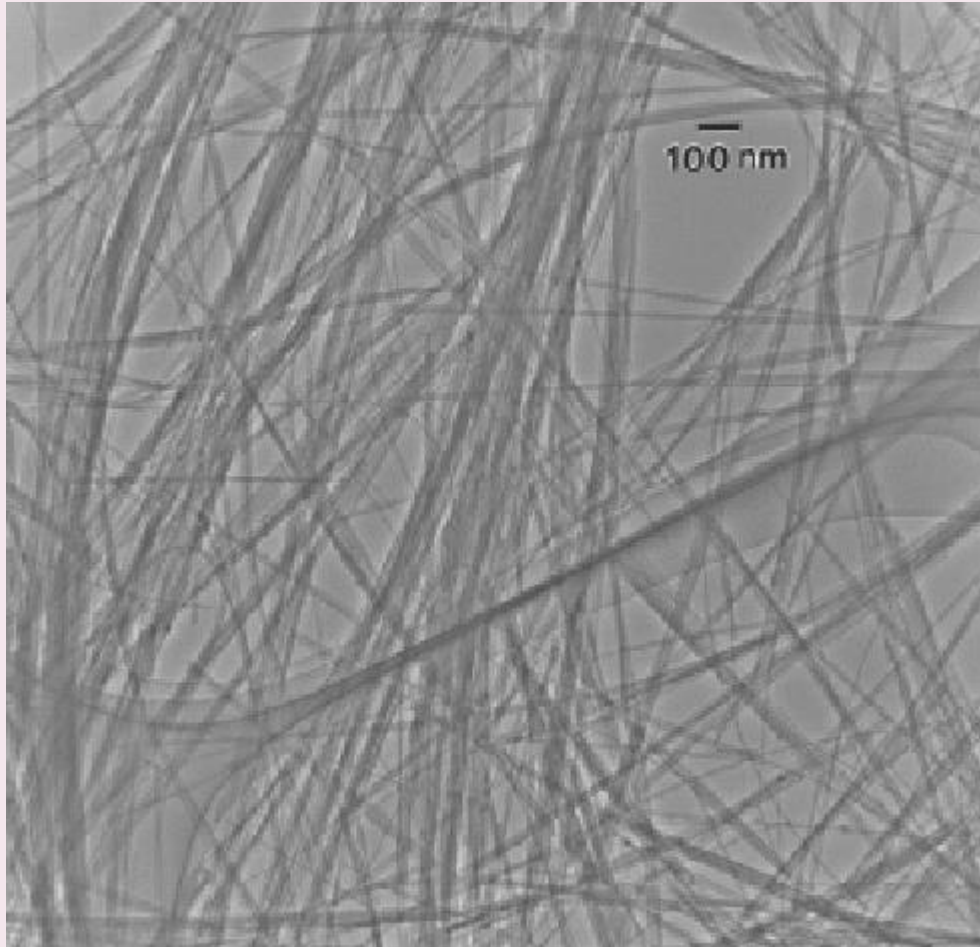
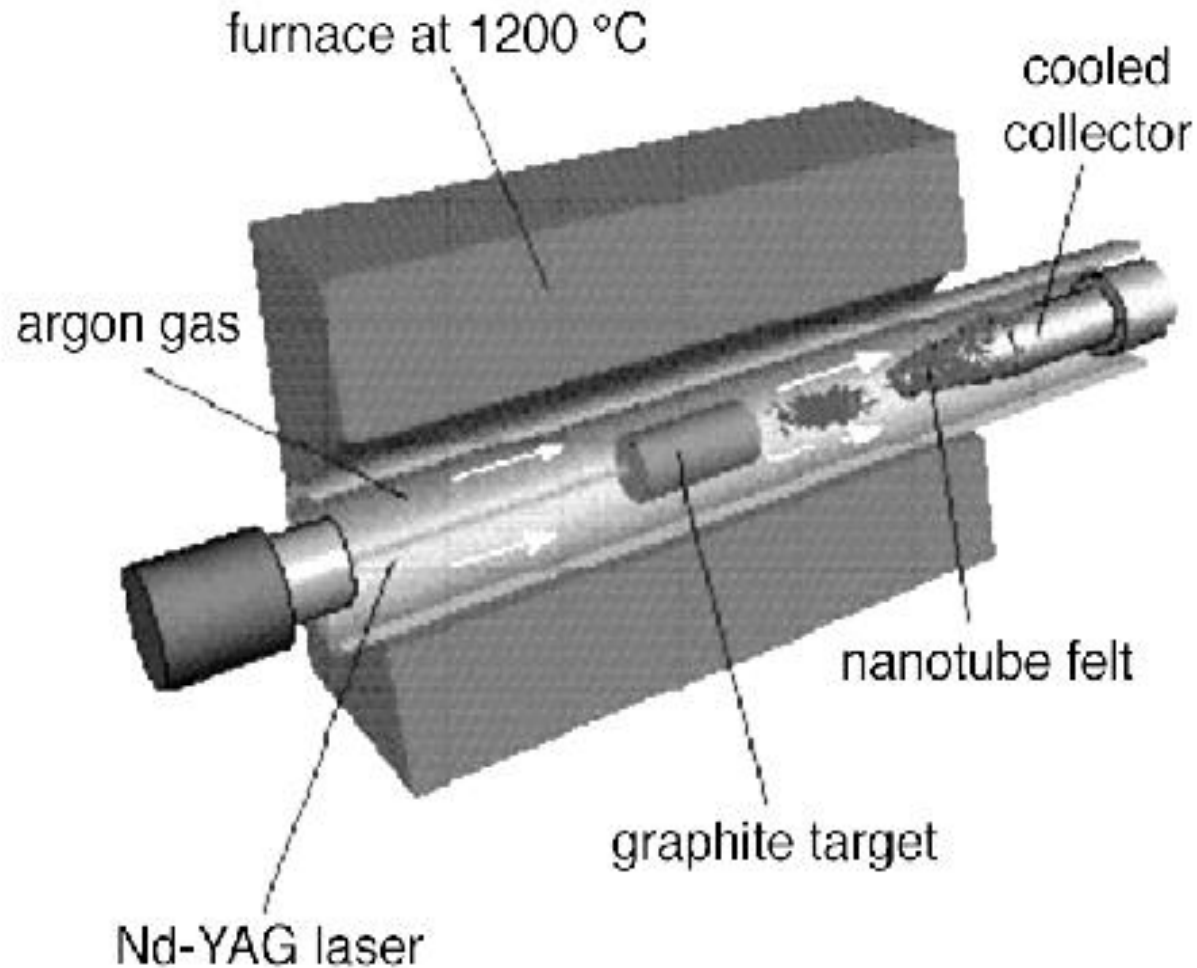


Рисунок 7. Мікрофотографія сплечених нанотрубок, вирощених в електричній дузі

Метод лазерної абляції є, по суті, удосконаленням методу дугової розрядки. Відмінність полягає в тому, що випаровування вуглецю ведеться не з допомогою електричної дуги, а за рахунок енергії випромінювання потужного лазера.



^ Рисунок 8. Схематичне зображення установки для лазерної абляції

Метод хімічного парофазного перенесення (CVD – Chemical Vapour Deposition) передбачає розкладання карбоновмісного газу за високих температур на наночастинках каталізатора, що виступають центрами росту. Цей метод зараз найактивніше використовується в промислових масштабах для комерційного вирощення нанотрубок.

У якості карбоновмісних газів використовують етилен, ацетилен, метан, тощо. Газ-реагент розбавляється азотом чи воднем і направляється на розжарену поверхню субстрату, де і ростуть нанотрубки.

Як каталізатори використовують наночастинки перехідних металів (Fe, Co, Ni, Mo тощо). При цьому намагаються досягти якомога більшої однорідності наночасток каталізатора задля одержання нанотрубок із якомога меншим відхиленням діаметрів. Схематично процес зображений на рисунку.

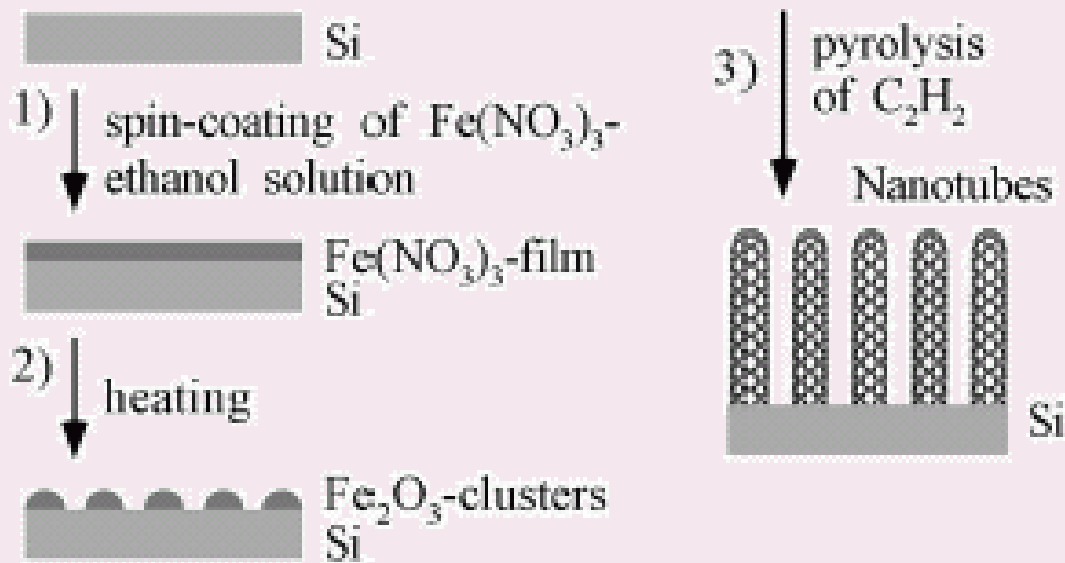


Рисунок 9. Етапи вирощення нанотрубок на підкладці методом CVD

Якщо розігрівання здійснюється за допомогою плазми, то нанотрубки ростуть уздовж ліній напруженості електричного поля і утворюють упорядковані структури. Це метод у закордонній літературі називається PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition).

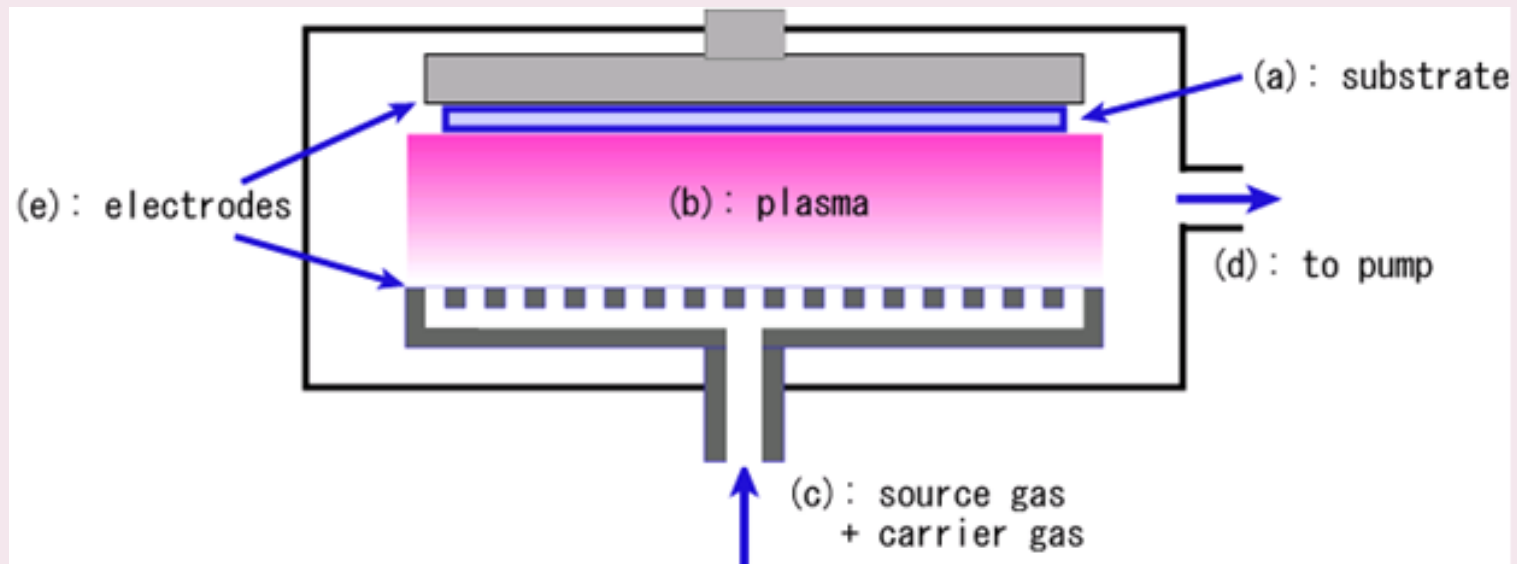


Рисунок 10. Схема установки PECVD



Рисунок 11 Установка PECVD в роботі. Синій ореол у верхній частині установки - світіння плазми.

Так було вирощено вертикальний масив нанотрубок на кварцовій підкладці, покритій плівкою нікелю. Був проведений CVD-піроліз 8% суміші Et_2NH в N_2 ; час нарощування – 45 хв.

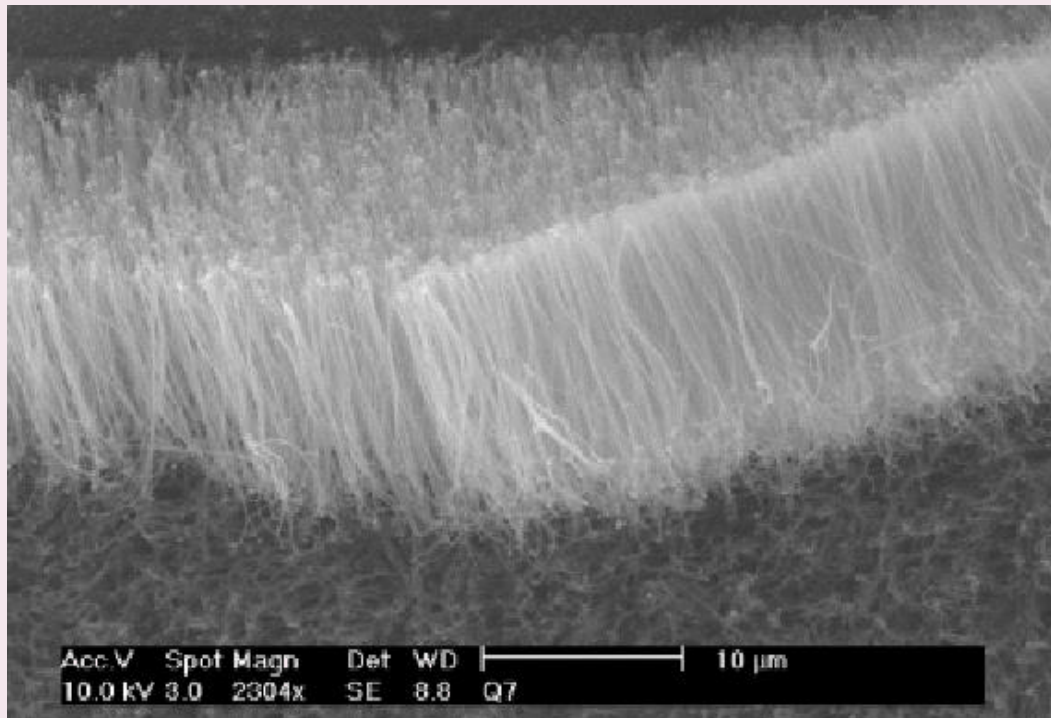


Рисунок 12. Масив нанотрубок, вирошених методом PECVD

Якщо на поверхні підкладки каталітичні частки розташовані в певному порядку, то ріст нанотрубок можна провести селективно лише на поверхні каталізатора. Так можна вирощувати цілі „лабіринти”, що може бути затребувано для потреб мікроелектроніки.

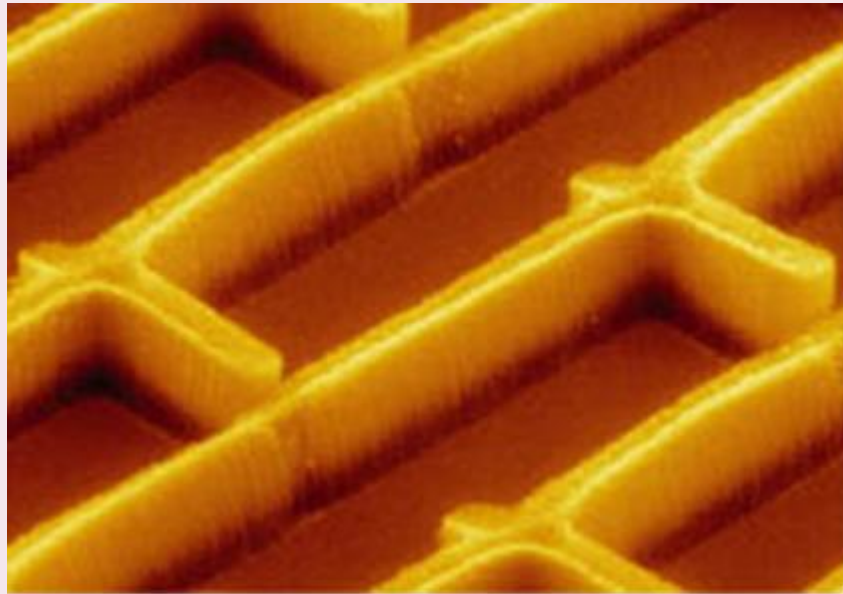


Рисунок 13. Нанотрубки, вирощені на підкладці, що була оброблена методами літографії

Існує аерозольний варіант методу, коли вирощення нанотрубок відбувається на частинках аерозолі, напр. Al_2O_3 . Частки каталізатора можуть одержуватись піролізом металоорганічних сполук. Так в реакційній суміші утворюється кластер металу, на якому і росте нанотрубка.

Наявність гідроксильних радикалів у зоні росту нанотрубок істотно продовжує час життя каталізатора, а отже дозволяє виростити нанотрубки із більшим співвідношенням довжина/діаметр. В цьому напрямку перспективним видається використання у якості прекурсорів для методу CVD різноманітних спиртів а також додавання водяної пари до реакційної суміші.

Останній метод різко підвищує як активність каталізатора, так і характеристичний час його життя і дістав назву супернарощення.

Основним фактором, що стримує максимальний ріст нанотрубки є побічні процеси на поверхні каталізатора, що знижують його активність.

Методом супернaroщення були одержані нанотрубки макроскопічної довжини (рекорд – 18,5 см.)

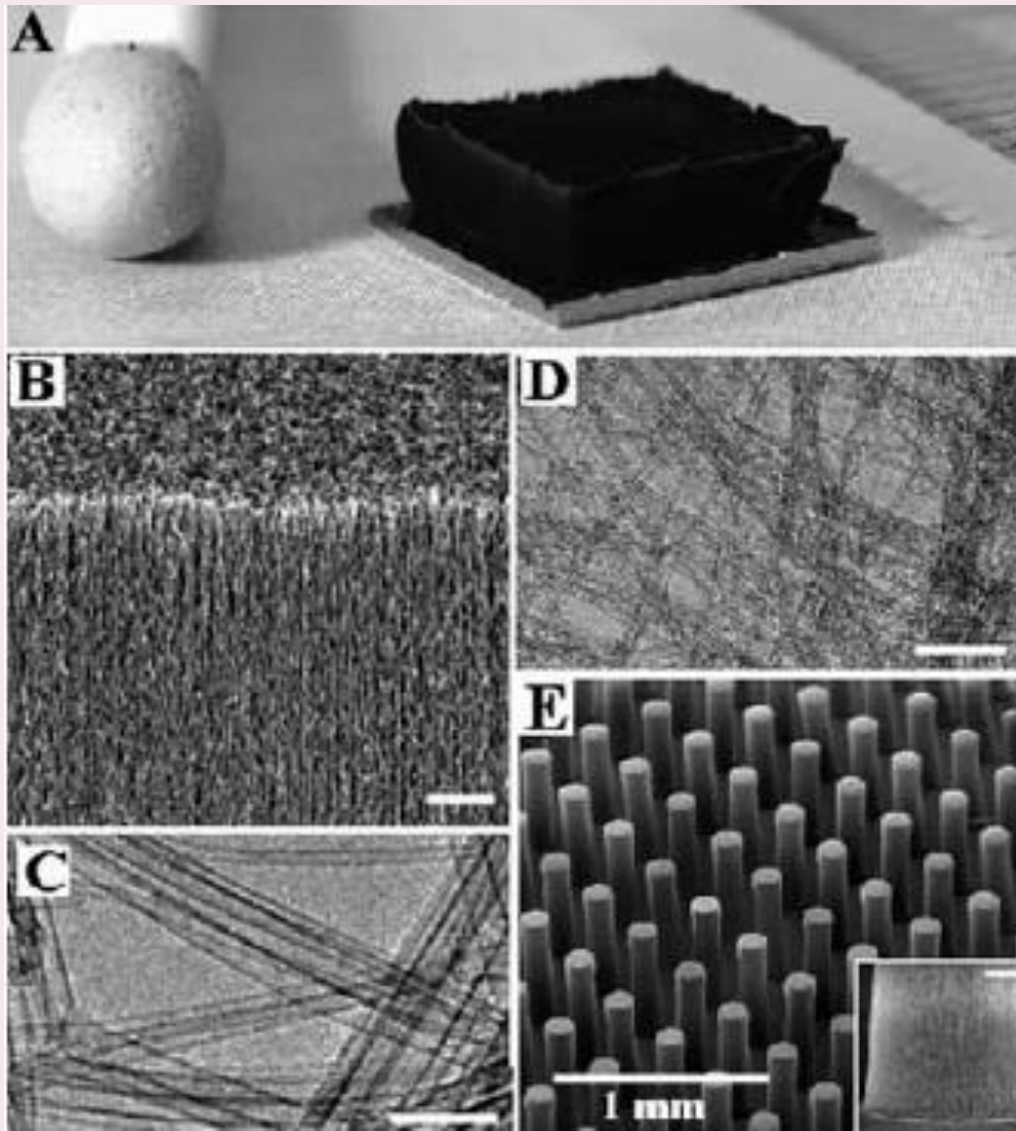


Рисунок 14. Фотографії нанотрубок, що синтезовані методом супернaroщення

Унікальні властивості трубок обумовлюють їх перспективне використання в ряді галузей:

- як армуючих добавок в композиційних матеріалах,
- як добавка в метали для одержання надпровідникових матеріалів,
- компонент холодних емісійних катодів в дисплеях, якісно нове джерело світла,
- напівпровідникові транзистори з р-п переходами, для виробництва особливих марок графіту, пористого графіту,
- сировина для виробництва теплоізоляційних матеріалів,
- як сорбент і сховище водню, і т. д.

Надзвичайно продуктивними є хімічні і біологічні галузі застосування. Застосування нанотрубок можна розділити на :

- 1) фізичні, наприклад, присадка до композитних матеріалів, що дозволяє створити із полімеру об'єкт із більшою міцністю і витривалістю, ніж із легованих сталей. Завдяки капілярним властивостям нанотрубок нині створюють ємкості для водню;
- 2) фізико-хімічні — тут відкривається цілий пласт невідомих реакцій та процесів, із часом нанотрубки стануть основним структурним елементом в електроніці та техніці.

Застосування нанотрубок



Висновки

- Вуглецеві нанотрубки – протяжні циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і завдовжки до декількох мікрон складаються з однієї або декількох згорнутих в трубку гексагональних площин графену і закінчуються зазвичай півсферичною головкою
- Виявлені 1991 року. Бувають одно- і багатосарові. Відповідно діаметр цих трубок лежить у межах 0,4—500 нм, а довжина сягає від 1 мкм до декількох десятків мікрометрів (при синтезі довгих волокон — і до десятків см).
- Утворюються при розкладанні вуглецевмісних газів (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , пари C_6H_6 тощо) на каталітично активних поверхнях металів (Fe, Co, Ni тощо) при температурах 300–1500 °C.
- Надзвичайно продуктивними є хімічні і біологічні галузі застосування Застосування нанотрубок можна розділити на фізичні і фізико-хімічні

Список використаних джерел

- http://uk.wikipedia.org/wiki/Вуглецеві_нанотрубки#.D0.9B.D1.96.D1.82.D0.B5.D1.80.D0.B0.D1.82.D1.83.D1.80.D0.B0
- http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube#cite_note-carbon-118
- Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature 354, November 1991, pp. 56-58
- Shigeru Yamago, Yoshiki Watanabe, Takahiro Iwamoto. Synthesis of [8]Cycloparaphenylene from a Square-Shaped Tetranuclear Platinum Complex // Angew. Chem., 2010, Vol. 49, Iss. 4, pp. 757–759.
- Ramesh Jasti, Joydeep Bhattacharjee, Jeffrey B. Neaton, and Carolyn R. Bertozzi. Synthesis, Characterization, and Theory of [9]-, [12]-, and [18]Cycloparaphenylene: Carbon Nanohoop Structures // J. Am. Chem. Soc. 2008, Vol. 130, pp. 17646–17647
- Carbon nanotubes and related structures. Dirk M. Guldi, Nazario Martin. Wiley, 2010. 564 p.

ДЯКУЮ ЗА УВАГУ

ДЯКУЮ ЗА УВАГУ