

## Лекція 5

### **Тема лекції: Нанотрубки – п'ята алотропна модифікація вуглецю. Методи їх одержання та фізико-хімічні властивості**

**Мета:** познайомити студентів із будовою вуглецевих нанотрубок (НТ), методами їх одержання, унікальними фізико-хімічними властивостями, їх використанням у науці та техніці

Вступ. Після відкриття у 1991 році вуглецевих трубок, до них звернена увага вчених різних спеціальностей. Так нанотрубки виявилися надзвичайно привабливими матеріалами для надмініатюрних елементів наноелектроніки, атомно-силової мікроскопії, польових і електронних емітерів, широко обговорюються перспективи НТ як адсорбентів для акумулювання водню, газових датчиків, елементів мікромашин. Вказується на перспективу їх використання і біології і медицині. Нові галузі застосування вуглецевих трубок базуються на їх унікальних структурних, електричних, електромагнітних, механічних і термодинамічних властивостях.

#### **План лекції:**

1. Атомна будова вуглецевих нанотрубок
2. Методи одержання нанотрубок
3. Фізико-хімічні властивості вуглецевих нанотрубок

#### **Зміст лекції**

##### **1. Атомна будова вуглецевих нанотрубок**

Утворення бездефектних вуглецевих нанотрубок можна змоделювати скручуванням листка графену в циліндри діаметром  $\sim 1-150$  нм і довжиною до декілька сот мікрометрів. Існує три види трубок: ахіральні типу «сідла» (дві сторони кожного шестикутника орієнтовані перпендикулярно осі НТ), ахіральні типу «зигзаг» (дві сторони кожного шестикутника орієнтовані паралельно осі НТ) і хіральні або спіралевидні (кожна пара сторін шестикутників розміщена на осі НТ під кутом, який рівний  $0$  і  $90^\circ$ ) (рис. 5.1).

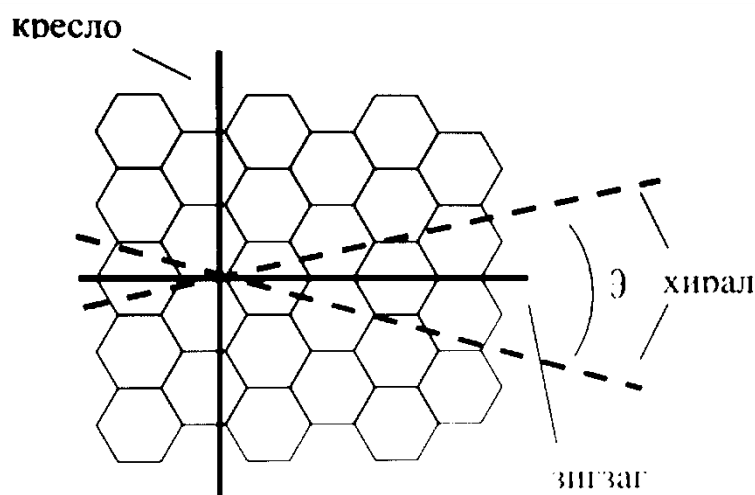


Рис. 5.1. Модель утворення нанотрубок різних типів при згортанні в циліндр листка графену

Структуру нанотрубок характеризує вектор  $C$ , що з'єднує дві еквівалентні точки на графеновому листку. Цей вектор можна записати формулою:

$$C = na_1 + ma_2 \quad (5.1)$$

де  $a_1$  і  $a_2$  – базисні вектори елементарної комірки листка графену (рис. 2),  $n$  і  $m$  – індекси (цілі числа,  $n \geq m$ ). При  $n=m=1$  нанотрубки мають структуру типу «сідла», а коли  $m=0$  – їх структура відповідає «зигзагу». При інших значеннях  $n$  і  $m$  всі трубки є хоральними. Діаметр трубок  $d$  і хіральный кут  $\theta$  пов'язані з індексами формулами:

$$d = \frac{a\sqrt{3(n^2+m^2+mn)}}{\pi} \quad (5.2)$$

де  $a$  – міжатомна відстань в графеновому листку ( $a = |a_1| = |a_2| = 0,246$  нм),

$$\theta = \arctg\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad (5.3)$$

Кут  $\theta$  характеризує відхилення від конфігурації «зигзагу» і може мати значення від  $0$  до  $30^\circ$ . Структура одношарових нанотрубок різної хіральності показані на рис. 5.3.

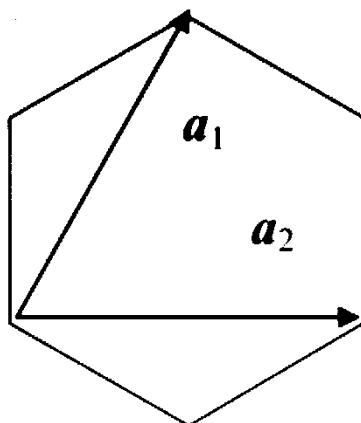


Рис. 5.2. Базисні вектори елементарної комірки графенового кристалу

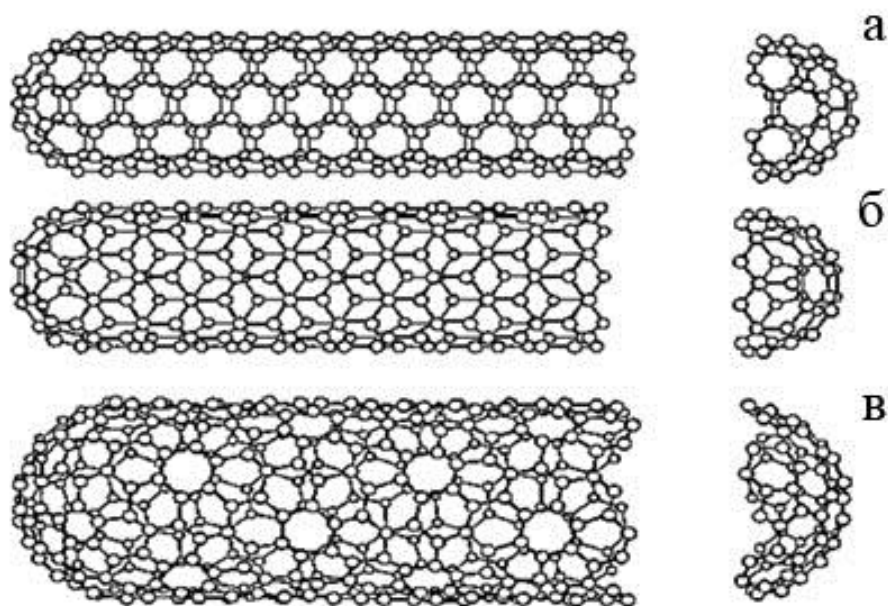


Рис. 5.3. Структура одношарових нанотрубок різної хіральності:  
 а) конфігурація типу «крісло», в якій графенова поверхня орієнтована під кутом  $30^\circ$  до осі нанотрубки; б) конфігурація типу «зигзаг», кут орієнтації дорівнює нулю; в) структура з індексами хіральності (10, 5), кут орієнтації  $41^\circ$

Нанотрубки можуть бути одно- і багат шарові (рис. 5.4). Відстані між сусідніми шарами близькі до між шарової відстані в графіті (0,34 нм), тому найменший діаметр вуглецевих НТ становить  $\sim 0,7$  нм. Особливості будови НТ залежать від способу їх одержання. Суттєво більше різноманіття розмірів та морфологічних особливостей демонструють багат шарові трубки. При

створенні функціональних матеріалів перевагу віддають одношаровим нанотрубкам, які містять менше дефектів. Кінці НТ у більшості випадків закриті півсферичними або конічними «шапочками», сферичними з шестикутників  $C_6$  і п'ятикутників  $C_5$  (рис. 5.3). Ці «шапочки» виявляють більш високу хімічну активність ніж бокова поверхня. Півсферичні кінці НТ є нічим іншим як половинками молекул фулеренів.

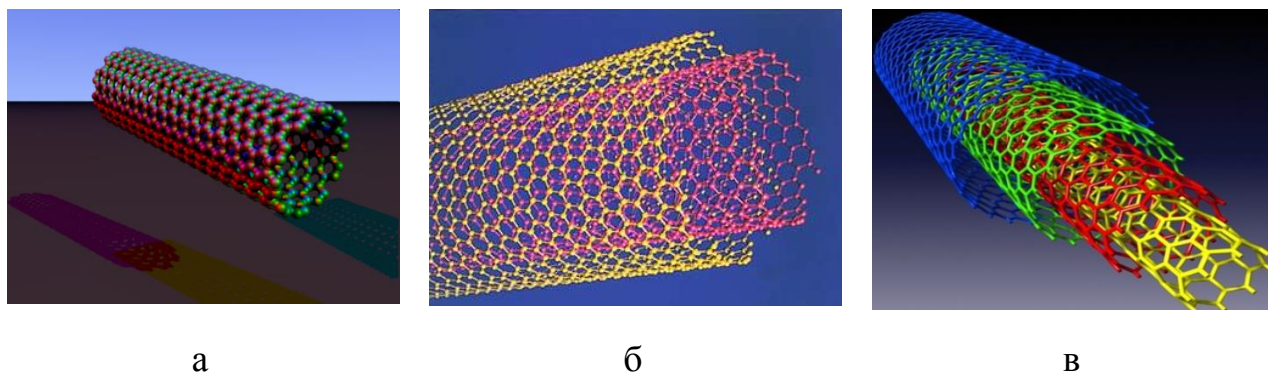


Рис. 5.4. Вуглецеві нанотрубки: одношарові (а), двошарові (б) та багат шарові (в)

Перспектива створення нових функціональних і конструкційних матеріалів пов'язана з модифікацією вуглецевих НТ, яка може здійснена декількома способами:

- 1) Заповненням внутрішніх порожнин трубок речовинами, які змінюють їх електронні, магнітні або механічні властивості;
- 2) «прививкою» до кінців НТ функціональних груп;
- 3) Заміщенням у нанотрубці частини вуглецевих атомів атомами інших елементів;
- 4) Приєднання реагентів до бокової поверхні трубок, внаслідок «розкриття» в атомах гексагонів  $C_6$  подвійних зв'язків;
- 5) Впровадження атомів або молекул у «міжтрубний простір» стопів утворених із нанотрубок.

Нанотрубки можуть бути як ізольованими так і у вигляді жгутів або снопів, в яких вони зв'язані між собою силами Ван-дер-Вальса. Доцільно зазначити, що вуглецеві нанотрубки можуть бути задіяні в одержанні композиційних матеріалів, наприклад, із фулеренами. Нанотрубки в порожнини яких інкапсульований впорядкований одномірний ансамбль фулеренів – у публікаціях називають пиподами (pearods – горошина в стручках).

## 2. Методи одержання нанотрубок

Електрична дуга, що виникає між графітовими електродами є середовищем для утворення вуглецевих нанотрубок. У ній розвивається температура до 4300 К і відбувається перенесення речовини з одного електроду на інший. Зазвичай електродуговий синтез здійснюють в атмосфері гелію. Сила струму в дузі, при напрузі 10-53В, досягає 100А, а густина струму –  $\sim 150 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ . Частинка графіту, що випаровувалася з поверхні аноду, перетворюється в сажу і дим, які осідають на стінки реакційної камери, а друга частина осаджується на катоді. Катодний осадок містить спечені вуглецеві НТ і наночастинки. Прийнято вважати, що оптимальний тиск гелію в реакційній камері повинен становити 67 кПа. При цьому тиску 75% випарованого матеріалу електроду осаджується на катоді. Вихід НТ за даних умов складає  $\sim 25\%$ .

У більшості випадків одержаний матеріал має ієрархічну будову. У ньому багатошарові НТ, діаметром 2-20 нм та довжиною 10-500 мкм, об'єднуються в снопи, які нагадують канати. Ці снопи утворюють волокна діаметром до 50 мкм, з яких, у свою чергу, формуються нитки діаметром до 1 мм.

Дуговий розряд між графітовими електродами має два режими – він проходить із шумом і без шуму. Перехід від одного режиму до другого здійснюється при хміні густини струму. При підвищеній густині струму і низькому тиску інертного газу (шумний режим) утворюються переважно фулерени, а при відносно малій густині струму і високому тиску (безшумний режим) – наночастинки і НТ.

Дослідження поперчного розрізів снопів, що одержуються дуговим методом, показали, що нанотрубки, як правило, мають нециліндричну форму. Січення НТ виглядають як поліедри або еліпси з великою кількістю дефектів, в тому числі і крайові дислокації. Самі НТ являють собою, щось середнє між «руською матрьошкою» (коаксіальні безшовні циліндри) і моделлю «згорнутого килиму» або «рулону» (рис. 5.5, а, б). для багатьох нанотрубок характерною є модель «жолоба» (рис. 5.5, в), згідно якої окремі фрагменти накладаються один на одного.

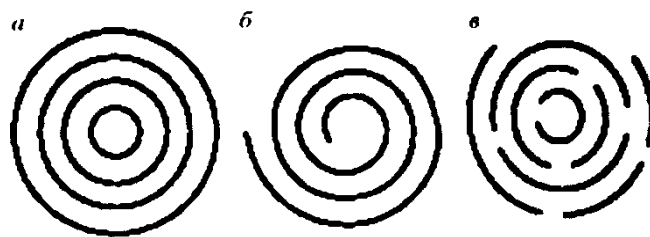


Рис. 5.5. Різновиди багат шарових нанотрубок: “російська матрешка” (а), “згорнутий килим” (б) і “жолоб” (в)

На кількісний вихід і форму нанотрубок, що утворюються в плазмі дугового розряду, впливають напруга між електродами, сила і густина струму, температура плазми, склад інертного або реагуючого газу, чистота матеріалів електродів та інші фактори.

Механізм утворення НТ у дуговій плазмі до кінця не з’ясований. Згідно однієї моделі ріст НТ відбувається внаслідок приєднання вуглецевих атомів або фрагментів із парової фази до незадіяних зв’язків на кінцях відкритих НТ, а згідно другої моделі – за рахунок їх приєднання до топологічних дефектів в «шапочці» закритих НТ.

Уведення в графітовий анод 1-2% перехідних металів (Fe, Co, Ni, Ti, Hf, Cr, W, Mn, Ru, Pd, Pt) або їх сумішей із іншими металами, лантаноїдами, оксидами або карбідами металів суттєво впливає на форму НТ і їх кількісний вихід. Таку при випаровуванні аноду, що містить одну з приведених добавок – Co, Co-Ni, Co-Y, Co-Fe, Ni-Y, Ni-Lu, Ni-Fe, формується катодний осадок, що містить одношарові НТ, змішані з аморфним вуглецем і частинками металів. Нанотрубки мають діаметр 1,2 – 1,4 нм. Кінці одношарових НТ закриті.

Механізм каталітичної дії металів при формуванні одношарових НТ передбачає адсорбцію атомів вуглецю на поверхні частинок металу і їх вільне переміщення по поверхні до основи зростаючої НТ. При розмірі частинок каталізатора в декілька десятків нанометра з неї росте множинне закритих НТ (рис. 6). Якщо розмір частинки каталізатора не перевищує діаметр НТ, то частинка переміщується разом із зростаючим кінцем НТ.

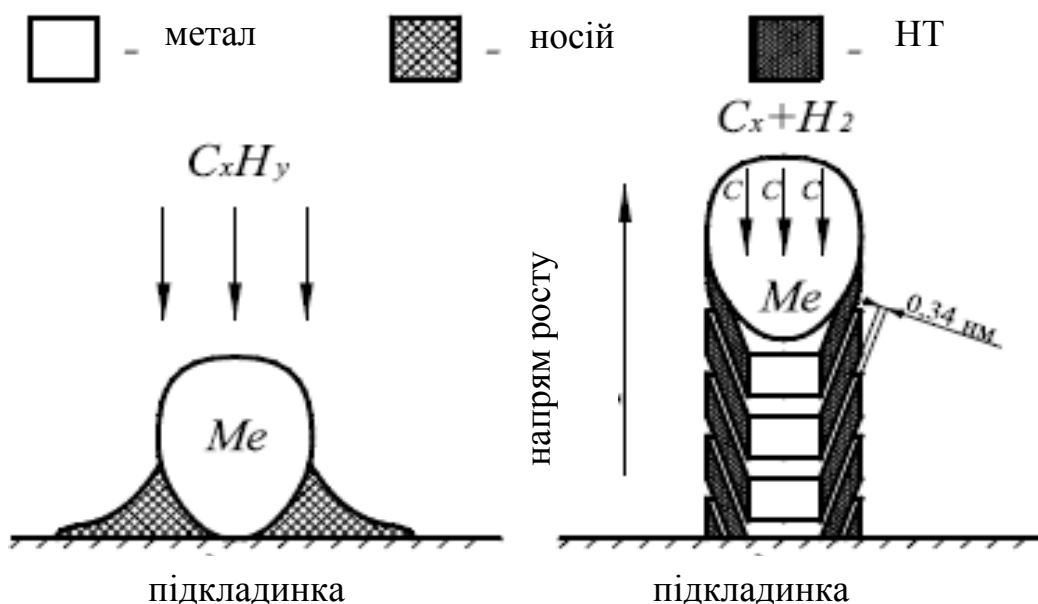


Рис. 6.6. «Вершинна» модель каталітичного росту вуглецевих НТ

Головним недоліком дугового методу – мала продуктивність.

Застосування лазерного випромінювання для випаровування графітової мішені дозволяє отримувати фулерени і нанотрубки. Лазерна установка для синтезу нанотрубок містить кварцову трубу діаметром 25 нм, всередині якої розміщується графітовий стержень діаметром 12,5 мм. У трубу подається  $Ar$  з лінійною швидкістю  $0,2 - 2,0 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  під тиском 66,5 кПа. Ззовні кварцовий трубчастий реактор нагрівають до температури 1500 К. Графітову мішень опромінюють лазерним променем з довжиною хвилі 532 нм (Nd – лазер) і частотою імпульсів 10 Гц. Потужність імпульсу 250 мДж, а його тривалість 10 нс. Продукти конденсації вуглецевої пари у вигляді багат шарових НТ і наночастинок осаджуються на стінках труби зворотній стороні графітової мішені, а також на розміщеному за нею мідному циліндрі, що охолоджується. Добова продуктивність установки 80 мг наноматеріалу, що містить 60-90% НТ. Уведення у графіт незначної кількості каталізатора приводить до утворення одношарових НТ. У продуктах лазерного синтезу виявлена цікава форма НТ, так званий «наногорох». В них фулерени  $C_{60}$  вміщені в одношарові нанотрубки діаметром 1,3 – 1,4 нм.

Вуглецеві нанотрубки і фулерени одержують також каталітичним піролізом ацетилену, бензолу, а також пропілену (рис. 7.7). Термолітичний розклад ацетилену при атмосферному тиску за температури 770 К над графітовим каталізатором, що містить 2,5% Fe, приводить спочатку до утворення навколо частинки Fe графітових частинок і лише потім нанотрубок діаметром 5-20 нм і довжиною до 50 мкм. Випробовування каталізаторів, приготовлених різними способами показали, що кращим є Fe – каталізатор нанесений на Найбільший вихід НТ забезпечується в результаті піролізу  $C_2H_2$  за температури 1000 К.

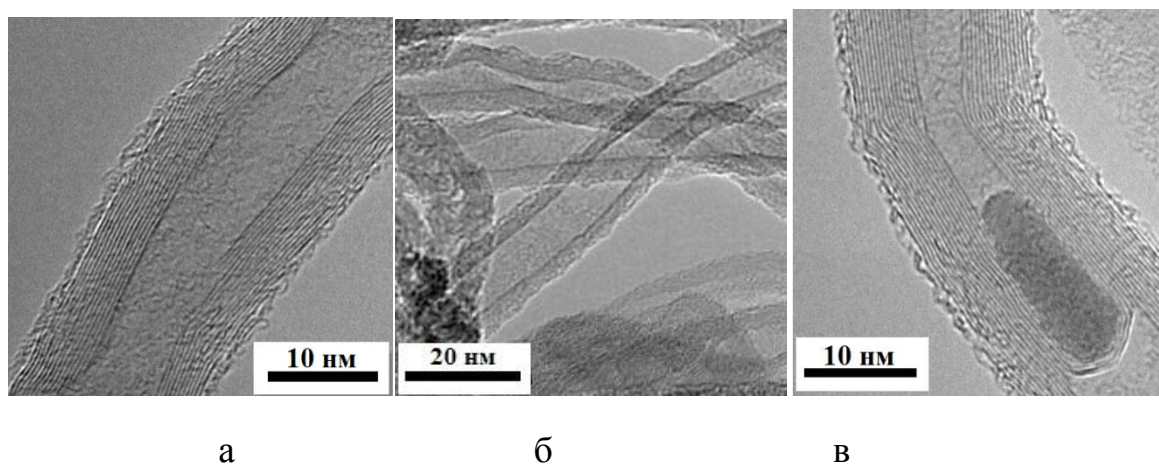


Рис. 7.7. Зображення вуглецевих нанотрубок, синтезованих термолітичним розкладом пропілену на каталізаторах  $Al_2FeMo_{0,21}$  (а,в) і  $Al_2NiMo_{0,21}$  (б)

Термічний розклад CO (диспропорціювання на  $CO_2$  і вуглець) теж використовують для синтезу нанотрубок. Розклад газової суміші CO і  $CO_2$  (20% CO) здійснюють за температури 800 К на каталізаторі Ni/ $Al_2O_3$ .

Синтез НТ проводять у розплаві солей. Електроліз розплавленого LiCl за температури  $> 900$  К, в електролізері з вуглецевими анодом і катодом, спричинює сильну ерозію катоду і появою в розплаві шламу, який після охолодження електроліту відмивають водою і толуолом. Серед сфероїдальних і поліедричних частинок в шламі виявлені багат шарові НТ діаметром 2-10 нм. На кількісний вихід і якість НТ впливають густина струму, температура розплаву і природа розплавлених солей (LiCl, NaCl, KCl). При електролізі розплаву LiC –  $SnCl_2$  одержані нанотрубки, заповнені  $\beta$  – Sn.



### 3. Фізико-хімічні властивості вуглецевих нанотрубок

Малі розміри нанотрубок, висока електропровідність, механічна міцність і хімічна стабільність робить НТ перспективним матеріалом для створення ефективних елементів у мікроелектроніці. Теоретичні розрахунки показали, що якщо в бездефектній одношаровій НТ із хіральністю (8,0) створити дефект у вигляді пари багатокутників  $C_5$  і  $C_7$ , то хіральність нанотрубки в районі існування дефекту, стає (7,1). За таких обставин трубка, яка була напівпровідником перетворюється в струмопровідний елемент для якого ширина забороненої зони близька до нуля. Нанотрубку з впровадженим дефектом слід розглядати як гетероперехід метал – напівпровідник, який може бути основою напівпровідникового елемента рекордно малих розмірів. В даний час зусилля вчених направлені на створення технології одержання НТ, заповнених струмопровідним або над струмопровідним матеріалом. Результатом вирішення цієї проблеми було б створення струмопровідних з'єднань, які дозволяють перейти до виробництва наноелектронних приладів з розмірами на один або два порядки меншими за нині існуючі.

Одиничні нанотрубки можуть використовуватися як дуже тонкі зонди для дослідження шереховатої поверхні з неоднорідностями нанометрового масштабу. Це стало можливим у зв'язку з надзвичайно високою міцністю НТ. Модуль пружності  $E$  вздовж осі НТ рівний приблизно 7000 ГПа, тоді як зонди виготовлені з сталі або іридію, ледве досягають значень  $E = 200\ 520$  ГПа відповідно. Високі значення модуля пружності вуглецевих НТ дозволяють створювати композиційні матеріали з високою міцністю при надвисоких пружних деформаціях. Із такого матеріалу можна отримувати надм'яжку і надміцну тканину.

Автоемітери на основі вуглецевих нанотрубок володіють високою стійкістю в агресивних середовищах і можуть ефективно функціонувати в умовах низького вакууму. Гострі кінці нанотрубок забезпечують електричне поле з градієнтом  $\frac{\Delta U}{\Delta l} \sim 50$  В/мкм, а щільність пакування автоемісійних центрів може досягати  $10^{12} - 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Густина автоемісійного струму перевищує 10 А/см<sup>2</sup>.

Вуглецеві нанотрубки можуть також використовуватися як сировина для синтезу алмазів. Покриті нікелем багатшарові вуглецеві нанотрубки в стисненому стані ( $p=8$ ГПа) за температури 1900 К упродовж 5 секунд перетворюються в алмаз із кубічною ґраткою ( $a=0,356$  нм). Шар нікелю на поверхні НТ діє як активний каталізатор.

Учені приділяють велику увагу сорбції водню вуглецевими НТ. В одношарових НТ при тиску водню до 12 ППа і за температури 80 К адсорбується більше 8 мас. %  $H_2$ .

Канал нанотрубки може служити квантовим ситом для розділення ізотопів водню. НТ можна використовувати для фільтрації радіоактивної важкої води. Тритій поглинається нанотрубками в 13 тисяч разів інтенсивніше ніж водень.

Електроди електрохімічних конденсаторів (суперконденсаторів) виготовлені з вуглецевих нанотрубок довжиною 20 мкм і питомою поверхнею 450 м<sup>2</sup>/г володіють низьким питомим опором –  $1,6 \cdot 10^{-2}$  Ом•см. Конденсатори в перерахунку на 1 г електродного матеріалу мають ємність  $10^4$  Ф. їх питома потужність перевищує  $8 \text{кВт} \cdot \text{кг}^{-1}$ , а питома енергоємність становить  $1,5 \text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ . Отож електрохімічні конденсатори на основі НТ як накопичувачі електричної енергії можуть конкурувати з комерційними літіййонними джерелами електричної енергії.

Для широкого практичного використання нанотрубок необхідно створити ефективні технології для їх масового виробництва.

## Висновки

Отож структура вуглецевих нанотрубок і їх фізико – хімічні властивості залежать від хірального кута  $\theta$ , який характеризує відхилення орієнтації гексагонів  $C_6$  від конфігурації «зигзаг». Одношарові нанотрубки одержують тільки з використанням каталізаторів. Унікальні структурні, електричні, механічні та термодинамічні властивості нанотрубок є запорукою їх широкого застосування в науці та техніці.

## Рекомендована література

1. Iijima S. – Nature (London), 1991, 354, p.56.
2. Wilder J.W.G., Venema L.C. et al. Electroni structure of atomically resolved carbon nanotubes. – Nature, 1998, 391, p.59-62.
3. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок. – Успехи химии, 2000, 69, №1, с.41-59.
4. Бугаченко А.Л. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы. – Успехи химии, 1999, 68, №2, с.99-118.
5. Hamada N., Sawoda S., Oshiyama A. – Phys. Rev. Lett., 1992, 68, p. 1579.

6. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов. УФН, 1997, 167, №7, с.751-774.
7. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. Том 1. Киев: Издат. Дом «Академперіодика», 2001. – 588с.

### **Контрольні запитання**

1. Із яких багатокутників утворені циліндричні стінки вуглецевих нанотрубок і їх «шапочки»?
2. З якими процесами пов'язують модифікацію вуглецевих нанотрубок для створення на їх основі нових функціональних і конструкційних матеріалів?
3. Яка будова піподних нанотрубок?
4. Які особливості синтезу у плазмі електричної дуги? Осадження нанотрубок відбувається на катоді чи аноді.
5. У чому полягає ієрархічна будова синтезованих нанотрубок?
6. Який механізм утворення одношарових нанотрубок за участю частинок каталізатора?
7. Які органічні речовини використовуються при каталітичному термолітичному синтезі нанотрубок?
8. Які методи синтезу вуглецевих нанотрубок ви знаєте?
9. В який спосіб можна створити гетероперехід метал – напівпровідник в одношаровій вуглецевій нанотрубці?
10. Яка перспектива практичного застосування вуглецевих нанотрубок?