

Лекция 5
Углеродные нанотрубки:
открытие, геометрия,
получение

Открытие. Предыстория



В 1952 г. советские ученые Л. В. Радушкевич и В. М. Лукьянович опубликовали в «Журнале физической химии» статью «О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте». В ней было приведено 12 фотографий, сделанных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, на которых видны скопления нитевидных частиц. Их длина достигала 5—7 мкм, а диаметр наиболее тонких составлял около 30 нм. Говоря словами авторов, этот «углерод имеет весьма своеобразную структуру, до настоящего времени никем не описанную..., большинство частиц имеют характерную червеобразную форму с характерными окончаниями..., внутри частиц проходит канал..., сами частицы являются пустотелыми... с постоянными диаметрами по всей длине...»

В августе 1985 г., за месяц до публикации по бакминстерфуллерену, вышла статья киевского химика М. Ю. Корнилова «Нужен трубчатый углерод», где он предсказал возможность существования новой формы углерода — одностенных нанотрубок. Эти идеи появились у него еще в конце 1970-х гг., но из-за сложности квантово-химических расчетов теоретически рассчитать такие трехмерные структуры ему не удалось.

1952, 1977

Открытие. Предыстория



В 1952 г. опубликована работа о структуре углерода, на железно-углеродной диаграмме с помощью микроскопирования были обнаружены скопления наиболее чистого «углерода» и никеля. В червеобразной трубе проходит канал диаметром 0,1 мм.

В августе 1952 г. вышла статья киевского ученого, в которой он предсказывал существование одностенной трубки. В 1970-х гг., но из-за отсутствия средств не удалось рассчитать диаметр.



В 1952 г. опубликована работа о структуре углерода, на железно-углеродной диаграмме с помощью микроскопирования были обнаружены скопления наиболее чистого «углерода» и никеля. В червеобразной трубе проходит канал диаметром 0,1 мм.

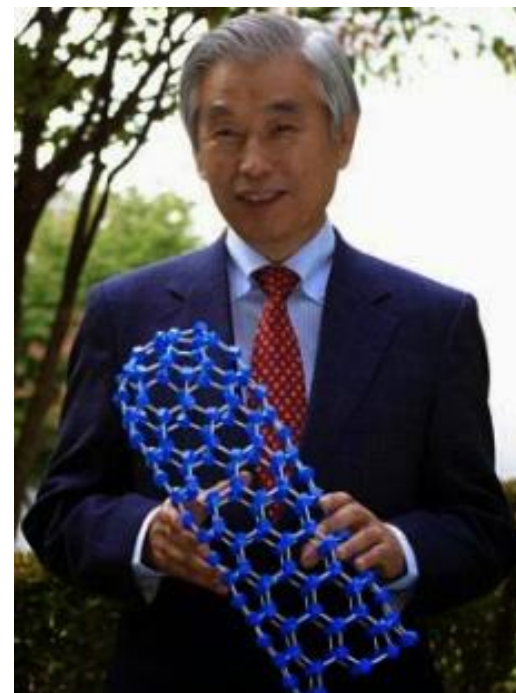
В августе 1952 г. вышла статья киевского ученого, в которой он предсказывал существование одностенной трубки. В 1970-х гг., но из-за отсутствия средств не удалось рассчитать диаметр.





Впервые структура многостенной нанотрубки была экспериментально продемонстрирована в 1991 г. Иджимой. Но однозначно отдавать Иджиме приоритет в открытии нанотрубок нельзя, так как о наблюдении многостенных нанотрубок (без прямого разрешения и понимания их многостенной структуры) сообщалось в нескольких статьях, появившихся в печати до работы Иджимы. Впервые нанотрубки были обнаружены в саже, которая образуется в условиях дугового разряда с графитовыми электродами.

Первые годы после открытия УНТ рассматривались как продолговатые фуллерены, однако исследования показали, что эти структуры по своим свойствам значительно превосходят фуллерены.



Сумио Иджима

Премия Кавли 1998

Благодаря своей структуре УНТ сочетают в себе как свойства молекул, так и твердого тела и могут рассматриваться как промежуточное состояние вещества между молекулярным и конденсированным.

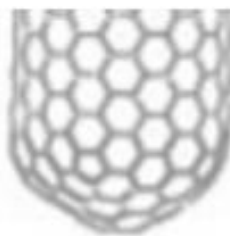
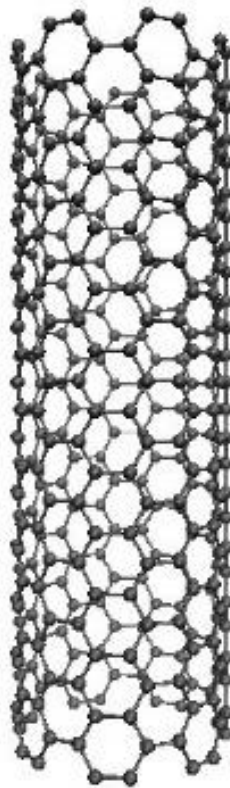
Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки (УНТ) – это протяженные структуры в виде полого цилиндра, состоящие из одного или нескольких свернутых в трубку графитовых слоев с гексагональной организацией углеродных атомов.

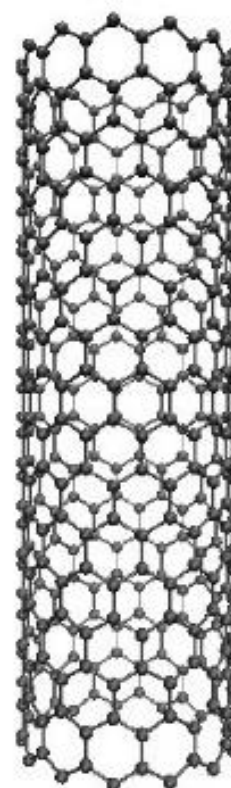
Диаметр УНТ колеблется от одного до нескольких десятков нанометров, а длина измеряется десятками микрон и постоянно увеличивается по мере усовершенствования технологии их получения.

По внешнему виду поперечного среза нанотрубки $(m, 0)$ называют нанотрубками типа зигзаг, а нанотрубки (m, m) нанотрубками типа кресло.

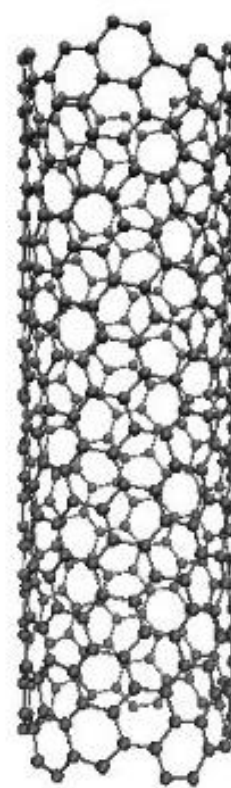
кресло



зигзаг

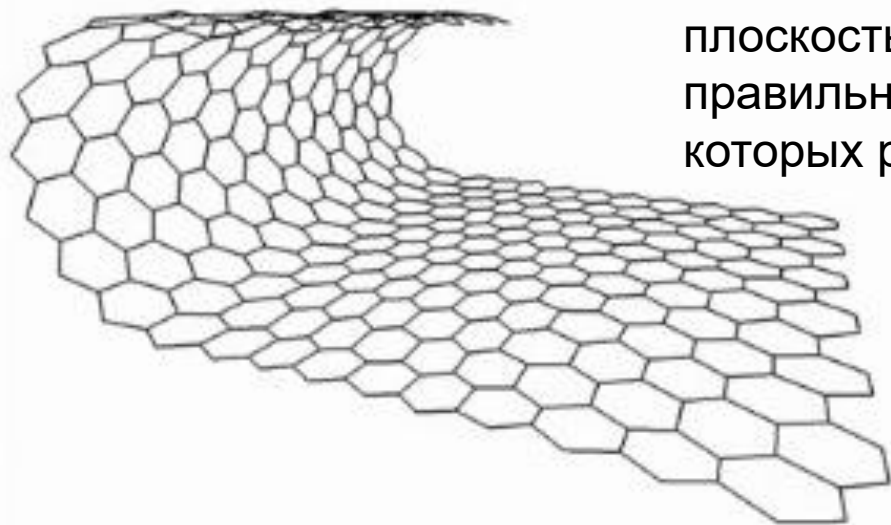


хиральная



Геометрия

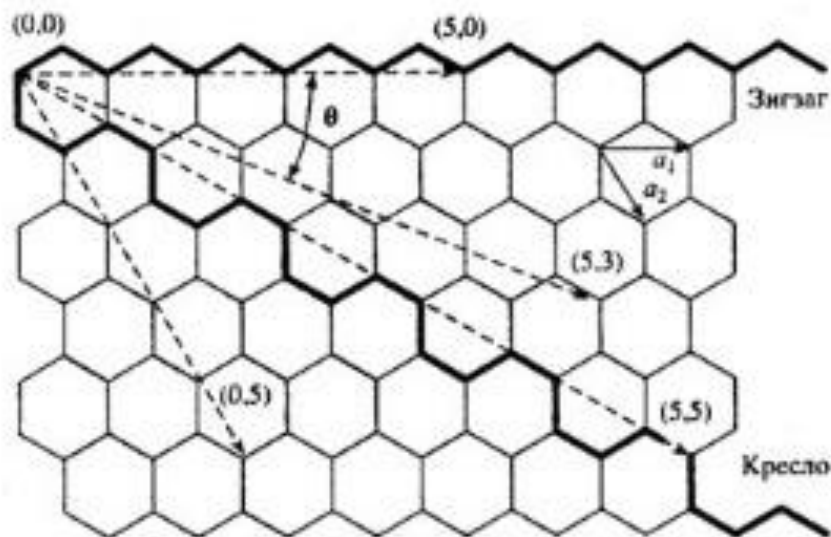
Идеальная углеродная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графеновую плоскость, то есть поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода.



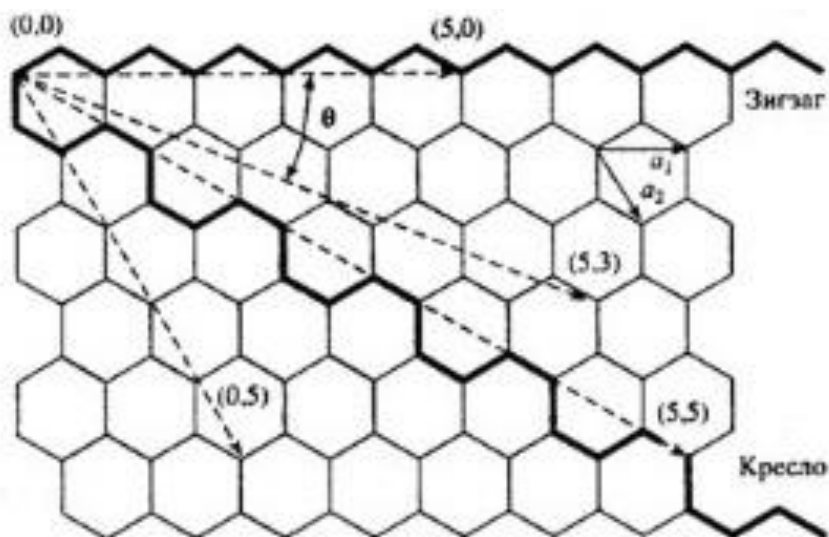
Результат сворачивания зависит от угла ориентации графеновой плоскости относительно оси нанотрубки и от хиральности нанотрубки. Индексы хиральности нанотрубки (m, n) однозначным образом определяют ее структуру, в частности, ее диаметр D . Эта связь очевидна и имеет следующий вид:

$$D = \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi} \cdot \sqrt{m^2 + n^2 + nm},$$

где $d_0 = 0,142$ нм – расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости



Хиральность



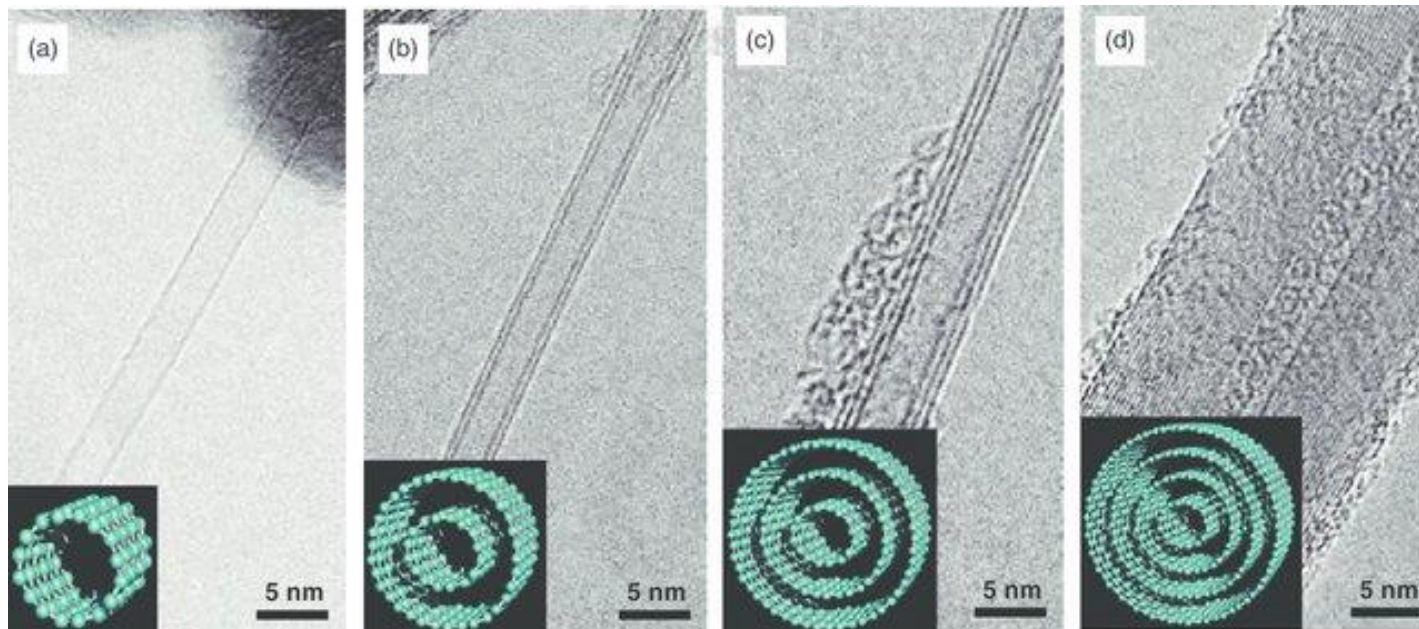
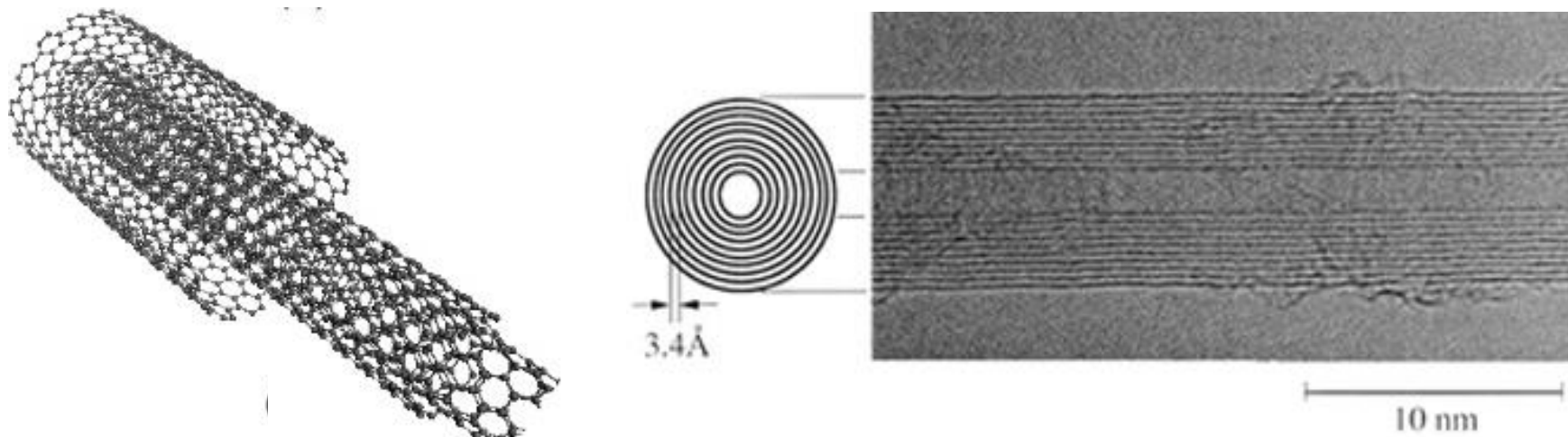
Индексы (m, n) определяются строением гексагональной сетки, вырезаемой из графенового листа перед сворачиванием; m и n являются коэффициентами разложения по базисным векторам отрезка, соединяющего два атома на противоположных сторонах ленты. При сворачивании эти атомы накладываются.

Если при сворачивании графеновой ленты каждая пара сторон шестиугольников расположена к оси трубки под углом, отличным от 0° или 90° , то такие нанотрубки называются хиральными. Если две стороны каждого шестиугольника перпендикулярны к оси трубки, то это УНТ кресло. У трубок типа «зигзаг» две стороны каждого шестиугольника параллельны оси трубки. Хиральный угол характеризует отклонение от конфигурации «зигзаг», изменяется от 0° до 30° и вычисляется как

$$\theta = \arctg[-\sqrt{3}m/(2n + m)],$$

$$\theta = \arctg[-\sqrt{3}n/(2m + n)],$$

Однослойные и многослойные УНТ

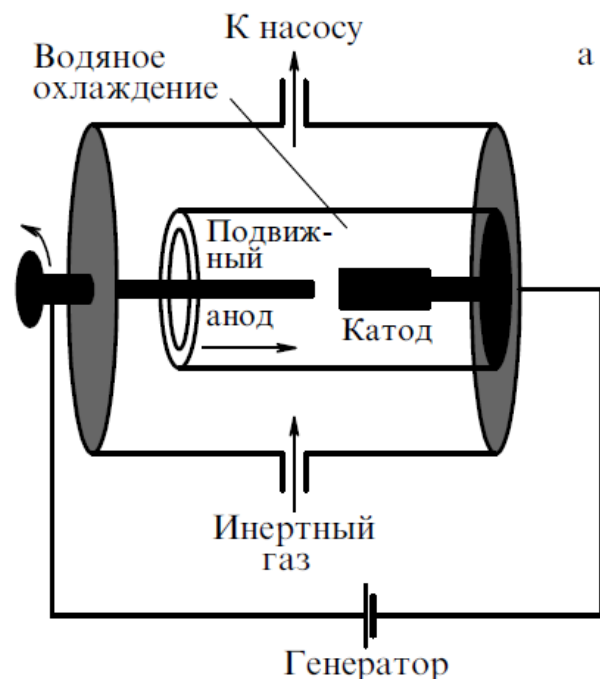


Получение

Углеродные нанотрубки образуются в результате химических превращений углеродсодержащих материалов при повышенных температурах. Условия, способствующие подобным превращениям, весьма разнообразны. Соответственно этому разнообразен и набор методов, используемых для получения нанотрубок.

Электродуговое распыление графита

Основано на использовании дугового разряда с графитовыми электродами, горящими в атмосфере инертного газа. Этот метод и был реализован в пионерской работе Иджимы.



Атомы углерода уносятся из горячей в более холодную область плазмы, где происходит их сублимация. Часть сублимированного материала принимает форму протяженных цилиндрических структур.

Свойства таких нанотрубок определяются наличием катализатора в области роста. В зависимости от этого меняется диаметр нанотрубок, количество слоев, геометрические характеристики.

Получение

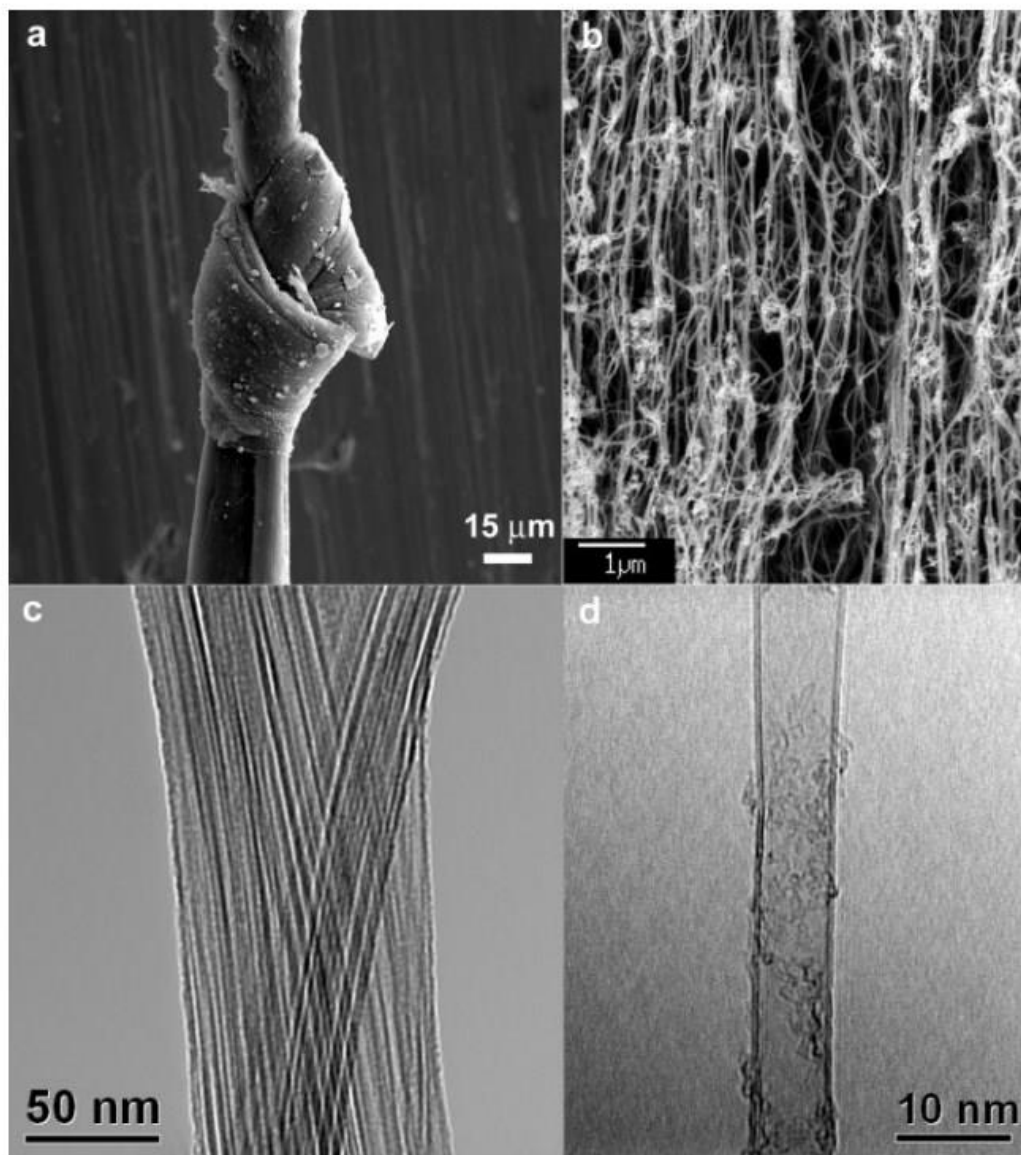
Каталитическое разложение углеводородов

Наиболее существенные достижения в получении УНТ основаны на проведении реакции термохимического разложения углеводородсодержащих соединений на поверхности металлического катализатора. Этот метод получил название **метод химического осаждения в парах (Chemical Vapor Deposition, CVD)**.



Катализатор, представляющий собой мелкодисперсный металлический порошок, заполняет керамический тигель, заключенный в кварцевую трубку. Эта трубка помещена в печь, где поддерживается температура 700-1000 °С и продувается смесью газа. В результате этой процедуры, которая может продолжаться от нескольких минут до нескольких часов, на поверхности катализатора образуются протяженные углеродные нити и многослойные нанотрубки длиной до нескольких десятков микрометров, внутренним диаметром от 10 нм и внешним диаметром до 100 нм. Геометрические параметры нанотрубок определяются условиями процесса, а также типом катализатора.

Структуры на основе УНТ



Примеры макроскопических систем на основе УНТ.

(a) Изображение узлового волокна, полученного сканирующей электронной микроскопией.

(b) Изображение, полученное сканирующей электронной микроскопией; показывает микроструктуру волокна при более высоком увеличении. Связки образуют непрерывную сеть. Они преимущественно ориентированы вдоль оси волокна (по вертикали).

(c) В этом конкретном случае показано начало деления пучка нанотрубок.

(d) Двустенная трубка диаметром 7,4 нм, отделенная от одного из пучков.

Ансамбли углеродных нанотрубок

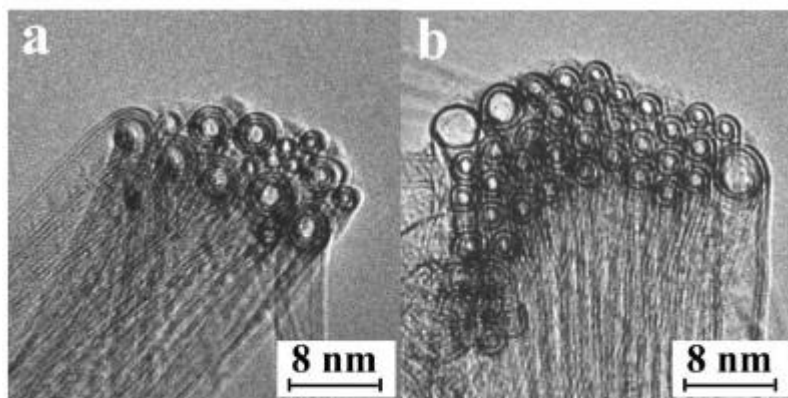


Fig. 2 (a) Cross section of a bundle constituted by different types of tubes and (b) cross section of a bundle constituted of double-walled carbon nanotubes with larger tubes located on the external layers of the bundle.

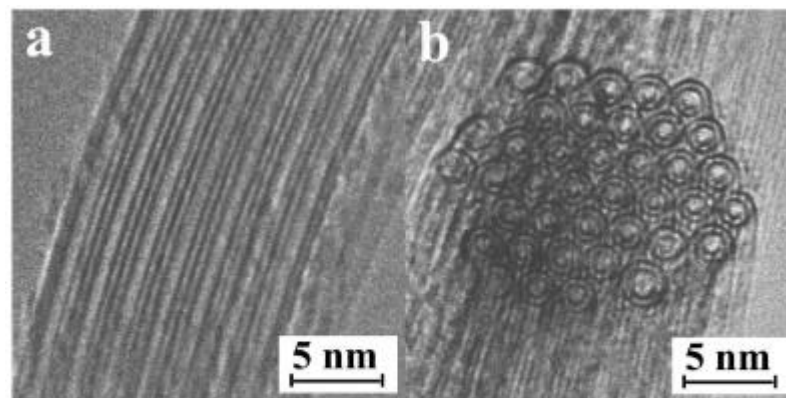
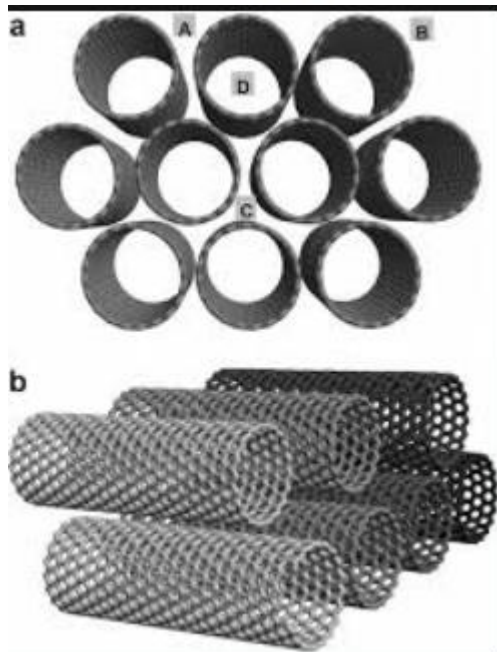
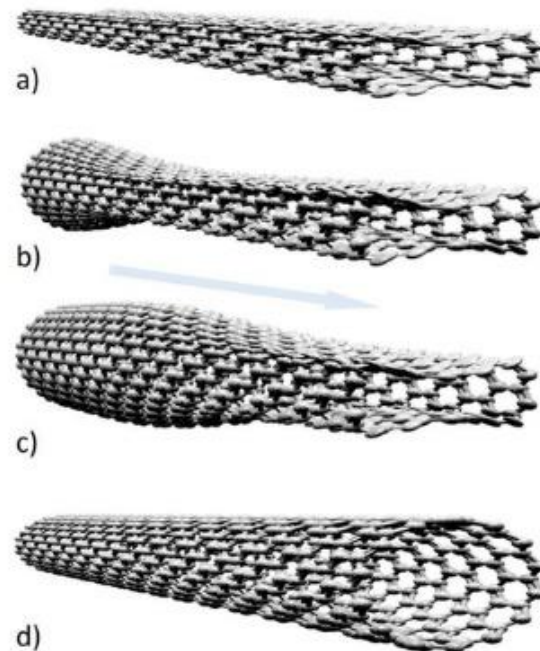


Fig. 1 (a) TEM image of a bundle of DWNTs in the (10) direction and (b) cross section of a bundle of DWNTs exhibiting a hexagonal lattice arrangement.



Литература

1. А.В. Елецкий. Транспортные свойства углеродных нанотрубок // УФН. – 2009. – Т. 179. – Вып. 3. – С. 225.
2. А.В. Елецкий. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. – 2002. – Т. 172. – Вып. 4. – С. 401.
3. Баимова Ю.А., Мулюков Р.Р. Графен, нанотрубки и другие углеродные структуры. М.: РАН – 2018.
4. Ю.А. Баимова, Р.Р. Мулюков. Углеродные наноматериалы: учебное пособие - Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. - 160 с.

The End