

Нанотехнологии

Практика 11, 12

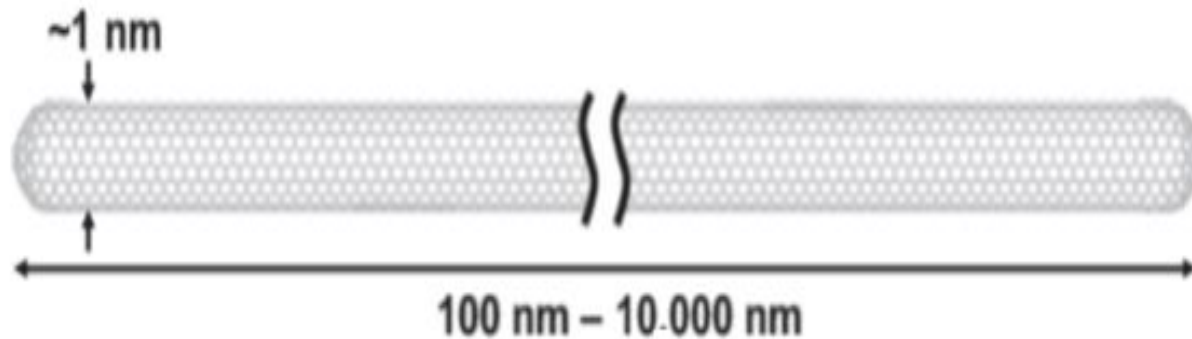
Углеродные нанотрубки и нановолокна.

Функционализация УНТ.

Графен, онионы.

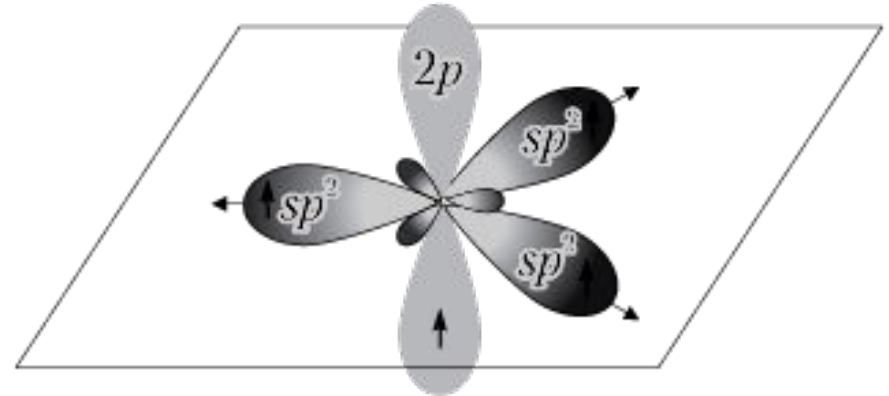
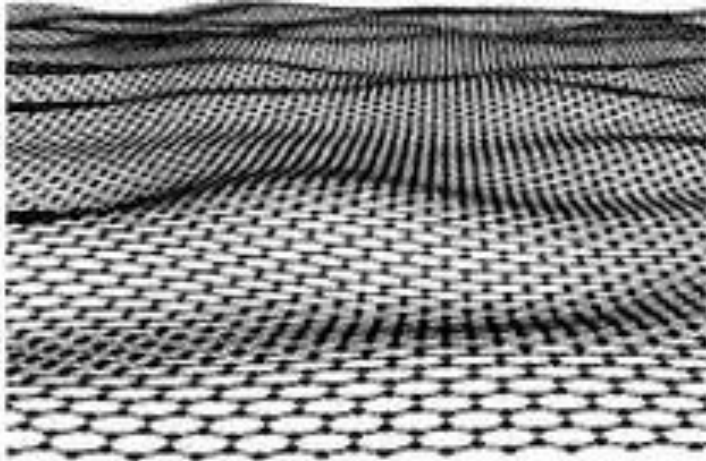
Строение и свойства.

Нанотрубка ([англ. Nanotube](#)) — наночастица в виде полого наностержня.



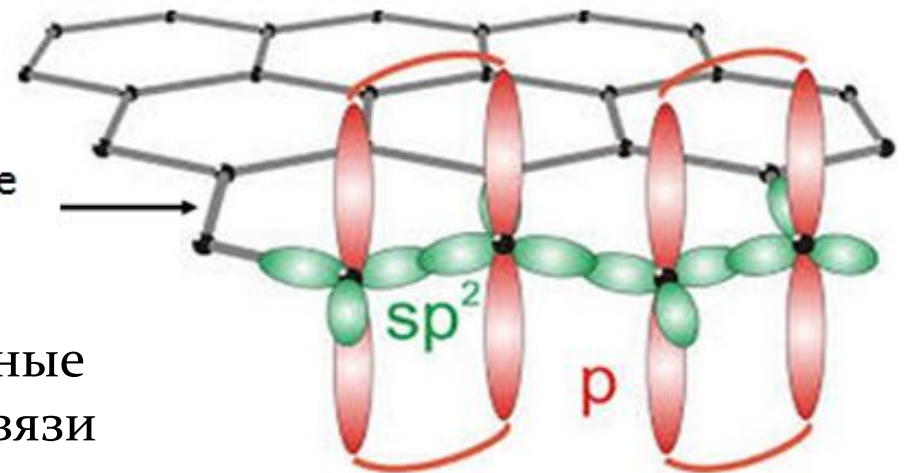
Углеродные нанотрубки
(из атомов С)

Нитрид-борные нанотрубки (N и B)
Нанотрубки на основе оксидов
ванадия (V_2O_5)
Нанотрубки из сульфида вольфрама
и т.д.



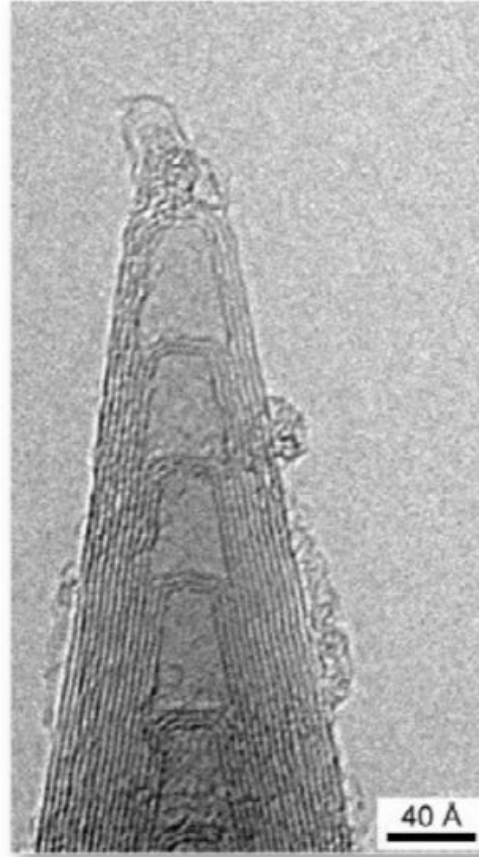
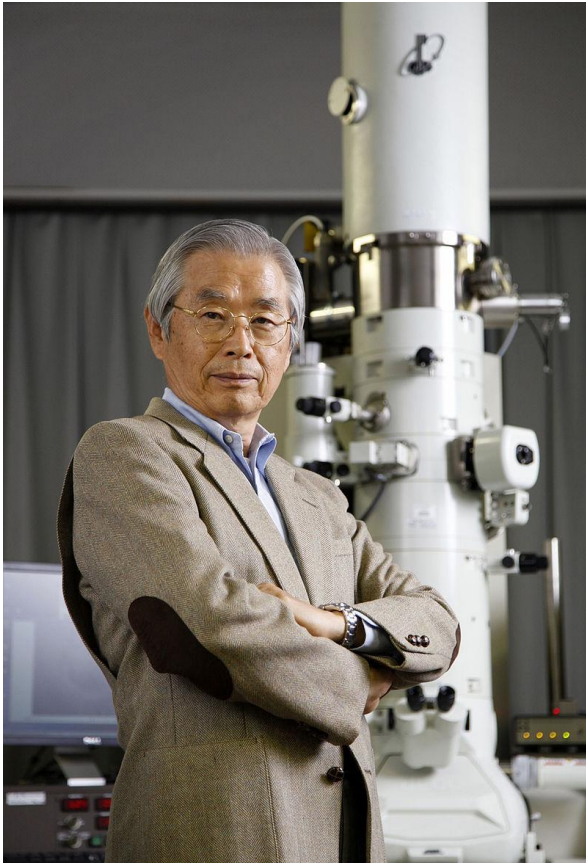
Строение sp^2 углерода

Графеновая плоскость –
основа нанотрубок



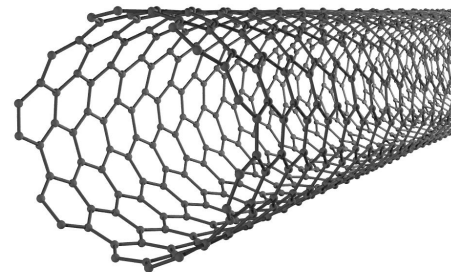
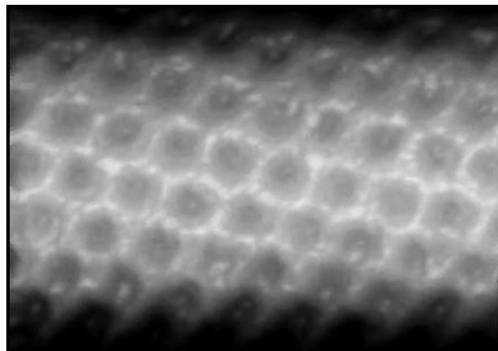
sp^2 – орбитали образуют ковалентные σ -связи, p -орбитали образуют π -связи

Сумио Ииджима, 1932, японский физик. В 1991 году опубликовал статью об углеродных нанотрубках в журнале *Nature*, которую процитировали более 37 тысяч раз. Текущий индекс Хирша = 103.



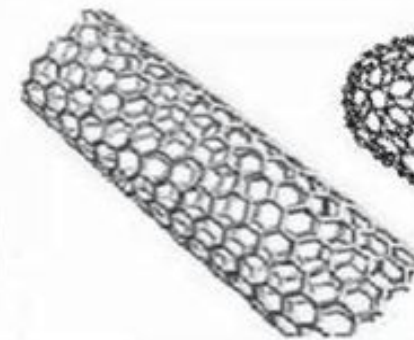
https://www.youtube.com/watch?v=J6RJlyCkxMY&list=RDQM90FCSIKhVIE&start_radio=1

1. 1974 – 1975 гг. A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama. High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers. Carbon, 14, 133 (1976).
Получили методом конденсации паров углерода, наблюдали в микроскоп, детального исследования структуры не было проведено.
2. 1977 г. Группа учёных Института катализа СО РАН СССР наблюдала под микроскопом образование «пустотелых углеродных структур», был предложен механизм образования и описано строение стенок.
3. 1992 г. в Nature была опубликована статья, в которой утверждалось, что нанотрубки наблюдали в [1953](#) г J.A.E. Gibson. Early nanotubes? Nature, 359, 369.
4. 1952 г. в статье советских учёных Радушкевича и Лукьяновича сообщалось об электронно-микроскопическом наблюдении волокон с диаметром порядка 100 нм, полученных при термическом разложении окиси углерода на железном Кт. Эти исследования также не были продолжены.

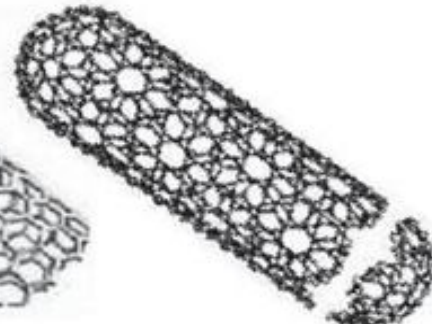




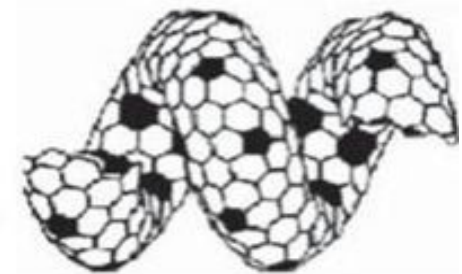
a



б

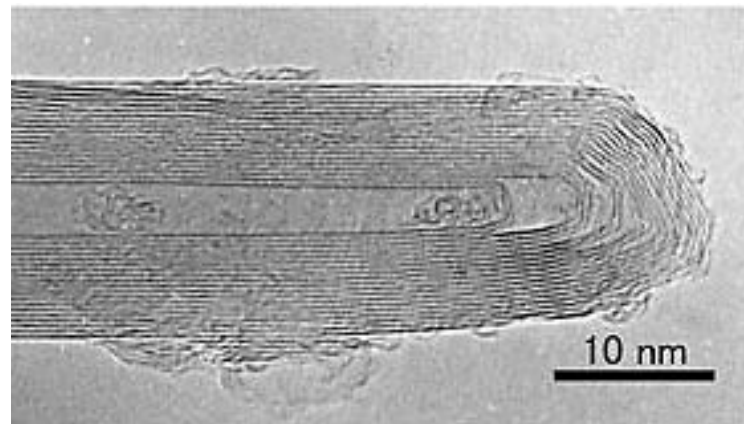
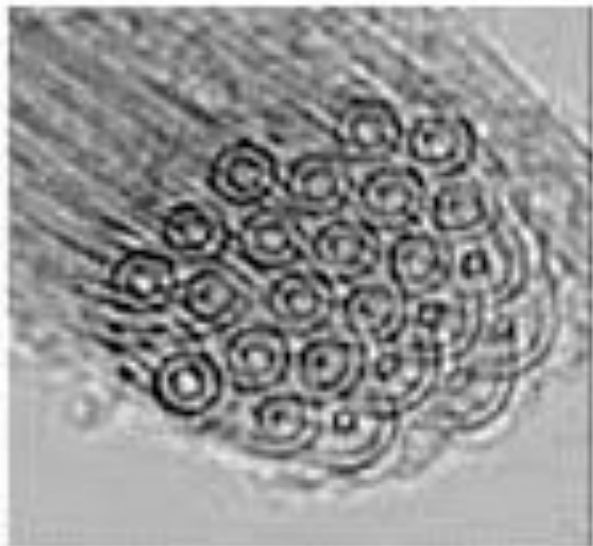


в

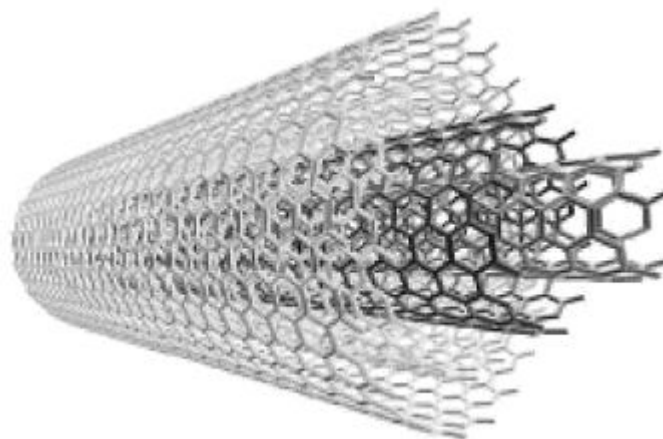
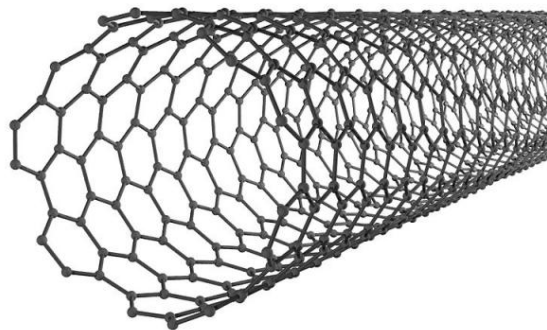


г

По строению торцевых областей: открытые, закрытые



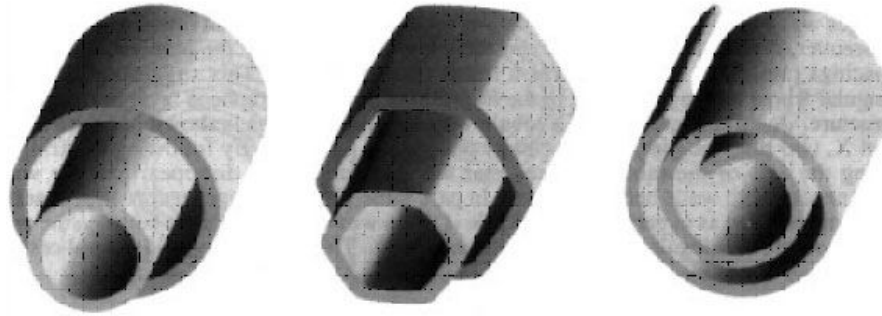
По количеству слоев: однослойные, двухслойные, многослойные



ОУНТ, single-walled nanotubes - SWNTs

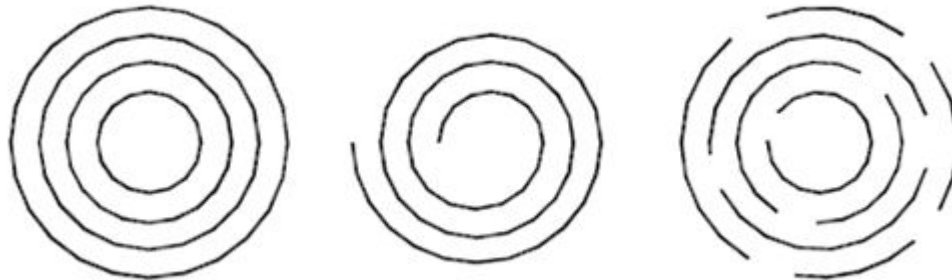
МУНТ, multy-walled nanotubes - MWNTs

Многослойные УНТ по морфологии:



Модели поперечных структур многослойных нанотрубок
(слева направо):

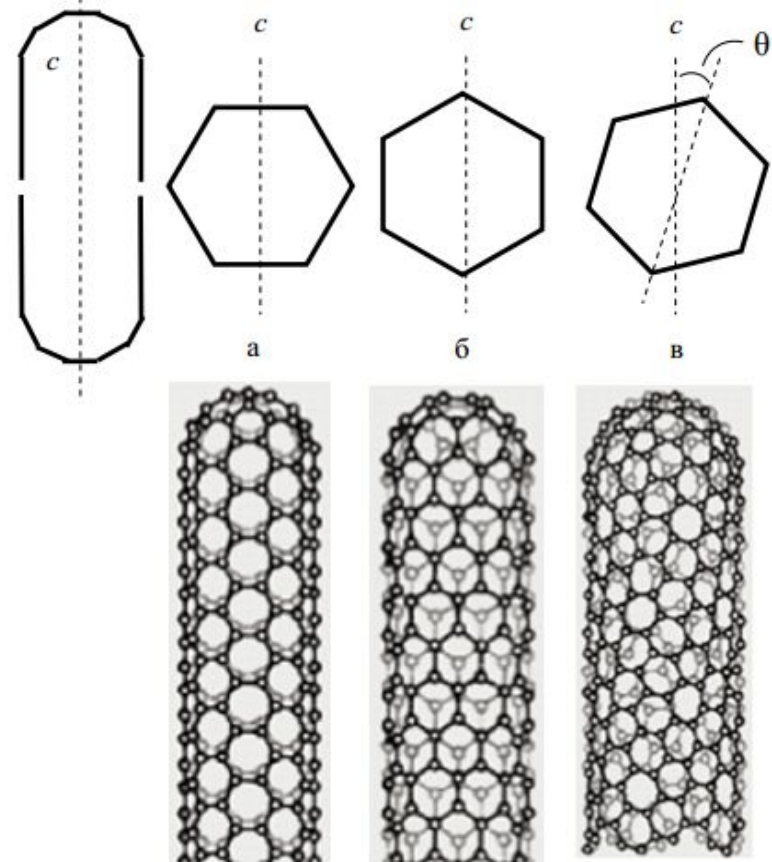
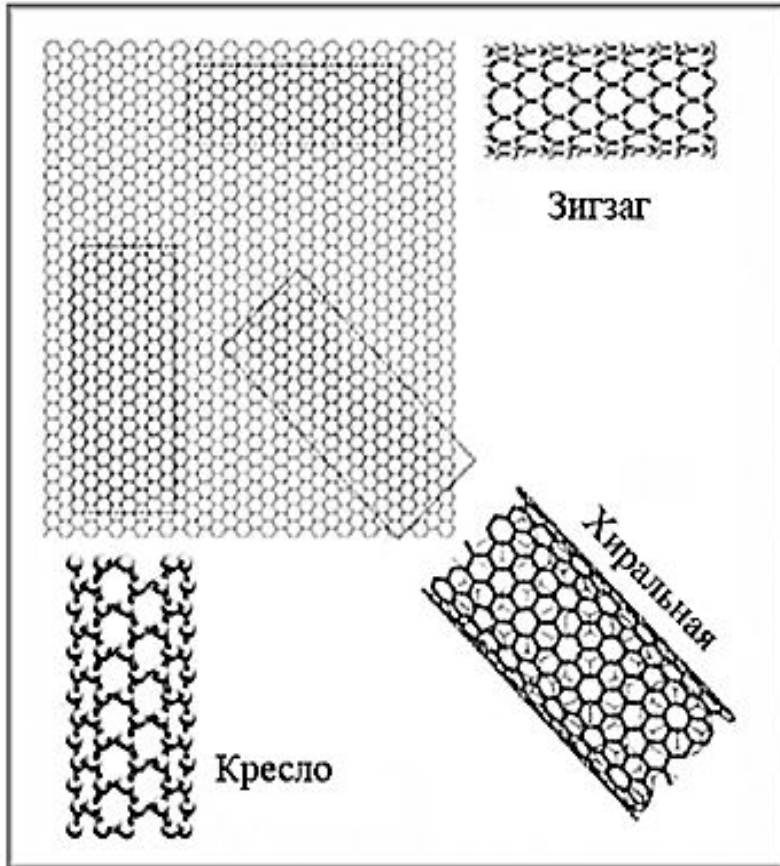
«русская матрешка», шестигранная призма, свиток



Модели строения многослойных углеродных нанотрубок
(слева направо):

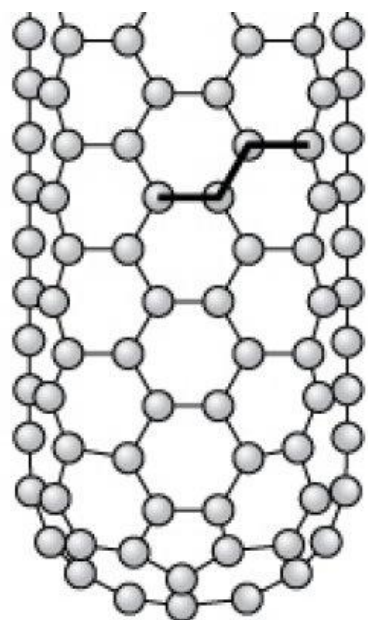
«русская матрешка», «рулон», «папье-маше»

Однослойные по расположению шестиугольников делятся на ахиральные и хиральные

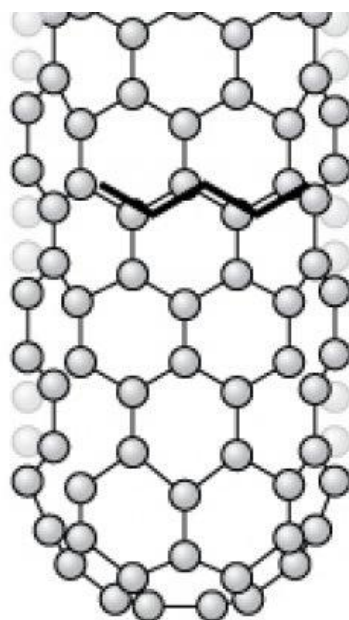


Способ расположения 6-ти угольников на поверхности УНТ относительно продольной оси нанотрубки с:

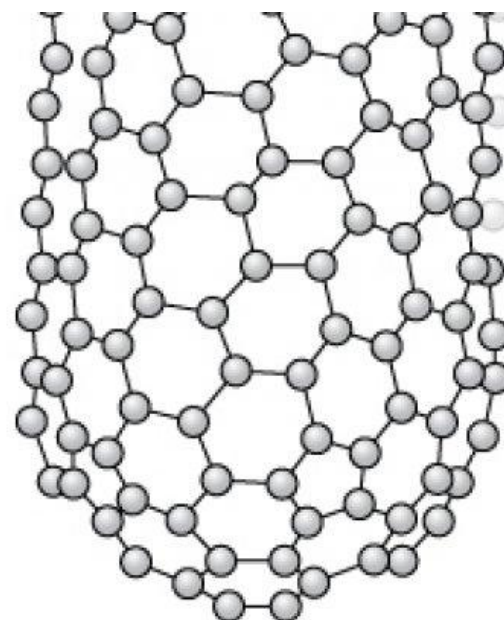
а, б – ахиральные структуры «кресло» и «зигзаг» соответственно, в – хиральная структура



Armchair

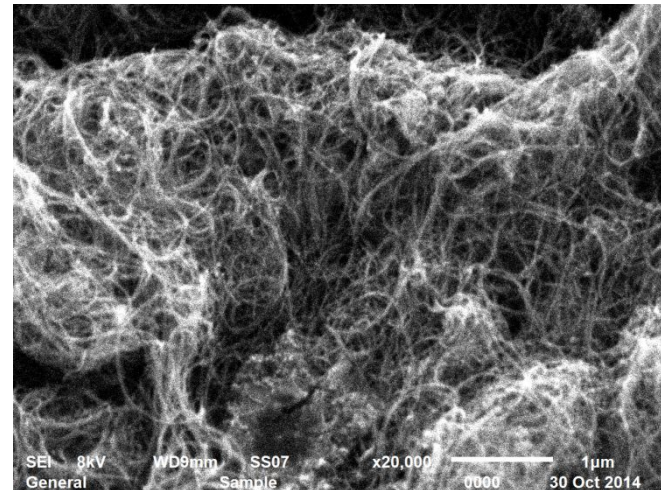
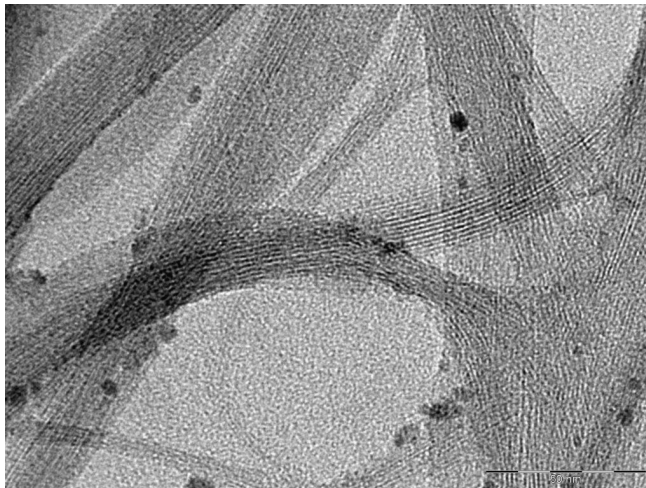
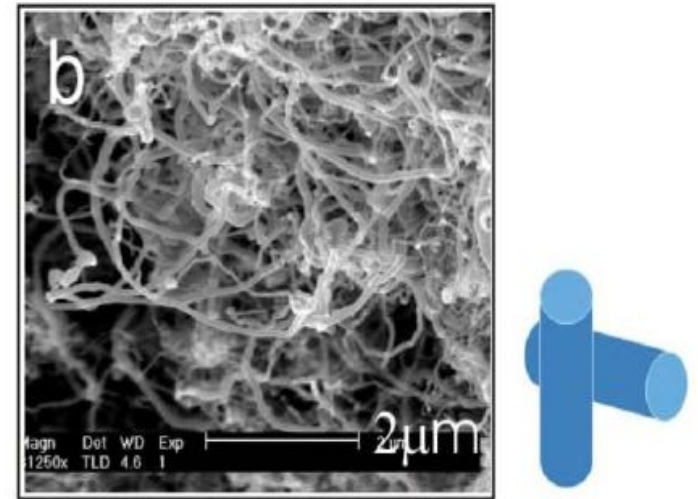
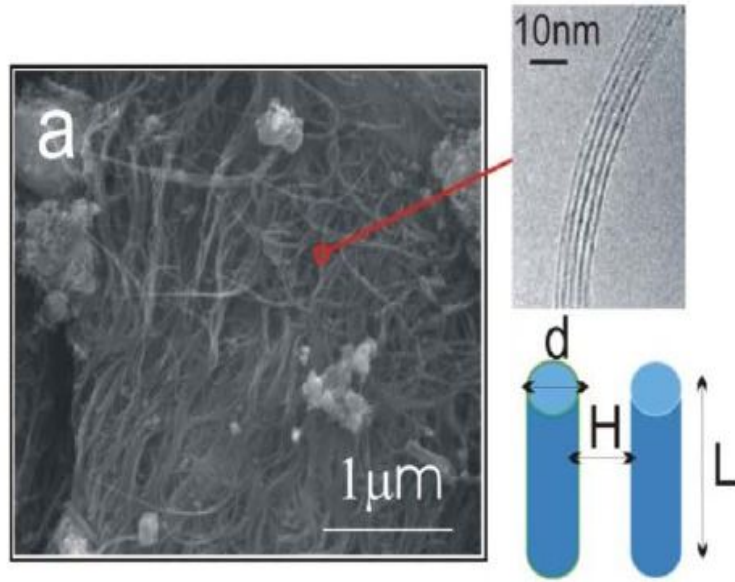


Zigzag



Chiral

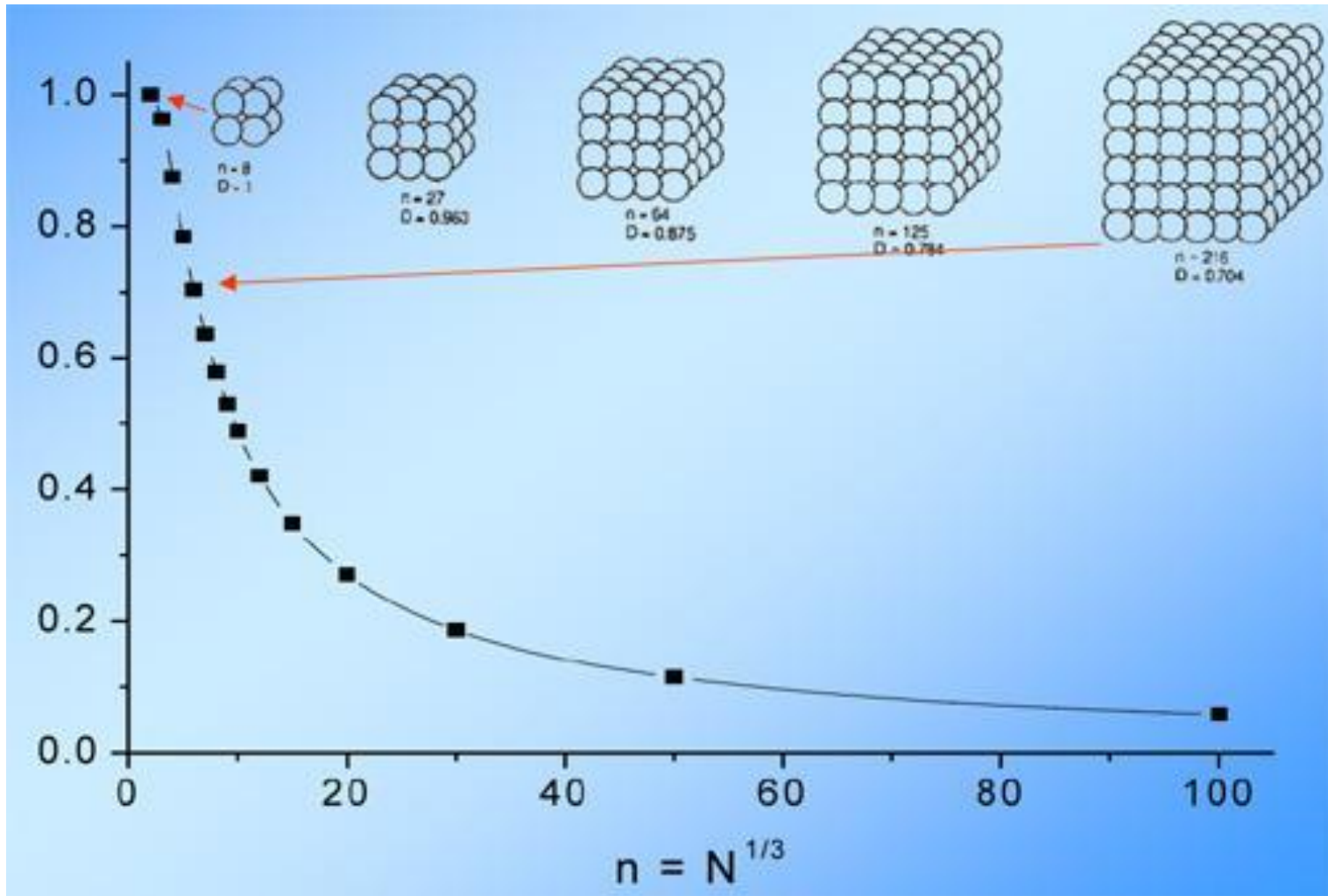
Надмолекулярная структура УНТ



SWNTs (пучки, тяжи)

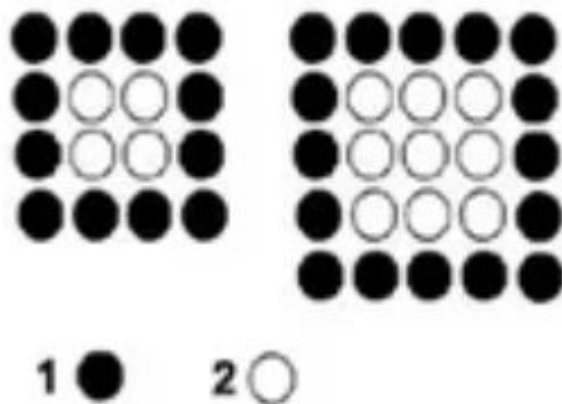
MWNTs (спагетти)

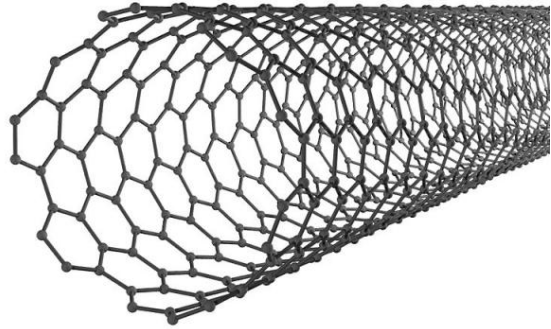
Характер надмолекулярной структуры определяется величиной удельной поверхности (количество атомов, лежащих на поверхности частицы)



С уменьшением размера частицы доля атомов, лежащих на поверхности частиц резко увеличивается

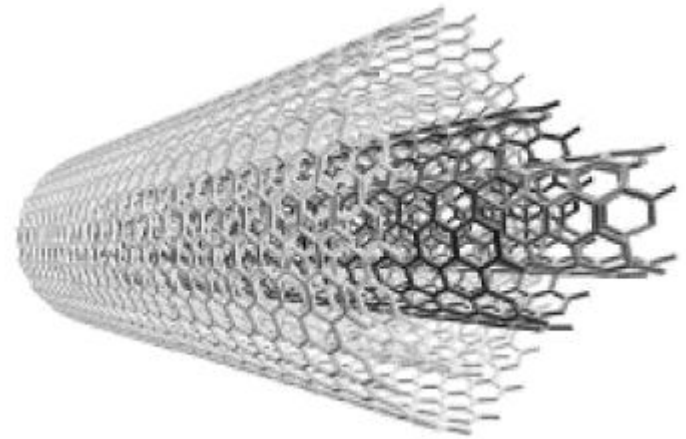
Длина ребра куба, нм	Число атомов в частице N	Число поверхностных атомов N_s	N_s/N
5	10^3	490	0,49
50	10^6	$5,9 \cdot 10^4$	0,059
500	10^9	$6 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^{-3}$
5000	10^{12}	$6 \cdot 10^8$	$6 \cdot 10^{-4}$





Все атомы углерода являются
поверхностными $\rightarrow S_{уд}$ велика,
может составлять до $1300 \text{ м}^2/\text{г}$

**Высокая склонность к
агломерированию в агрегаты и
агломераты**



Доля поверхностных атомов углерода
с ростом числа слоев заметно
уменьшается:

двухслойные - $66,7 \%$,
десятислойные - $18,2 \%$

$\rightarrow S_{уд}$ снижается,
может составлять
 $90 - 120 \text{ м}^2/\text{г}$

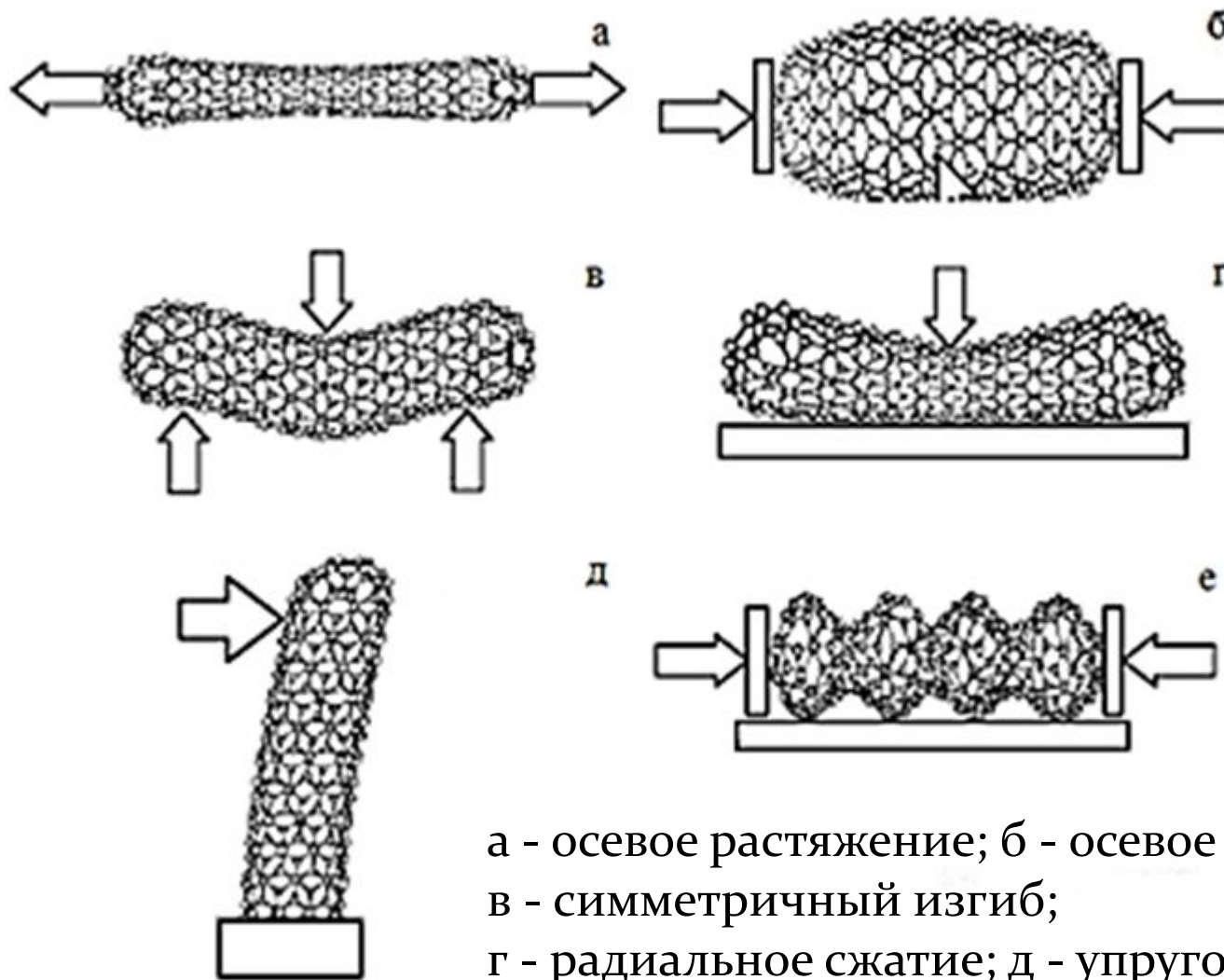
Механические свойства углеродных нанотрубок

Материал	Модуль Юнга (ТПа)	Предел нагрузки на растяжение, ГПа	Удлинение при разрыве, %
ОУНТ	1 ÷ 5	13 ÷ 53	16
ОУНТ типа «кресло»	0,94	126,2	23,1
ОУНТ типа «зигзаг»	0,94	94,5	15 ÷ 17
МУНТ	0,8 ÷ 0,9	150	-
Нержавеющая сталь	~ 0,2	0,65 ÷ 1,0	15 ÷ 50
Кевлар	0,15	3,5	2

Kevlar®



Деформационные свойства углеродных нанотрубок



а - осевое растяжение; б - осевое сжатие;
в - симметричный изгиб;
г - радиальное сжатие; д - упругое сжатие;
е - эйлеровская деформация

Деформационные свойства углеродных нанотрубок

Массив из УНТ:

одностенные (22 %)

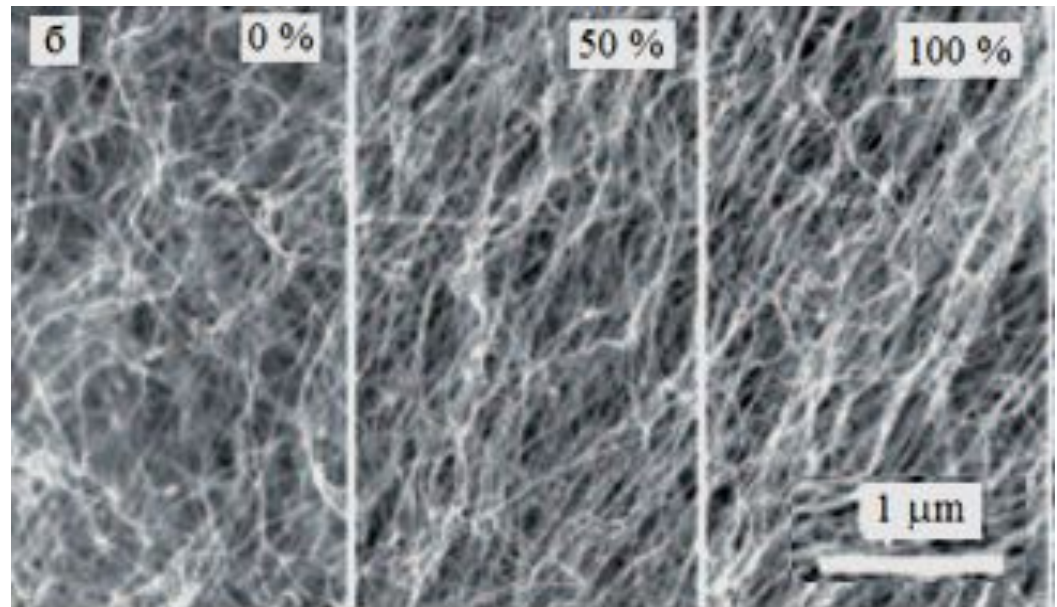
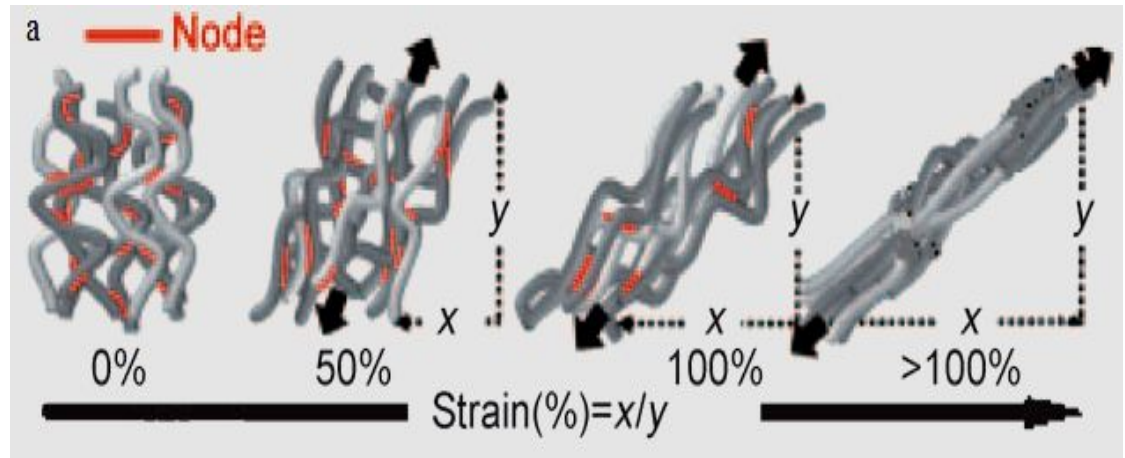
двухстенные (68 %)

трехстенные (10 %)

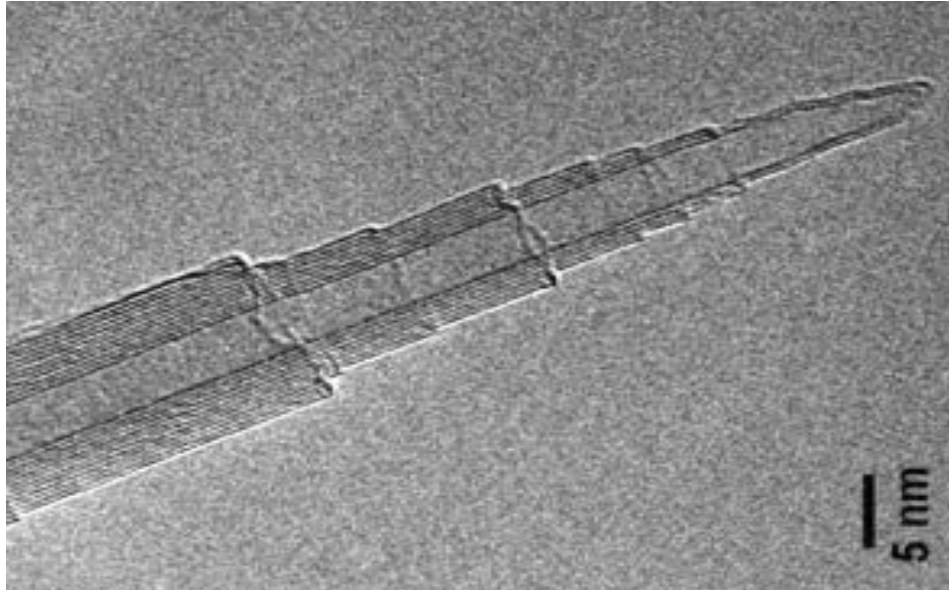
длина 4,5 мм,
степень чистоты 99,9 %

а - схема изменений в
структуре УНТ в процессе
деформации растяжения;

б - СЭМ изображения
деформированных
образцов УНТ-резины



Телескопический эффект МУНТ



Низкий коэффициент трения при
движении внутренних слоев относительно
внешних

Электрические (электропроводность, антистатический эффект и др.)

Зависят от: структуры (одно- многослойные УНТ), хиральности («кресло», «зигзаг»), наличия дефектов, примесей, содержания УНТ в гетерогенной системе.

Тепловые (теплопроводность, коэффициент линейного расширения, теплоемкость и др.)

Зависят от: структуры (одно- многослойные УНТ), геометрических параметров (длина, диаметр), наличия дефектов, примесей в материале.

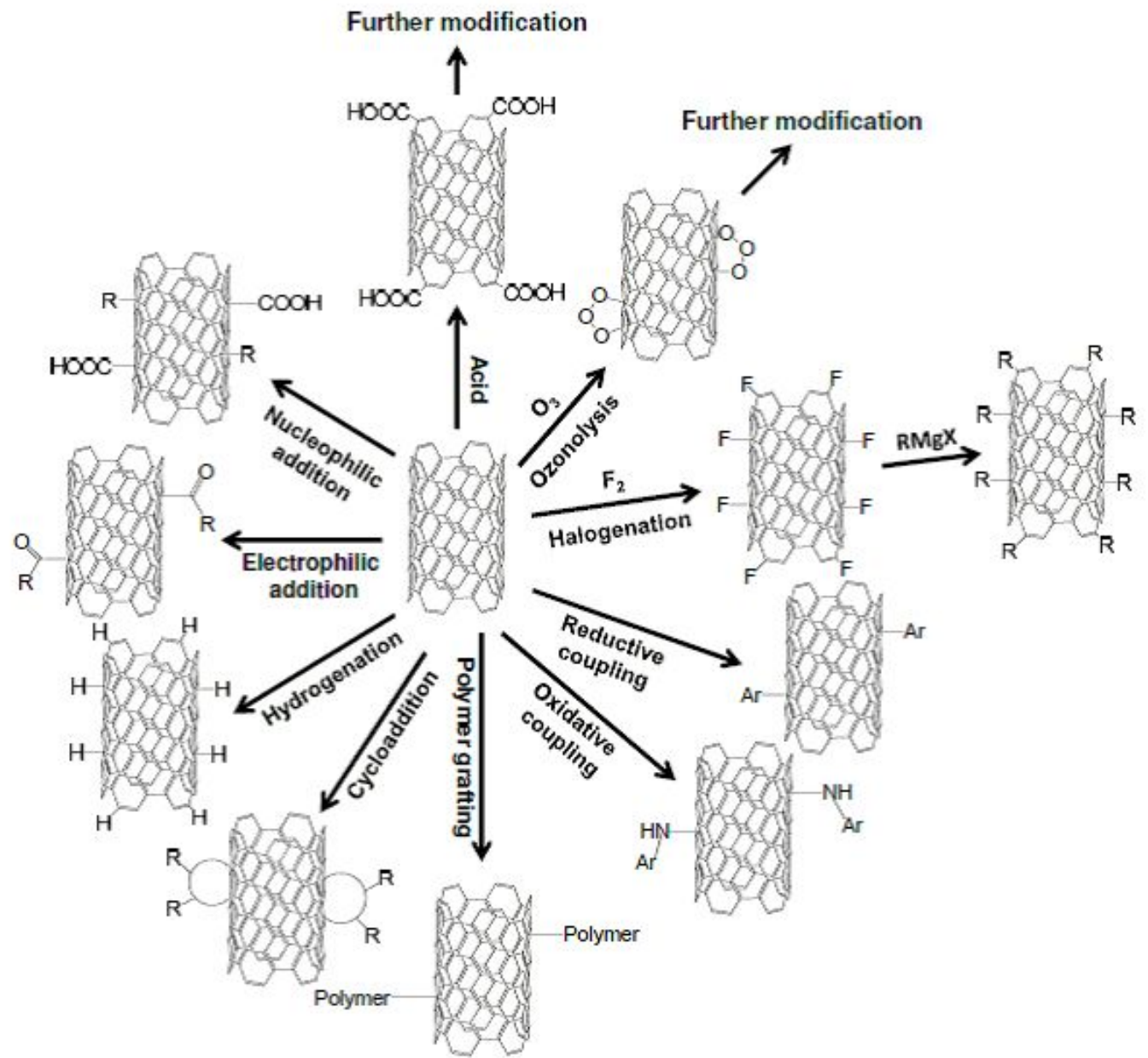
Оптические (абсорбция электромагнитного излучения, фотолюминесценция и др.)

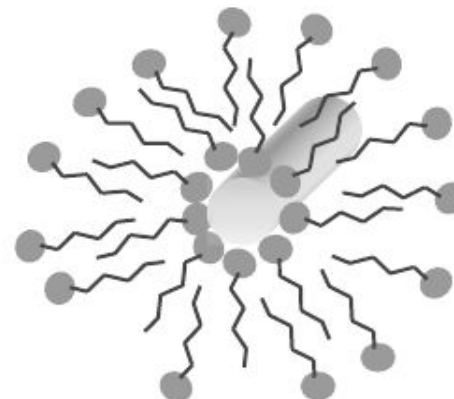
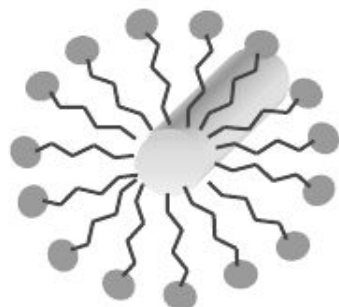
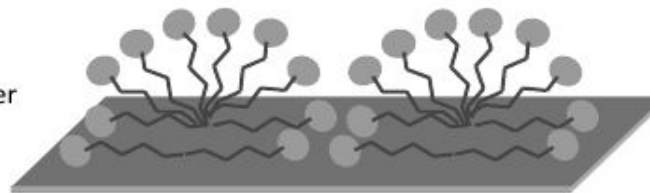
Зависят от: структуры УНТ, наличия дефектов, примесей в материале.

Сорбционные (адсорбция низко- и высокомолекулярных соединений, капиллярный эффект и др.)

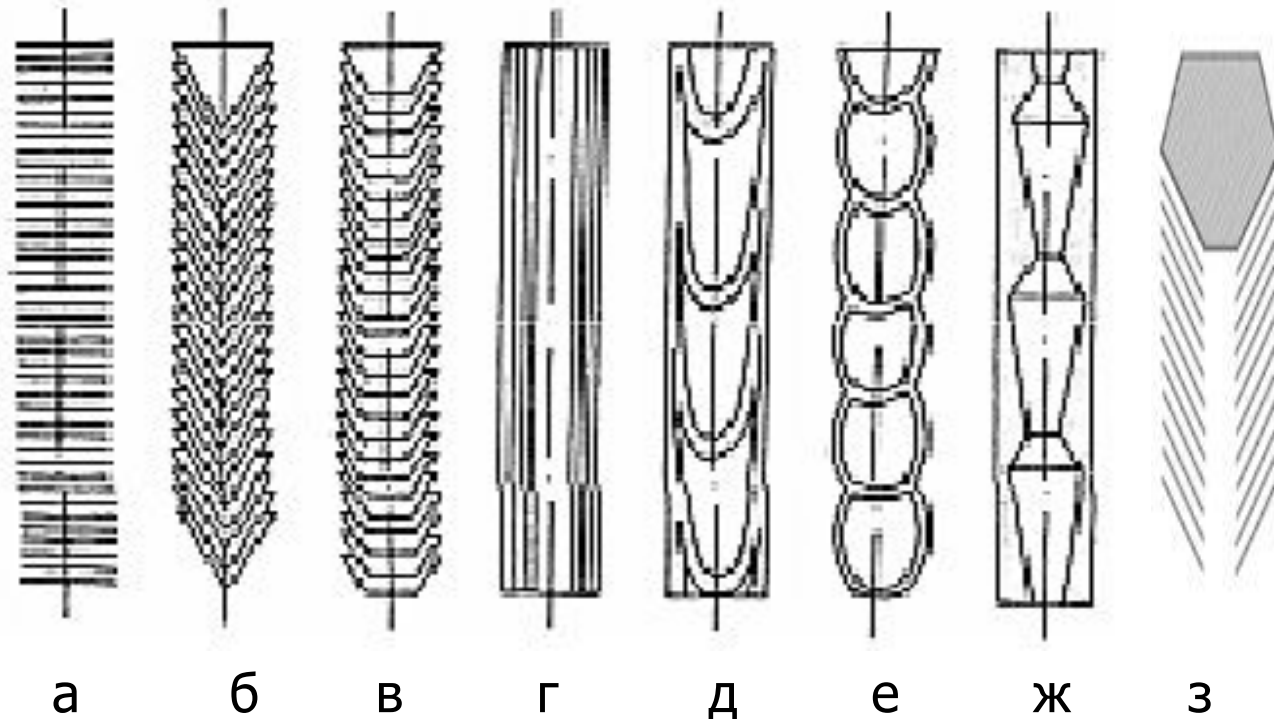
Зависят от: величины удельной поверхности, наличия дефектов, степени агломерирования.

Функционализация углеродных нанотрубок



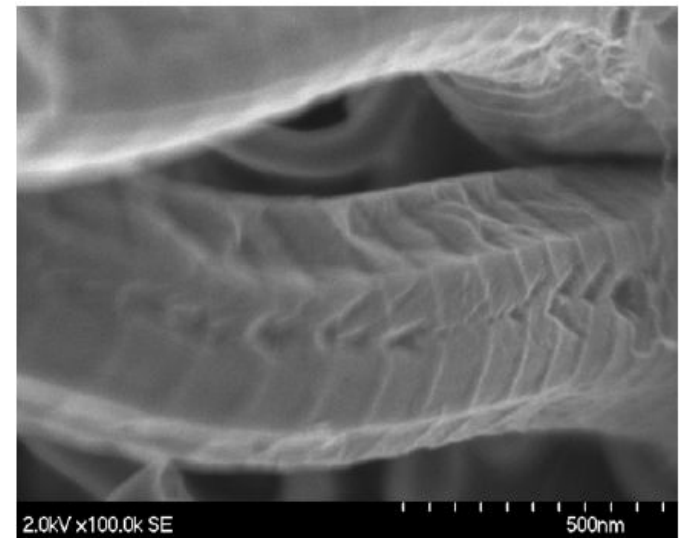
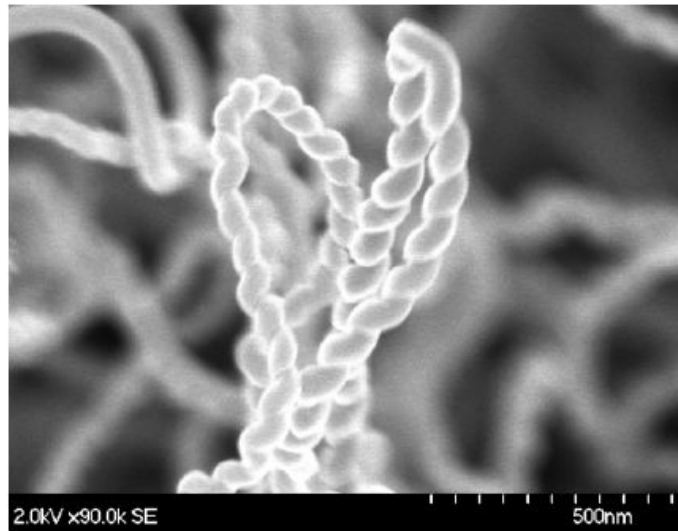
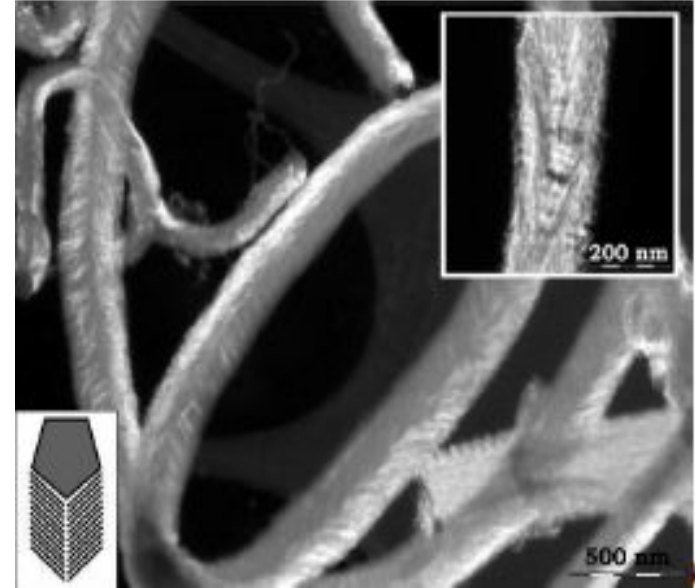
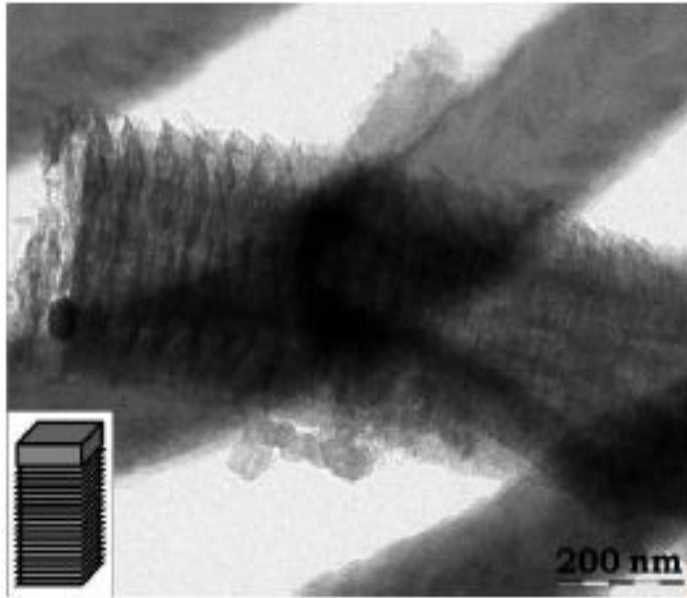


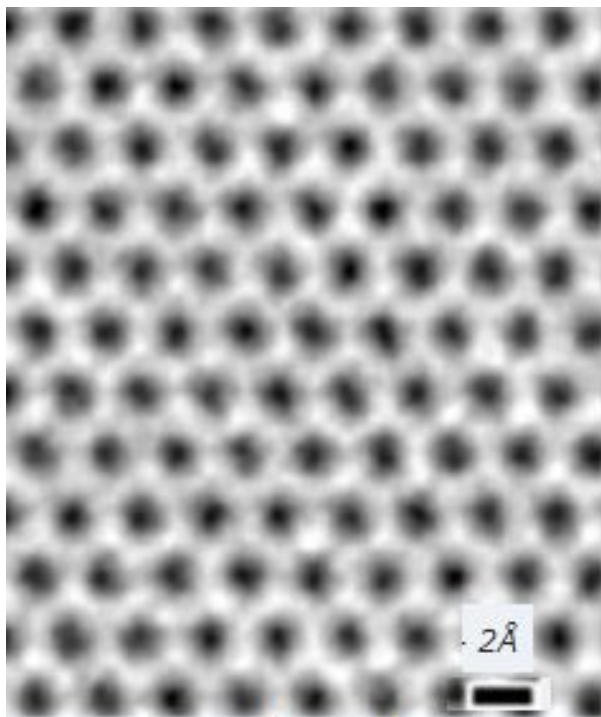
Структура углеродных нановолокон



Морфологические разновидности УНВ:

- а – нановолокно "столбик монет"; б – нановолокно "елочной структуры" (стопка конусов); в – нанотрубка "стопка чашек" ("ламповые абажуры"); г – нанотрубка "русская матрешка"; д – бамбукообразное нановолокно; е – нановолокно со сферическими секциями; ж – нановолокно с полиэдрическими секциями; з – "рыбий хребет"





Андрей
Гейм, подданный
Нидерландов



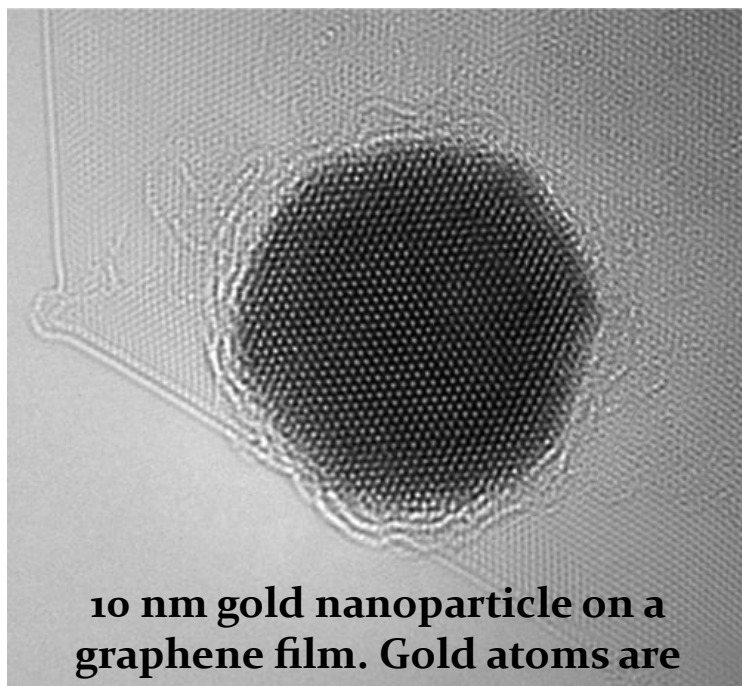
Константин
Новоселов, подданный
Великобритании

Лауреаты Нобелевской премии по физике 2010 года «За новаторские эксперименты, касающиеся двумерного материала графена».
Бывшие советские ученые, выпускники МФТИ.

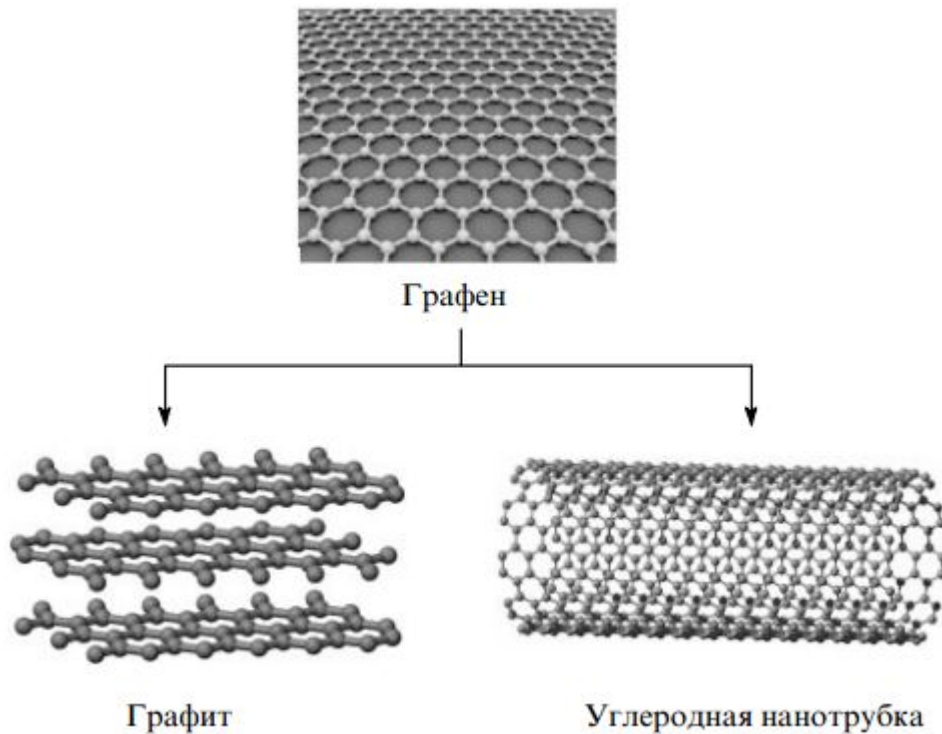


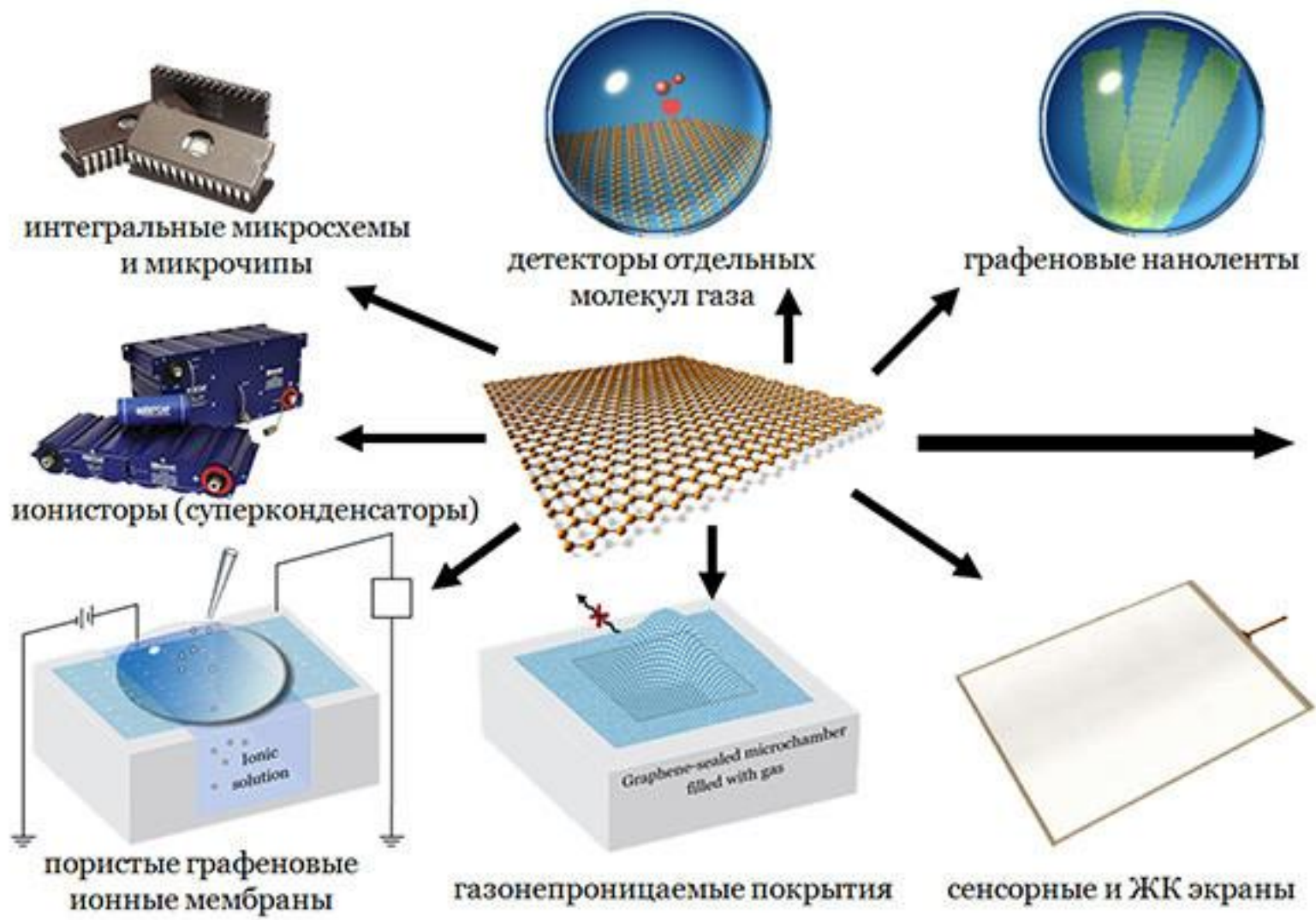
К. Новоселов, А. Гейм скотчем отделили монослой графена .

Графен - сверхтонкий (толщиной в один атом) слой из атомов углерода, является самым тонким и одновременно самым прочным.



10 nm gold nanoparticle on a graphene film. Gold atoms are visible

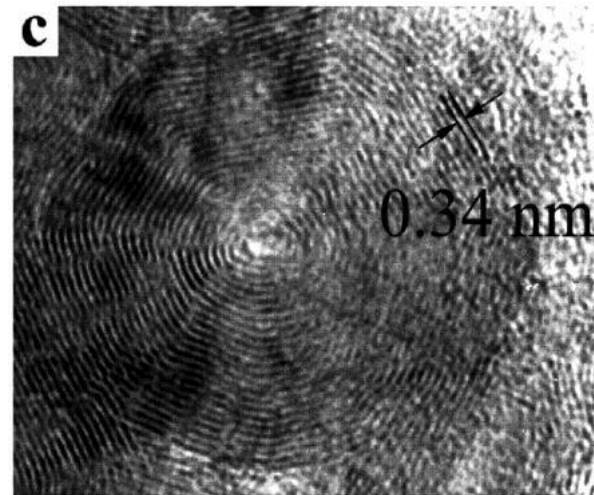
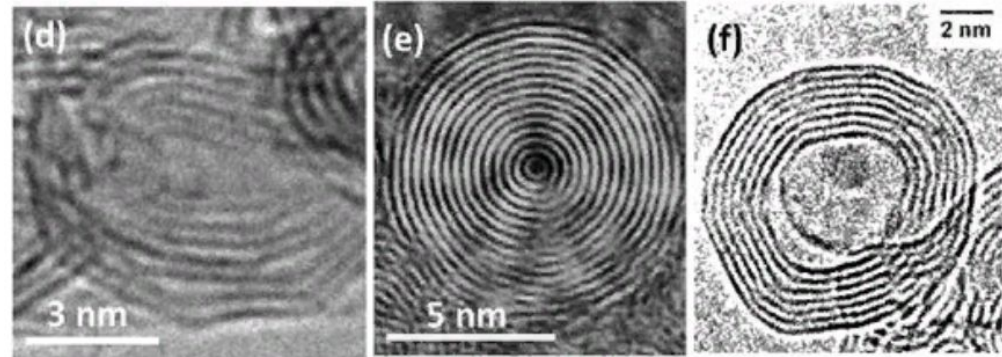
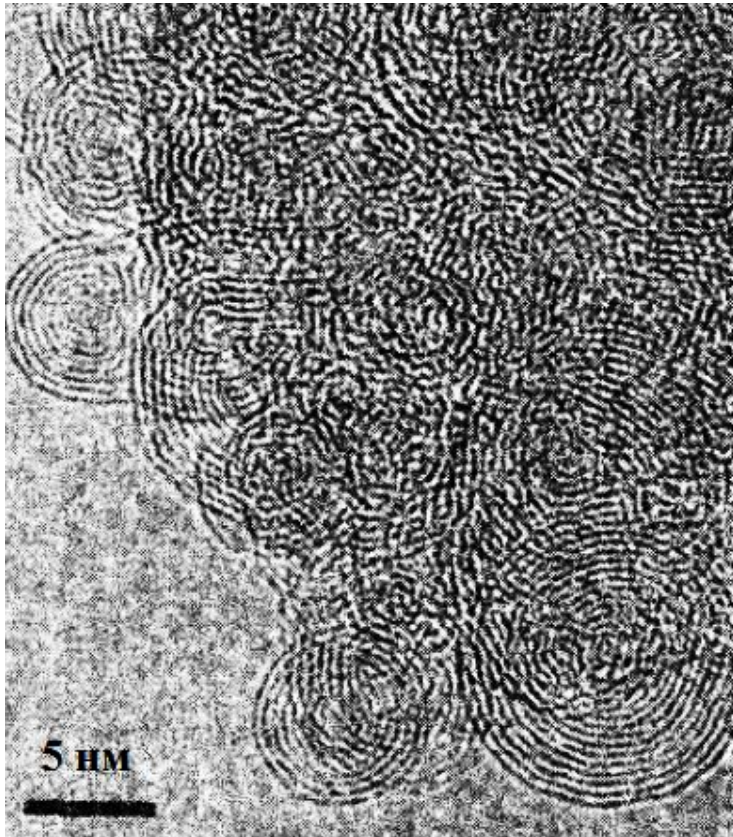






Углеродные луковицы (онионы)

представляют собой набор концентрических каркасных оболочек с формой, близкой к сферической (наблюдали в электронный микроскоп японец Ииджима и бразилец Д. Угартэ при облучении электронами из аморфного С).



J.K. McDonough, Y. Gogotsi, Carbon Onions: Synthesis and Electrochemical Applications, Interface, Fall 2013, 61-66 (2013)