

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

В.З. КУЦОВА, Т.В. КОТОВА

ВУГЛЕЦЕВІ НАНОМАТЕРІАЛИ

Затверджено на засіданні Вченої ради академії
як навчальний посібник. Протокол №1 від 27.01.2014

Дніпропетровськ НМетАУ 2014

УДК 620.3-03

Куцова В.З., Котова Т.В. Вуглецеві наноматеріали: Навч. посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2014. – 61 с.

Розглянуто способи класифікації та методи синтезу вуглецевих матеріалів в лабораторних та промислових кількостях. Проведено аналіз досліджень структурних характеристик, електронної будови та властивостей різних вуглецевих матеріалів (наноалмазів, фулеренів, нанотрубок, нановолокон).

Призначений для студентів спеціальності 7(8).05040301 – прикладне матеріалознавство.

Іл. 32. Бібліогр.: 5 найм.

Друкується за авторською редакцією.

Відповідальна за випуск В.З. Куцова, д-р техн. наук, проф.

Рецензенти: Р.П. Дідик, д-р техн. наук, проф. (НГУ)

В.С. Вахрушева, д-р техн. наук, проф. (ПДАБА)

© Національна металургійна
академія України, 2014
© Куцова В.З., Котова Т.В., 2014

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. КЛАСИФІКАЦІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ	5
2. МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ	9
2.1. Синтез алмазів	9
2.2. Методи отримання фулеренів	11
2.3. Отримання тонких плівок фулериту C_{60}	13
2.4. Синтез монокристалів фулериту C_{60}	14
2.5. Отримання вуглецевих оніонів	14
2.6. Отримання вуглецевих нанотрубок. Синтез нанотрубок в дуговому розряді	16
2.7. Отримання вуглецевих нановолокон	23
3. ЗАСТОСУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ	29
3.1. Наноалмази та їх перетворення в оніони	29
3.1.1. Застосування та властивості наноалмазів	29
3.1.2. Електронна структура наноалмазів	30
3.1.3. Перетворення наноалмаза в оніони	32
3.2. Фулерени	36
3.2.1. Властивості і застосування фулеренів	36
3.2.2. Електронна структура фулеренів	38
3.2.3. Механізми формування фулеренів	38
3.3. Вуглецеві нанотрубки	41
3.3.1. Особливості енергетичного розподілу валентних електронів в багатостінних вуглецевих нанотрубках	41
3.3.2. Структура і види вуглецевих нанотрубок	42
3.3.3. Топологічні і метричні характеристики нанотрубок	45
3.3.4. Властивості вуглецевих нанотрубок і перспективи їх отримання	46
3.4. Вуглецеві нановолокна	50
3.4.1. Властивості нановолокон	52
3.4.2. Структурні характеристики вуглецевих волокон	52
3.4.3. Електронна структура вуглецевих волокон	53
3.4.4. Нанорозмірні особливості електронної структури вуглецевих наноматеріалів	54
КОНТРОЛЬНІ ТА ТЕСТОВІ ПИТАННЯ	56
ЛІТЕРАТУРА	60

ВСТУП

Понад 30 років тому шляхом зменшення розмірів об'єктів та реанжировки атомів вуглецю вдалось отримати велику кількість різноманітних форм наноматеріалів, які відрізняються один від одного морфологією та електронною будовою, що зумовило наявність в них незвичайних властивостей. Відкриття нових структурних станів вуглецю (фулеренів, нанотрубок, наноалмазів, нановолокон) додатково до добре відомих кристало-структурних форм графіта, карбіна, алмаза викликало підвищену увагу до вивчення їх унікальних властивостей. В більшості випадків значні переваги над відповідними характеристиками матеріалів з великими розмірами часток чи зерен обумовлюють необхідність всебічного дослідження атомної та електронної структур наноматеріалів.

Інтерес до вуглецевих наноструктур зумовлений рядом причин. Вуглець – унікальний хімічний елемент, який складає основу живої природи. Вуглець відрізняється здатністю утворювати сполуки з більшістю елементів та утворювати молекули різного складу та будови. Відкриття в останні роки різноманітних форм вуглецю примушує переглянути уявлення про фундаментальні процеси, що відбуваються за участю вуглецю в живій та неживій природі. Вуглецеві наноструктури демонструють різні наноефекти та мають незвичайні властивості. Фулерени і нанотрубки являють собою елементарні об'єкти нанотехнологій, на основі яких можливо утворення макрооб'єктів, які мають практичне значення, – матеріалів та пристроїв. Потенціал використання даних структур (особливо нанотрубок) переважає потенціал інших наноструктур.

1. КЛАСИФІКАЦІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Вуглецевими наноструктурами прийнято вважати вуглецеві матеріали, які мають щонайменш один із розмірів 100 нм.

Нанорозмірні вуглецеві матеріали охоплюють весь спектр розмірностей: нульмірні (фулерени, алмазні кластери), одновимірні (нанотрубки), двовимірні (графітні листи, алмазні нанопластинки) і трьохвимірні структури (нанокристалічні алмазні плівки, фулерити, джугути нанотрубок). Таке різноманіття вуглецевих наноструктур можливо через здатність вуглецю до різних типів гібридизації. Наявність широкого спектру вуглецевих форм обумовлює необхідність їх класифікації.

На даний момент існує декілька схем класифікації вуглецевих наноматеріалів, які представлені різними авторами.

Хейман, Євсюков та ін. запропонували класифікацію, основою якої прийнята природа хімічного зв'язку у вуглецевих структурах. Елементарний вуглець існує в трьох зв'язаних станах, що відповідають sp^3 -, sp^2 - і sp -гібридизації атомних орбіталей (алмаз, графіт і карбін). Всі інші форми вуглецю є проміжними і можуть бути умовно розділені на дві групи.

Перша група включає змішані вуглецеві форми з певним ближнім порядком в різних гібридизованих станах (алмазоподібний вуглець, скловуглець, сажа та ін.).

Друга група містить впорядковані у межах розмірів наночасток проміжні вуглецеві форми з нецільовим ступенем гібридизації sp^n ($1 < n < 2$ – моноциклічні вуглецеві структури, $2 < n < 3$ – структури із замкнутою оболонкою, такі як фулерени, оніони, нанотрубки).

Інакші М. запропонував класифікаційну схему, що заснована на гібридизації. Відповідно до даної схеми виділяються чотири основні форми вуглецю – алмаз, графіт, фулерен і карбін.

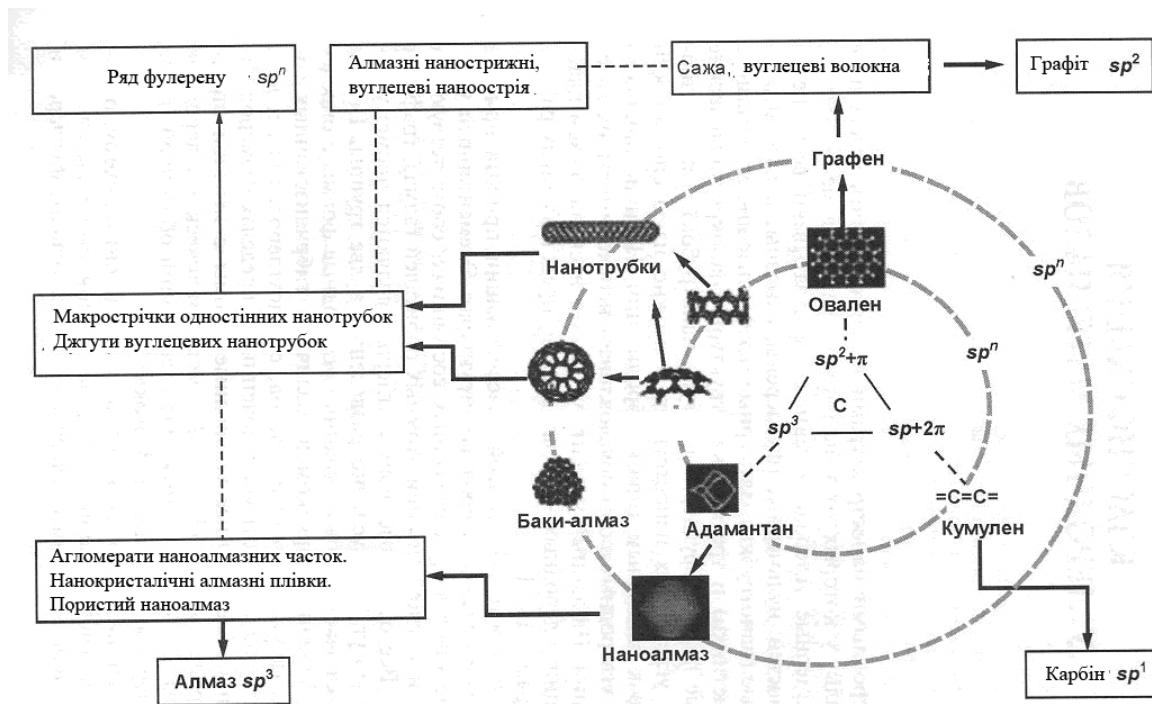


Рис. 1.1. Схема класифікації вуглецевих наноматеріалів

На основі класифікації вищевказаних авторів (Неймана, Євсюкова, Шендерова) запропонована нова схема (рис. 1.1), яка базується на двох основних характеристиках: типі гібридизації вуглецевих атомів і розмірах наноструктур.

Відповідно до даної схеми, починаючи з малих органічних молекул можна відслідкувати перехід до крупних неорганічних вуглецевих матеріалів через різноманіття нанорозмірних вуглецевих форм. У sp^2 і sp^n ($2 < n < 3$) матеріалів спостерігається плавне збільшення розмірів від молекулярної (декілька нанометрів) до наноструктурної шкали (десятки нанометрів). У той же час у sp^3 вуглецевих формах проявляється помітна різниця розмірів між молекулярними формами вищих алмазів (розмір ~ 1 нм, містить до 50 атомів вуглецю) та найменшими наноалмазними частками ($\sim 2-3$ нм, містить декілька тисяч вуглецевих атомів). Відповідно до цієї схеми наступний структурний рівень представлений об'єднаннями структурних одиниць: від простих форм (багатостінні нанотрубки, оніони) до більш складних вуглецевих конструкцій (сажа, шварцит та ультрананокристалічні алмазні плівки). Вища

мікро/макроскопічна шкала включає алмази, графіт, карболіт, фулерити). Із структурних одиниць різних сімей можуть формуватись також гібридні наноструктури.

А.Я. Вуль і В.І. Соколов запропонували класифікацію різновидів вуглецю як класичних в залежності від гібридизації атомів, так і нановуглецю із врахуванням молекулярності, розмірів і форми часток (фулерени, нанотрубки, нанолуковиці, наноалмази) (рис. 1.2).

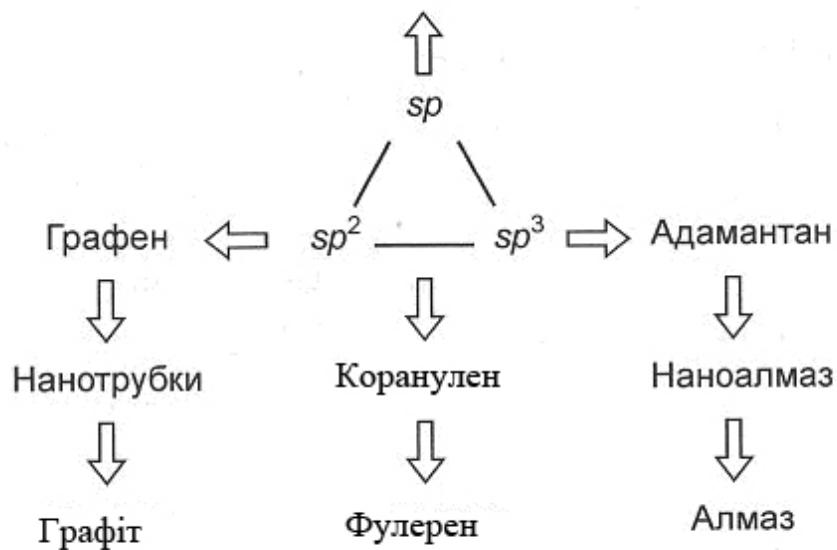


Рис. 1.2. Діаграма форм вуглецю із зазначенням типу sp -гібридизації

М. Інагакі, Радович L.R. створили схему класифікації вуглецевих матеріалів (рис. 1.3), де нановуглецевими можуть вважатись матеріали, у яких контролюється розмір чи структура в нанорозмірній шкалі. До цієї класифікації включені не тільки наноструктурні матеріали (вуглецеві волокна, пористий вуглець, алмазоподібний вуглець), але і нанорозмірні (фулерени і вуглецеві нанотрубки).

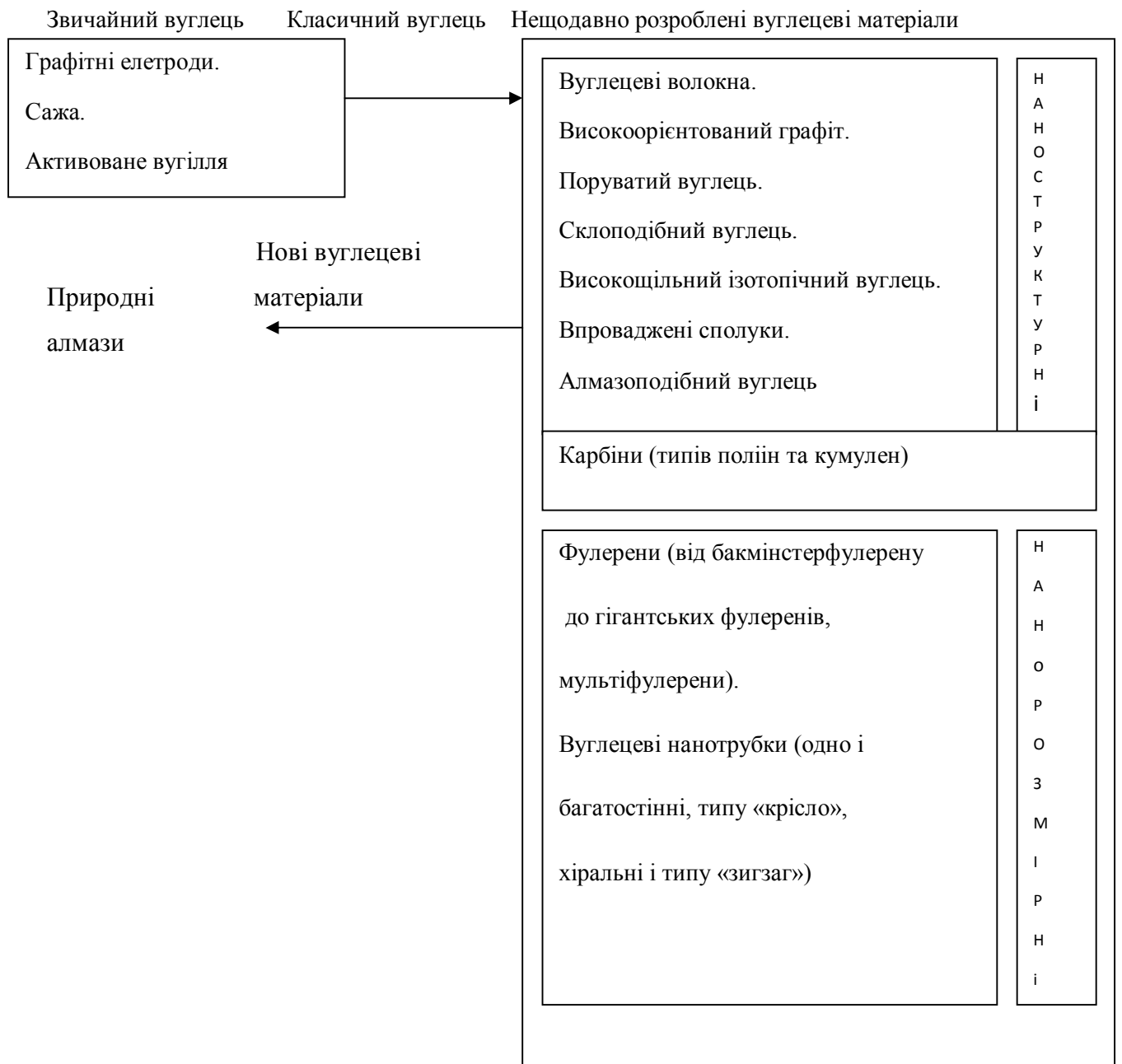


Рис. 1.3. Схема класифікації вуглецевих матеріалів

2. МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Вуглецеві нанотрубки, фулерени, наноалмази і нановолокна утворюють новий клас вуглецевих наноматеріалів з властивостями, які значно відрізняються від властивостей інших форм вуглецю (графіт, алмаз).

Завдяки своїм унікальним властивостям вуглецеві наноматеріали широко використовуються в різних областях (мікро-, оптоелектроніка, енергетика, медицина, хімічна та біологічна промисловості). Зростання попиту на продукцію нанотехнологічної індустрії вимагає розробки все більш нових методів синтезу вуглецевих наноматеріалів в промисловій кількості.

2.1. Синтез алмазів

Наноалмази були виявлені у метеоритах. Згідно з астрономічними спостереженнями ~ 10÷20% вуглецю міжзіркового простору знаходиться у формі наноалмазів.

Розроблено багато методик синтезу нанорозмірних часток алмазів: трансформація графіта при високих тисках та температурах під дією ударної вибухової хвилі, іонне бомбардування графіта, газофазне утворення при тиску навколишнього середовища, електронне бомбардування вуглецевих оніонів.

Одним з найбільш розповсюджених засобів отримання алмазів є детонаційний синтез. Вперше у 1961 році американська фірма «Du Pont» реалізувала ідею промислового синтезу алмазних порошків з використанням енергії вибуху шляхом динамічного навантаження графіту.

Все різноманіття методів детонаційного синтезу наноалмазів можна звести до трьох груп:

- ударне стискування сумішей графіту з металевою матрицею і без неї, укладеною в металеву «ампулу збереження»;
- детонація сумішей матеріалів, що містять вуглець, з вибуховою речовиною у вибуховій камері;
- отримання фази алмазу із вуглецю найбільш вибухової речовини у вибуховій камері.

У свою чергу, отримання наноалмазів за методом 1 може відбуватись за декількома схемами. Ромбоєдричний графіт протягом декількох мікросекунд піддають ударно-хвильовому навантаженню при 1300-1800 К і 30 ГПа.

В результаті утворюються алмазні невідпорядковано орієнтовані кристали кубічної модифікації розмірами менше, ніж 10 нм, і більш крупні частки розмірами 2-5 мкм.

Графітний порошок, який укладений в металеву матрицю, піддають впливу високих тисків біля 9-20 ГПа і температур 2300-3300 К протягом 1-10 мкс. Формуються компактні агрегати голкоподібних волоконподібних кристалів з певною орієнтацією і окремі гострокутові зерна розміром менше, ніж 10 нм. У цьому випадку, на відміну від схеми 1, поряд з кубічною модифікацією спостерігається і гексагональна (30-50%).

Третій варіант отримання наноалмазів – промисловий метод. За даним методом алмази отримуються з більш високим вмістом вуглецю (масова доля до 60%) і характеризуються бімодальним розподілом кристалітів фази алмазу за розмірами: перший максимум знаходиться в інтервалі 1-4 нм, другий – між 10 і 160 нм.

Метод детонації сумішей матеріалів, що містять вуглець, з вибуховою речовиною (ВР) у вибуховій камері передбачає використання зарядів гексогена з графітом чи сажею масою 0,1 кг. Стабілізація алмазної фази відбувається за рахунок розширення продуктів детонації в замкненому об'ємі вибухової камери. Наноалмази, синтезовані при детонації зарядів гексогену із

сажею, кристалізуються виключно в кубічній фазі вуглецю, розмір часток не перевищує 20 нм.

Детонаційний синтез наноалмазів відбувається в три стадії. На першій стадії при високих температурах і тисках відбувається перетворення вибухових речовин з утворенням в продуктах детонації вільного вуглецю. Друга стадія являє собою швидке розширення продуктів детонації і охолодження алмазних часток до температури меншої, ніж температура графітизації.

На третій стадії відбувається інтенсивний тепломасообмін між продуктами детонації та середой, яка оточує заряд. При детонації сильних вибухових речовин тиск і температура, що отримуються у фронті ударної хвилі, досягають області термодинамічної стабільності алмазу на фазовій діаграмі вуглецю ($P = 30$ ГПа, $T = 3000-4000$ К), що і приводить до утворення алмазних кристалів безпосередньо із вуглецю вибухових речовин в умовах негативного кисневого балансу. В середньому наноалмаз складається на 80-88% із вуглецю, який в основному знаходиться в алмазній фазі, в наноалмазі міститься кисень (10% і вище), водень (0,5-1,5%), азот (2-3%) і неспалений залишок (0,5-8,0%), який складається із оксидів, карбідів і солей різних елементів (Fe, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb).

2.2. Методи отримання фулеренів

Синтез фулеренів являє собою процес випаровування графітових електродів при резистивному нагріві чи в дузі в атмосфері інертного газу. Існує також метод лазерного випаровування графіта, термічного випаровування графіта, дугового контактного заряду, спалювання і піролізу сполук, що містять вуглець.

Метод лазерного випаровування графіту полягає в тому, що матеріал, який випарюється, захоплюється потоком гелію, змішується і охолоджується, а потім конденсується в кластери.

Схема установки для синтезу фулеренів шляхом лазерного випаровування графіту представлена на рис. 2.1.

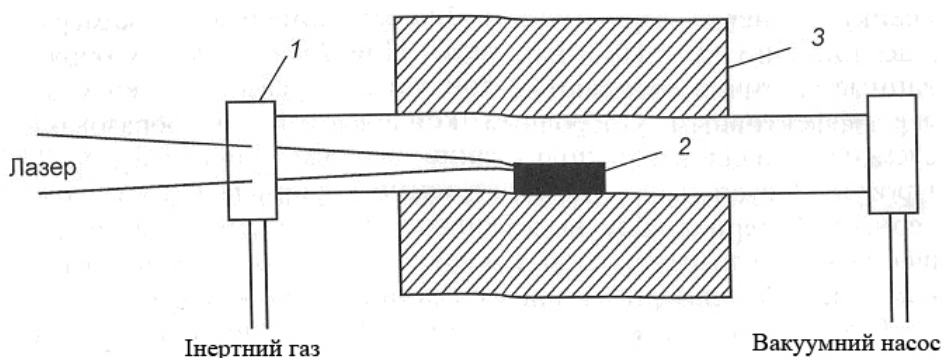


Рис. 2.1. Схема установки для отримання фулеренів лазерним випаровуванням графіту: 1 – кварцева трубка; 2 – графітовий стрижень; 3 – піч

Графітовий стрижень розташований в довгій кварцевій трубці в середині циліндричної печі, температура якої складає 1273 К. Уздовж трубки з невисокою швидкістю прокачується буферний газ. Мішень опромінюють лазером з енергією 140 МДж, тривалістю імпульса 8 нс і діаметром зфокусованого пучка біля 1,6 мм. Продукти термічного розпорошення графіту несуться із колектора. Оскільки процес випаровування графіта відбувається в умовах підвищених температур в печі, то плазма охолоджується повільно і вуглецеві кластери мають достатньо часу для перебудови в фулерени. Ступінь кластеризації варіюється змінням тиску газу, а також моментом включення лазерного імпульса, довжиною та геометрією каналу. При кімнатній і вищих температурах для зіткнення між кластерами залишається більше часу і пік, що відповідає C_{60} , стає більш помітним.

Використовують також метод термічного випаровування графіту (рис. 2.2) чи метод дугового контактного розряду, який полягає також у випаровуванні графіту. Найбільш дешевим і продуктивним є осадження фулеренів із плазми дугових розрядів. Середній вміст фулеренів у цьому випадку в осаді складає $\sim 15 \div 16\%$.

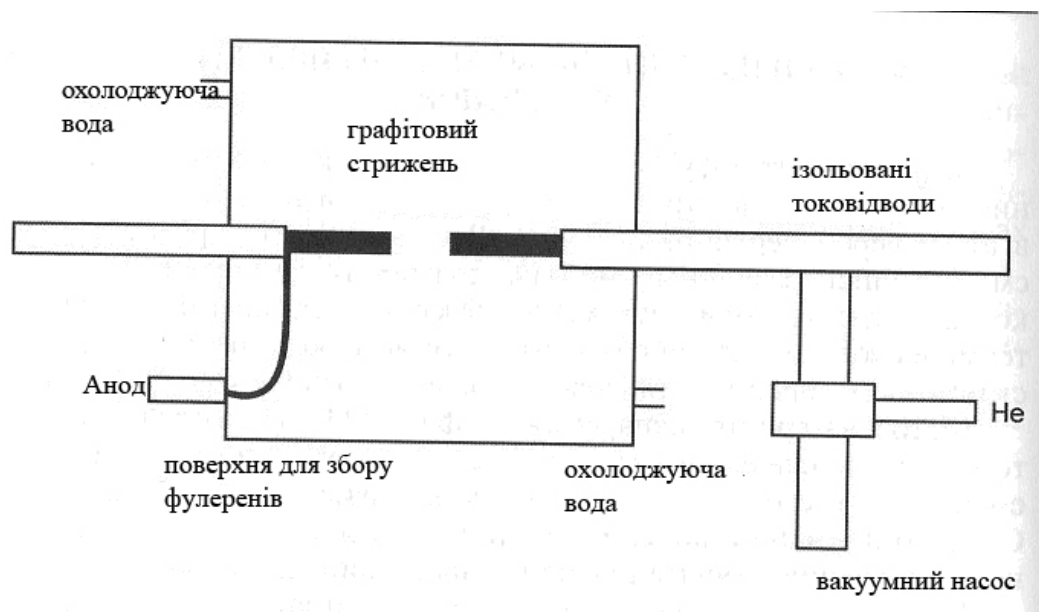


Рис. 2.2. Схема установки для отримання фулеренів в дуговому розряді

2.3. Отримання тонких плівок фулериту C_{60}

Більшість існуючих і можливих застосувань фулеренів пов'язано з їх взаємодією з поверхнями твердих тіл, а також із використанням у вигляді тонких плівок. Фулерит C_{60} має ГЦК структуру з параметром $a = 1,416$ нм. Плівки C_{60} на NaCl складаються із дуже дрібних зерен з ГЦК структурою і дефектами упаковки, в тонких плівках фулериту співіснують дві фази ГЦК і ГЦУ. Тонкі плівки фулеритів отримують на кремнієвих, срібних, платинових, нікелевих, золотих підкладках. Вони мають незвичайні фізичні та фізико-хімічні властивості, електронні та оптичні властивості.

2.4. Синтез монокристалів фулериту C_{60}

У дійсний час синтезують кристали, розміри яких складають декілька міліметрів. Отримують монокристали методом вирощування монокристалів із парової фази, методом сублімації з наступною кристалізацією порошку C_{60} у вакуумі (рис. 2.3). Вихідним продуктом є порошок фулериту C_{60} чистотою 99%, вільний від забруднення розчинником. Порошок розміщують у кварцевій ампулі, яку вакуумують до 10^{-5} при температурі 573 К протягом 30 хвилин, потім ампулу запаюють і розміщують у горизонтальній двозонній печі. Вирощування монокристалів відбувається наступним чином: в зоні I підтримується температура, яка необхідна для кристалізації (813 К), а в зоні II – температура сублімації (873 К). Час витримки (росту кристалів) складає біля 20 годин. Отримані монокристали мають гарну огранку прямокутної і квадратної форми.

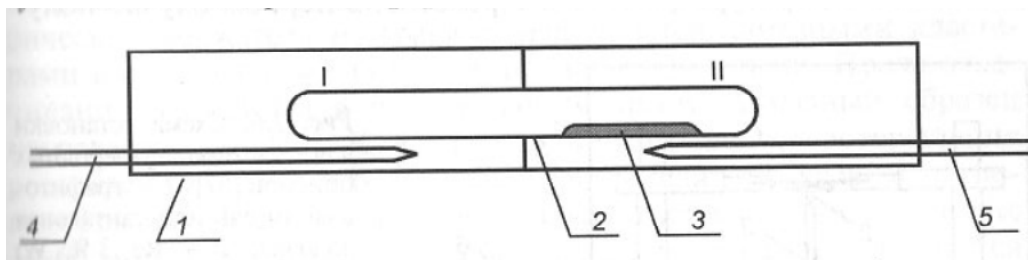


Рис. 2.3. Схема установки для вирощування монокристалів: 1 – двозонна трубчаста піч; 2 – запаяна кварцева ампула; 3 – порошок фулериту C_{60} ; 4 – термопара, яка вимірює температуру в зоні I; 5 – термопара, яка вимірює температуру в зоні II

2.5 Отримання вуглецевих оніонів

При опроміненні вуглецевого матеріалу, що складається із різних вуглецевих наноструктур (фулеренів, нанотрубок, аморфного вуглецю),

виявлено переугрупкування атомів вуглецю, яке приводить до утворення ідеально сферичних концентричних вуглецевих шарів. Такі перетворення відбуваються переважно завдяки пружним зіткненням між швидкими електронами, що падають, і атомами вуглецю від мішені, що призводить до зсуву атомів вуглецю, які поступово перебудовуються, формуючи більш стабільну структуру – вуглецеві оніони.

Термічний відпал детонаційних наноалмазів викликає їх трансформацію у вуглецеві оніони з розмірами, що відповідають розмірам вихідних наноалмазних часток. Цим методом можливо отримувати оніони у великій кількості. Схема установки для синтезу вуглецевих оніонів наведена на рис. 2.4.

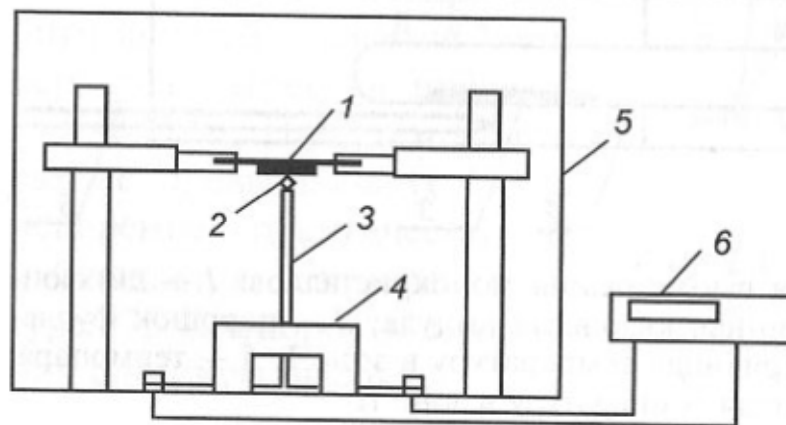


Рис. 2.4. Схема установки для синтезу вуглецевих оніонів: 1 – графітовий тигель; Re 3% W; Re 25% W термопара; 3 – опора; 4 – керамічна трубка; 5 – ковпак; 6 – цифровий мультімер

Оніони можна також отримувати методом хімічного осадження із газової фази чи синтезом в дуговому розряді і у воді, використовуючи в якості захисного середовища дистильовану воду і рідкий азот (рис. 2.5).

Онїони можна синтезувати, обробляючи графіт ударною вибуховою хвилею чи шляхом лазерного опромінення аморфного карбїду кремнію, чи синтезувати із наноалмазів шляхом відпалу у високому вакуумі (10^{-5} Па) при температурах 1273 К і 1773 К.

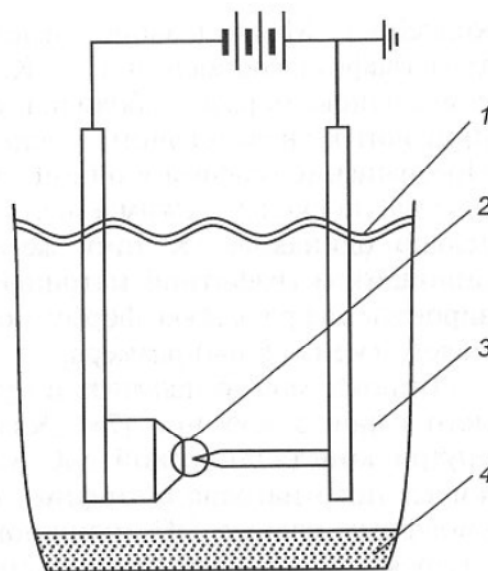


Рис. 2.5. Схема установки для отримання оніонів в дуговому розряді:
1 – оніони; 2 – дугова плазма; 3 – дистильована вода; 4 – інші вуглецеві структури

2.6. Отримання вуглецевих нанотрубок. Синтез нанотрубок в дуговому розряді

Метод заснований на утворенні вуглецевих нанотрубок при термічному розпиленні графітового електроду в плазмі дугового розряду в атмосфері гелію. Нанотрубки формуються із протяжних фрагментів графіту, що скручуються в циліндр. В якості електродів використовують електролізний графіт. За допомогою цього методу синтезують як багатостінні, так і одностінні вуглецеві нанотрубки. Схема установки для отримання нанотрубок наведена на рис. 2.6.

Камеру відкачують до вакуума вище $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па, потім заповнюють гелієм чи іншим інертним газом. При пропусканні струму через електроди відбувається розпилення графіту. Графіт осідає на поверхню мідного кожуха, який охолоджується водою, у вигляді сажі. Отримують дрібнодисперсний порошок, маса якого складає не більше 10% маси вихідної графітової сажі, у якому міститься до 10% фулеренів та нанотрубок.

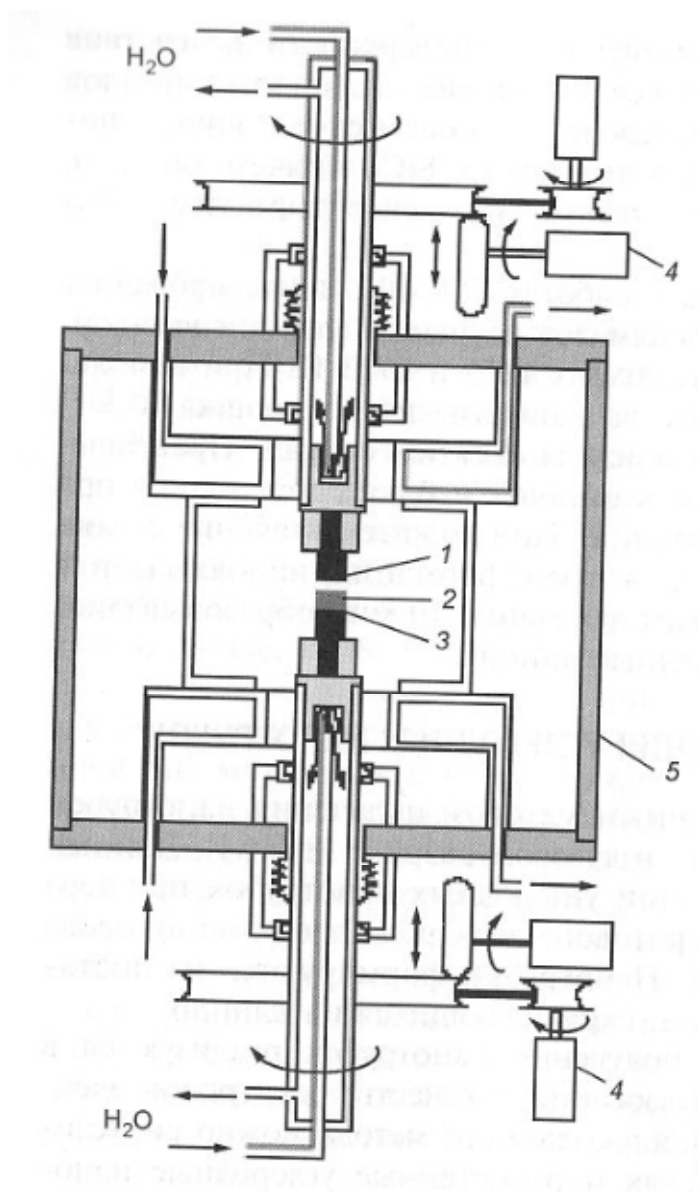


Рис. 2.6. Схема електродугової установки для отримання нанотрубок: 1 – графітовий анод; 2 – осад, що містить нанотрубки; 3 – графітовий катод; 4 – пристрій для автоматичного підтримування міжелектродної відстані на заданому рівні; 5 – стінка камери. Стрілки вказують напрям води, яка використовується для охолодження

Відомий метод отримання вуглецевих нанотрубок в атмосфері із використанням моноімпульсного розряду з низьким піковим струмом (2-2,5 А) і нетривалим імпульсом (800, 1000, 1300 мкс) (рис. 2.7).

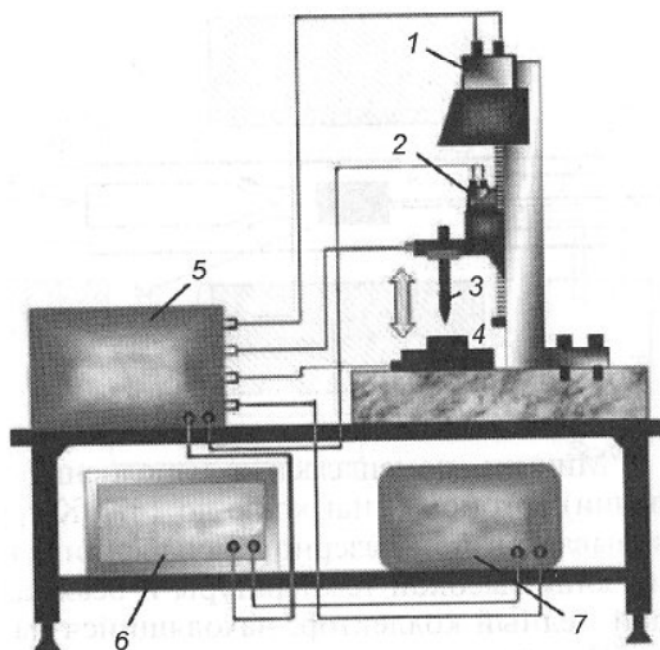


Рис. 2.7. Схема установки для отримання нанотрубок: 1 – шаговий двигун; 2 – двигун постійного струму; 3 – анод; 4 – катод; 5 – регулятор положення; 6 – джерело живлення; 7 – генератор імпульсів

Даним методом отримують багатостінні нанотрубки з середніми значеннями внутрішніх та зовнішніх діаметрів відповідно 5 і 17 нм і середньою довжиною 180 нм. При цьому кількість отриманих нанотрубок та їх довжина у даному методі збільшуються при зростанні тривалості імпульсу.

Вуглецеві нанотрубки синтезують методом лазерного розпилення. Сутність даного методу полягає в синтезі нанотрубок при випаровуванні суміші вуглецю і перхідних металів лазерним променем із мішені, який складається із сплаву металу із графітом. Атоми вуглецю починають скупчуватись і утворювати сполуки у місці знаходження часток металічного каталізатора. В установці (рис. 2.8) скануючий лазерний промінь фокусувався в пляму діаметром 6-7 мм на мішень, яка містить метал-графіт.

Мішень розміщується в наповненій аргоні і нагрітій до 1473 К трубі. Сажа, яка утворюється при лазерному випаровуванні, несеється потоком аргону із зони високої температури і осідає на мідний колектор, який охолоджується водою та знаходиться на виході із труби. В зрівнянні з методом дугового розряду пряме випаровування дозволяє забезпечити більш детальний контроль умов зростання, проводити тривалі операції і виробляти гідні нанотрубки з великим виходом і більш якісні.

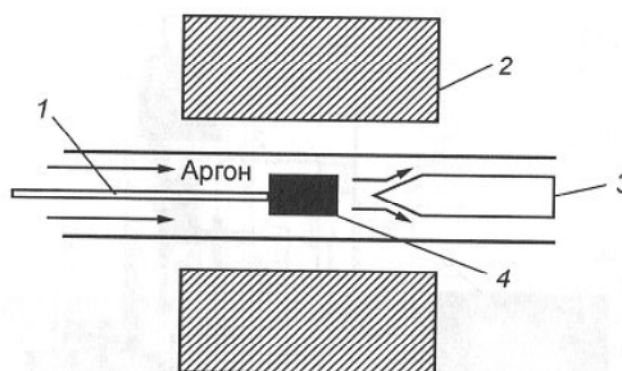


Рис. 2.8. Схема установки лазерної абляції: 1 – лазер; 2 – піч; 3 – мідний стрижень, що охолоджується водою; 4 – графітова мішень

Класичний метод синтезу нанотрубок – метод плазмохімічного осадження із газової фази. Синтез нанотрубок даним методом відбувається у два етапи: виготовлення каталізатору і зростання нанотрубок. Каталізатор (Fe, Co, Ni та ін.) наноситься розпиленням на поверхню підкладки. Потім методом хімічного травлення чи відпалом формують частки каталізатора, на яких в подальшому відбувається зростання нанотрубок. Газоподібне джерело вуглецю (метан, ацетилен чи монооксид вуглецю) піддають впливу високоенергетичного джерела (плазми чи котушки, яка резистивно нагрівається), щоб розщепити молекулу на реакційно-активний вуглець. Отриманий атомарний вуглець розпилюють над розігрітою підкладкою, яка покрита каталізатором, на якому осідає вуглець. В залежності від діаметра часток каталізатора можуть зростати виключно одностінні чи багатостінні нанотрубки. Схема методу каталітичного піролізу вуглеводнів представлена

на рис. 2.9. В ролі каталізатора в цьому методі використовується залізо, яке утворюється у відновному середовищі різних сполук заліза (хлорид заліза, саліцилат заліза і т. ін.). Суміш солей заліза з бензолом розпорошується в реакційну камеру спрямованим потоком аргону чи із використанням ультразвукового розпилювача. В зоні печі попереднього нагріву аерозольний потік прогрівається до температури ~ 523 К, вуглеводень випаровується, і починається процес розкладання солі, що містить метал. Надалі аерозоль попадає в зону печі піролізу, де температура складає 1173 К. При цій температурі відбувається процес утворення мікро- і нанорозмірних часток каталізатора, піроліз вуглеводню, утворення на частках металу і на стінках реактору різних вуглеводневих структур, у тому числі і нанотрубок. Потім газовий потік надходить в зону охолодження. У кінці зони продукти піролізу осідають на мідний стрижень, який охолоджується водою.

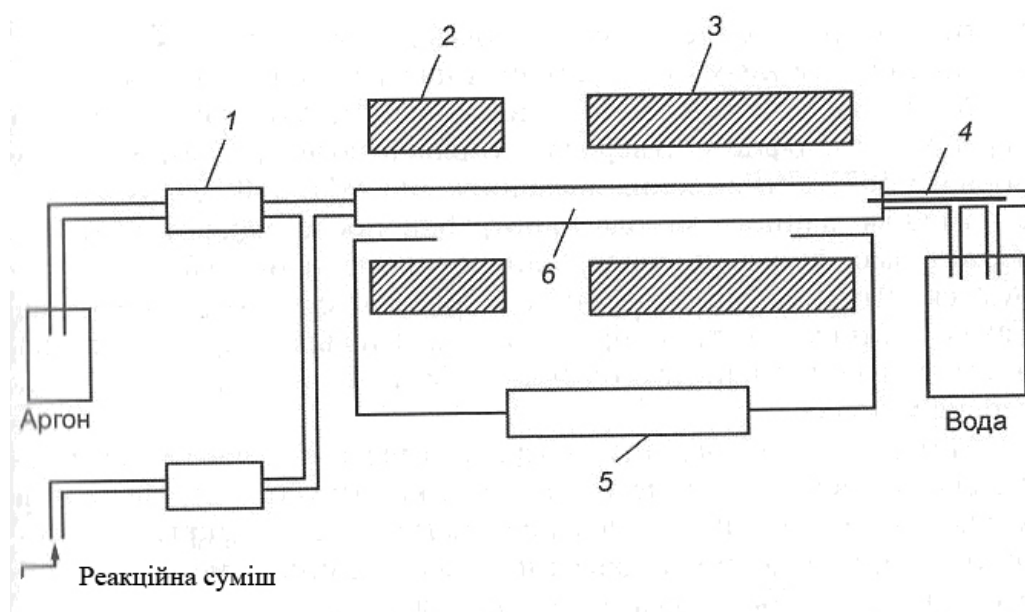


Рис. 2.9. Схема установки каталітичного піролізу вуглеводнів: 1 – камера, що розпилює; 2 – піч попереднього нагріву; 3 – піч для піролізу; 4 – стрижень; 5 – контролер температури; 6 – кварцева трубка

Отримання нанотрубок так званим шаблонним методом карбонізації полягає в осадженні вуглецю із пропілену при 800°C на внутрішні стінки нанорозмірної каналианодної плівки із оксиду алюмінію товщиною 50-100 мкм. Схема процесу синтезу нанотрубок шаблонним методом представлена на рис. 2.10.

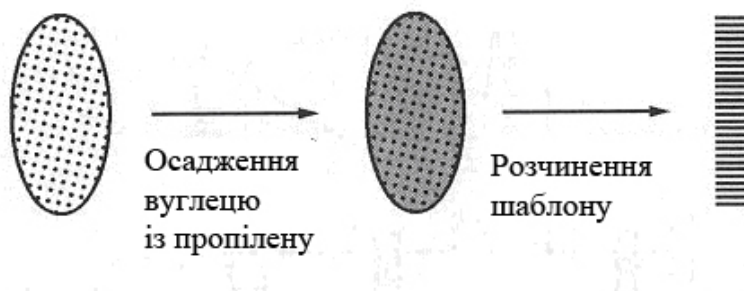


Рис. 2.10. Схема процесу синтезу нанотрубок шаблонним методом

Після осадження вуглецю на стінки пор оксидну плівку розчиняють в автоклаві, використовуючи HF при кімнатних температурах чи NaOH при 423 К. Діаметр і довжину нанотрубок в даному методі можливо контролювати, варіюючи діаметри каналів і товщину алюмінієвої оксидної плівки. Всі нанотрубки, які отримуються, мають однакову довжину, діаметр і напрями, що не можна отримати іншими методами. Оскільки нанотрубки зафіксовані в шаблоні, їх легко заповнювати металами чи модифікувати їх внутрішні поверхні (рис. 2.10).

Вуглецеві нанотрубки можливо отримати в процесі змішування полімерів. На першому етапі даного процесу виготовляють мікрокапсули (полімерні сфери зі структурою ядро-оболонка). В якості матеріалу для ядра використовують поліетилен чи поліметил метакрил. Для формування оболонки використовують фенолформальдегідну смолу. Мікрокапсули змішують з матеріалом, із якого отримують ядра у співвідношенні 6:4. Отриману суміш піддають нагріву до 583-593 К для отримання волокна із розплаву, потім протягом 5 годин прогрівують у сухому повітрі до 423 К.

Отримане волокно карбонізується при 1173-1273 К в інертній атмосфері, в результаті утворюються вуглецеві нанотрубки діаметром 10-20 нм.

Існує метод отримання нанотрубок в спирті при значному градієнті температур. В даному методі синтез проводиться в етанолі чи метанолі в установці (рис. 2.11), в якій у якості підкладки використовується кремній, на який магнетронним напиленням нанесена плівка каталізатора (заліза) товщиною 2,4 - 3,0 нм. Підложка нагрівається у високочистому метанолі до 773-1273 К. Нанотрубки зростають перпендикулярно підкладці. Діаметри отриманих нанотрубок складають 13-26 нм (частіше 20 нм). Оскільки каталізатор нанесений на підкладки, зростання трубок відбувається на поверхні підкладки, і термічне розкладання метанолу здійснюється при постійній температурі, внаслідок чого формуються нанотрубки однакового діаметра. Між підкладкою і спиртом утворюється значний градієнт температур, що обумовлює формування наряду зростання нанотрубок паралельно градієнту температур.

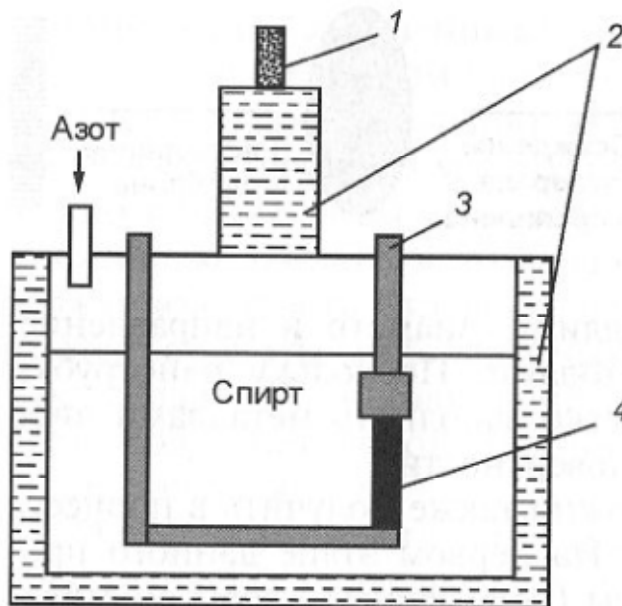
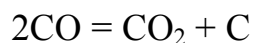


Рис. 2.11. Схема установки для синтезу нанотрубок в спирті: 1 – фільтр; 2 – вода, що охолоджує; 3 – електрод; 4 – кремнієва підложка з осадженим залізом

Багатостінні нанотрубки отримують за реакцією Белла-Будуара:



Реакція протікає на каталізаторах групи Fe при температурах 733-743 К для Ni, 713-723 К для Co. При цьому суттєвим є стан порошку каталізатора: розмір часток, наявність домішок, ступінь окиснення. Використовують вищі оксиди відповідних металів (Fe, Co, Ni) з розмірами часток від 5 до 50 нм.

Структура нанотрубок різна і залежить від умов експерименту і виду каталізатора. Найбільш досконалі багатостінні нанотрубки утворюються на кобальтовому каталізаторі. Їх діаметр складає 10-30 нм, довжина – декілька мікрометрів (рис. 2.12).

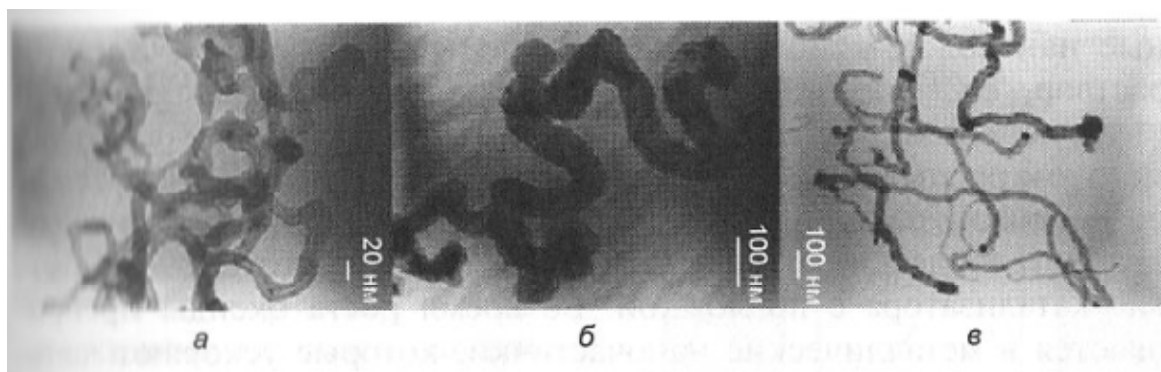


Рис. 2.12. Зображення багатостінних нанотрубок, які синтезовані із застосуванням різних каталізаторів: а – Co; б – Fe, в – Ni, що отримані за допомогою високодозволяючої трансмісійної електронної мікроскопії

2.7. Отримання вуглецевих нановолокон

Синтез вуглецевих нановолокон методом каталітичного газофазного осадження передбачає використання наночасток металевих каталізаторів (частіше перхідних металів Fe, Co, Ni), вуглеводнів чи вуглекислого газу. Діаметр волокон, що отримуються, дуже близький до розмірів каталізаторів,

які використані при синтезі, тому їх необхідно контролювати. Вуглецеві нановолокна вирощують на підкладці. Рідкий розчин, що містить каталізатор, в формі солі (ацетати чи нітрати заліза, кобальта чи нікелю) наноситься на підкладку методом розпилення чи центрифугування. Після нанесення на підкладку розчин солі перетворюється в оксиди прожарюванням. Металеві оксиди стабільні та посилюють взаємодію каталізатору з підкладкою. Під час зростання оксиди перетворюються в металеві наночастки, які прискорюють подальше зростання нановолокон. Після завершення реакції підкладку розчиняють в сильній кислоті чи лузі. Металевий каталізатор можна також осадити методом фізичного газофазного осадження. Плівка перехідного металу товщиною у декілька нанометрів напильється на підкладку і нагрівається до температур зростання нановолокон. В результаті нагріву і розриву плівки формуються нанокластери. Нанокластери, що утворились, прискорюють зростання нановолокон. Нановолокна можуть бути також вирощені на товстих плівках металів-каталізаторів чи металевих підкладках. Для утворення шорсткої поверхні використовують електромеханічне травлення чи обробляють її наждачним папіром. В результаті утворюються маленькі частки каталізаторів, які необхідні для зростання вуглецевих волокон. Під час зростання наночастки металів-каталізаторів формуються із пористої оксидної поверхні шляхом розкладення її газом-відновником (наприклад, H_2). Для масового виробництва нановолокон методом газофазного осадження використовують метод каталізатору, що плаває. В даному методі наночастки каталізаторів у формі колоїдних суспензій вводяться безпосередньо у вертикальні камери, в яких нановолокна зростають по мірі падіння часток каталізаторів на дно камери. Цей метод використовується для отримання вуглецевих волокон більше 20 років.

Для масового каталітичного синтезу нановолокон звичайно застосовують вертикальні печі (рис. 2.13). Каталізатор і вуглецеву сировину розміщують у верхній частині печі. Волокна зростають під час політу і збираються на дні камери. Перевага синтезу нановолокон у вертикальних

печах – висока чистота волокон, що отримуються, оскільки не вимагається їх видалення з підкладки.

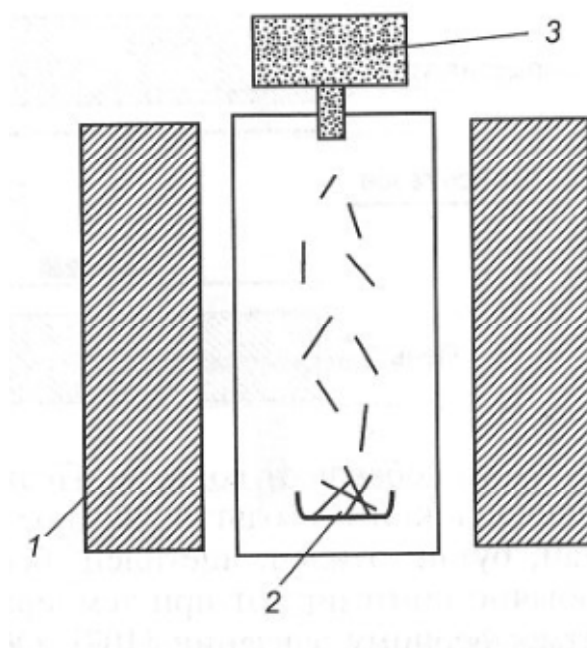


Рис. 2.13. Схема установки для синтезу нановолокон з вертикальною піччю:

1 – піч; 2 – нановолокна; 3 – каталізатор і вуглецева сировина

Різновид вертикальної печі – реактор з псевдозрідженим шаром каталізатора (рис. 2.14).

Каталізатор на інертному носії звичайно розташовується в центрі печі. Піч продувається потоком газів, які містять вуглецеву сировину. В процесі флюїдизації каталізатор залишається в печі більш тривалий час, ніж в методі каталізатора, що плаває. Використання при синтезі нановолокон горизантальної печі має ряд переваг, оскільки в зоні нагріва відсутній градієнт температур. Можна контролювати довжину волокон, що синтезуються, змінюючи час осадження. Піч являє собою кварцеву трубку, що нагрівається, в якій в керамічному «човнику» розміщують підкладку/каталізатор (рис. 2.15). Зразки розміщують в кварцевій трубці і заповнюють її транспортуючим газом. В якості останнього застосовують аргон, водень, азот. Частіше в даному методі використовують аргон. До транспортуючого газу часто додають водень. Піч нагрівають до температур

зростання нановолокон і вводять вуглецеву сировину (монооксид вуглецю, метан, бутан, етилен, ацетилен, бензол). Вуглецеві нановолокна звичайно синтезують при температурах 773-1373 К і атмосферному тиску.

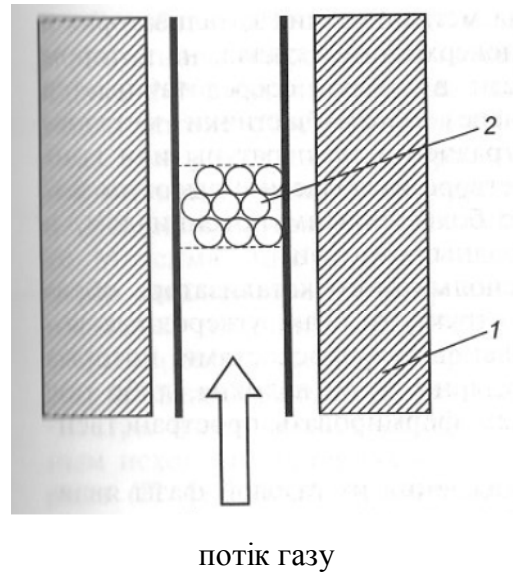


Рис. 2.14. Схема реактору із псевдозрідженим шаром каталізатору: 1 – піч;
2 – каталізатор на інертному носії

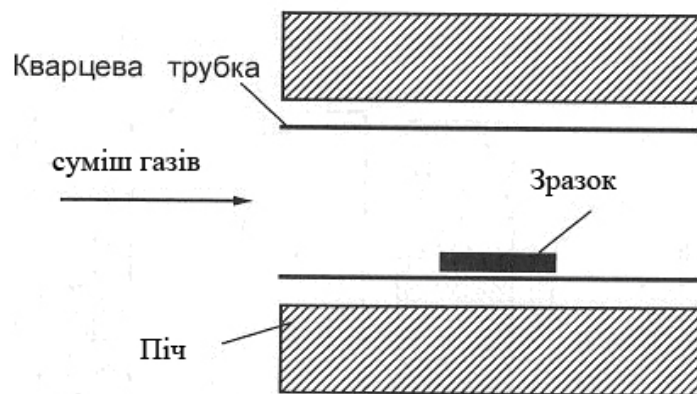


Рис. 2.15. Схема пристрою для синтезу нановолокон

Процес утворення вуглецевих нановолокон можна розділити на дві стадії. Перша стадія – осадження монооксиду вуглецю на поверхні металу. На першому етапі молекула вуглеводню хемосорбується на поверхні металу, атоми водню відриваються, а атоми вуглецю проникають в об'єм частки металу-каталізатора, утворюючи твердий розчин вуглецю в металі. На другій стадії спостерігається зростання вуглецевих волокон на металічних каталізаторах в процесі дифузії від ділянки поверхні металу, на якому розкладається вуглеводень, до області, в якій зосереджений вуглець. Дифузія вуглецю через об'єм частки металу-каталізатора відбувається через градієнт температури чи концентрації атомів вуглецю в розчині із області з високим потенціалом вуглецю в область з більш низьким потенціалом, і лімітує швидкість зростання вуглецевих волокон. В залежності від форми каталізатора, що використовується, утворюються нановолокна різної структури. Вуглецеві волокна можуть утворюватись графеновими площинами, які орієнтуються чи перпендикулярно до осі волокна, чи під деяким кутом до нього, а також формувати просторові спіралі.

Метод плазмохімічного осадження із газової фази є відносно новим способом синтезу вуглецевих нановолокон і значно відрізняється від методів їх отримання у вертикальних і горизонтальних печах. Плазма являє собою іонізований газ і генерується із використанням постійного струму, радіочастот чи мікроволнового збудження. Найпростіший приклад плазменної системи – плазменна система розряду постійного струму, що тліє (рис. 2.16).

Плазма розряду постійного струму, що тліє, генерується заземленням аноду і прикладенням постійної напруги зміщення в декілька сотен вольт до катоду. Підкладка для зростання нановолокон розташовується прямо на катоді. Плазма в цьому випадку утворює шар, що екранує, і формує перепад напруг. Процес плазмового осадження дуже стабільний, що дає змогу легко його контролювати і відтворювати умови зростання нановолокон. Даний

метод застосовують переважно для синтезу волокон, які вертикально вирівнюються.

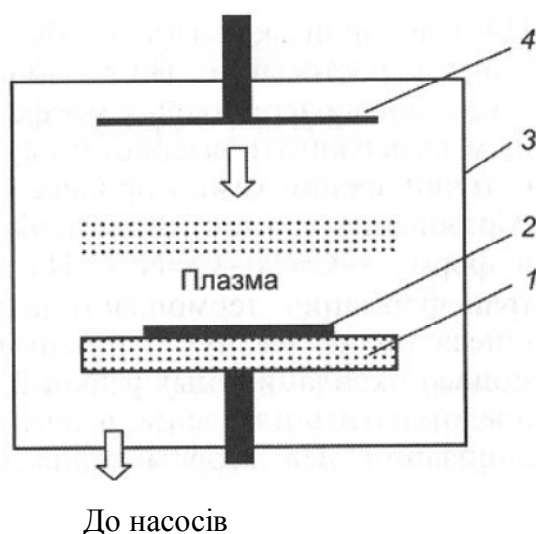


Рис. 2.16. Схема найпростішої плазмової системи: 1 – катод; 2 – підложка з каталізатором; 3 – вакуумна камера; 4 – анод

При виготовленні вуглецевих нановолокон розповсюдженим вихідним матеріалом є волокна із поліакрілнітрила (ПАН). ПАН-волокна являють собою різновид акрилових волокон

Виготовлення вуглецевих нановолокон із ПАН-волокон включає в себе етапи оксидативної стабілізації і карбонізації. На першій стадії ПАН-волокна нагрівають в атмосфері, що містить кисень, що дозволяє в подальшому витримувати високотемпературний піроліз, не розкладаючись. На другому етапі здійснюється термічна обробка стабілізованих ПАН-волокон в інертній атмосфері, що навуглецьовує. Мета обробки – усунення неуглецевих елементів (NH_3 , H_2O , CO , HCN , CO_2 , N_2). В результаті утворюються вуглецеві волокна, що складаються із фібрил, які формують шари, орієнтовані переважно уздовж осі волокна.

3. ЗАСТОСУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Інтерес до наноалмазів обумовлений тим, що їх властивості значно перевершують властивості алмазів в масивному стані. Крім того, наноалмази – вихідний матеріал при отриманні вуглецевих оніонів, які також мають унікальні властивості. При зростаючому використанні даних наноматеріалів в різних галузях, зокрема, в хімії, біомедицині та ін., наука про сучасні матеріали стикається з необхідністю більш широко досліджувати їх властивості, атомну та електронну структуру.

3.1. Наноалмази та їх перетворення в оніони

3.1.1. Застосування та властивості наноалмазів

Наноалмази, які можуть існувати як в метеоритах, так і синтезуватися різними методами, мають унікальні властивості завдяки наявності великої питомої поверхні, яка складає 150-450 м²/г. Наноалмази дозволяють зменшити шорсткість поверхні до декількох нанометрів, тому використовуються для поліровки. Завдяки малим розмірам і формі, близької до сферичної, а також відсутності ріжучих крайок наноалмази широко застосовуються при виготовленні композиційних електрохімічних покриттів. Крім того, наноалмази можуть використовуватись для виготовлення зносостійких та корозійностійких покриттів, полімерів, антифрикційних мастил і присадок до промислового обладнання.

Наноалмази мають високу сорбційну активність відносно органічних речовин, газів, іонів, електролітів. За величиною статичної сорбційної ємності в залежності від способу синтезу і ступеню очищення наноалмази значно краще зразків відомих марок промислових вуглей. Наноалмази стійкі до радіоактивного опромінення, що дозволяє використовувати їх в якості

високоєфективних сорбентів радіонуклідів. Наноалмази надзвичайно стійкі, а до їх поверхні можна хімічно приєднати функціональні групи.

Дрібнодисперсні наноалмази з високою поверхневою енергією і розвинутою питомою поверхнею проявляють в різних реакціях каталітичну активність.

Завдяки особливим властивостям використання наноалмазів не обмежується промисловістю. Наприклад, виявлена здатність наноалмазів до уповільнення антигенів. Внаслідок великої кількості іоногенних груп (карбоксильних, карбонільних, гідроксильних, ефірних), наявності вуглеводневих фрагментів і мікродомішок металів, наноалмази можуть бути використані для розділення і очищення білків.

Дослідники із Південно-західного університету (США) показали, що наноалмази ефективно доставляють ліки в хворі клітини без особливих негативних ефектів на відміну від сучасних способів доставки.

3.1.2. Електронна структура наноалмазів

Алмаз — речовина з насиченим ковалентним зв'язком, яка забезпечується електронними станами валентної зони, що гібридизовані по типу sp^3 . Однак, як показано методами спектроскопії, малокутового рентгенівського розсіювання і рентгенівської дифракції, в наноалмазах існують як sp^3 -, так і sp^2 - гібридні зв'язки, що обумовлено наявністю на поверхні ядер невеликої кількості наноалмазних часток аморфної фази. Кількість аморфної складової в наноалмазах може змінюватись аж до повного їх видалення очищенням часток азотною кислотою. В залежності від ступеню очищення з поверхні алмазного ядра видаляються тільки графітоподібні нанопластинки чи/і оніоноподібна замкнута оболонка. Структура наноалмазної частинки показана на рис. 3.1. Наноалмазна частинка складається із алмазного ядра (1),

оніоноподібного шару (2), графітових нанопластинок (3), частинок графіта (4), оксидів металів (5).

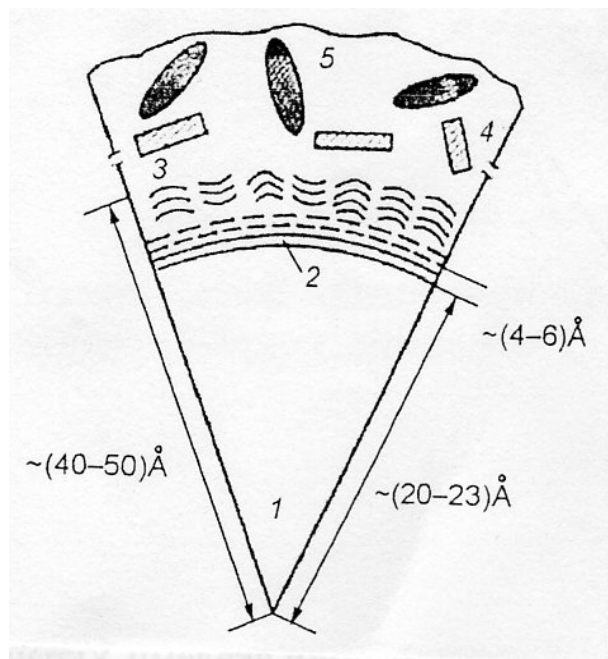


Рис. 3.1. Структура нанодіаманної частинки: 1 – алмазне ядро; 2 – оніоноподібний шар; 3 – графітові нанопластинки; 4 – частинки графіту; 5 – оксиди металів

Більшість частинок детонаційного нанодіаманта мають правильну огранку: основна структурна складова – тетраедри і прямокутні призми зі згладженими вершинами. Діапазон розмірів частинок 1-7 нм. В найбільш крупній складовій знаходяться мікродвійники по площинам (111) товщиною не більше 1 нм. В конгломератах виявлені включення у формі тонких (не більше 50-100 нм) пластинок з мікродоменною субструктурою. Алмаз в таких областях знаходиться в сильно розупорядкованому стані. Рентгенографічно в порошку нанодіаманта виявлена сильно розупорядкована неалмазна форма вуглецю. За допомогою інфрачервоних спектрів поглинання показано, що має місце взаємодія поверхневих атомів часток порошку нанодіаманта з хемосорбованими атомами і молекулами CO_2 , O_2 та ін. При обробленні нанодіаманта в середовищі водню відбувається очищення від хемосорбованих атомів.

3.1.3. Перетворення наноалмаза в оніони

Вуглецеві оніони синтезують із наноалмазів різними способами (наприклад, відпалом при температурі 1500°C (1773 K) протягом 5 і 10 хвилин). В результаті утворюються частковотрансформовані наноалмази (після відпалу протягом 5 хвилин) та повністю трансформовані в оніони наноалмази (після відпалу протягом 10 хвилин). Частки наноалмаза при термічному впливі починають повністю руйнуватись, утворюючи нову молекулу, яка складається із алмазного ядра і графенових шарів навколо цього ядра (рис. 3.2).

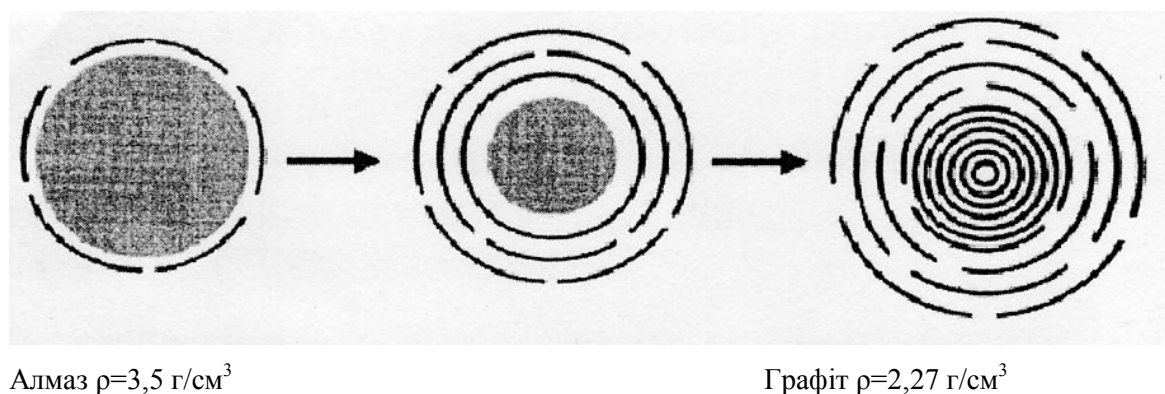


Рис. 3.2. Схема утворення оніонів із наноалмазів

Сформовані частки оніонів характеризуються різними відстанями між шарами, що утворюють частку. Це може бути викликано неоднаковими щільностями складових, що формують оніон. Внаслідок великої щільності алмазного ядра ($3,5 \text{ г/см}^3$) в зрівнянні з аморфною оболонкою ($2,27 \text{ г/см}^3$), внутрішні шари молекули знаходяться на значно менших відстанях один від одного, ніж частинки, що віддалені від центру (рис. 3.3). При поглибленні в частинку оніона відстані між шарами зменшуються від 0,42 до 0,34 нм.

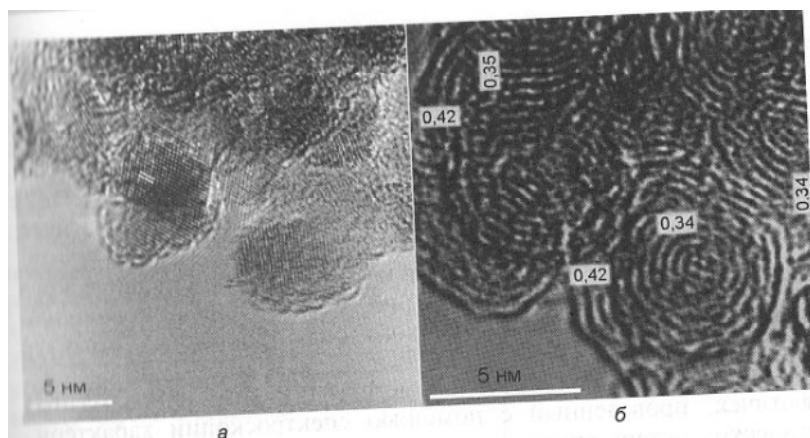


Рис. 3.3. Зображення часток наноалмазів (а) і оніонів (б), отримані за допомогою електронної мікроскопії

Результати досліджень наноалмазів за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії високої роздільної здатності (рис. 3.4) показали наявність скупчень однакових частинок (діаметром ≈ 5 нм). Двома білими паралельними лініями на рис. 3.4 показана міжплощинна відстань 0,21 нм, яка відповідає $\{111\}$ кристалічній структурі алмазу.

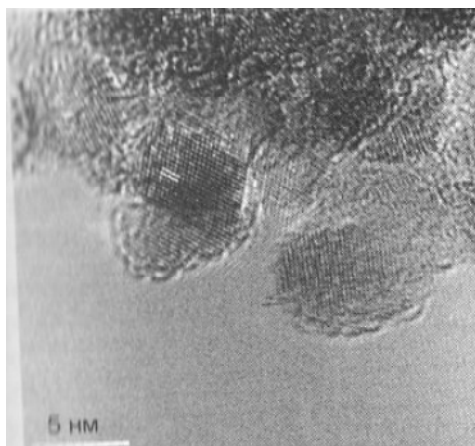


Рис. 3.4. Електронномікроскопічне зображення наноалмазу

Всі частинки складаються із чітко окресленого кристалічного ядра (центральна частинка) і аморфної зовнішньої оболонки. Аналіз загальної площі (діаметром 0,1 мкм) наноалмазних частинок, що проведений за

допомогою спектроскопії, показав наявність sp^2 - зв'язаних атомів вуглецю на поверхні наноалмазних частинок. Доля sp^2 - зв'язаних атомів вуглецю на поверхні наночасток складає 40 %, тобто навіть після очищення нанопорошків кип'ятінням в кислоті поверхня наноалмазних частинок покрита неалмазними вуглецевими шарами, які зберігаються можливо завдяки змішаним sp^2 / sp^3 зв'язкам вуглецевих атомів на границі між ядром і зовнішніми оболонками.

Частково трансформований наноалмаз містить як частинки, які утворюють вуглецеву сітку з разорієнтованою оніоноподібною структурою у зовнішній оболонці і сліди алмазоподібного ядра (рис. 3.5, а), так і фактично сферичні частинки з впорядкованою оніоноподібною структурою з відстанями між сусідніми оболонками 0,35-0,38 нм (рис. 3.5, б), що незначно більше періоду графенових шарів в ідеальній структурі графіту ($\approx 0,335$ нм). Таким чином, структурна трансформація наноалмазних часток починається з поверхні і розповсюджується в напрямку до їх центра. Структура індивідуальної оболонки вуглецевого оніона в цілому не може класифікуватись як впорядкована кристалічна структура графіта.

В структурі вуглецевих оніонів на границі між аморфним вуглецем і алмазними кластерами, також, як і в структурі аморфного вуглецю спостерігається присутність змішаних sp^2 / sp^3 - зв'язаних атомів вуглецю.

В повністю трансформованих наноалмазах відсутня алмазоподібна структура. На рис. 3.5, в спостерігаються оніони з полієдричними особливостями. Розміри часточок співпадають з розмірами вихідних наноалмазних часток (~ 5 нм) з деяким укрупненням до ~ 10 нм (рис. 3.5, г). Ядро повністю трансформованих наноалмазних частинок формувалось розувпорядкованою вуглецевою сіткою, яка поступово перетворювалась в добре організовану викривлену поверхню навколо ядра, починаючи приблизно від 1,5 нм (що відповідає двом діаметрам молекули фулерену). Відстані між сусідніми оболонками оніона складають від 0,35 до 0,38 нм (рис. 3.5, в) так, як і в частково трансформованих матеріалах (рис. 3.5, а, б).

На відміну від сферичних вуглецевих оніонів (рис. 3.4), поліедричні вуглецеві оніони класифікуються як впорядкована графітоподібна кристалічна структура. Трансформація плавно викривлених сферичних оніонних оболонок (сформованих на проміжній стадії) в поліедричні оболонки обумовлена перебудовою вуглецевої сітки в структуру графену (гексагональні вуглецеві кільця) в кожній окремій оболонці вуглецевого оніона. Звичайно для отримання поліедричних вуглецевих оніонів вимагається температура порядку 2073 К і вище. Їх можна отримати і при температурі відпалу 1773 К протягом 5 хвилин.

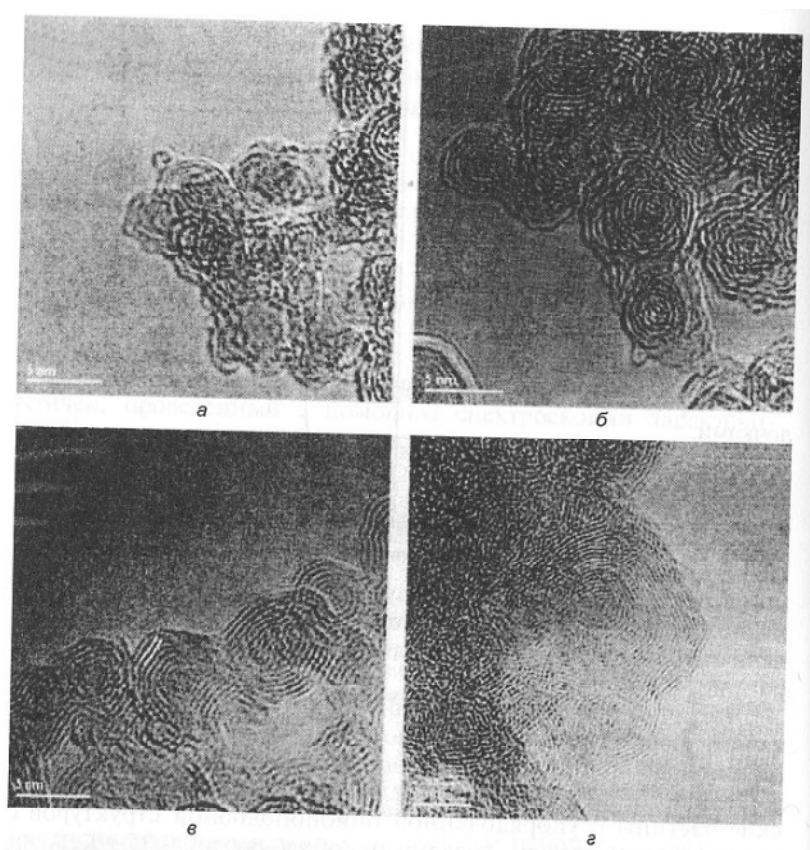


Рис. 3.5. Зображення наноалмазів, що відпалені у вакуумі при 1723 К протягом 5 (а, б) і 10 хв (в), які записані при дефокуванні Шеррера.

Випадок (г) описаний у тексті

3.2. Фулерени

3.2.1. Властивості і застосування фулеренів

Вперше можливість існування високосиметричної молекули вуглецю, яка нагадує футбольний м'яч, була передвіщена японськими вченими Е. Осава і З. Йошида у 1979 р. Російські вчені Д.А. Бочвар і Е.Г. Гальперн зробили перші теоретичні квантовохімічні розрахунки такої молекули і довели її стабільність. Але тільки 15 років потому (1985 р.) англійському вченому Г. Крото із співробітниками вдалося синтезувати молекулу фулерену C_{60} .

Фулереном називають замкнені молекули C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , в яких всі атоми вуглецю знаходяться на сферичній чи сфероїдальній поверхні. Центральне місце серед фулеренів займає молекула C_{60} , яка характеризується високою симетрією і високою стабільністю. Структурно кластер C_{60} являє собою усічений ікосаедр з атомами вуглецю в кожній вершині, які утворюють по три зв'язки один з одним. Поверхня молекули складається з 12 правильних пентагонів (зі стороною а) і 20 викривлених гексагонів (зі сторонами а і в). Сторона а є спільною для п'яти- і шестичленних циклів, сторона в – спільна для двох шестичленних циклів. Ці зв'язки називають відповідно «одинарними» і «подвійними».

Вся поверхня фулерену покрита системою суміжних подвійних зв'язків, які напружені, оскільки поверхня неплоска. Довжина «одинарного» зв'язку складає $0,144 \pm 0,001$ нм, «подвійного» – $0,139 \pm 0,001$ нм. В кластері C_{60} також, як і в молекулі фулерену, є зв'язки двох типів: r_1 – відповідає п'ятичленним циклам (довжина 0,1401 нм) і r_2 – спільна для п'яти і шестичленних елементів (0,1456 нм). Значення радіуса молекули C_{60} складає 0,375 нм.

В молекулі C_{60} всі атоми вуглецю симетрично еквівалентні і зв'язані операціями симетрії ікосаедричної точкової групи Y_n . Про високу симетричність молекули C_{60} свідчить «бідний» характер спектру

інфрачервоного поглинання. Декілька нищу симетрію мають молекули C_{70} , які утворюються впровадженням поясу із 10 атомів вуглецю в екваторіальну область сфери C_{60} і наступним розтягненням. В структурі C_{70} виділяють вісім різних типів зв'язків C-C, які розрізняються своїм розташуванням і довжиною: 5 зв'язків 6-кутник – 6-кутник довжиною 0,141 нм; двадцять зв'язків 6-кутник – 5-кутник – 0,139 нм, в 5-кутнику два типа зв'язків довжиною 0,147 нм і два типа зв'язків довжиною 0,146 нм; два типа зв'язків 5-кутник – 5-кутник довжиною 0,137 нм.

Особливості будови фулеренів обумовлюють їх унікальні властивості.

Чистий фулерит (кристал із молекул фулерену) є напівпровідником з шириною забороненої зони 2 еВ. C_{60} має високу пружність і міцність. Фулериди лужних металів є напівпровідниками. Максимальна температура переходу в надпровідний стан для цих сполук декілька вище 30К, однак, для фулеридів, які містять декілька металів, вона складає 49 К, а фулерид міді переходить в стан надпровідності при температурі 120 К.

Фулерени мають високу електронегативність, в хімічних реакціях виступають як сильні оксиданти і здатні приєднувати до шести вільних електронів. Відомо, що більше третини елементів періодичної системи можуть бути розміщеними в середині молекули C_{60} . Фулерени практично не розчиняються в полярних розчинах типу спиртів, в ацетоні, і слабозчинні в нормальних алканах (пентан, гексан, декан). Краще всього вони розчиняються в рідинах, для яких відношення питомої ентальпії випаровування до питомого об'єму молекули розчинника близько до відповідного значення для молекули C_{60} (~ 100 кал / см³).

Фулерени можуть використовуватись як сорбенти, оскільки мають високу сорбційну здатність, про що свідчать зміни їх властивостей в різних газових середовищах. Ефект нелінійної прозорості розчинів, що містять фулерени, і сполук дозволяє використовувати їх в якості основи оптичних затворів – обмежувачів інтенсивного лазерного випромінювання видимого і

ближнього інфрачервоного діапазонів. Для C_{60} область оптичного обмеження знаходиться в діапазоні довжин волн 400-700 нм.

3.2.2 Електронна структура фулеренів

Електронна структура фулеренів визначається особливостями міжатомної взаємодії і хімічного зв'язку, пов'язаними з кривизною поверхні цих молекул.

В фулерені C_{60} хімічний зв'язок забезпечується sp^2 – гібридними орбіталями. Висунуто припущення, що в C_{60} реалізується перехідна гібридизація $sp^{2.28}$. sp^2 – гібридизація спостерігається в зв'язках між атомами в гексагонах, а sp^3 – в пентагонах. Показано, що примішування компоненти sp^3 – гібридизації до sp^2 – є наслідком кривизни поверхні фулеренів.

Раніше вважали, що фулерени формуються із плоских графенових листів, які відірвались від шару графіту. Графенові листи (рис. 3.6) при згортанні утворюють половинки фулерену C_{60} , які приєднують менші частинки графіту, утворюючи фулерен.

3.2.3 Механізми формування фулеренів

Один з механізмів формування фулеренів – модель «равлика». Відповідно до даної моделі вуглецевий кластер на початкових стадіях формування фулеренів має форму вигнутого листка. Зв'язки між атомами вуглецю в таких листках утворюють п'ятикутники і шестикутники. При подальшому зростанні вуглецевий листок згортається так, щоб мінімізувати число вільних зв'язків. Частина зростаючих кластерів випадково замикається в фулерени (рис. 3.7), решта зростають у «квазіспіральні частки сажи».

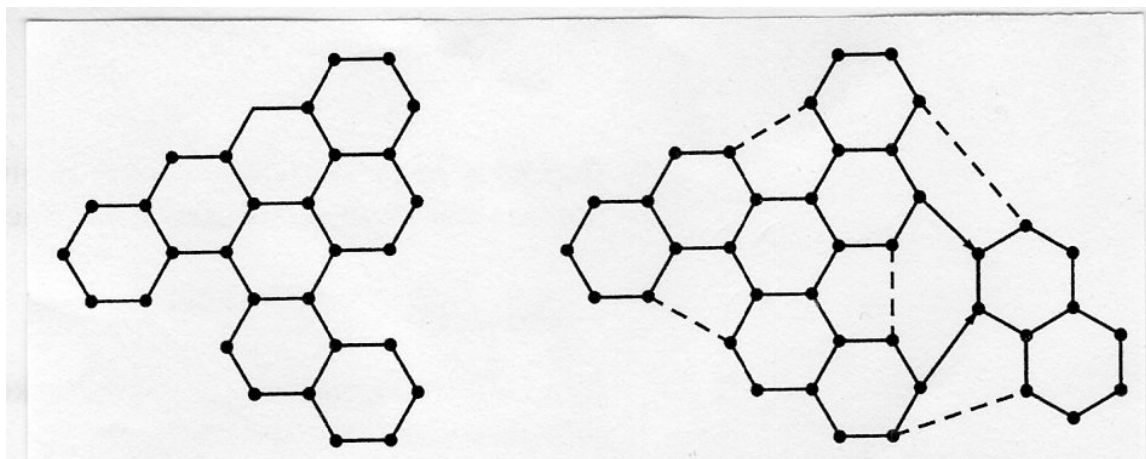


Рис. 3.6. Фрагмент графіту, який може утворювати половину молекули фулерену (зліва), і схема формування частини замкненого кластеру із фрагментів графіту (справа)

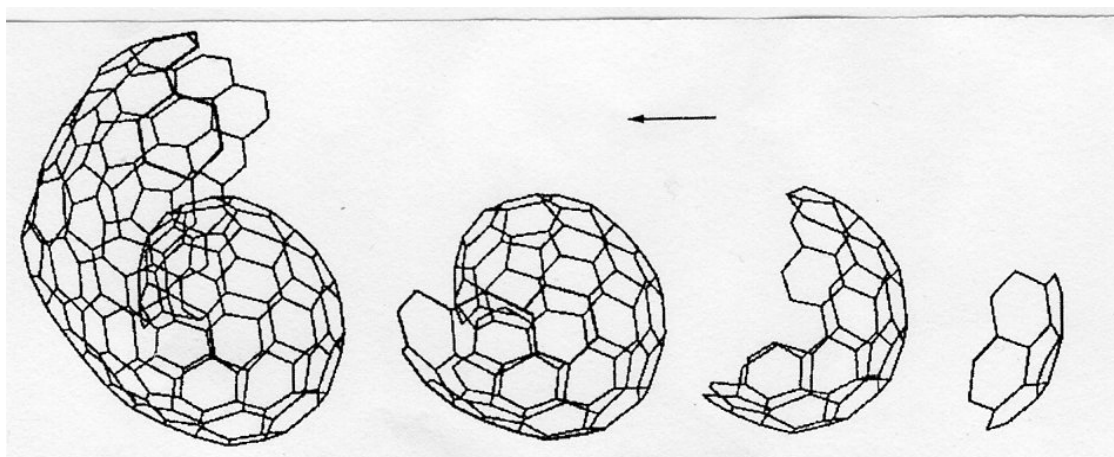


Рис. 3.7. Схема зростання фулеренів відповідно до моделі «равлика»

Р. Смоллі з співавторами запропонували механізм формування фулеренів – «party line». Відповідно до даної моделі частки вуглецю утворюють лінійні молекули, які, з'єднуються та утворюють кільця (рис. 3.8).

Додавання маленьких лінійних ланцюжків збільшує розмір кілець до 25-35 атомів. При досягненні таких розмірів доменів поліциклічні сітки, подібні незгорнутим графітовим листам, становляться найбільш термодинамічно вигідними. В таких графітових листах велика кількість

ненасичених зв'язків, для мінімізації яких у вуглецеву сітку впроваджуються пентагони, які формують чашеподібні частки. Час від часу одна з таких часток збирає достатню кількість пентагонів в потрібних листах, щоб така частка замкнулася, утворюючи фулерен. З відкриттям методу отримання фулеренів у великій кількості Р. Смоллі і співавтори модифікували свою первісну теорію і розробили механізм «Pentagon Road». Відповідно до цього механізму невеликі графітові фрагменти складаються тільки із п'яти- і шестикутників, причому пентагональні цикли не можуть бути сусідніми. Основний механізм утворення фулеренів за теорією «Pentagon Road» полягає в додаванні C_2 та інших невеликих вуглецевих часток до країв зростаючої графітової сітки. Сформовані фулерени більше не зростають, оскільки всі зв'язки в них замкнені.

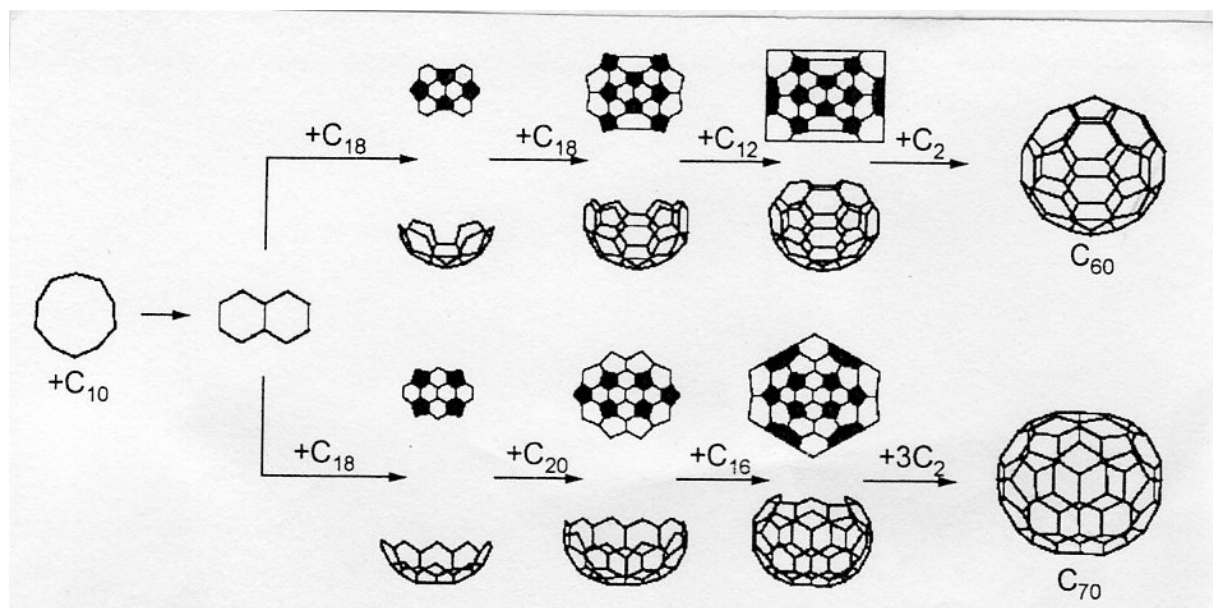


Рис. 3.8. Формування фулеренів із кілець

Схема утворення фулеренів, що названа «Fullerene Road», відрізняється тим, що проміжні молекули, сформовані 30-58 атомами, також, як і великі частки, є закритими фулереновими оболонками. Оскільки такі маленькі фулерени не можуть задовільняти правилу ізольованих пентагонів,

вони більш активні, ніж великі молекули із з'єднаннями 5-5. Деякі автори пояснюють утворення фулеренів відпалом вуглецевих кластерів.

3.3. Вуглецеві нанотрубки

3.3.1. Особливості енергетичного розподілу валентних електронів в багатостінних вуглецевих нанотрубках

Для з'ясування впливу розмірів вуглецевих наноматеріалів, дефектів і домішок на енергетичний розподіл валентних електронів досліджували електронну структуру. Вивчені багатостінні вуглецеві нанотрубки (БНТ) з 5-10 стінками, отримані з використанням Fe (33%), Co (11%) і Ni (30%) в зрівнянні з відмитими від каталізаторів нанотрубками і крупними БНТ з кількістю стінок, що перевищують 200. Дослідження електронної структури за допомогою рентгенівської емісійної спектроскопії виявили наявність змішаних $\pi+\sigma$ -станів, які утворювались внаслідок викривлень поверхні при згортанні графенового листа в трубку. Крім того, виявлені різниці між формами емісійних смуг нанотрубок з різною хіральністю і встановлено, що електронна структура нанотрубок залежить від діаметра і від методу отримання. Зі збільшенням діаметра БНТ кривизна їх поверхні зменшується, кути між σ -зв'язками приближуються до кутів в графіті, та зменшуються розходження між енергіями π - і σ -станів.

У високоенергетичній області емісійних смуг в БНТ, очищених від Ni та Fe, реалізуються $\pi\sigma$ -гібридні стани, до яких при згортанні графенового листа в нанотрубку домішуються $\pi\pi$ -стани. Причому, величина енергетичних взаємодій в напрямку осі БНТ як всередині, так і у її поверхні однакова, однак менше, ніж в середині БНТ в радіальному напрямі. При діаметрі БНТ $d=20$ нм (відмиті від Co) і при ≈ 70 нм (відмиті від Fe) енергетичні взаємодії різні.

Атоми металів впроваджуються в стінки нанотрубок в місцях утворення дефектів, тобто в ході перетворення частини шестикутних в п'яти- і семикутні цикли з утворенням кілець нанотрубок. В результаті в місцях вигинів змінюється ступінь гібридизації за рахунок приближення кутів в пентагонах до значень, характерних для sp^3 -гібридизації. Це приводить до ступенів перекриття Sp_z - станів в середині і до їх зменшення над поверхнею нанотрубок в місцях опуклості, а також до зменшення цього перекриття в середині і збільшенню над поверхнею в місцях увігнутостей.

При діаметрах, що перевищують 70 нм, кривизна поверхні зменшується при збільшенні діаметра до такого ступеня, що перекриття π_r -орбіталей буде незмінним при подальшому збільшенні діаметру нанотрубки.

3.3.2. Структура і види вуглецевих нанотрубок

Вуглецеві нанотрубки являють собою протяжні структури у вигляді порожнього циліндру, які складаються із одного чи декількох згорнутих в трубку графітових шарів з гексагональною організацією вуглецевих атомів (рис. 3.9).

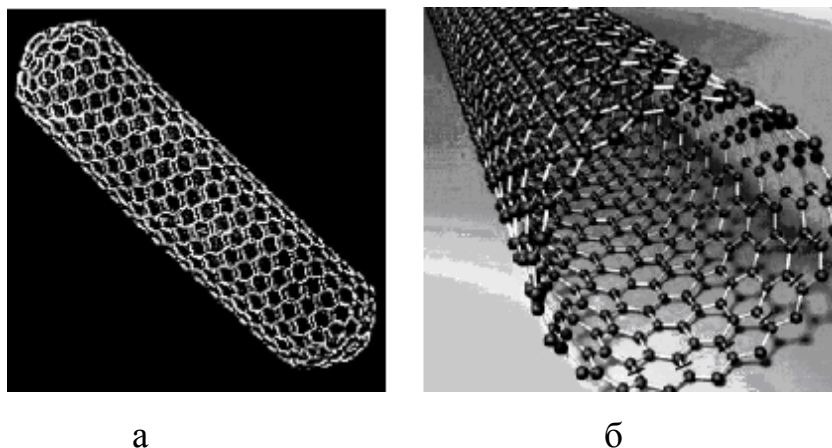


Рис. 3.9. Схематичне зображення вуглецевої нанотрубки (а) і розташування атомів на її поверхні (б)

Вуглецеві нанотрубки як нова алотропна форма вуглецю були відкриті японським фізиком С. Ііджима у 1991 р.

Діаметр вуглецевих нанотрубок складає 1-150 нм, а довжина вимірюється десятками і сотнями мікрометрів та постійно зростає з удосконаленням технології їх отримання.

На поверхні трубки атоми вуглецю розташовані у вершинах правильних шестикутників. Кінці трубки закриті за допомогою шести п'ятикутників. Фактично нанотрубки можна представити як лист графіту, який згорнутий у безшовний циліндр.

Вуглецеві нанотрубки можуть мати різну атомну структуру і, відповідно, різні властивості (рис. 3.10).

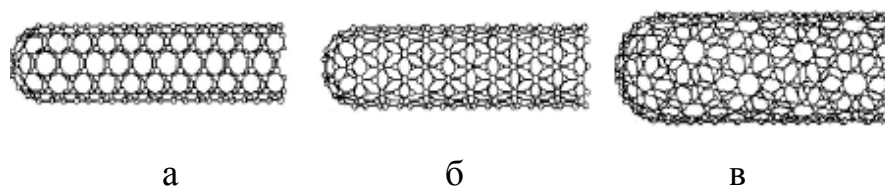


Рис. 3.10. Приклади деяких можливих структур вуглецевих нанотрубок, які залежать від способу згортання графітового листа:

а – кресельна структура; б – зигзагоподібна структура; в – хіральна (спіралевидна) структура

Існують, подібно до фулеренів, і багатошарові нанотрбки (рис. 3.11), які відрізняються від одношарових значно більшою широкую різноманітністю форм і конфігурацій як у подовжньому, так і у поперечному напрямку.

Структура типу «російської матрьошки» (russiandolls) являє собою сукупність коаксіально укладених один в одний одношарових нанотрубок (рис. 3.11, а).

Інший різновид такої структури – сукупність укладених коаксіальних призм (рис. 3.11, б). Є структури, що походять на свиток.

Для всіх структур відстань між сусідніми графітовими шарами близька до величини 0,34 нм, тобто відстані між сусідніми площинами кристалічного графіту. Реалізація тієї чи іншої структури в конкретній експериментальній ситуації залежить від умов синтезу нанотрубок.

В дійсний час вирощують в достатній кількості не тільки одиночні нанотрубки, але і впорядковані агрегати – зв'язки (bundles), колонії (arrays) і троси (ropes), якими можна маніпулювати при утворенні пристроїв та приладів (рис. 3.11, г, д).

В якості основи функціональних матеріалів і пристроїв найбільш перспективні однорідні одношарові нанотрубки, які можуть бути практично бездефектними.

Поряд з сфероїдальними вуглецевими структурами можуть також утворюватись і циліндричні структури – так звані нанотрубки, які розрізняються фізико-хімічними властивостями.

Основним елементом вуглецевих нанотрубок є згорнутий в циліндр графеновий лист, тобто моношар, який викладений правильними шестикутниками, у вершинах яких розташовані атоми вуглецю. За кількістю шарів, які утворюють нанотрубку, розрізняють одностінні та багатостінні нанотрубки.

Дослідження за допомогою електронної мікроскопії показують, що більшість нанотрубок складається із декількох графенових шарів, чи вкладених один в одний, чи накручених на одну вісь. Відстань між сусідніми графеновими шарами приблизно дорівнює 0,34 нм, тобто відстані між сусідніми площинами кристалічного графіту. На практиці ця відстань спотворюється через вплив сусідніх нанотрубок. Наявність дефектів приводить до спотворення прямолінійної форми нанотрубки в формі гармошки.

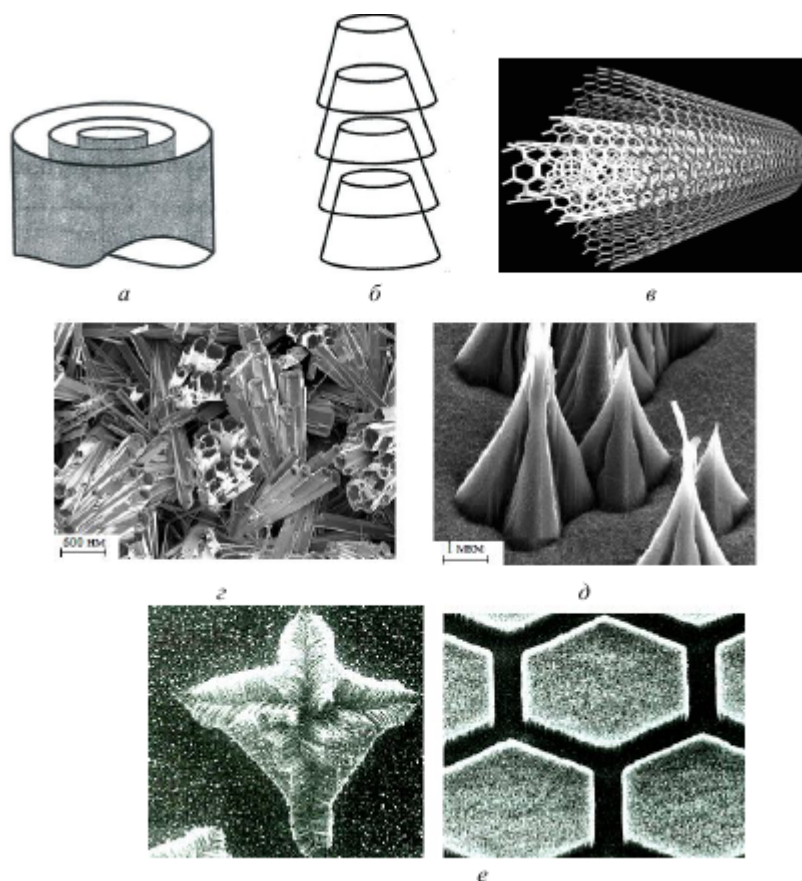


Рис. 3.11. Приклади структур на основі вуглецевих нанотрубок: а, б – схеми багатошарових циліндричних та конічних нанотрубок відповідно; в – багатошарова нанотрубка $C_{60} / C_{240} / C_{540}$; г – «колонії» вуглецевих нанотрубок; д – «зв'язки» вуглецевих нанотрубок на поверхні кремнію; е – приклади нанотрубок, які штучно (каталітично) вирощені в спеціальних шаблонах

3.3.3. Топологічні і метричні характеристики нанотрубок

Ще один тип дефектів багатошарових нанотрубок пов'язаний з впровадженням в поверхню, яка складається із правильних шестикутників, деякої кількості п'ятикутників та семикутників. Це приводить до порушення циліндричної форми, причому впровадження п'ятикутника викликає опуклий вигин, а впровадження семикутника – виникнення увігнутого вигину. Таким

чином, подібні дефекти обумовлюють появу зігнутих та спіралевидних нанотрубок. Різні структурні характеристики вуглецевих нанотрубок повинні приводити до відмінностей в електронній структурі даних об'єктів.

3.3.4. Властивості вуглецевих нанотрубок і перспективи їх отримання

Властивості нанотрубок цілком залежать від їх геометрії. Від хіральності залежать електричні властивості нанотрубок: вони можуть виявляти металеву провідність, чи бути напівпровідниками. Третина нанотрубок мають металевий тип провідності, решта – напівпровідники з шириною забороненої зони від декількох десятих до 2 еВ, яка зростає зі зменшенням діаметра нанотрубки. В індивідуальних нанотрубках виявлений електромеханічний ефект, який проявляється в значному змінненні електропровідності нанотрубки навіть при незначному вигині. Нанотрубки мають капілярні властивості і можуть бути заповнені іншими елементами, у тому числі можлива сорбція водню, що важливо для розвитку водневої енергетики. Таким чином, нанотрубки можна використовувати як контейнери для накопичення хімічно і біологічно активних речовин: отруйних газів, компонентів палива і розплавлених металів. Нанотрубки мають високу питому поверхню і хімічну стабільність, що дозволяє використовувати їх у якості електродів для високоємних електрохімічних конденсаторів великої потужності. Крім того, вони характеризуються високою каталітичною активністю та механічною міцністю. Додавання нанотрубок в різні сплави дозволяє суттєво підвищити зносостійкість, міцність і тріщиностійкість. Нанотрубки також використовують при розробці нових мастил і охолоджуючих сумішей, для підвищення ресурсу механічних вузлів тертя транспортних систем.

Вуглецеві нанотрубки мають значні емісійні властивості при невисоких електричних полях. Вони проявили себе як джерела інтенсивної

автоелектронної емісії. Такі властивості дозволяють розробляти на основі нанотрубок високоефективні низьковольтні та низькотемпературні термоеміттери електронів, а також польові пристрої для утворення економічних плоских дисплеїв, джерела світла, вакуумні датчики тиску і т.ін. В нанотрубках виявлена надпровідність при температурах близьких до 4 К.

Форма вуглецю, що розглядається, займає за своєю структурою проміжне положення між графітом і фуллереном. Однак багато властивостей нанотрубок не мають нічого спільного із вказаними структурами. Це дозволяє розглядати дані вуглецеві утворення як самостійний матеріал.

Завдяки особливостям своєї будови (високій міцності зв'язку, високій щільності упаковки атомів, відсутності чи малій щільності дефектів структури) нанотрубки мають унікальні фізико-хімічні, механічні властивості.

Збільшення різноманітності незвичайних властивостей нанотрубок і широкі перспективи утворення на їх основі функціональних і конструкційних матеріалів відкриває модифікування вуглецевих нанотрубок, яке може бути здійснено декількома способами:

- заповнення внутрішніх порожнин речовинами, які змінюють їх електронні, магнітні чи механічні властивості;
- «щепленням» до вуглецевих нанотрубок різних функціональних груп;
- заміщення частини вуглецевих атомів у вуглецевих нанотрубках на атоми інших елементів;
- частковим чи повним «розкриттям» подвійних зв'язків на бокових поверхнях шляхом з'єднання тих чи інших реагентів.

Серед багатьох незвичайних властивостей вуглецевих нанотрубок та їх модифікацій важливішими є наступні:

- нанотрубки демонструють високі значення міцності на розтягнення та вигин;
- зв'язки між атомами вуглецю в графітовому листі є найбільш сильними серед відомих;

- щільність одношарових вуглецевих нанотрубок більше ніж у 5 разів менша, ніж щільність сталі, а міцність більше ніж у 20 разів вища;
- питома міцність нанотрубок може більше, ніж в сто раз перевищувати аналогічний параметр для сталі.

Модуль Юнга вуглецевих нанотрубок складає від 0,5 до 2 ТПа (для сталі $E = 0,21$ ТПа), що визначає їх високу жорсткість. При цьому вуглецеві нанотрубки дуже пружні при вигині, що обумовлено малою товщиною стінки нанотрубки ($\sim 0,43$ нм), їх бездефектністю. Крім того, вуглецеві кільця стінок у вигляді правильних шестикутників при вигині змінюють свою структуру, але не рвуться (рис. 3.12).



Рис. 3.12. Поведінка вуглецевих нанотрубок при деформації

Із таких трубок можна виготовляти легкі композитні матеріали граничної міцності для потреб техніки нового століття – силових елементів мостів і споруд, конструкцій компактних літальних апаратів, елементів турбін, силових блоків двигунів з гранично малим питомим споживанням палива і т. ін.

Однією з перспектив є утворення космічних ліфтів, які здатні здійснювати транспортування грузів на космічні станції. Невелика нитка діаметром 1 мм, яка складається із нанотрубок, могла б витримати груз у 20 т, що в декілька сотен мільярдів разів більше її маси. Подібні роботи ведуться в лабораторіях NASA.

Вуглецеві нанотрубки – ідеальний зміцнюючий матеріал для композиційних матеріалів з полімерною, металевою матрицею. Наприклад, добавка лише 10-12% багат шарових вуглецевих нанотрубок до пропілену приводить до подвоєння його міцності на розрив. Добавка 5% нанотрубок до алюмінію збільшує міцність на розрив у 2 рази.

Одна із важливих задач технології в області нових вуглецевих матеріалів полягає в утворенні нанотрубок «нескінченної» довжини.

Однією з причин високої провідимості вуглецевих нанотрубок є дуже мала кількість дефектів, що викликає розсіяння електронів.

Вуглецеві нанотрубки можуть стати ідеальними з'єднуючими проводами. Очікується, що електричні кабелі, які виготовлені із нанотрубок, при кімнатній температурі будуть мати електропровідність на два порядки вище, ніж мідні кабелі.

Унікальною особливістю нанотрубок є те, що їх електропровідність залежить від їх діаметра і хіральності (напрямку згортання трубки відносно графітового листа). В залежності від цих факторів нанотрубки можуть проявляти металеві (рис. 3.10) чи напівпровідникові (зигзагоподібна структура) властивості.

Сутність електромеханічного ефекту у вуглецевих нанотрубках полягає в значному зміні електричної провідимості нанотрубки навіть при невеликому вигині. Прикладом застосування такого ефекту можуть бути мікрофон з активним перетворювачем на основі нанотрубок, перетворювач електромагнітного сигналу в звукові коливання, надмініатюрний транзистор і т.ін.

Ефект світіння нанотрубок полягає в тому, що спостерігається їх світіння при пропусканні через них електричного струму.

Нанотрубки – унікальні квантові об'єкти, оскільки їх діаметр менше довжини хвилі електрону, а довжина – макроскопічна, що є основою для їх використання в якості квантових кілець і нанокатушек, циліндричних резонаторів лазерів ультрафіолетового діапазону.

Аналогічно фулеренам, в порожнинах всередині нанотрубок можна розташовувати атоми інших речовин. Легування нанотрубок домішками заміщення чи впровадження дозволяє керувати в широкому діапазоні електричними, оптичними, механічними та іншими властивостями і має велике значення для прикладних завдань, оскільки нанотрубку, що заповнена матеріалом провідником чи надпровідником, можна розглядати як найбільш мініатюрний із відомих до дійсного часу елементів мікроелектроніки.

Завдяки капілярним ефектам можна використовувати нанотрубки як мікроскопічні контейнери для безпечного перевезення хімічно та біологічно активних речовин – білків, отруйних газів, компонентів палива і розплавлених металів.

Сукупність незвичайних властивостей вуглецевих трубок – нанорозмір, висока міцність, пружність, здатність розвивати резонансні механічні коливання, частота яких визначається геометрією трубки та її пружністю. Виявлення «інтелектуальних» властивостей дозволяє використовувати дані структури в якості високочутливих інструментів та приладів (рис. 3.13).

Незвичайні властивості передбачають широке практичне застосування нанотрубок – як самостійного матеріалу (мікроелектроніка, електротехнічна, хімічна промисловість, біологія та медицина), і як елементарного об'єкту нанотехнологій при утворенні покриттів, композиційних матеріалів граничної міцності (машинобудування, будівництво, медицина і т. ін.).

За об'ємами виробництва вуглецеві нанотрубки займають друге місце серед різних груп наноматеріалів.

3.4. Вуглецеві нановолокна

Вуглецеві нановолокна являють собою одновимірні часто увігнуті утворення з поперечним розміром 10-100 нм і довжиною 1000 нм. Вуглецеві нановолокна можуть складатись із плоско паралельних площин,

перпендикулярних до осі волокна, із довжиною стінки графенових конусів чи зрізаних конусів малих ширини і висоти ($\approx 2\div 10$ нм). Існують волокна типу «карточная колода», площини яких паралельні осі волокна. Можливо також утворення нановолокон в формі спіралі.

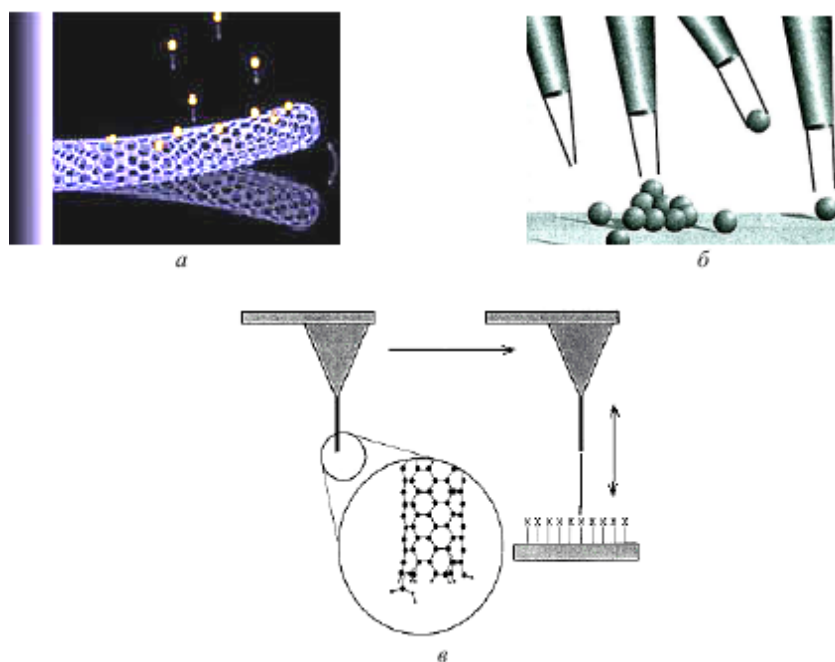


Рис. 3.13. Деякі приклади застосування «інтелектуальних» властивостей нанотрубок: а – нановажелі (під дією груза нанотрубка вигинається та змінюється частота її коливань, що дозволяє «зважити» об'єкт масою $10^{-12} - 10^{-15}$ г); б – нанопінцет, за допомогою якого можна здійснити захват і перенос часток нанометрових розмірів; в – хімічно модифіковані нанотрубки в якості зонду для дослідження хімічного складу поверхні

Відстань між графеновими площинами в нановолокнах відповідає міжплощинній відстані в графіті. Довжина зв'язків між гексагонами – 0,142 нм, а міжплощинні відстані складають 0,335 нм.

Вуглецеві волокна на основі поліакрилнітрида складаються із фібрил, які формують шари, орієнтовані переважно уздовж осі волокна. В середині шару атоми вуглецю розташовані подібно атомам в графіті і зв'язані між

собою сильним ковалентним зв'язком. Зв'язок між шарами забезпечується слабкою вандерваальсовою взаємодією.

Кристалічна структура вуглецевих волокон може бути описана п'ятьма параметрами: періодами трансляції уздовж кристалографічних осей a і c (чи міжплощинними відстанями $d_{002} = c / 2$ і $d_{110} = a / 2$), а також відповідними середніми розмірами областей когерентного розсіювання L_c , $L_a \parallel$, $L_a \perp$.

3.4.1. Властивості нановолокон

Вуглецеві волокна на відміну від тих об'єктів, що розглядались раніше, – лінійні системи, які характеризуються анізотропією властивостей. Вони мають високу питому поверхню, електропровідність і міцність, що дозволяє утворювати на їх основі ефективні носії каталізаторів для різних процесів. Пружні властивості і відносно висока електропровідність дозволяють рекомендувати вуглецеві нановолокна як зміцнюючий і провідний компонент в клеї для склеювання металевих матеріалів. Вивчається також можливість використання вуглецевих нановолокон для зворотнього зберігання водню. Крім того, навіть дуже невелика кількість вуглецевих нановолокон, яка введена в полімерну матрицю, може суттєво покращити механічні властивості основного матеріалу чи змінити такі властивості, як електропровідність, п'єзорезистивність, електромагнітне екранування, характеристики поглинання і розсіювання теплоти.

3.4.2 Структурні характеристики вуглецевих волокон

Досліджували вуглецеві волокна товщиною 18 мкм і 30 нм, які отримані із поліакрилонітрила. Рентгенофазовий аналіз зразка крупного волокна показав, що він має однофазну структуру гексагонального графіту.

Аналогічний результат отриманий при рентгенофазовому аналізі нанорозмірного волокна, і в цьому випадку на дифрактограмі з'являються тільки лінії графіту з гексагональною структурою.

Дифрактограми від крупного волокна, яке розташовано вертикально і горизонтально, фактично не відрізняються, тобто отримана дифракційна картина не змінюється при зміні геометрії зйомки, оскільки досліджені волокна являють собою джгути.

Дифрактограма від нанорозмірного зразка отримана при хаотичному розташуванні волокон в площині зйомки. Періоди ґрат а і с нанорозмірного зразка декілька відрізняються від періодів ґрат крупного волокна.

Товщина крупного волокна складає 18 мкм, а нановолокно тонше у 3000 раз, виміряні товщини тонкого волокна торкаються джгута і складають 30 нм.

3.4.3. Електронна структура вуглецевих волокон

Вуглецеві волокна (ВВ) завдяки особливостям своєї структури мають високу міцність і гнучкість, поряд зі сталевим дротом, але ВВ значно більш легкі і більш теплостійкі. Оскільки вуглецеві волокна складаються із розташованих уздовж волокон паралельних шарів, то їх висока поздовжня міцність забезпечується sp^2 -гібридними зв'язками. Разом з цим в перпендикулярному до волокна напрямку уздовж осі С вони легко розшаровуються через слабкі міжплощинні взаємодії. Для визначення параметрів такої міжатомної взаємодії необхідно вивчити електронну будову цих волокон. Із врахуванням слабкої взаємодії між паралельно орієнтованими графеновими шарами та їх розмірів (довжина шарів 100-200 нм) можна передбачити, що уздовжня міцність забезпечується їх механічним зчепленням.

У ВВ в одному вимірюванні в графенових смугах уздовж волокон зв'язки не розірвані, а в поперечних перетинах волокон присутні розірвані σ -

і π -зв'язки. Таким чином, у ВВ реалізуються sp^2 -гібридні зв'язки уздовж волокон паралельних осі шарів, а в перпендикулярному до волокна напрямі присутні розірвані зв'язки σ і π .

3.4.4. Нанорозмірні особливості електронної структури вуглецевих наноматеріалів

Відмінності в атомній структурі різних модифікацій вуглецю відображаються на нанорозмірних особливостях електронної структури, характерних для кожного із досліджених наноматеріалів.

Встановлено зв'язок між геометрією та розмірами C_{60} , C_{70} , оніонів, наноалмазів, нанотрубок, нановолокон і особливостями їх електронної структури. В кристалічних матеріалах при переході від крупних об'єктів до нанооб'єктів спостерігається енергетична локалізація і перерозподіл електронів станів, які належать розірваним зв'язкам. Виявлено проявлення нанорозмірного ефекту також в ряді вуглецевих нанорозмірних матеріалів, особливістю яких є те, що майже всі σ -зв'язки і переважна більшість π -зв'язків в даних об'єктах замкнені. Енергетичний перерозподіл в основному π -станів обумовлено відмінністю у величині їх π -перекриття в наноматеріалах з різними розмірами. При переході від фулеренів до оніонів, а потім до нанотрубок внаслідок зменшення кривизни поверхні зменшується ступінь π -перекриття P_z -орбіталей в середині часток.

При зниженні симетричності форми нанооб'єктів зростає внесок σ -станів в sp^2 -взаємодії в результаті збільшення перекриття Sp_z -орбіталей з тангенційно направленими орбіталями при зменшенні кривизни поверхні в зрівнянні з рештою нановуглецевих матеріалів.

Зниження симетричності форм наноматеріалів приводить до зменшення відмінностей ступеней π -перекриття Sp_z -орбіталей в середині і над атомними поверхнями з sp^2 -гібридними зв'язками, а також до зменшення

внеску в енергію зв'язку змішаних $\sigma+\pi$ -зв'язуючих станів в середині фулеренів, оніонів, нанотрубок. Крім змінень в π -перекриттях при переході від фулеренів до нановолокон збільшується кількість розірваних зв'язків внаслідок наявності кінців, країв, а особливо дефектів – вакансій, яких в низькосиметричних формах наноматеріалів значно більше, ніж в фулеренах.

Таким чином, нанорозмірний ефект у вуглецевих матеріалах проявляється при переході від крупних до нанорозмірних об'єктів в результаті змін в π -області, пов'язаних зі зміною ступеню перекриття Sp_z -станів.

КОНТРОЛЬНІ ТА ТЕСТОВІ ПИТАННЯ

1. Дайте визначення поняттю «нанотехнологія».
2. Опишіть електронну будову нанокомпозитів і способи впливу на заряд поверхні розділу.
3. У чому полягає міждисциплінарність нанотехнології як напряму?
4. Поясніть вплив структури і електронної будови на властивості вуглецевих трубчастих структур.
5. Вкажіть значення нанотехнології для науково-технічного прогресу?
6. Поясніть, як змінюється ширина забороненої зони для напівпровідників при переході до наноструктур, на прикладі Cd Se.
7. Вкажіть пріоритетні напрями розвитку нанотехнології.
8. Поясніть поняття: квантові ями, квантові проволоки, квантові точки.
9. Охарактеризуйте основні різновиди наноматеріалів.
10. Сформулюйте умову впливу квантових розмірних ефектів на електронні властивості наноматеріалів.
11. Якими розмірами зерен (шарів, включень, пор) характеризуються наноматеріали?
12. Опишіть варіанти згортання одношарових трубок.
13. Поясніть, у чому полягає схожість і відмінність кластерів, наночасток і нанопорошків?
14. Назвіть сполуки і метали, що мають тубулярні та луковичні наноструктури.
15. Дайте загальну характеристику структури наноматеріалів.
16. Опишіть вуглецеві тубулярні та луковичні структури.
17. Опишіть залежність загальної долі поверхневої розділу, а також долей міжзеренних границь та тройних стиків від розміру кристалітів.
18. Опишіть будову ДНК.
19. Охарактеризуйте основні механізми зростання плівок.
20. Охарактеризуйте основні типи розподілу кристалітів за розмірами.

21. Опишіть існуючі типи супрамолекулярної структури.
22. Опишіть основні типи дефектів в наноматеріалах.
23. Сформулюйте поняття супрамолекулярні структури наноматеріалів.
24. Опишіть способи отримання напівпровідникових і металевих нанопроволок на прикладі золота.
25. Назвіть особливості поверхней розділу в наноматеріалах.
26. Опишіть структуру металополімерних наносистем.
27. Вкажіть основні характеристики структури нанополімерів.
28. Опишіть структуру багатокомпонентних полімерних систем.
29. Дайте загальну характеристику тубулярних і луковичних наноструктур.
30. Вкажіть різні типи полімерних макромолекул.
31. Охарактеризуйте основні етапи історії вивчення розмірних ефектів.
32. Опишіть структуру металополімерних наносистем.
33. Назвіть особливості проявлення розмірних ефектів в наноматеріалах.
34. Поясніть, у чому полягає суть квантових розмірних ефектів?
35. Опишіть загальноприйняті уявлення про будову міжкристалітних границь в наноматеріалах.
36. Охарактеризуйте квантові стінки, проволоки і точки.
37. Опишіть будову міжкристалітних границь в наноматеріалі за Глейтером.
38. Наведіть приклади та поясніть вплив розмірних ефектів на електронну структуру наноматеріалів.
39. Поясніть, яким чином змінюються періоди ґрат нанооб'єктів і об'єм кристалічної комірки зі зменшенням розміру зерна?
40. Вкажіть основні фактори, що впливають на нерівноважний стан наноматеріалів.
41. Наведіть приклади та поясніть природу наявності метастабільних фаз в наноматеріалах.
42. Охарактеризуйте особливості фазових перетворень в наноструктурах.
43. Вкажіть метод, за яким оцінюється щільність дислокацій в наноматеріалах.

44. Поясніть, яким чином змінюється теплоємність наноматеріалів в залежності від розміру кристалів?
45. Поясніть, яким чином впливає розмір кристалітів на коефіцієнт термічного розширення і температуру плавлення наноматеріалів?
46. Охарактеризуйте вплив розміру кристалітів на електричні властивості наноматеріалів.
47. Вкажіть дефекти, що виникають в квантових наноструктурах.
48. Вкажіть дефекти наноматеріалів.
49. Охарактеризуйте магнітні властивості наноматеріалів.
50. Поясніть, який механізм зростання часток реалізується при нормальному розподілі за розмірами?
51. Поясніть, у чому полягають основні особливості методів консолідації наноматеріалів?
52. Вкажіть переваги та недоліки технології плівок і покриттів як методу виготовлення наноматеріалів?
53. Опишіть основні типи дефектів в наноматеріалах.
54. Охарактеризуйте основні методи отримання напівпровідників.
55. Вкажіть механізми зростання плівок із пару.
56. Сформулюйте поняття кластерно-консолідованих матеріалів.
57. Поясніть, яким чином формуються гетероструктури з квантовими точками?
58. Сформулюйте поняття зерна чи кристаліта наноматеріалів.
59. Охарактеризуйте методи отримання вуглецевих наноструктур.
60. Опишіть основні області застосування нанопористих матеріалів.
61. Опишіть фулерени і тубулярні наноструктури.
62. Вкажіть розмір нанооб'єктів:
 - а) 0,1 – 100 нм;
 - б) 10 – 1000 нм;
 - в) 0,001 – 1 нм;
 - г) 100 – 10000 нм.
63. Якій величині в метрах відповідає 1 нм:
 - а) $1 \text{ нм} = 10^{-9}$;
 - б) $1 \text{ нм} = 10^{-6}$;
 - в) $1 \text{ нм} = 10^{-3}$;
 - г) $1 \text{ нм} = 10^{-2}$.

64. Наноматеріали – це матеріали, основні структурні елементи яких не перевищують певний розмір в напрямку:

- а) одному; в) трьох;
- б) двох; г) чотирьох.

65. Головна роль в наноматеріалах належить:

- а) поверхням розділу; в) дислокаціям;
- б) вакансіям; г) порам.

66. Суть методу Глейтера полягає в отриманні ультрадисперсних порошків шляхом:

- а) випаровування-конденсації; в) впливу високих тисків;
- б) вакуумної консолідації; г) а+б+в.

67. Який розмір має зерно в однофазних наносистемах:

- а) 5-10 нм; в) 2-3 нм;
- б) 15-20 нм; г) 40-60 нм.

68. Яким методом досліджують текстуру наноматеріалів:

- а) оптична мікроскопія; в) РСА;
- б) растрова електронна мікроскопія; г) твердість.

69. Назвіть концентрацію теплових (рівноважних) вакансій на один атом для металів при $T_{пл}$:

- а) 10^{-8} ; в) 10^{-4} ;
- б) 10^{-12} ; г) 10^{-2} .

70. Вкажіть, який вільний об'єм зафіксований в нанозразках Ni і Au:

- а) 1,5 - 7,0%; в) 4,5 - 6,0%;
- б) 5,0 - 8,0%; г) 8,0 - 10,0%.

71. Вкажіть значення довжини хвилі де Бройля для металів:

- а) 0,1 – 1,0 нм; в) 1,0 – 10,0 нм;
- б) 0,5 – 2,0 нм; г) 0,5 – 3,0 нм.

72. Вкажіть значення довжини хвилі де Бройля для напівпровідників (InSb):

- а) 50 нм; в) 100 нм;
- б) 30 нм; г) 200 нм.

ЛІТЕРАТУРА

1. Наноструктурные материалы: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.
2. Основы нанотехнологий и наноматериалов : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Н.А. Азаренков, А.А. Веревкин, Г.П. Ковтун. – Харьков, 2009.
3. Введение в нанотехнологии: текст лекций / А.И. Грабченко, Л.И. Пупань, Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2012. – 288 с.
4. Углеродные наноматериалы: электронное строение и процессы структурообразования / Я.В. Зауличный, С.С. Петровская, Е.В. Грайворонская, Ю.М. Солонин. – Киев: Наукова думка, 2012. – 277 с.
5. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства/ А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – Т. 172. – 2002. – № 4. – С. 401-428.