

Лекция 3-4

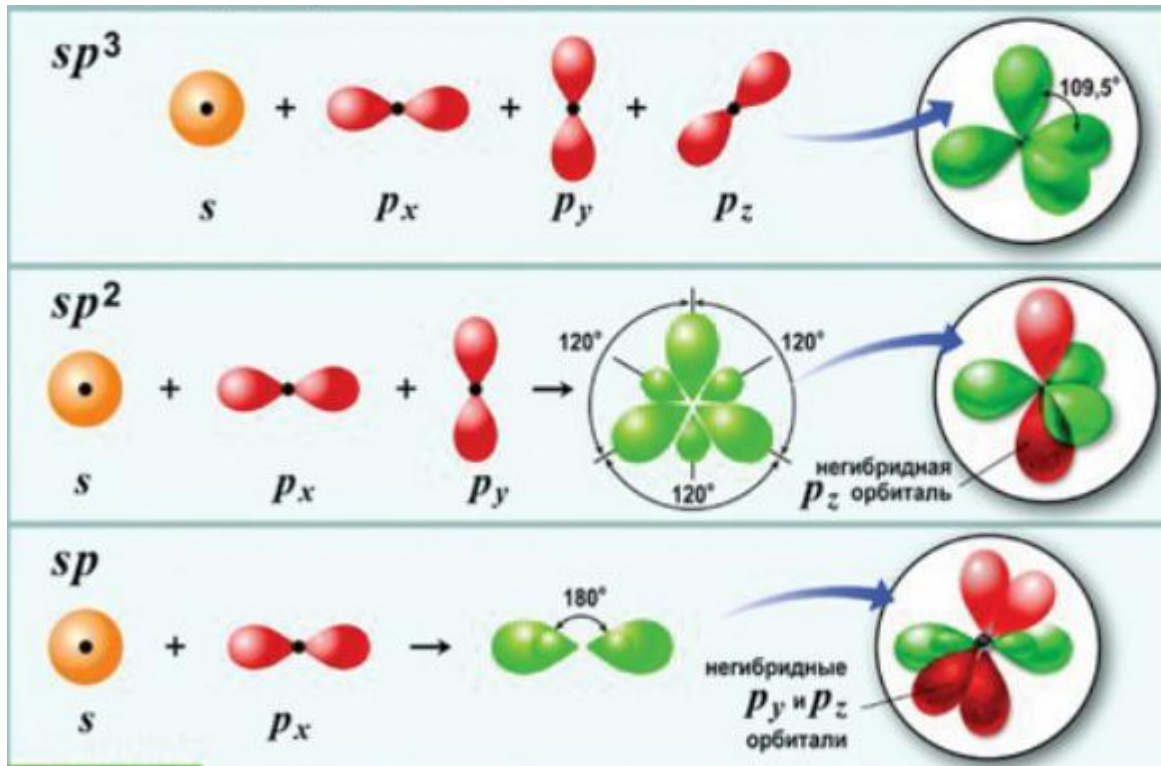
Углеродные нанобъекты Способы создания нанобъектов

Аллотропия (от греч. Allos - иной, tropos - поворот, свойство) существование одного и того же элемента в виде различных по свойствам и строению структур.

1. Различное число атомов в молекуле;
2. Различные кристаллические формы

У углерода самое большое число аллотропов, резко отличающихся по свойствам

Три основных состояния существования атомов углерода:

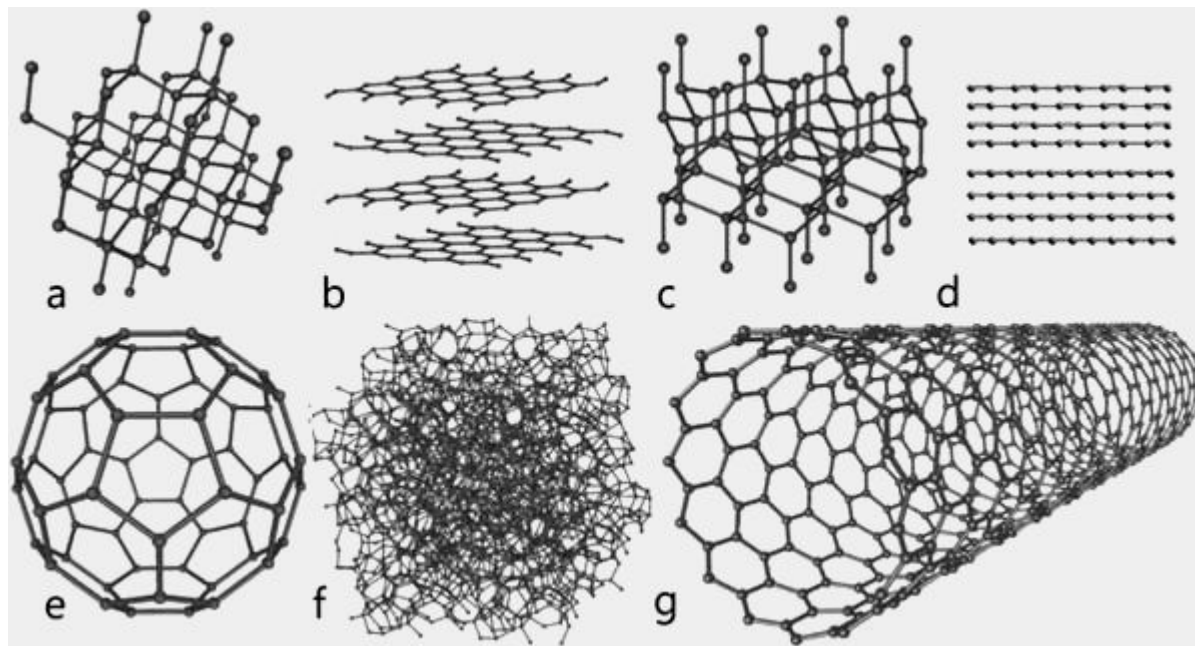


тетраэдр

Плоская
структура

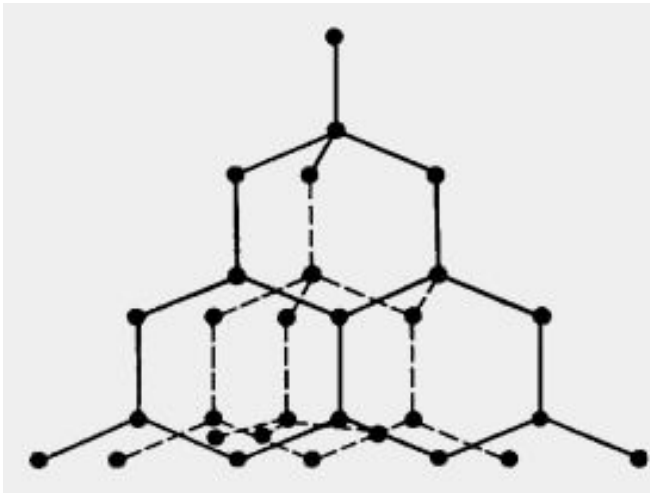
Линейная
структура

sp^3 -гибридизация – алмаз
 sp^2 -гибридизация – графит, графен
 sp -гибридизация - карбин



Кристаллические структуры аллотропных модификаций углерода:
a — алмаз, b — графит, c — **лонсдейлит (гексагональный алмаз)**, d — карбин, e — фуллерен C₆₀, f — аморфный углерод (сажа - ассоциация графеновых кластеров), g — одностенная углеродная нанотрубка.

Алмаз



Твердость по шкале Мооса 10; хрупок, способность к пластической деформации проявляется только при 1800 – 1900°C. Структура алмаза - по существу – одна гигантская макромолекула.

Лонсдейлит - каждый тетраэдрический слой повернут на 60 градусов по отношению к последующему. (на 58% тверже алмаза –открыт в 1967 году)

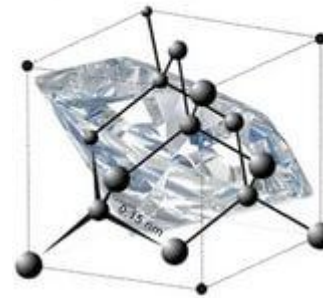
Кристаллическая модификация углерода. Прозрачный, чаще бесцветный или голубоватый, желтоватый или розоватый. При описании алмаза десятки раз повторяют слово «самый» — самый блестящий, самый твердый, самый дорогой и т.д. Название произошло от греч. «адамас» — неодолимый, несокрушимый. В ограненном виде называется «бриллиант» (с франц. — сверкающий).

Ультрадисперсные алмазы (наноалмазы)



Химически инертен. Наиболее широкая область применения наноалмазов : полировальные составы, износостойкие покрытия для нефтедобычи и добавки к машинным маслам.

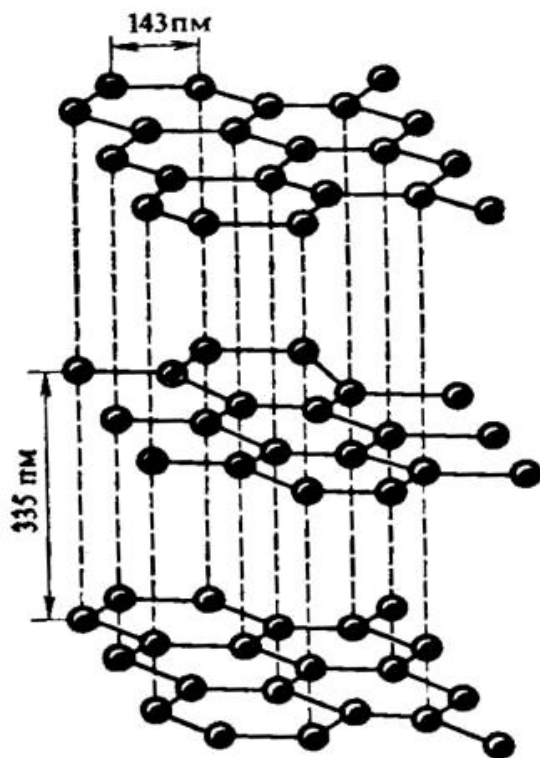
Наноалмаз



В кристалле есть алмазное ядро, покрытое оболочкой из углерода в котором атомы находятся в sp^2 -гибридном состоянии.

В 1980-е гг. в СССР было обнаружено, что в условиях динамического нагружения углеродсодержащих материалов могут образовываться алмазоподобные структуры, получившие название ультрадисперсных алмазов (УДА). В настоящее время всё чаще применяется термин «наноалмазы» . В виде частиц алмаза шаровидной формы 4-6 нм.

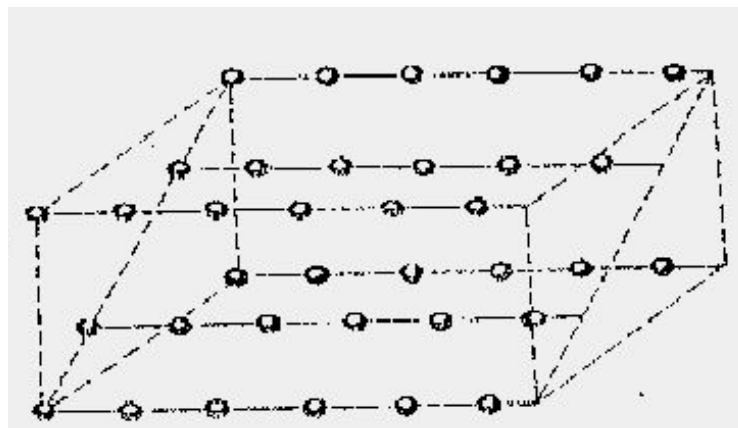
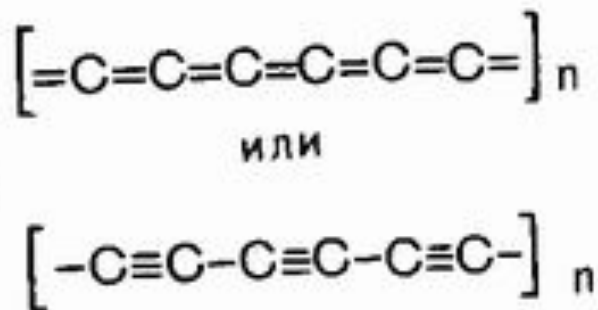
Графит



Твердость – 1-2; плотность 2-2,23 г/см³, хорошо проводит электрический ток (анизотропия). Наиболее устойчивая при обычных условиях модификация углерода.

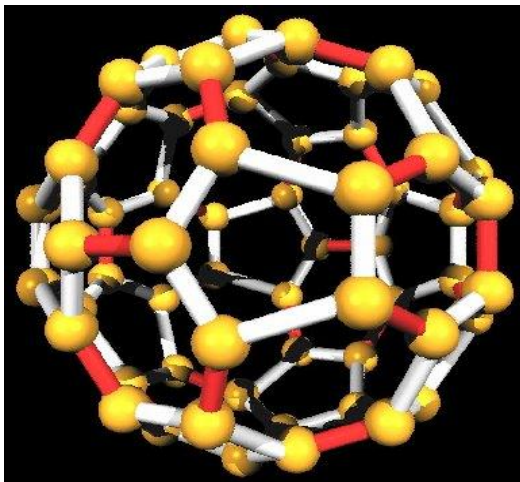
Графит (от др.-греч. — пишу) — минерал из класса самородных элементов. Структура слоистая. Слои кристаллической решётки могут по-разному располагаться относительно друг друга. Слои слабоволнистые, почти плоские, состоят из шестиугольных слоёв атомов углерода. Кристаллы пластинчатые, чешуйчатые.

Третью форму элементарного углерода - карбин, открыли в 60-годах (советские химики во главе с Коршаком). Получен в искусственных условиях: Карбин представляет из себя линейную структуру - сшитые или двойными связями, или чередующимися одинарными - тройными связями цепочки из атомов углерода.

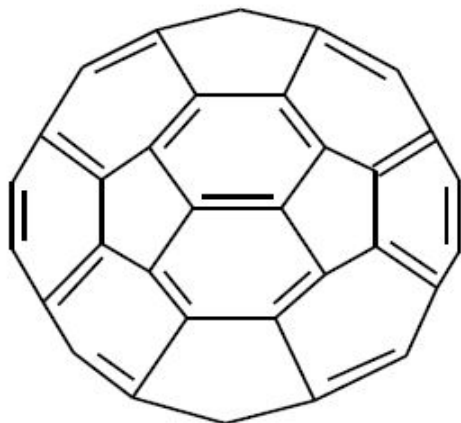
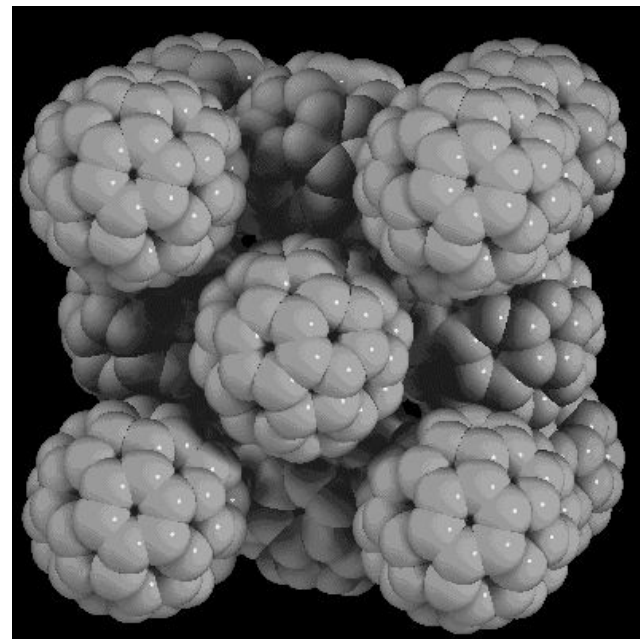


Можно рассматривать как полимер ацетилена.

- Применение:**
1. фотоэлементы – сильные полупроводниковые свойства;
 2. Углеродные волокна – сверхпрочные конструкционные материалы (пуленепробиваемые жилеты, ракетные двигатели, костюмы, обогреваемые электричеством и т.д.)



Фуллерены и структура фуллерита



Фуллерен C_{60} («футболлен»)

Знаменитости фуллерены добились благодаря своей красивой структуре. Самая устойчивая молекула, содержащая 60 атомов водорода – C_{60} .

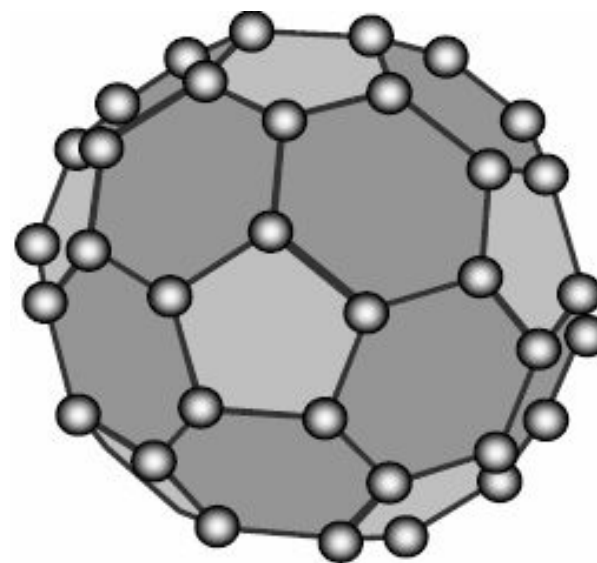
Фуллерены, как новая форма существования углерода в природе наряду с давно известными алмазом и графитом, были открыты в 1985 г. (Смолли, Крото, Керл в 1996 году – Нобелевская премия по химии).

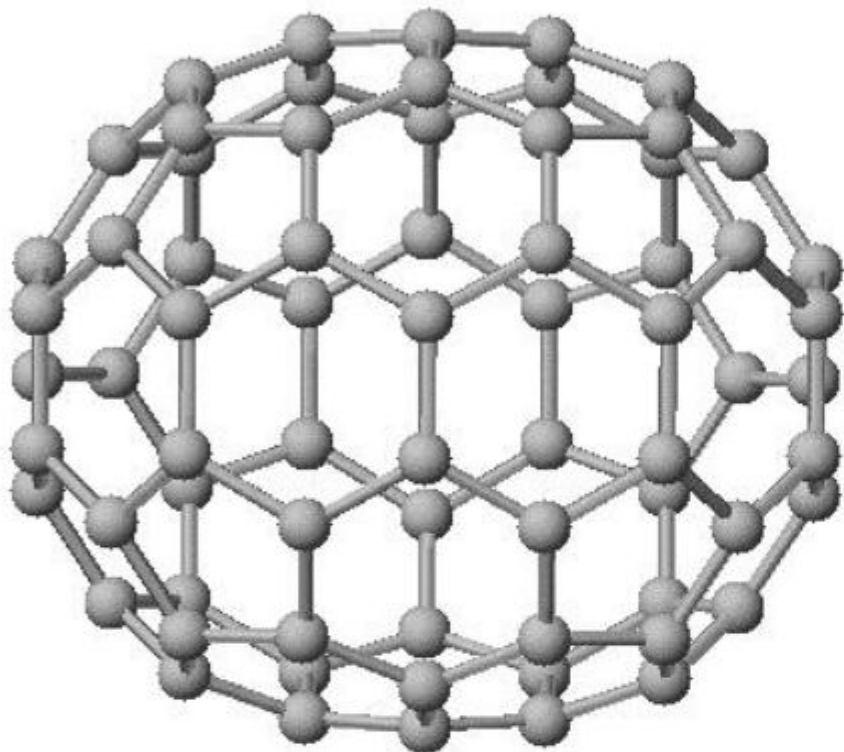
Пентагоны запрещены природой для неорганических соединений. Фуллерен – органическая молекула, а кристалл из таких молекул - фуллерит. Молекулы фуллерена устойчивы даже при температуре $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Оказалось, что молекула C₆₀ состоит из 60 атомов углерода, расположенных на сфере (диаметр ≈ 1 нм) с высокой степенью симметрии и напоминает футбольный мяч.

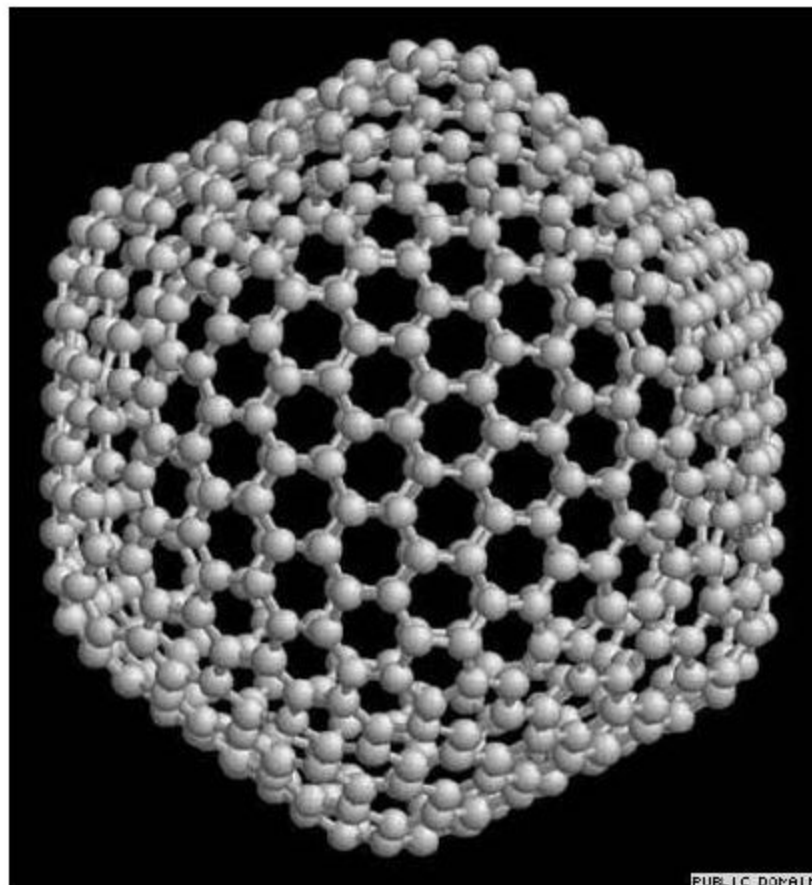
Толщина сферической оболочки 0,1 нм, радиус молекулы 0,357 нм, длина связи С-С в пятиугольнике – 0,143 нм, в шестиугольнике - 0,139 нм.

Атомы углерода образуют 12 правильных пятиугольников и 20 правильных шестиугольников . Молекула названа в честь архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера. Первоначально, C₆₀ получали в небольших количествах, в 1990 г. была открыта технология крупномасштабного производства.





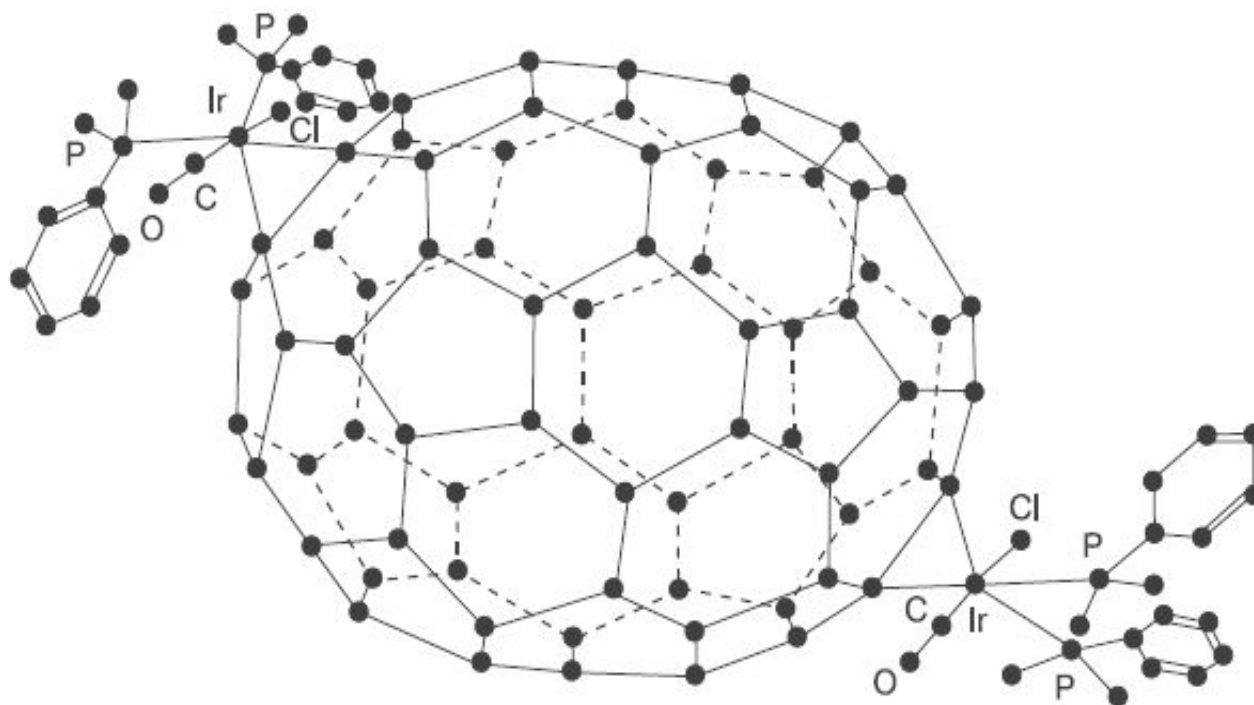
Фуллерен C_{70} эллипсоидный



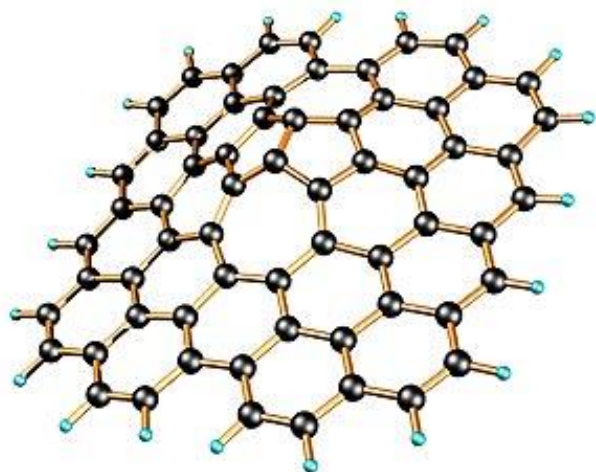
Фуллерен C_{540} , имеющий форму икосаэдра

По мере исследования фуллеренов были синтезированы и изучены их молекулы, содержащие различное число атомов углерода – от 36 до 540.

Структура молекулы фуллерена интересна тем, что внутри него образуется полость, в которую благодаря капиллярным свойствам можно ввести атомы и молекулы других веществ, что дает, возможность их безопасной транспортировки.

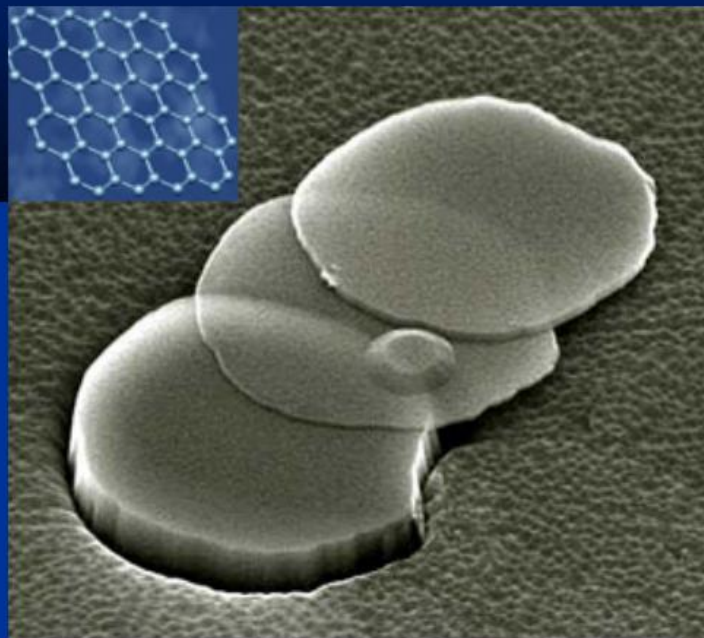


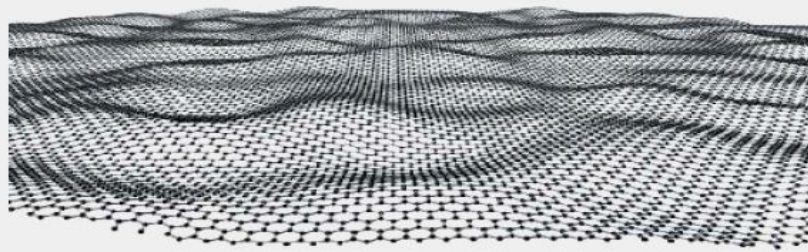
ГРАФЕН 2004 году Андрей Гейм и Константин Новосёлов открыли принципиально новое вещество, названное ими графеном. Это новая - после алмаза, графита, карбина и фуллерена - модификация углерода, представляющая собой двумерную (плоскую) пленку из атомов углерода, расположенных в вершинах шестиугольников по принципу пчелиных сот.



Уникальная электропроводность: В графене реализуется транспорт электронов, на характер которого не влияют подложка и окружающая среда (максимальная подвижность электронов среди всех известных материалов)

Графен — пленка толщиной в атом.





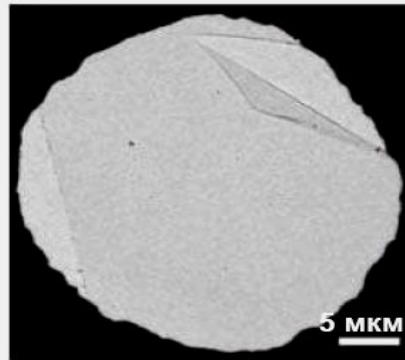
Nature, 2007, v. 446(1), p. 60.

Nano Lett., 2008, v. 8 (8), p. 2442.

Термодинамическая стабильность моноатомного слоя графена обеспечивается гофрировкой поверхности, вызванной тепловыми флуктуациями.

Толщина плоского слоя = 0,35 нм.

Толщина гофрированного слоя ~ 1 нм.

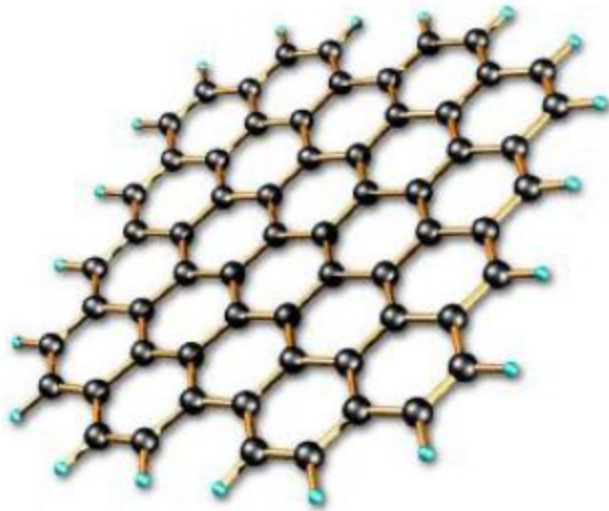


$$\frac{\text{Толщина}}{\text{Длина}} = \frac{0,35 \text{ нм}}{35 \text{ мкм}} = 10^{-5} = \frac{1 \text{ мм}}{100 \text{ м}}$$

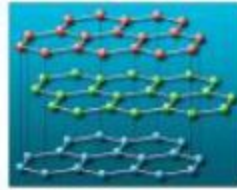
При отношении поперечных размеров к толщине $10^5 \dots 10^7$ моноатомный слой графена способен выдержать без необратимых разрушений воздействие, измеряемое силой, существенно превышающей его собственный вес.

Паутинка из графена толщиной в 0,1 мкм выдерживает груз до 2 т, пленка толщиной в атом прозрачна, а прочность в 200 раз превышает прочность стали.

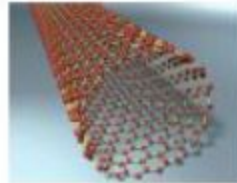
Производные графена



Большая поверхностная энергия должна препятствовать существованию графена в виде изолированного моноатомного слоя.



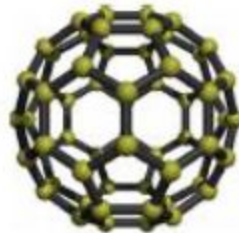
Графит – пакет из расположенных параллельно друг другу плоских слоев графена



Углеродные нанотрубки – слои графена в виде цилиндров.



Углеродные наноконусы – слои графена конической формы.



Фуллерены – сферические образования из графена.

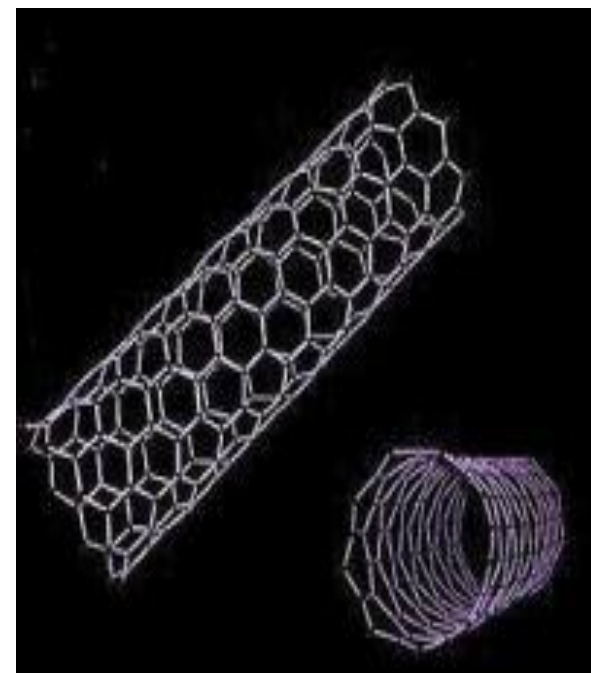
Стабилизируются в результате нанесения на подложку.

Углеродные нанотрубки

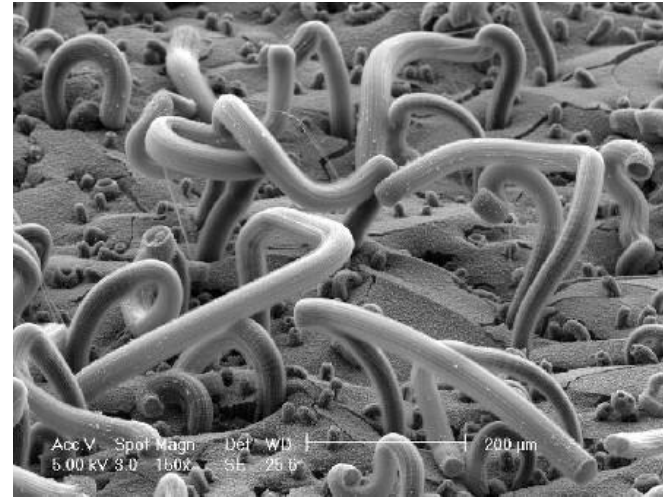
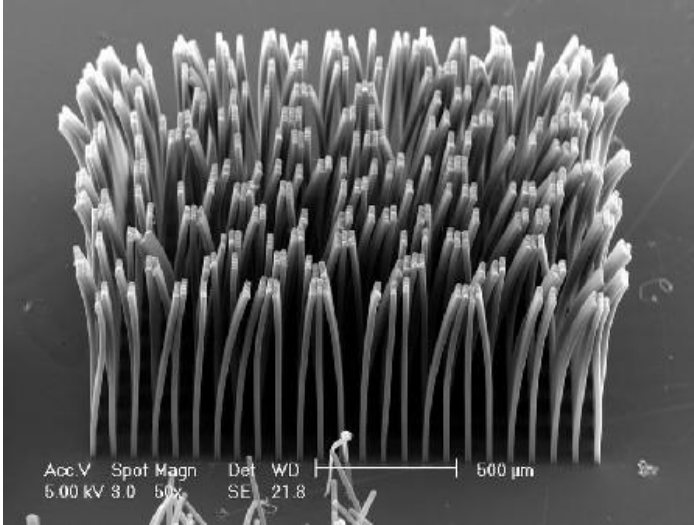
В 1991 году профессор С. Иидзима обнаружил длинные углеродные цилиндры, получившие название нанотрубок.

Нанотрубка – это молекула из более миллиона атомов углерода, представляющая собой трубку с диаметром около нанометра и длиной несколько десятков микрон. В 50-100 тыс. раз тоньше человеческого волоса.

Они в 50-100 раз прочнее стали и имеют в 6 раз меньшую плотность! Модуль Юнга – уровень сопротивления материала деформации – у нанотрубок в двое выше, чем у обычных углеродных волокон. То есть трубки не только прочные, но и гибкие. Под действием механических напряжений, превышающие критические, трубки не ломаются и не рвутся, а перестраиваются.



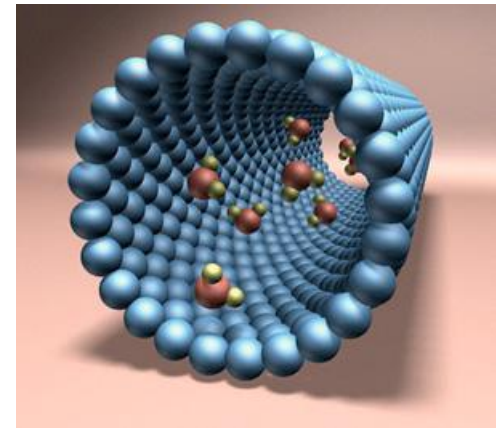
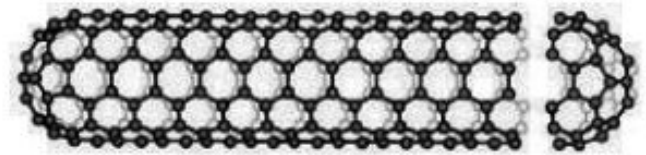
Нанотрубки



Могут быть как проводниками, так и полупроводниками.

Первая нанотрубка была получена путём распыления графита в электрической дуге. Один грамм стоит несколько сотен долларов.

Трубку можно открыть: отжигая при 850 градусов в течение нескольких часов в потоке углекислого газа. 10% откроются. Открытые трубки могут заполняться атомами металлов, газами, например водородом в молекулярном виде. (Экологически чистое топливо в двигателях внутреннего сгорания). *Можно получить золото из свинца – термоядерные реакции внутри нанотрубок.*



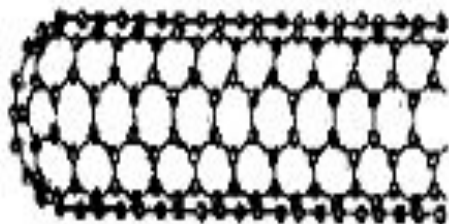
В зависимости от способа свертывания графитового слоя существуют три типа цилиндрических УНТ:

- ахирального типа «кресло» (две стороны каждого гексагона ориентированы перпендикулярно оси УНТ),
- ахиральные типа «зигзаг» (при параллельном положении к оси)
- хиральные (любая пара сторон гексагона расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 или 90°).

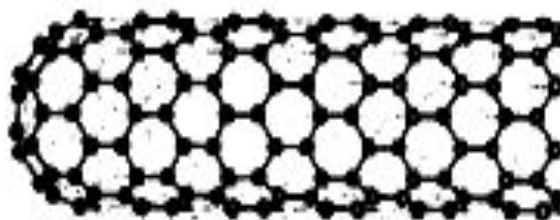
Хиральность – отсутствие симметрии относительно правой и левой стороны.

Углеродные нанотрубки

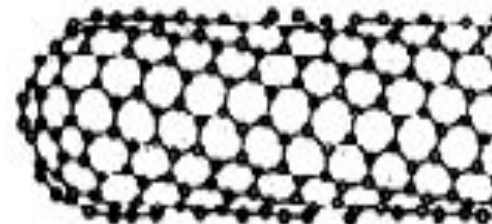
типа «кресло»



типа «зигзаг»



типа «хиральные»



В зависимости от конкретной схемы сворачивания графитовой плоскости (хиральности), нанотрубки могут быть как проводниками, так и полупроводниками.

Многослойные нанотрубки состоят из нескольких графитовых слоев, вложенных друг в друга, либо навитых на общую ось. Расстояние между слоями практически всегда составляет 0,34 нм, что соответствует расстоянию между слоями в кристаллическом графите.

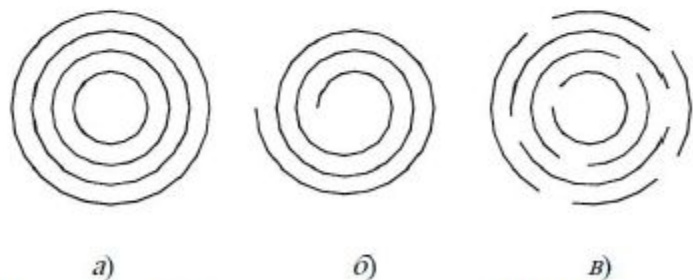


Рис. 36. Модели строения МУНТ:
а) матрешка, б) рулон, в) пачье-маше

Нить диаметром 1 мм из нанотрубок может выдержать груз в 20 т, в несколько миллиардов раз больше собственной массы. Пока максимальная длина – десятки и сотни микрон.

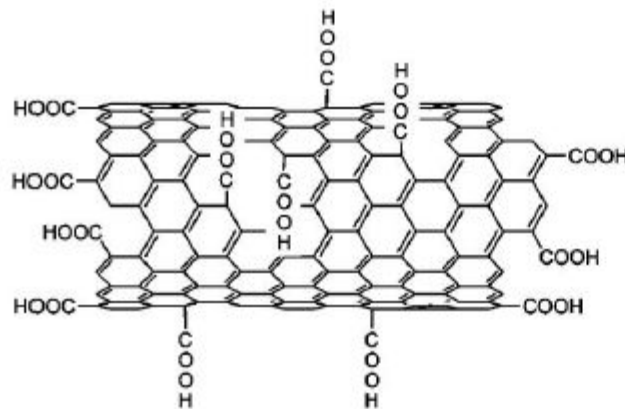
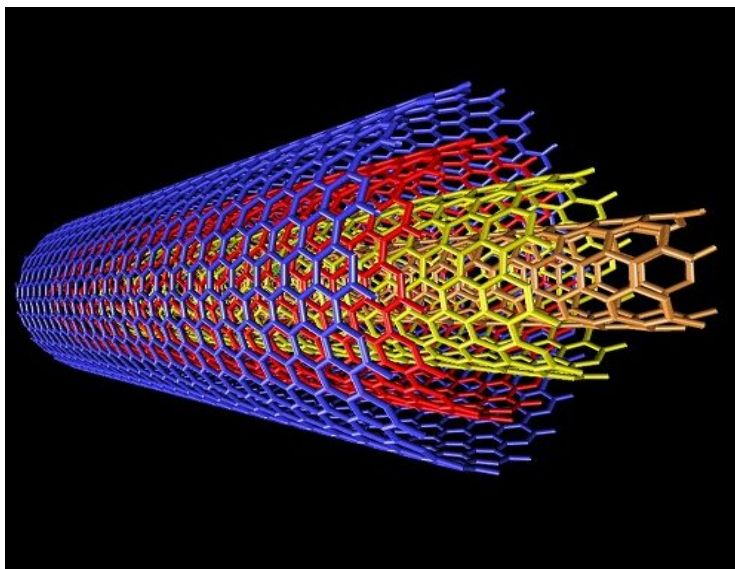


Рис. 38. Химически модифицированные УНТ

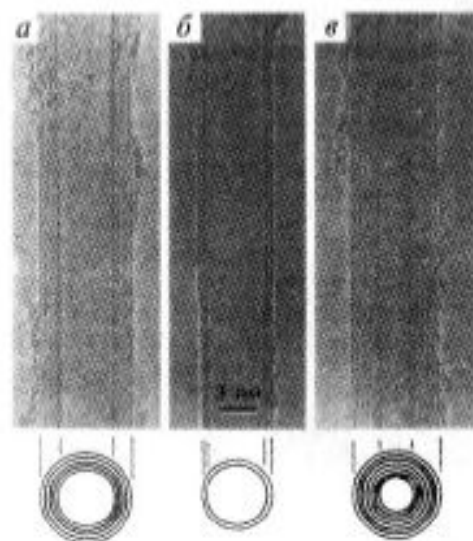


Рис.46. Изображение многостенных (*a* – пятистенных, *б* – двухстенных, *в* – семистенных) нанотрубок в просвечивающем электронном микроскопе. Расстояние между отдельными концентрическими цилиндрами составляет 0.34 нм, что равно расстоянию между соседними слоями в графите

Механические свойства материалов

| Характеристика | Графит | Углеродные волокна | МУНТ | ОУНТ | Сталь |
|--|--------|-----------------------|--------------|---------------|-------|
| Прочность на растяжение, ГПа | 100 | 3–7 | 300– 600 | 300– 1500 | 0,4 |
| Модуль упру- гости, ГПа | 1000 | 200–800 | 500– 1000 | 1000– 5000 | 2000 |
| Удельная прочность, ГПа | 50 | 2–4 | 200– 300 | 150– 750 | 0,05 |
| Удельный мо- дуль упругости, ГПа | 500 | 100–400 | 250– 500 | 500– 2500 | 26 |
| Предельное растяжение, % | 10 | 1–3 | 20–40 | 20–40 | 26 |

Способы создания нанообъектов

Способы создания наноструктур

Все способы получения наноразмерных частиц разделяются на две группы: методы диспергирования и агрегирования.

По первому методу необходимо различными способами измельчить макротело до наночастиц, затратив при этом значительное количество энергии – **сверху-вниз**.

Во втором способе наночастицы образуются в результате химического превращения молекул или атомов в новые образования – **снизу-вверх**.

- Три основных технологических способа использования наноструктур при производстве материалов:
 1. «сверху вниз» – диспергирование, измельчение и др.;
 2. «снизу вверх» – конденсация, объединение атомов, ионов, молекул, концепция «золь-гель»;
 3. **введение нанодобавок в микродозах.**

1. Диспергирование и конденсация.
2. Механические методы получения.
3. Физические методы получения.
4. Физико-химические методы получения.
5. Химические методы получения.

Сверху- вниз и снизу-вверх

Механические методы получения. К этой группе относят измельчение твердых материалов и распыление расплавов.

Диспергирование твердых материалов осуществляют:

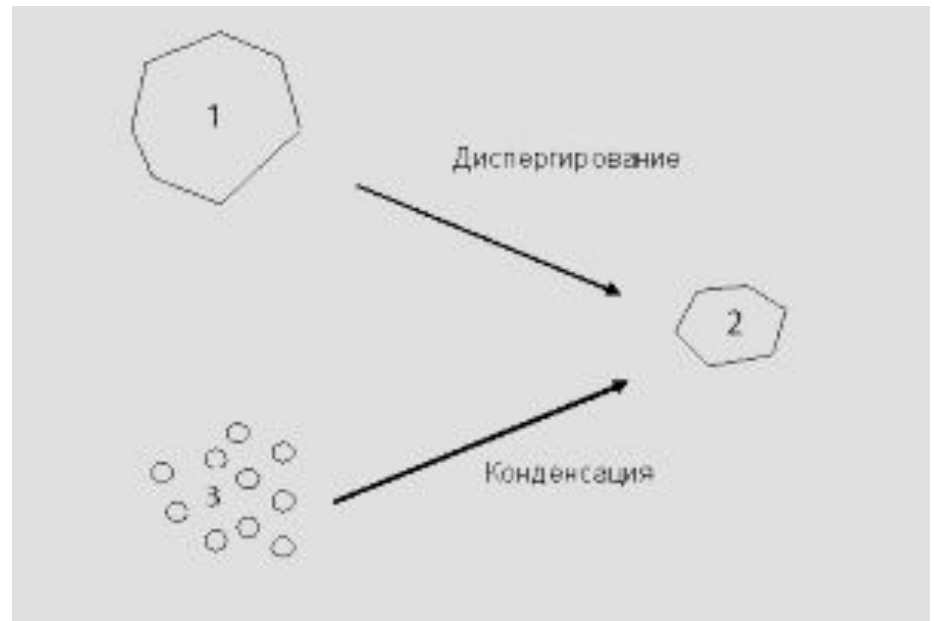
- предварительным дроблением на станках;
- размолем в шаровых и вибрационных мельницах;
- самоизмельчением в вихревых и струйных мельницах;
- воздействием ультразвука в жидких средах.

Диспергирование в жидком состоянии, т.е. распыление расплавов, осуществляют:

- водородом в вакууме;
- сжатым воздухом или паром;
- газами или водой под давлением;
- центробежной силой вращающегося диска.

Диспергирование основано на получении из сплошного и крупного тела 1 более мелких частиц дисперсной фазы 2.

Конденсация же связана с укрупнением мелких частиц 3, в том числе и частиц молекулярных размеров, до частиц дисперсной фазы 2 определенного класса дисперсности.



Физические методы получения.

Наиболее распространенный метод – *испарение вещества и конденсация его паров.*

Физико-химические методы получения. В физико-химических методах получения можно выделить несколько групп.

Первая группа объединяет *электролитические методы, основанные на электролизе растворов или расплавов.* Органозоли металлов, полученные указанным способом, давно нашли широкое применение в технике в качестве катализаторов горения топлив, антифрикционных смазок и т.д.

Вторая группа физико-химических методов получения ультрадисперсных материалов – *синтез и разложение соединений под действием высоких энергий:*

- механохимия (механическое измельчение смеси веществ, которые взаимодействуют с образованием требуемого соединения);
- плазмохимический синтез (взаимодействие металла с газовой плазмой, генерируемой дуговым или индукционным разрядом);
- синтез соединений под действием ударных волн;
- лазерный синтез;
- термическое разложение нестойких соединений

Химические методы получения. *Это многочисленные реакции восстановления, осаждения, гидролиза.*