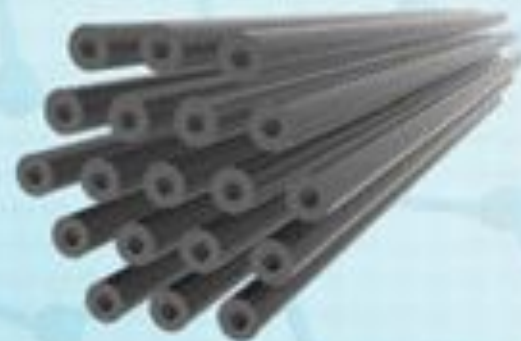
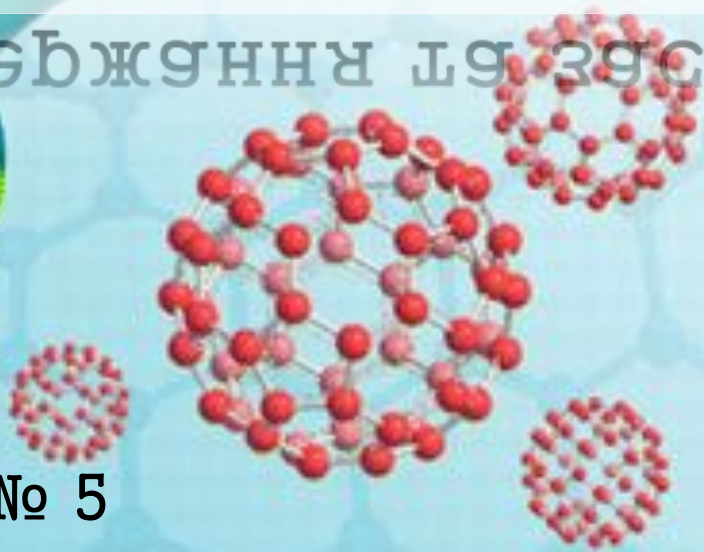
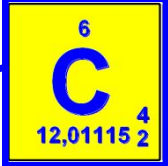


# Наноалотропи Карбону: Класифікація, одержання та застосування



Лекція № 5

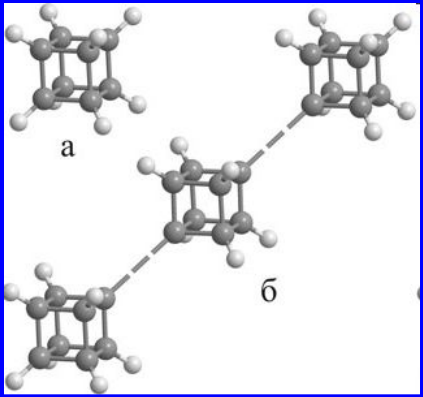
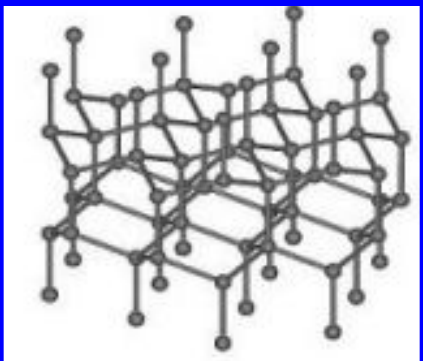
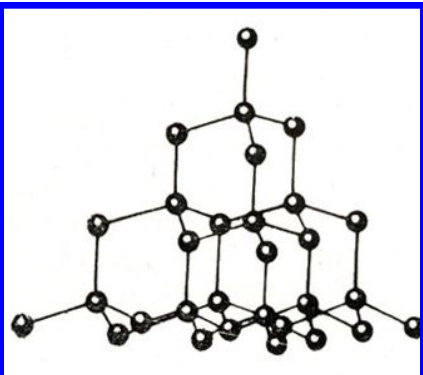
09.03.16



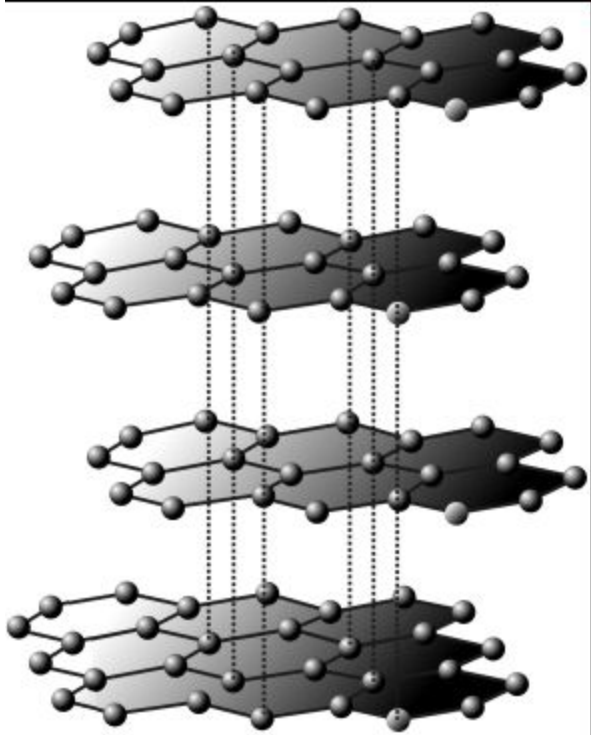
# Карбон



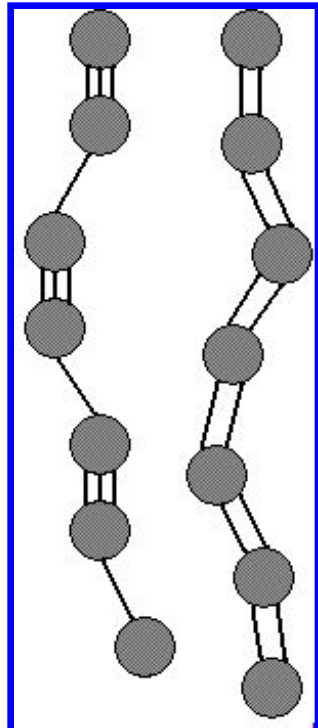
Алмаз  
Лонсдейліт  
Суперкубан



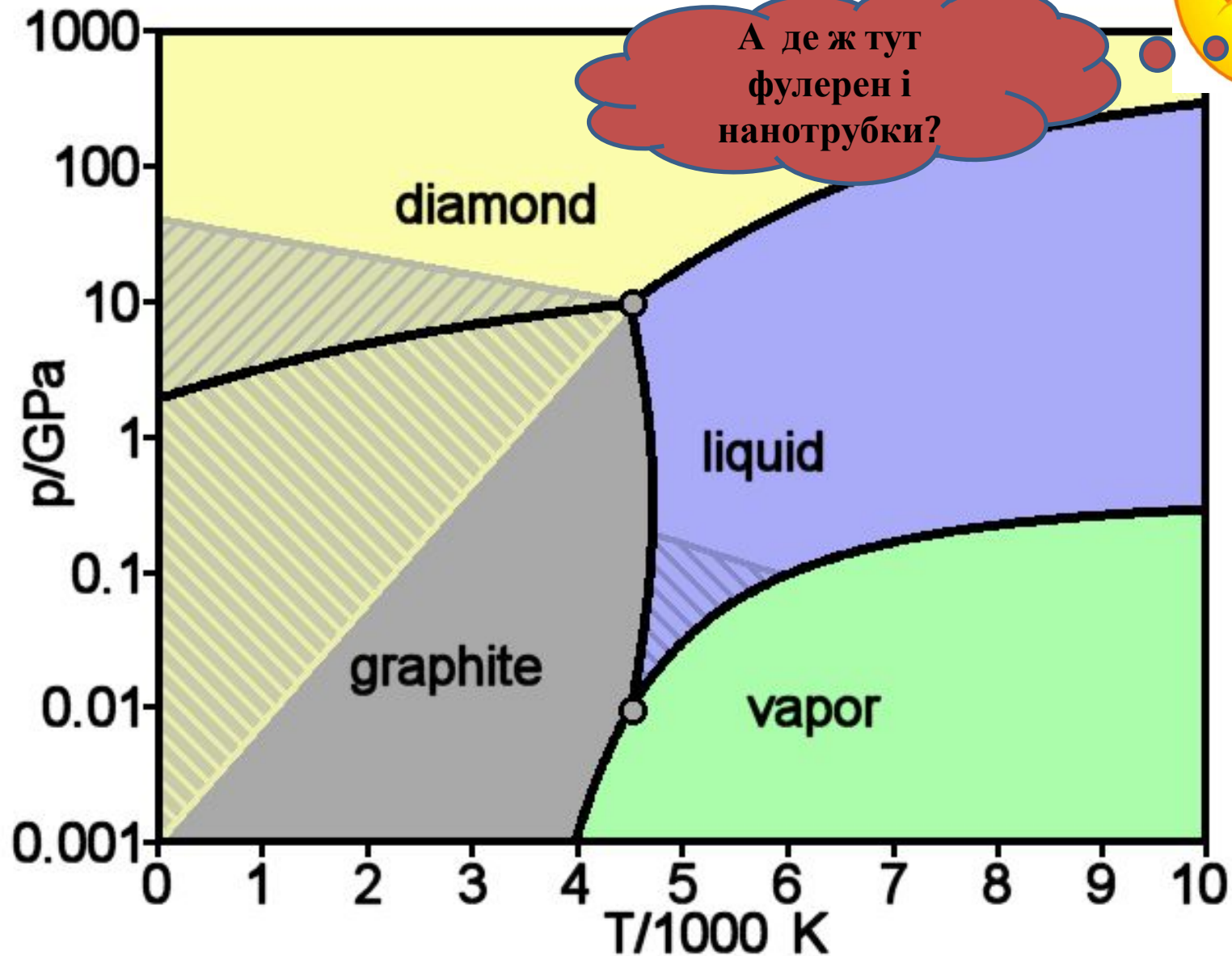
**Графіт:**  
гексагональний АВАВАВ  
Ромбодричний АВСАВС



**Карбін:**  
α та β



# Фазова діаграма





# Гібридизація і

ізомеризація

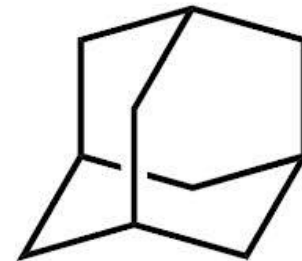
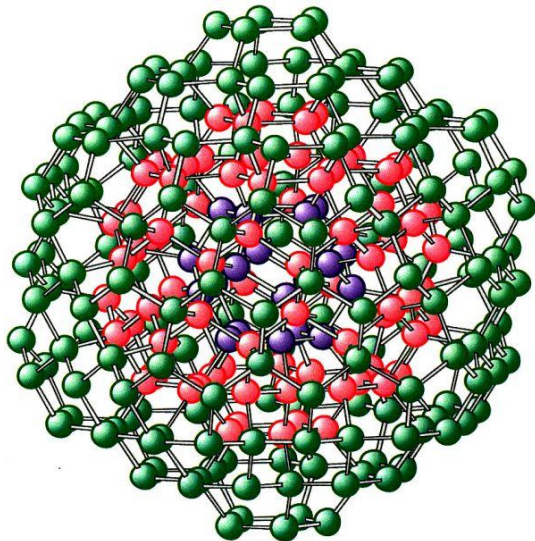
наноалмаз

Алмаз

адамантан

$sp^3$

лонсдейліт



$C_{20}$   
 $C_{32}$

Аморфний  
вуглець

$C_{60}$

СКЛОВУГЛЕЦЬ

$C_{70}$

нанотрубки

$sp$

$sp^2$

карбін

фулерен

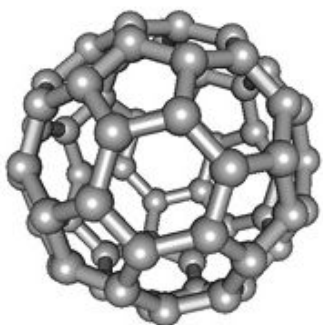
графіт

нанотрубки

графен

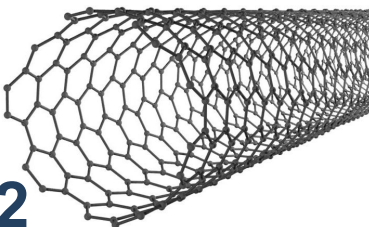
# ТИПИ НАНОАЛЛОТРОПІВ КАРБОНУ:

Фулерени



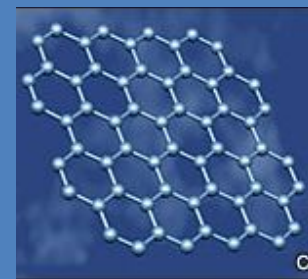
$sp^2$

Нанотрубки

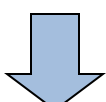


$sp^2$

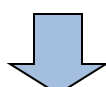
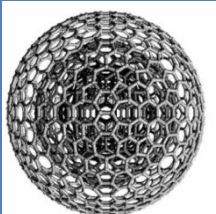
Графен



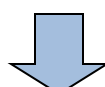
$sp^2$



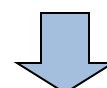
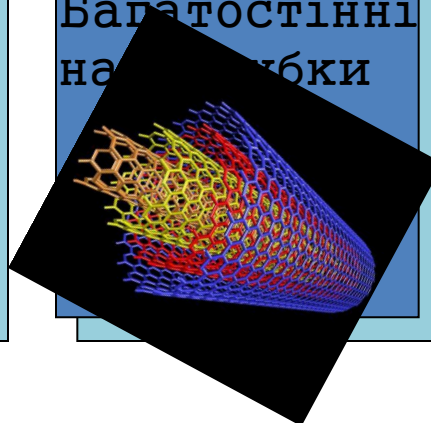
Онїо



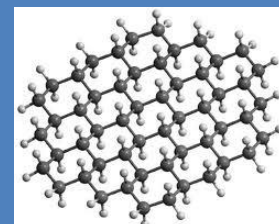
Жмутки з нанотрубок



Багатостінні нанотрубки

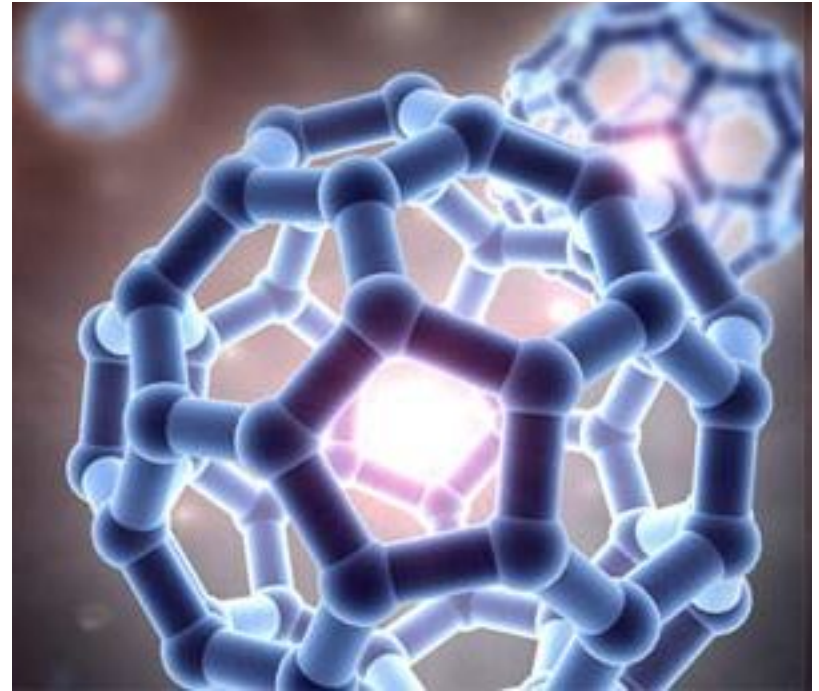


Графен



# Фулерен:

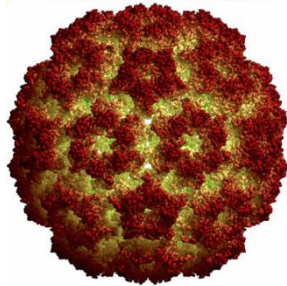
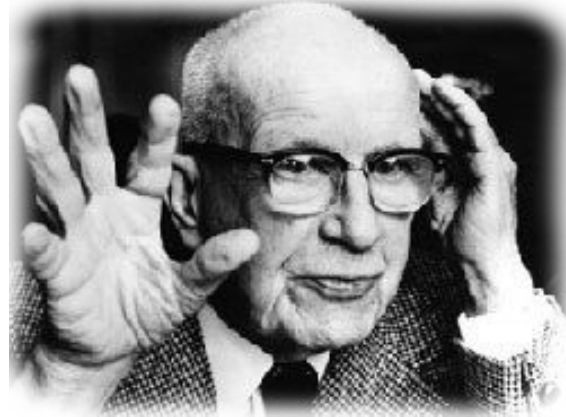
- Історія відкриття
- Синтез
- Будова
- Фізичні та хімічні властивості
- Застосування





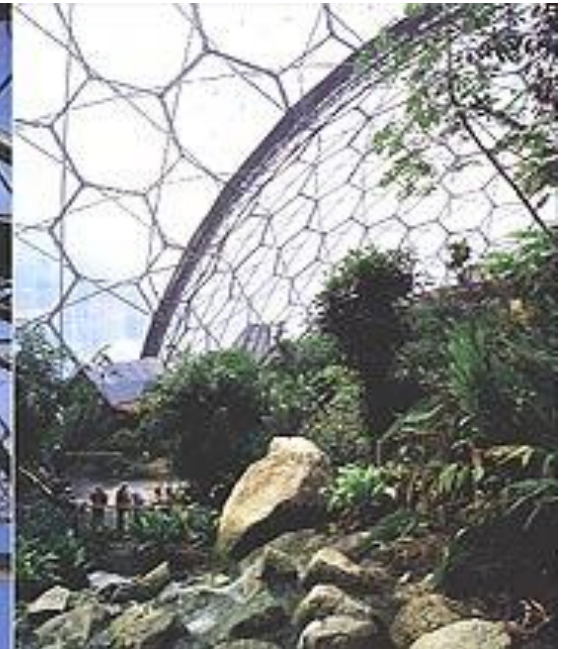
# Історія Фулерена: урок природи

Річард  
Бакмінстер  
Фулер



Конструктори  
усіченого  
ікосаедра:

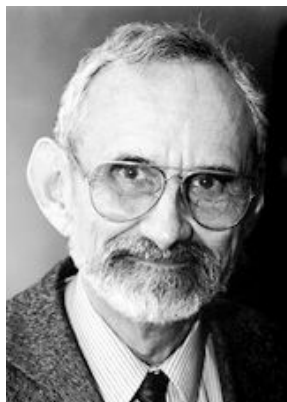
<http://www.house-ball.com.ua>



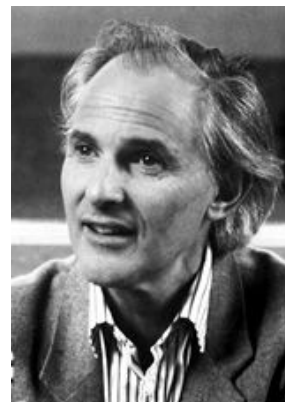
# Історія Фулерена



- 1943 – Hahn & Strassman помітили кластер  $C_{15}^+$  на графітових електродах;
- 1970 – E. G. Osawa - теоретичний розрахунок ароматичності графітового моношару;
- 1985, вересень – експериментально одержаний фулерен Rice University, Houston, Texas
- 1990 – розробка методу одержання грамових кількостей фулеренів В. Кретчмером, Лэмбом, Д. Хаффманом
- 1996 - за відкриття фулеренів Крото, Смоллі та Керлу присуджена Нобелівська премія з хімії



Robert F. Curl Jr.



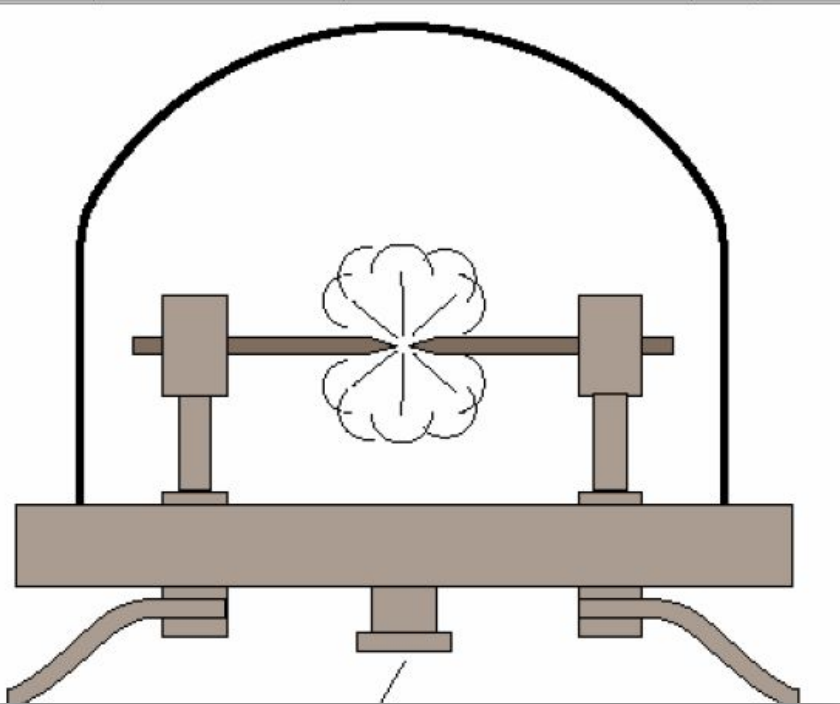
Harold W. Kroto



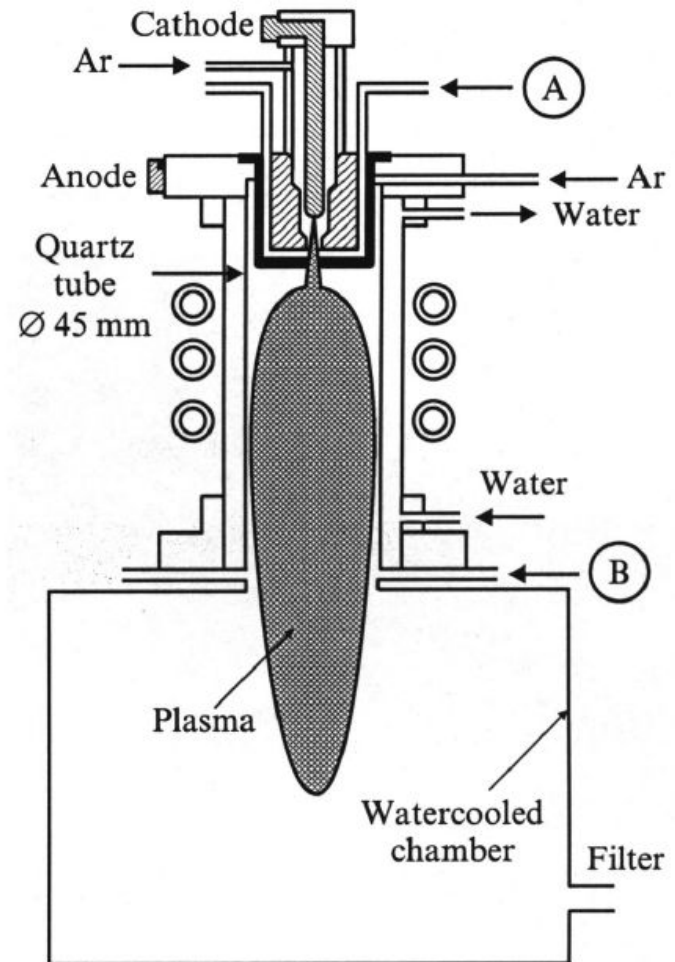
Richard E. Smalley



# Синтез фулеренів

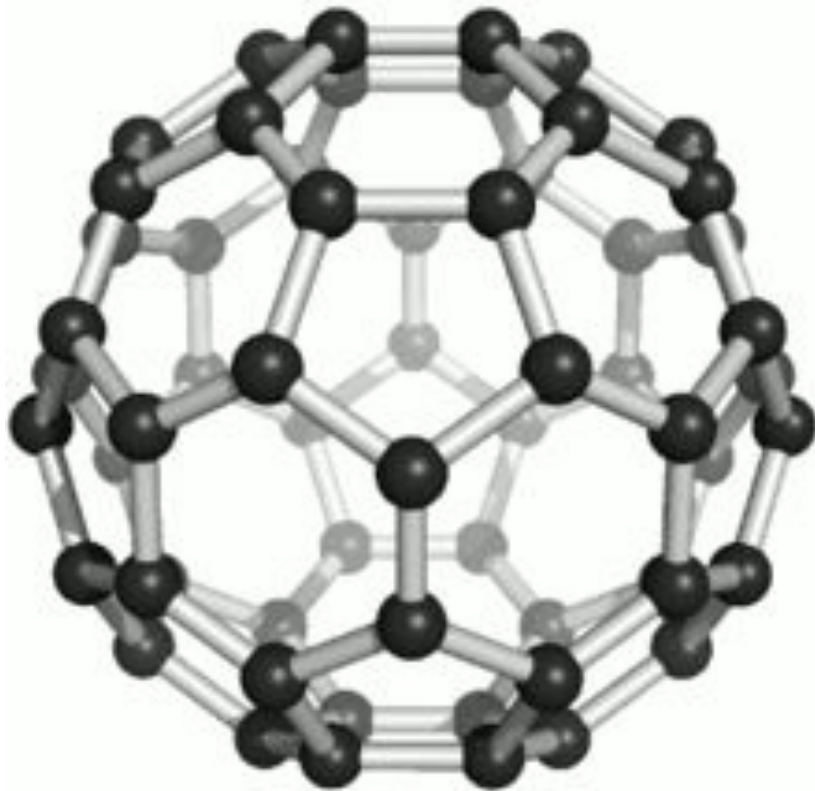


**Лазерне випаровування графіту**  
Сировина – графітові стержні:  
Струм 150–200А  
Вихід  $C_{60}:C_{70} = 85:15$



**Генератор гібридної плазми**

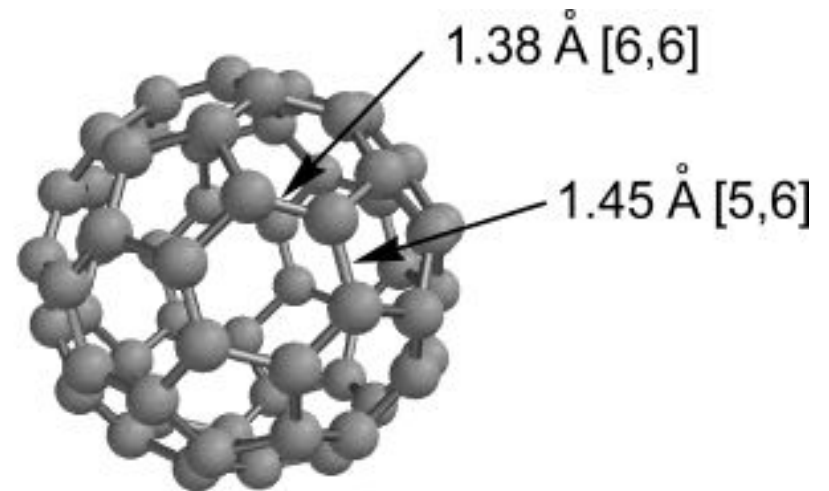
# Будова фулерена:



20 шестикутників  
12 п'ятикутників, кожен з яких –  
ізолюваний від іншого.

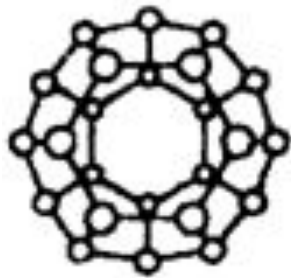
## Типи зв'язків:

6,6 з'єднання – 0,139 нм  
5,6 – з'єднання – 0,145 нм

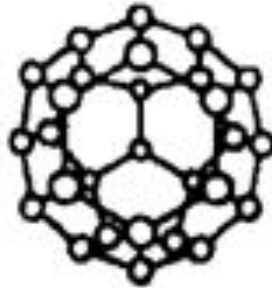


!!! Правило ізолюваний пентагонів

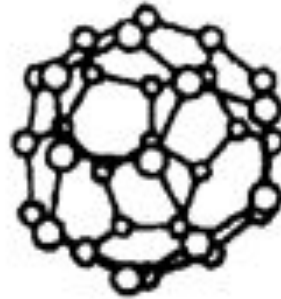
# Гомологічний ряд



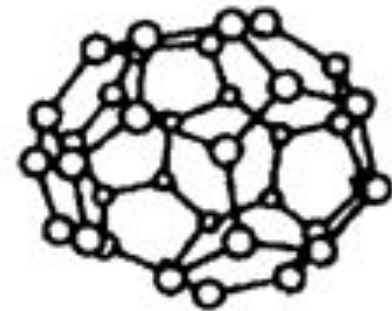
$C_{24}$



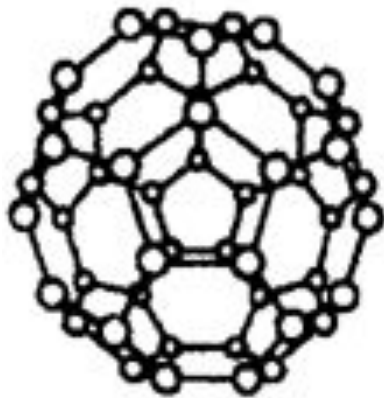
$C_{28}$



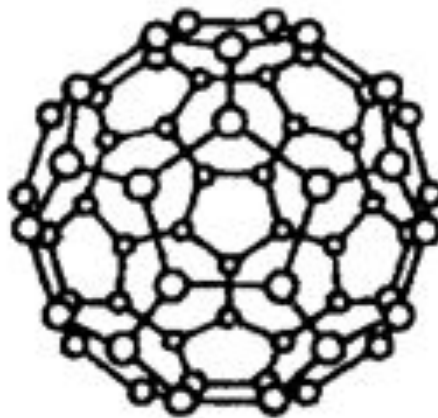
$C_{32}$



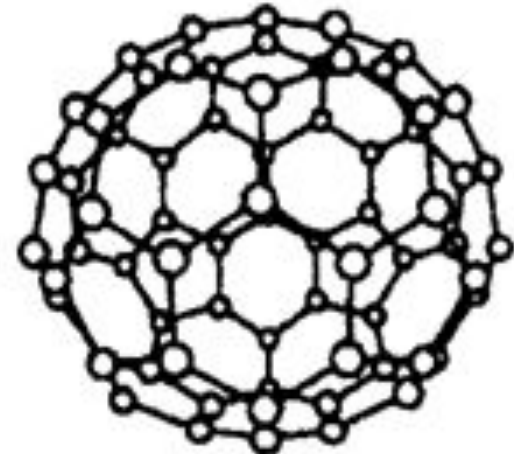
$C_{36}$



$C_{50}$



$C_{60}$



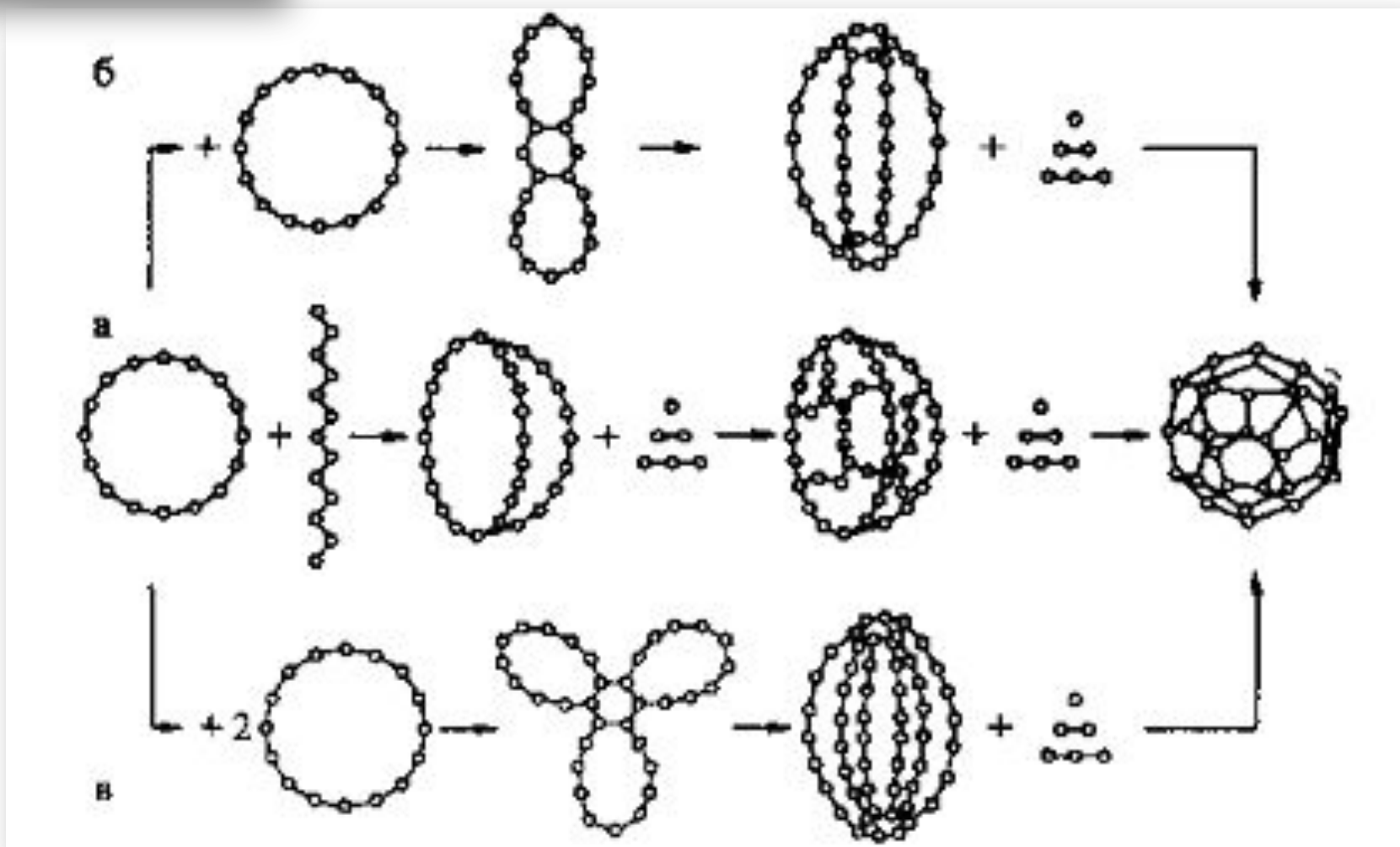
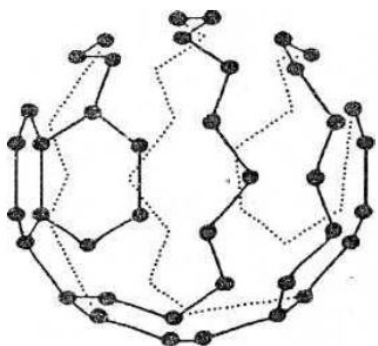
$C_{70}$

1. Стабільні фулерени містять тільки п'яти та шестичленні цикли.
2. Чим вища симетрія – тим стабільніший.
3. П'ятичленні цикли мають бути ізольовані один від одного.

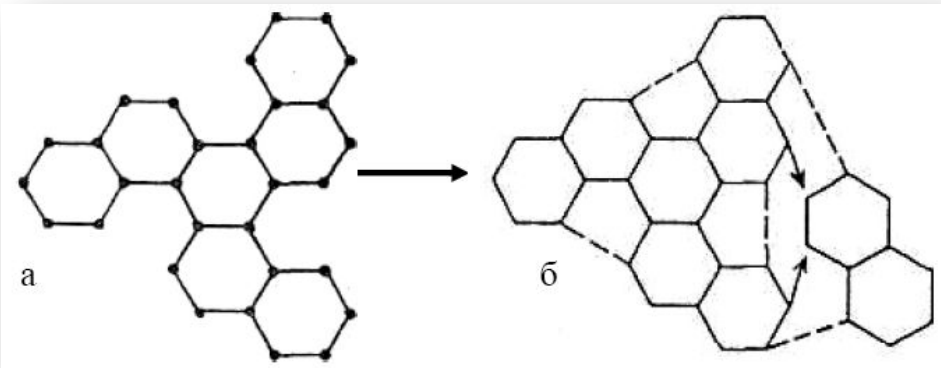


# Збірка фулерена

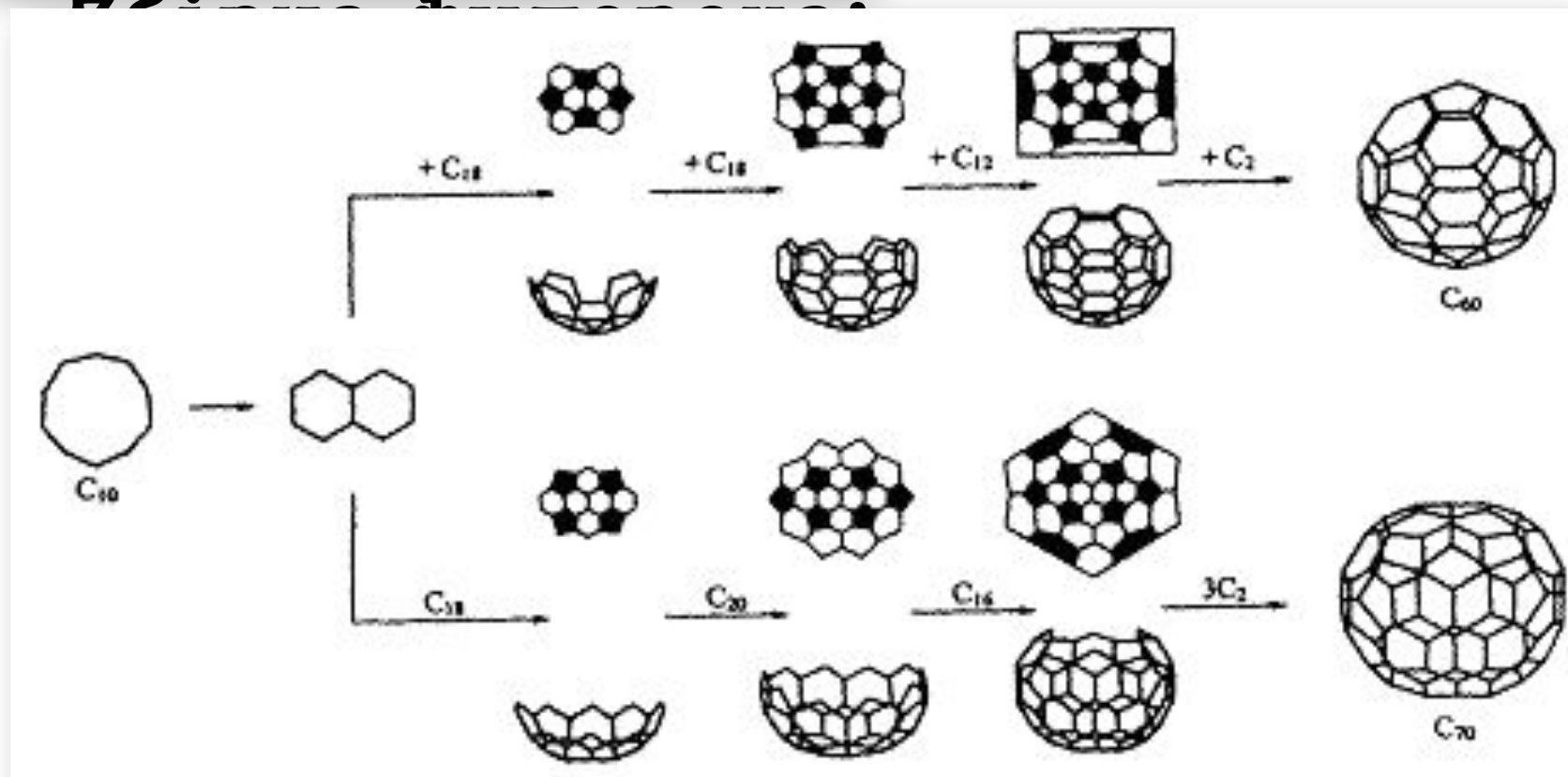
Ідея 1: формування фулерена з атомних ланцюгів



# Збірка фулерена

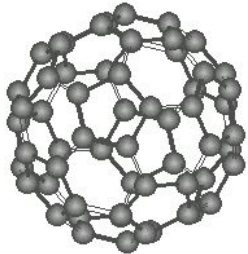


Ідея 2: формування фулерена з графенових фрагментів



М

3



# Фізичні властивості фулеренів

## Ударна міцність

Пришвидшення катіону  $C_{60}^+$  до швидкості 20000 км/год (80 еВ) призводить до пружного співударіння з інертною підкладкою (кристалічний силіцій)

## Термічна стабільність

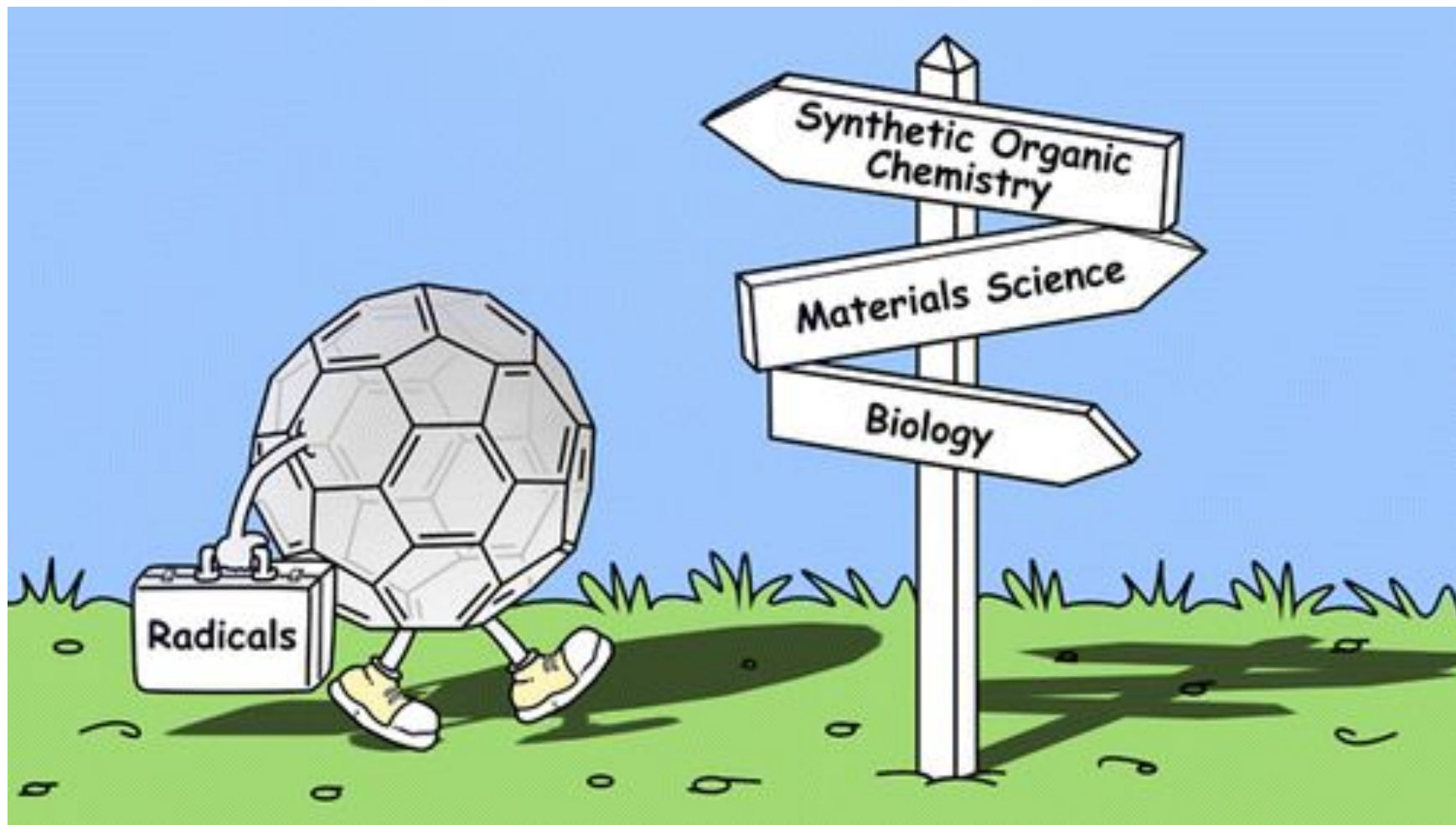
Сублімує при 700K без розкладу, зберігаючи стабільність в інертній атмосфері до 1700K, однак у атмосфері кисню окиснюється вже при 500K

## Розчинність

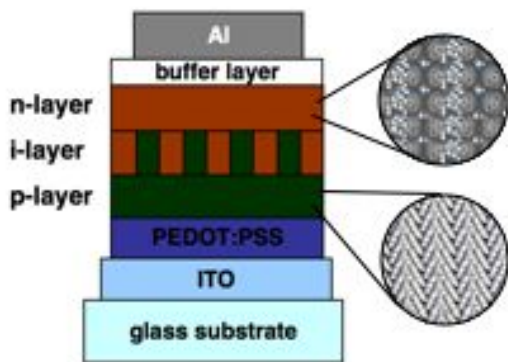
У неполярних органічних розчинниках, температурна залежність не лінійна.



# Хімія фулеренів

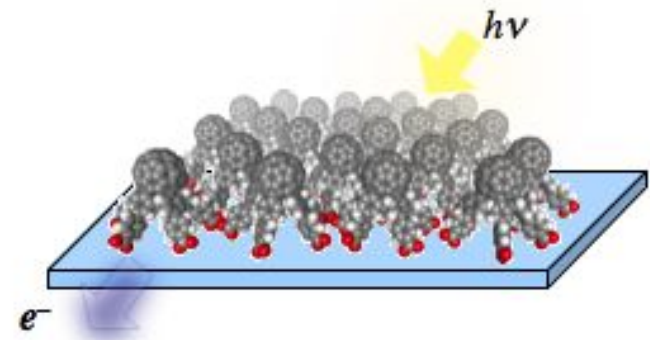
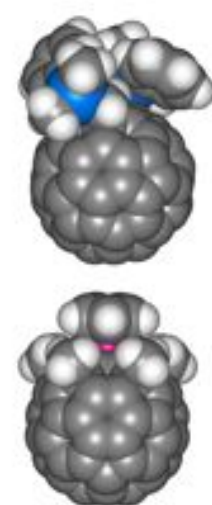
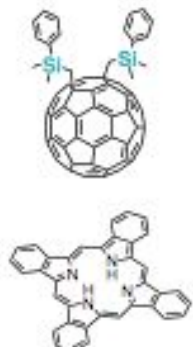


# Фулерен: застосування



## Organic Solar Cells

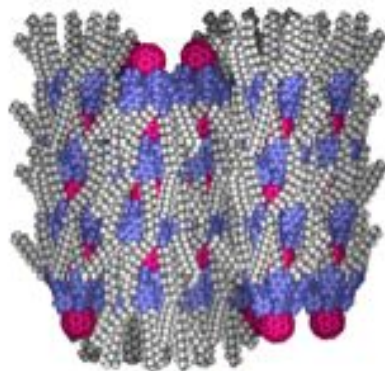
*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15429.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16048.



## Photocurrent Generation Devices

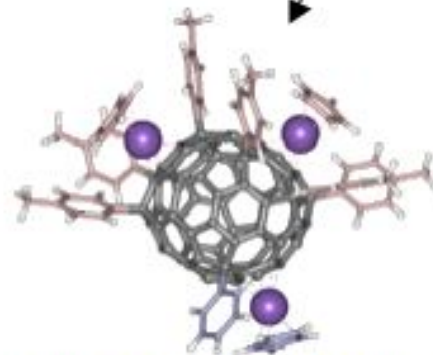
*J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9420.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5016.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16207.

## Functionalized Fullerenes



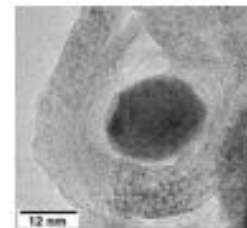
## Liquid Crystals

*Nature* **2002**, *419*, 702.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 432.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9586.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3052.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17058.



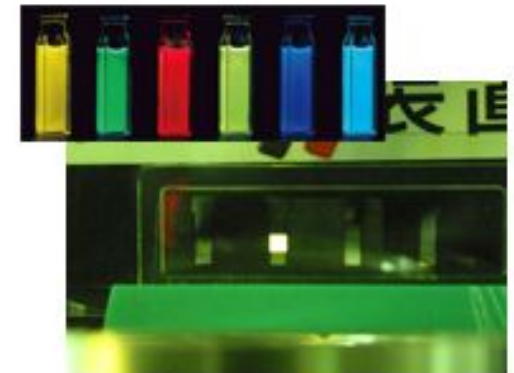
## Single Molecular Devices

*J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7154.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6239..



## Metal/Carbon Clusters

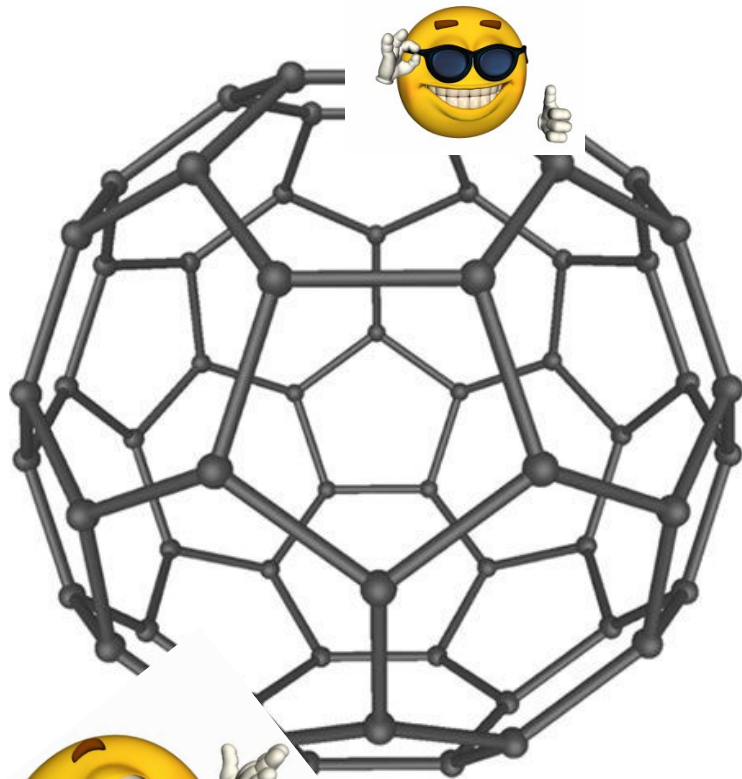
*Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 457.



## Organic LEDs

*J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8725.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2844.  
*Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2224.

# Похідні фулеренів



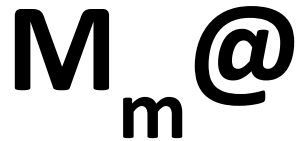
**Ендоедральні фулерени** (заповнені), що утворюються за рахунок проникнення атомів до порожнини фулерену;

**Екзоедральні фулерени** – продукти приєднання до фулеренів інших атомів;

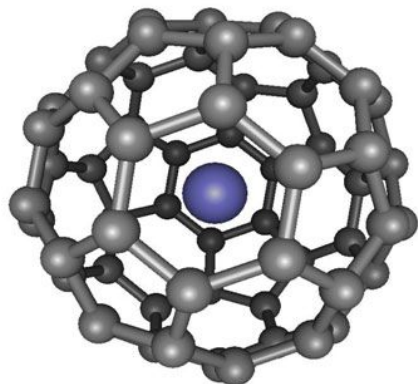
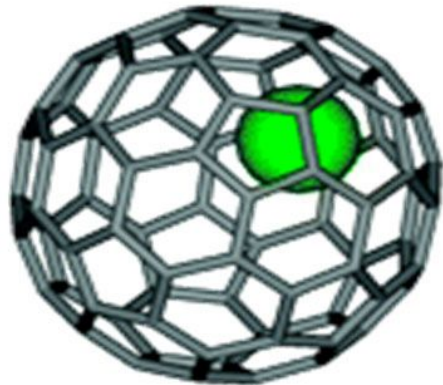
**Гетерофулерени** – (леговані фулерени) – продукти заміщення частини атомів карбону на гетероатоми.



# Ендофулерени



Г



-Зміщення включеного атома з

геометричного центра фулерена;

-Явище переносу заряду на вуглецеву оболонку

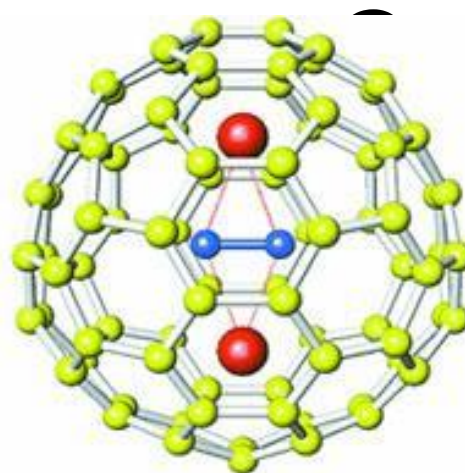
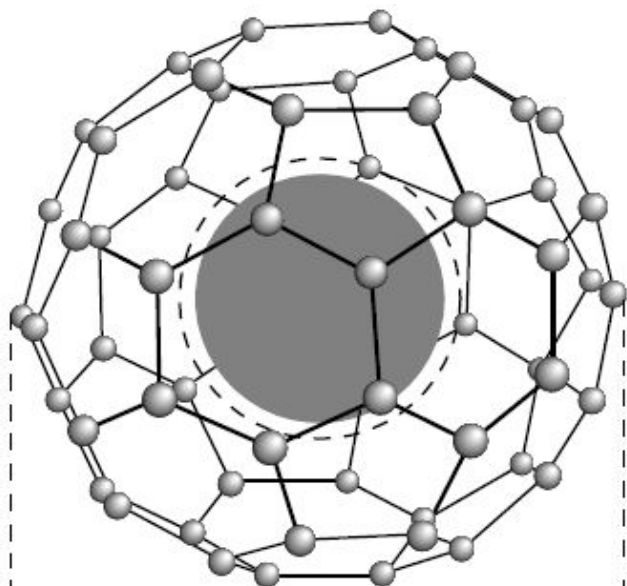
-Постійний дипольний момент



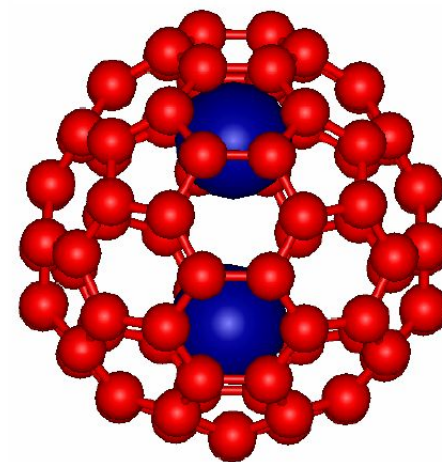
Кращий акцептор та донор електронів відносно "порожнього" фулерена



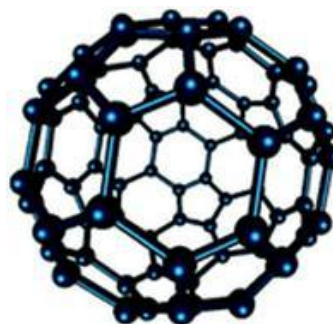
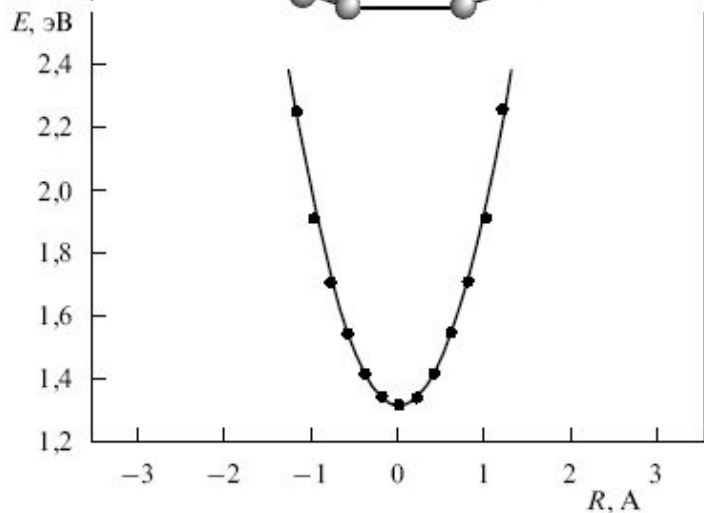
# ЕНДОФУЛЕРЕНИ $M_m@$



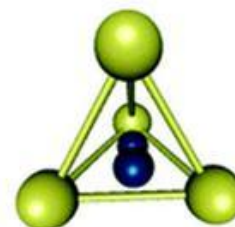
$Sc_2C_2@C_{84}$



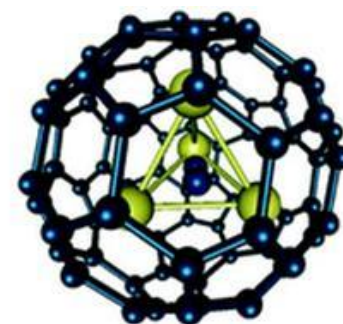
$Gd_2@C_{92}$



$C_{80}$



$C_2@Sc_4$

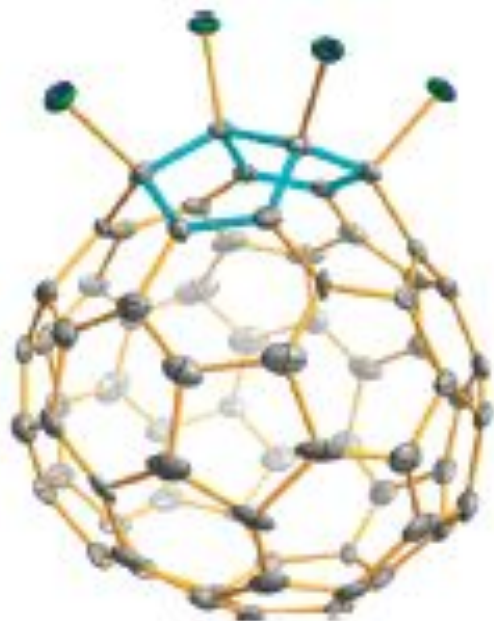
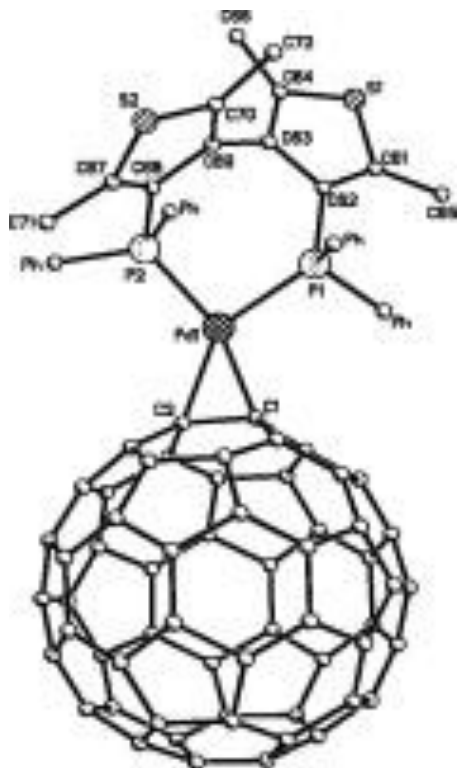


$C_2@Sc_4@C_{80}$

# Екзофулерени

Унікальні можливості шляхом введення функціональних груп:

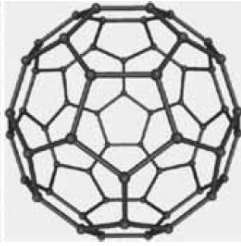
- Хімічна активність;
- Вплив на розчинність;
- Формування супрамолекулярних комплексів різної природи.



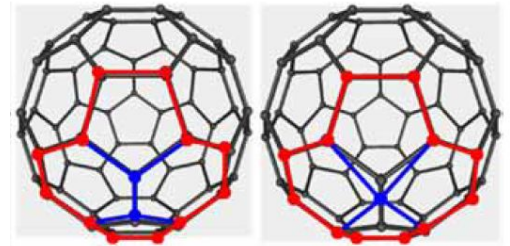
Хлорфулерен C<sub>72</sub>Cl<sub>4</sub>:  
два суміжні  
пентагони!!!

*K. Ziegler et al., J. Am. Chem. Soc. 132, 17099 (2010).*

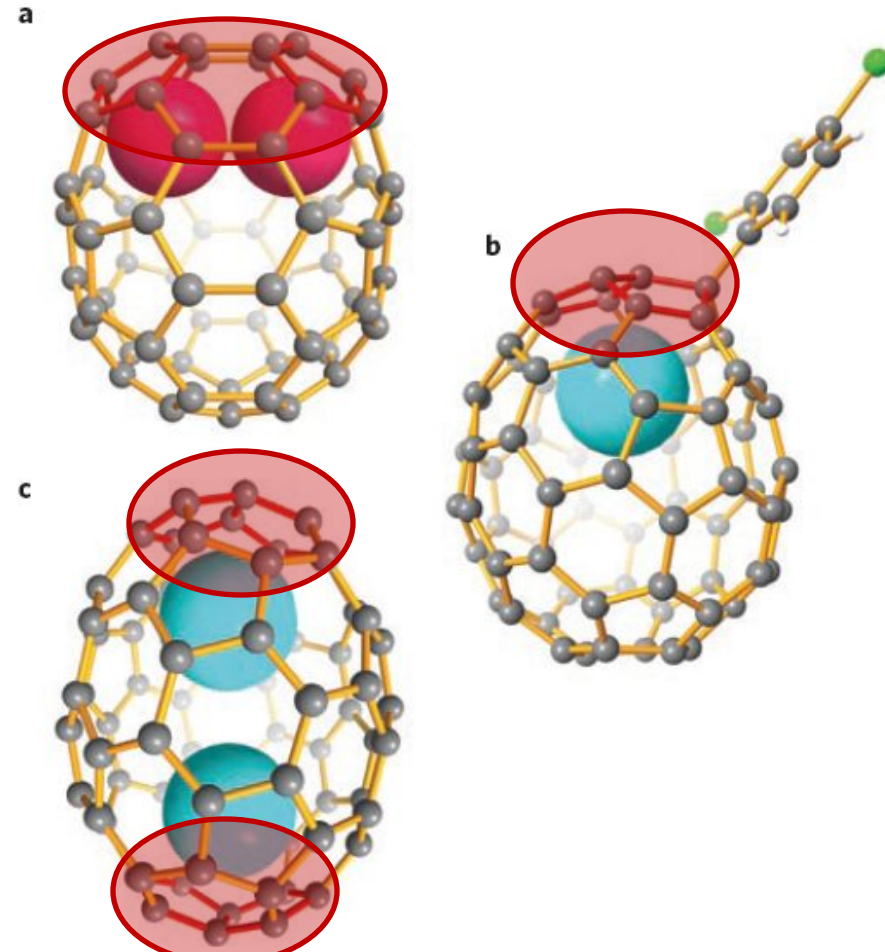




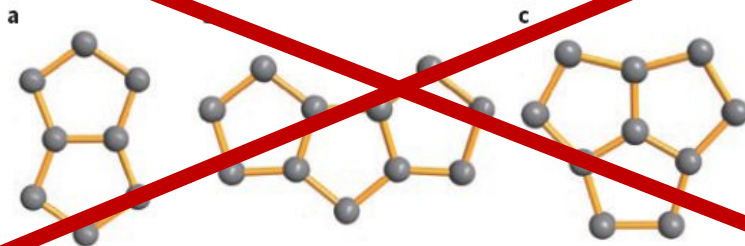
# Проблема стабільності



- Кількість вершин має бути парна;
- Тріади пентагонів не можуть контактувати; в одній вершині;
- Фулерен  $C_v$  існує, якщо  $v = 20(h^2 + hk + k^2)$ , де  $0 < h \geq k \geq 0$  – цілі числа.



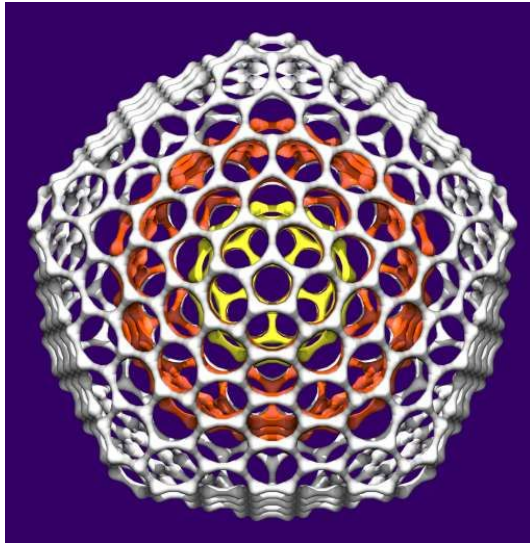
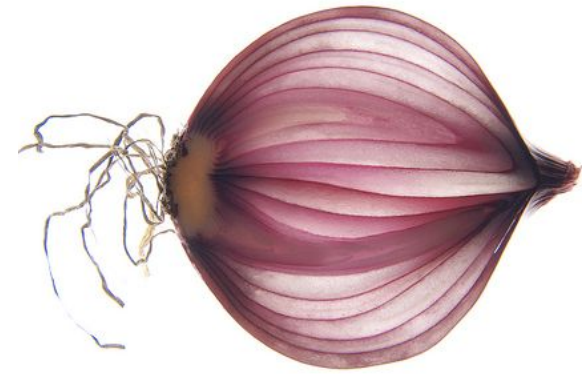
- a)  $Sc_2@C_{66}$
- b)  $La@C_{72}(C_6H_3Cl_2)$ .
- c)  $La_2@C_{72}$ .



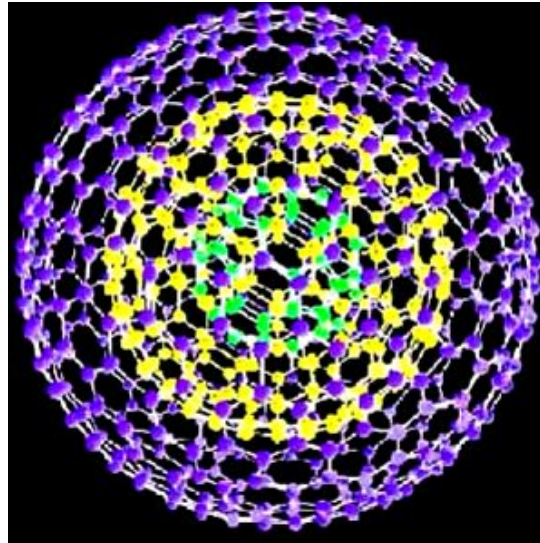
# Оніони – карбонова цибуля

Термін запропановано у 1992 році Д.Угарте

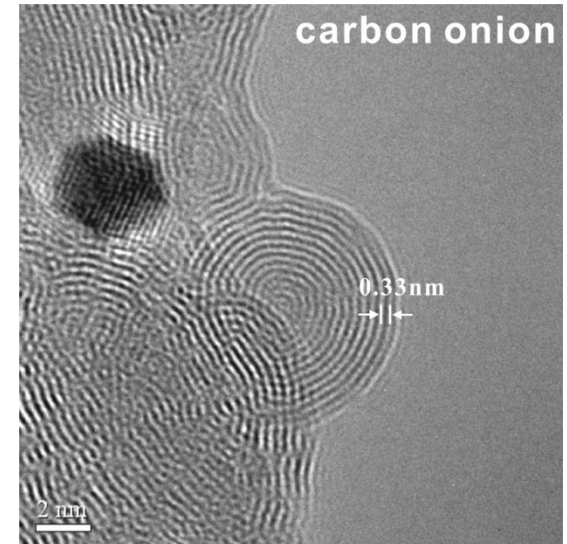
- Одержано шляхом відпалу "фулеренової сажі"
- Внутрішній шар з діаметром 0,7- 1,0 нм
- Відстань між сусідніми оболонками 0,34 нм



Модель багатогранників



Модель з залученням семикутників





# Фулерит

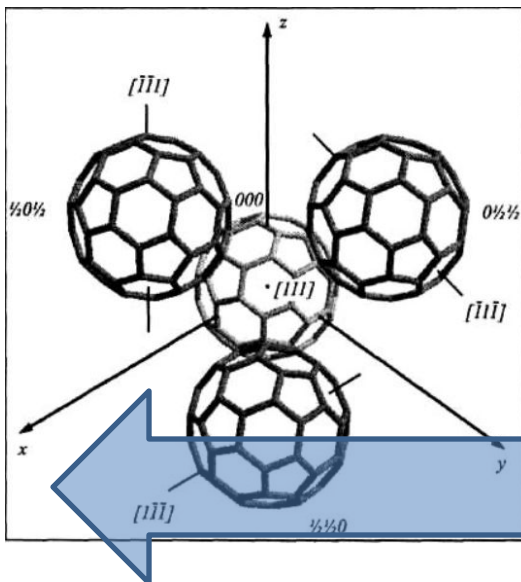
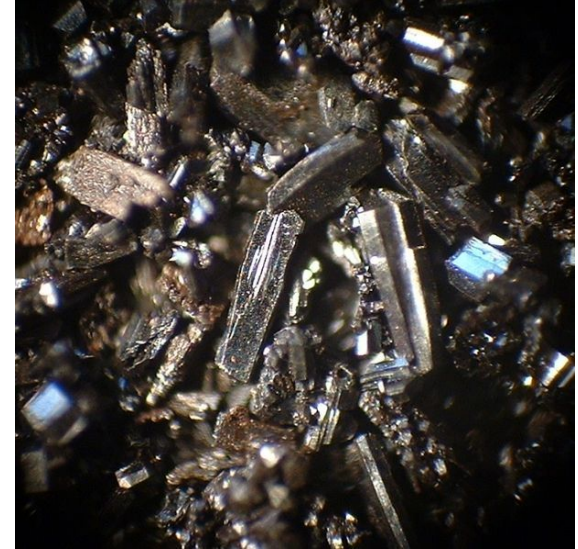
Визначальні фактори формування:

Тиск та температура

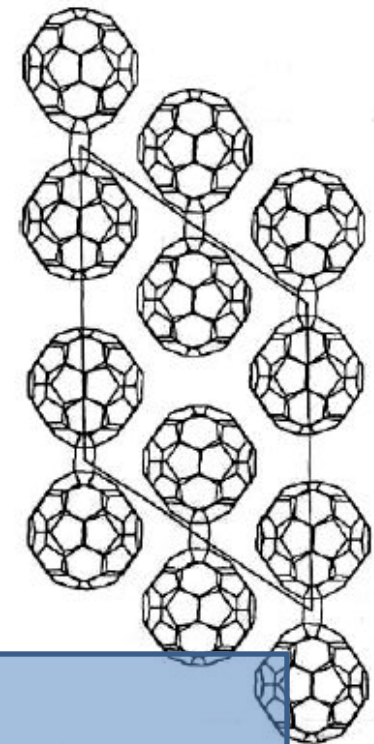
298К: гратка КГЦ:  $a = 1,417 \text{ нм}$ ;  $\rho = 1,72 \text{ г/см}^3$

Особливості:

- Орієнтаційна розупорядкованість;
- Фазові переходи при зміні температури;
- Перехід у надтвердий стан при 13 Гпа
- Явище фотополімеризації



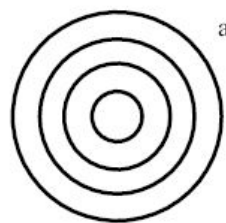
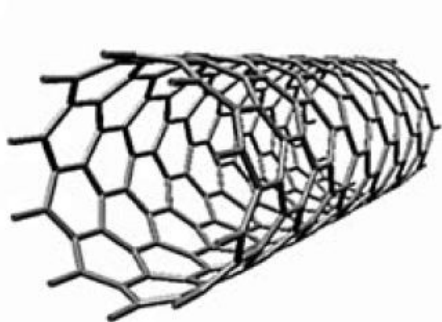
Пониження температури



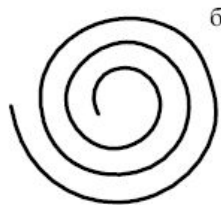
# Нанотрубки

одностінні

багатостінні



матрьошка



сувій



пап'є-маше



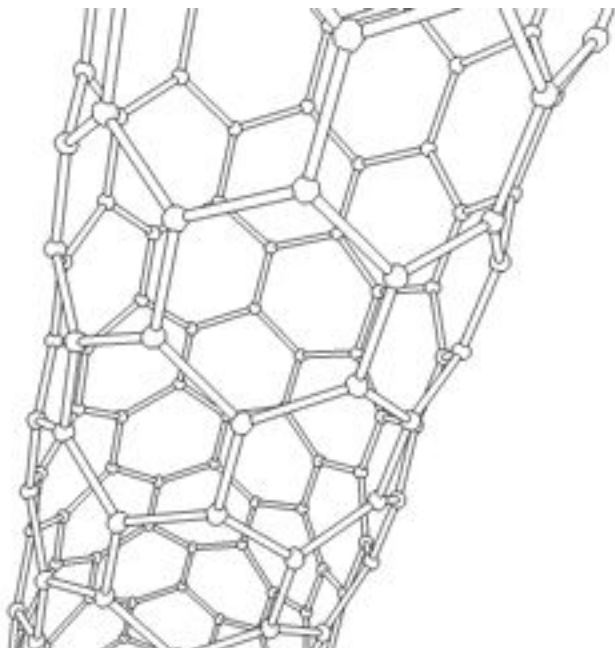
Діаметр – 0,8 – 5,0 нм  
Довжина – 1 – 500 мкм,  
Кінці – закриті фулереновими  
ковпачками



# Історія відкриття нанотрубок

**1974** - Ендо помітив нитковидні часточки при конденсації графіту

**1985** - Проф. М.Ю. Корнілов, "Химия и жизнь",  
**1991** – Іджима, лабораторія NEC



# Геометрія Нанотрубок

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  – базисні вектори елементарної комірки;

$n, m$  – цілі числа.

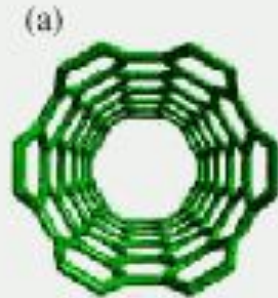
$d$  – діаметр трубки;

$\theta$  – кут хіральності,

0–30 град;

$a = 0,246$  нм

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2,$$

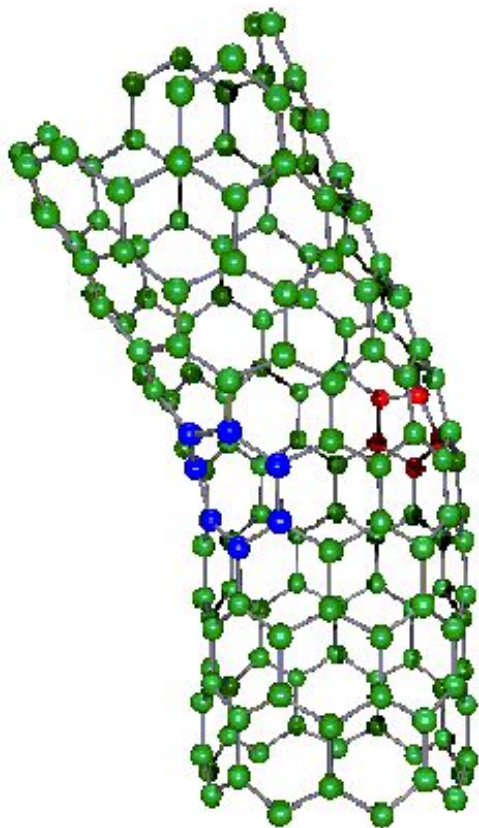


крісло

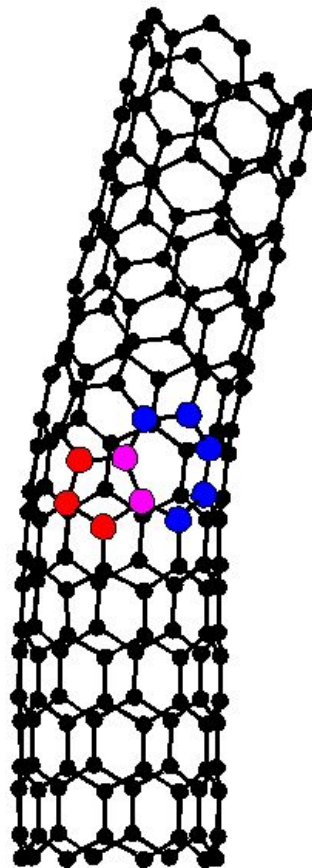
зигзаг

хіральна

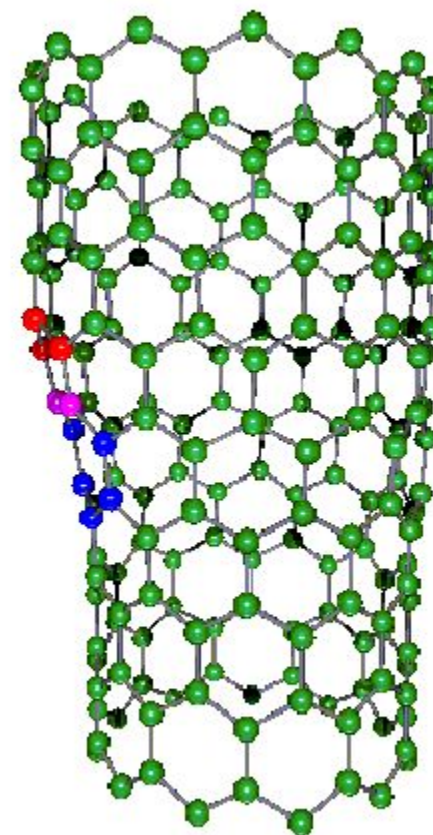
# Нанотрубки і дефекти



Топологічні  
дефекти



Дефекти  
регібридизації



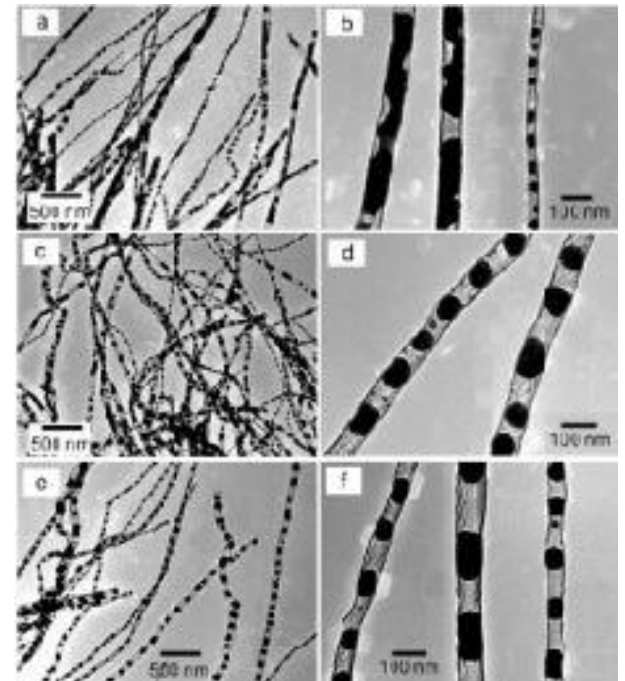
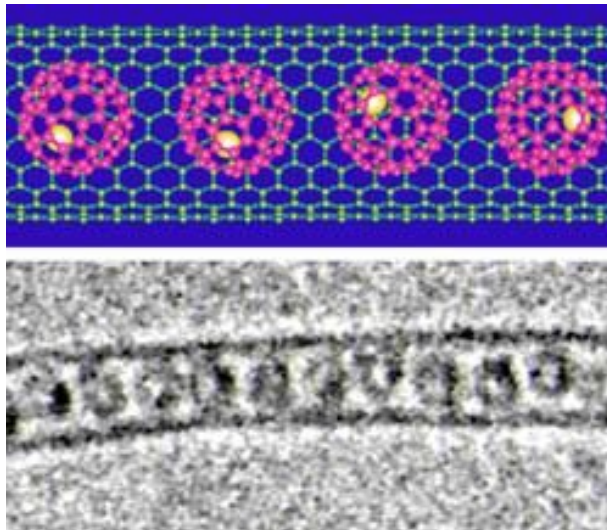
Дефекти  
Ненасичених  
зв'язків



# Інкапсульовані нанотрубки

## Шляхи заповнення нанотрубок:

- Введення в порожнину трубки речовин через один з відкритих кінчиків;
- Заповнення нанотрубок безпосередньо під час їх каталітичного синтезу.



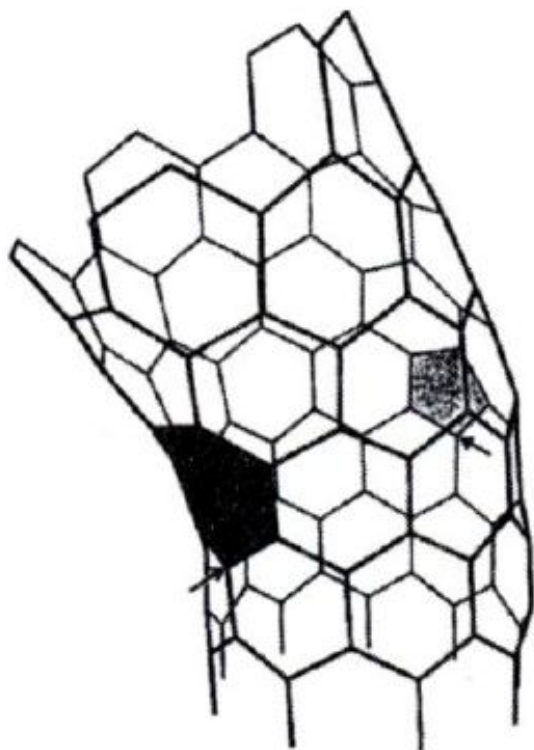


# Методи синтезу нанотрубок

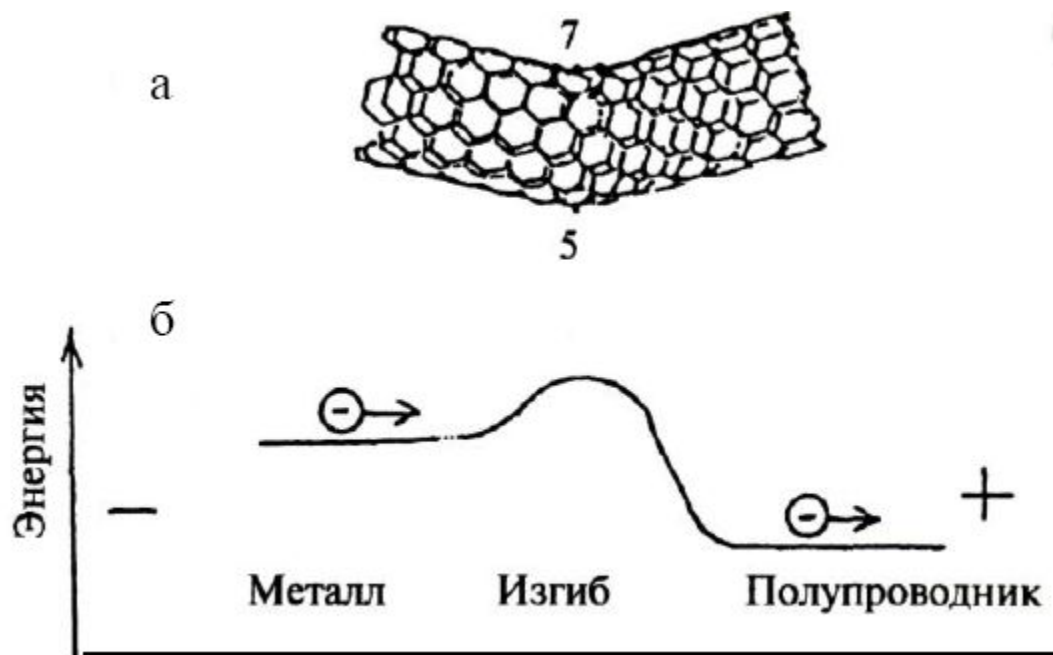
**Електродуговий синтез** – в атмосфері He, використання графітових електродів,  $I = 100\text{A}$ ,  $U = 10\text{-}35\text{ В}$

**Лазерне випаровування** - неодимовий лазер  $532\text{ нм}$ ,  $10\text{Гц}$

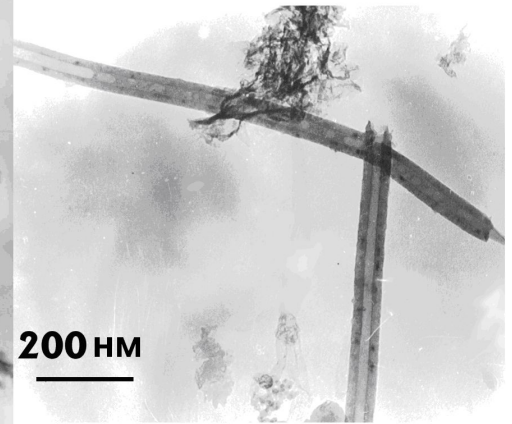
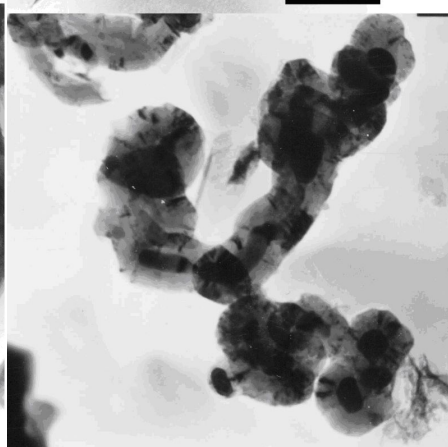
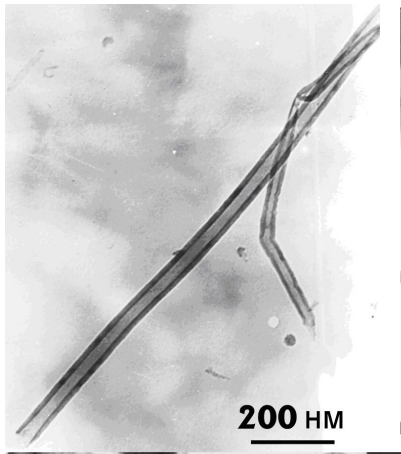
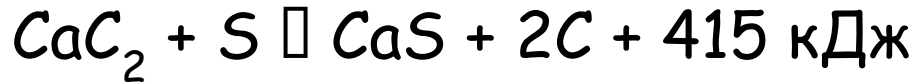
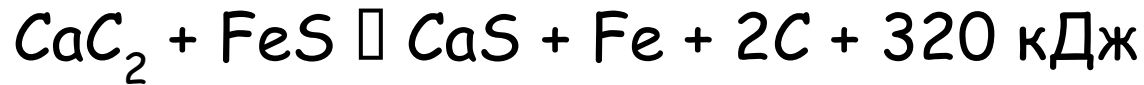
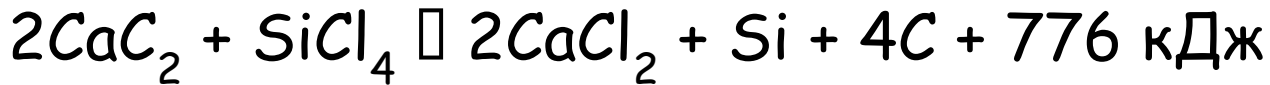
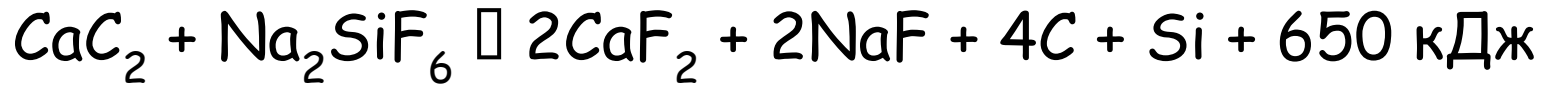
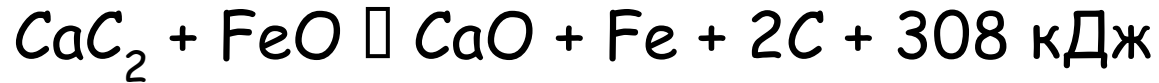
**Резисторне випаровування** - нагрівання графітової фольги



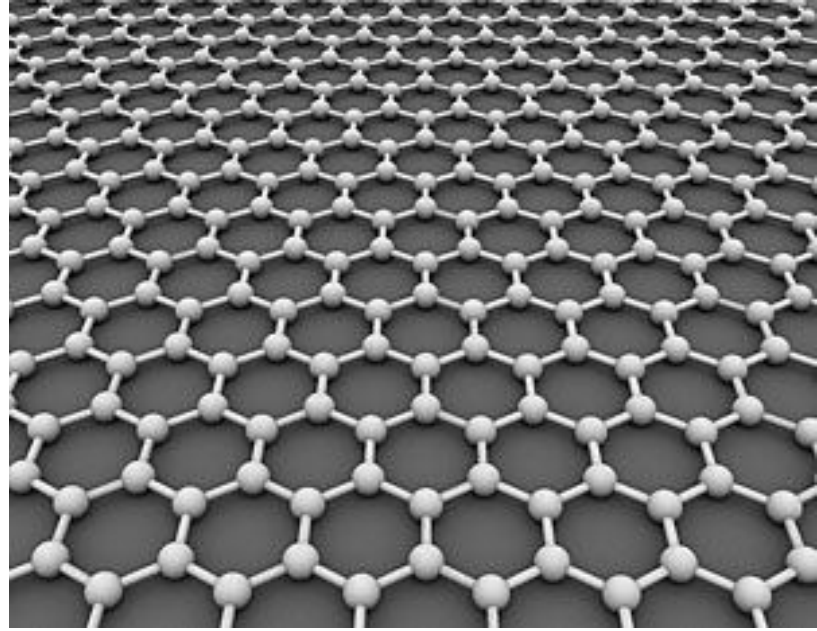
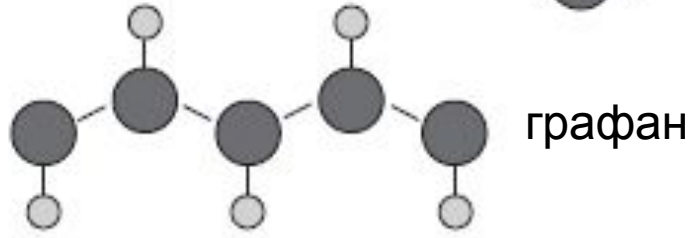
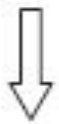
## Ліктьове з'єднання



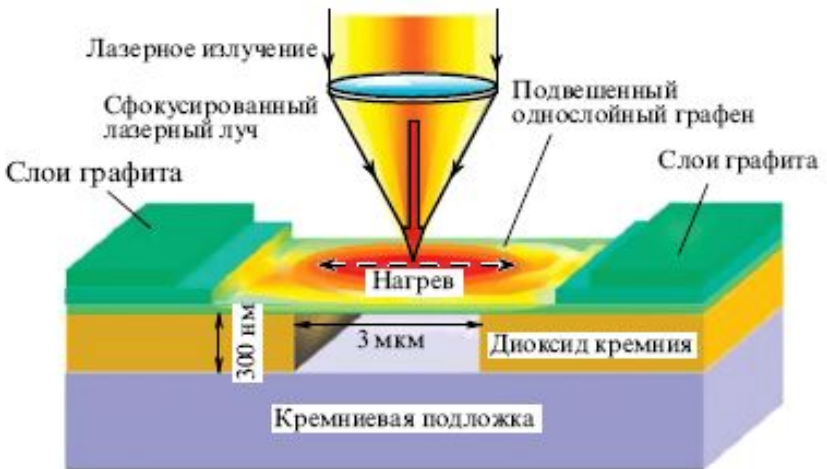
# МЕТОДИ СИНТЕЗУ НАНОТРУБОК



# Графен



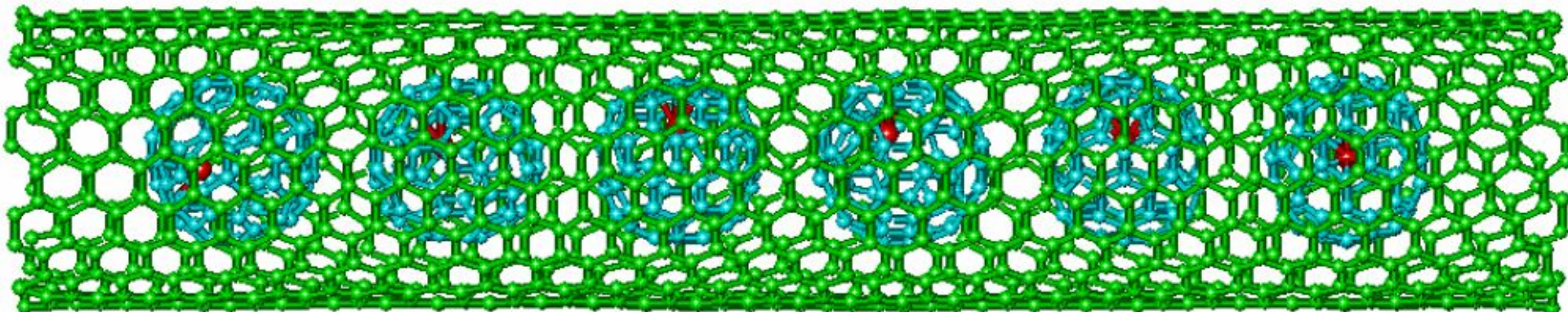
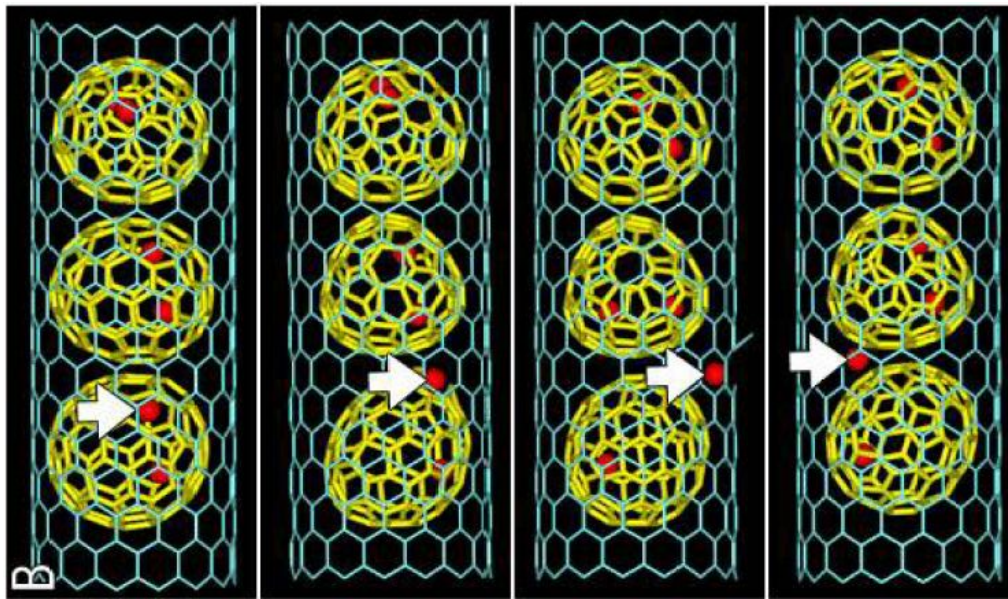
А. К. Гейму та К. С. Новосьолову  
присуджена Нобелівська премія з  
фізики за 2010 рік





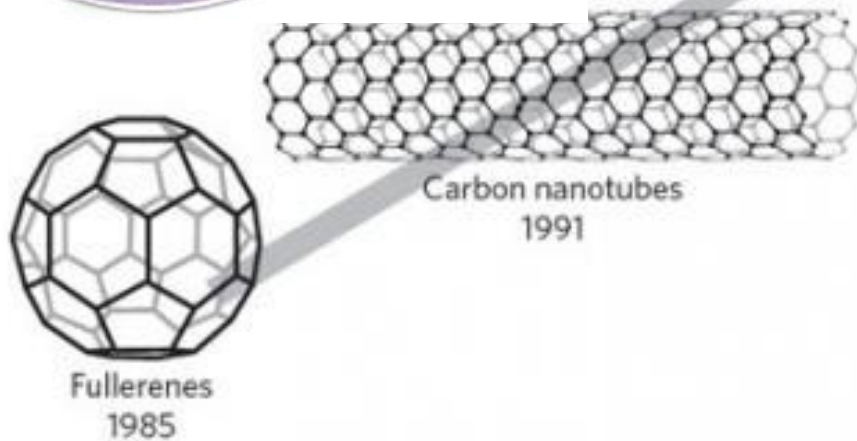
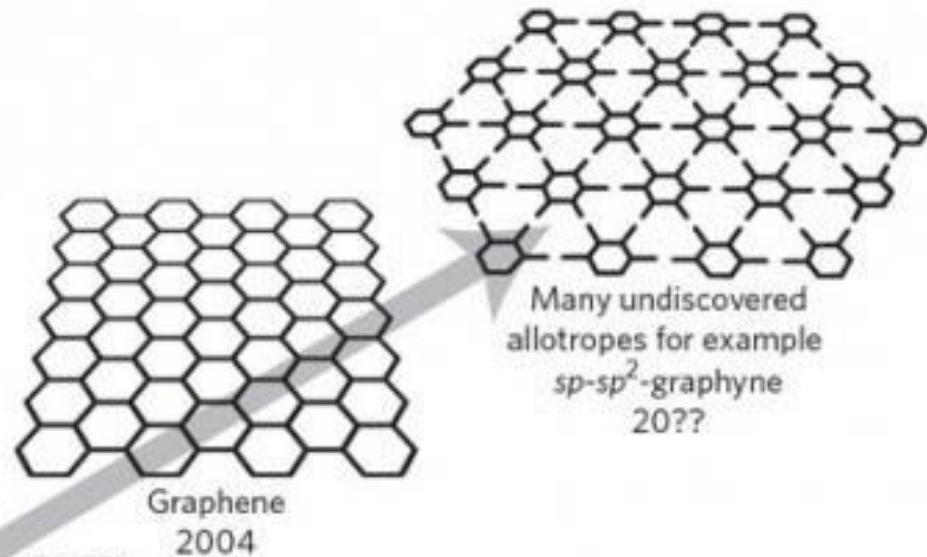
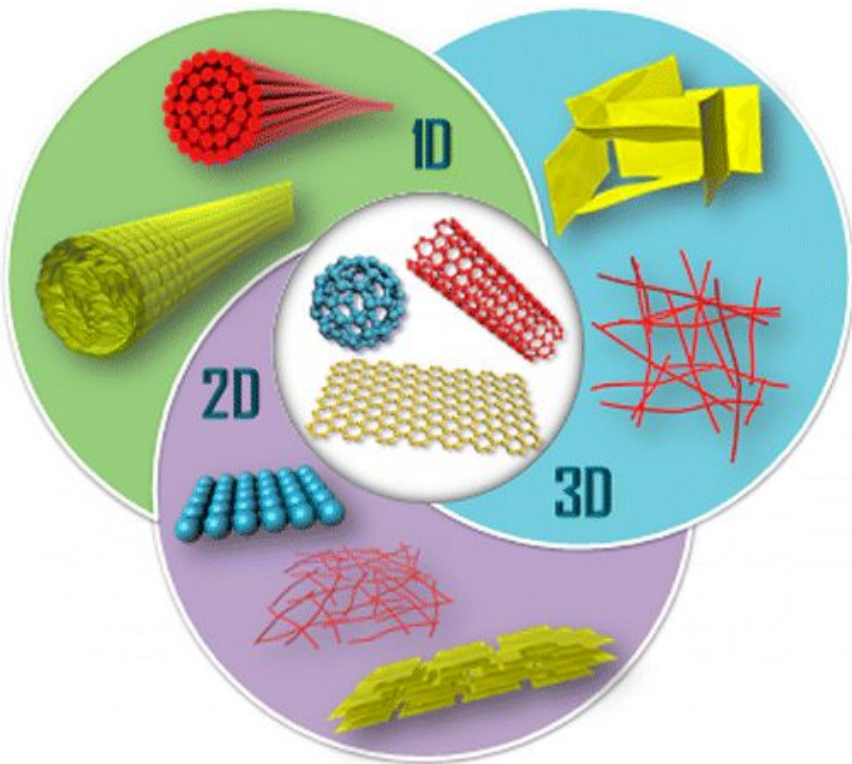
# Піподи (peapods)

Фулерен + нанотрубка = піпод

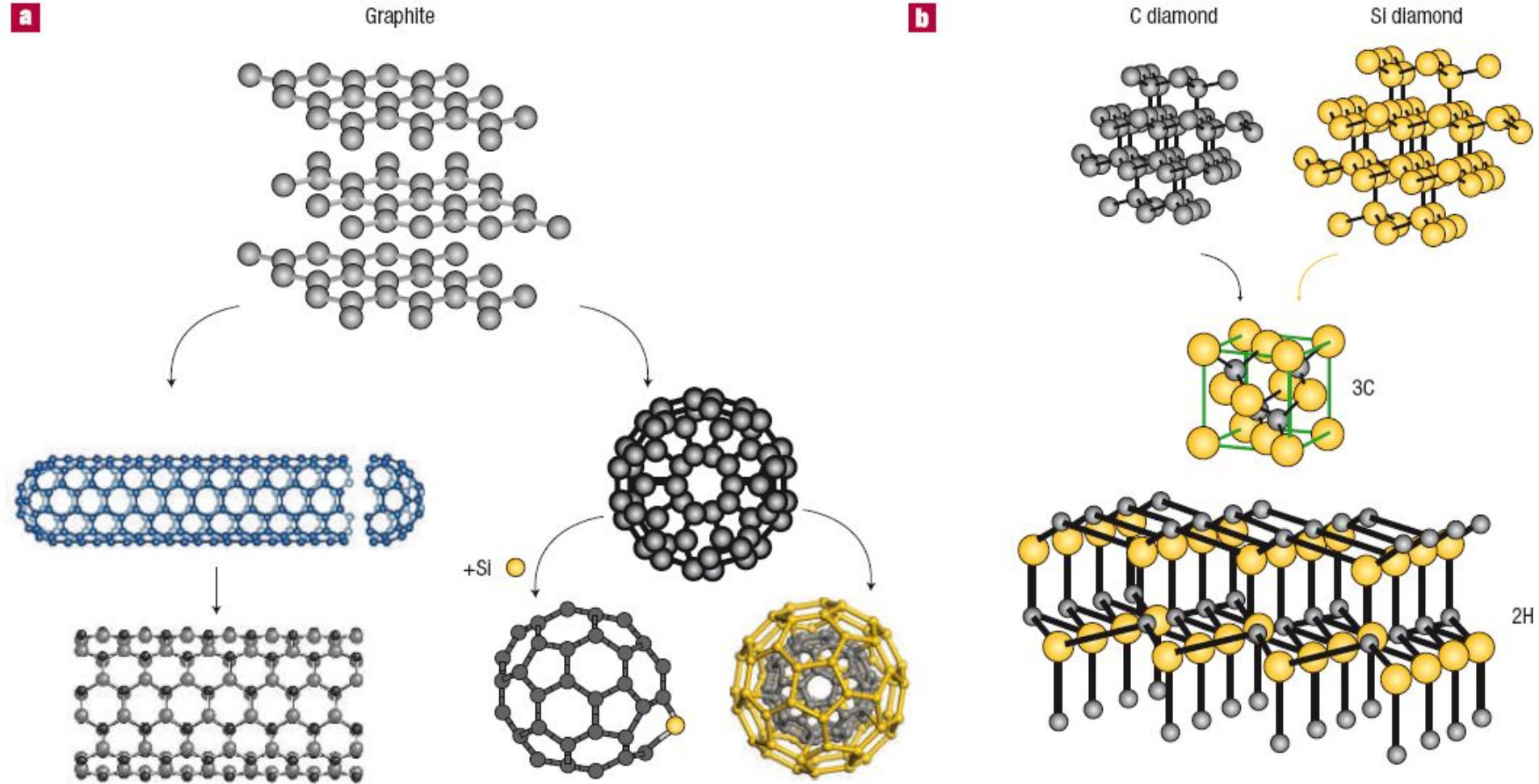




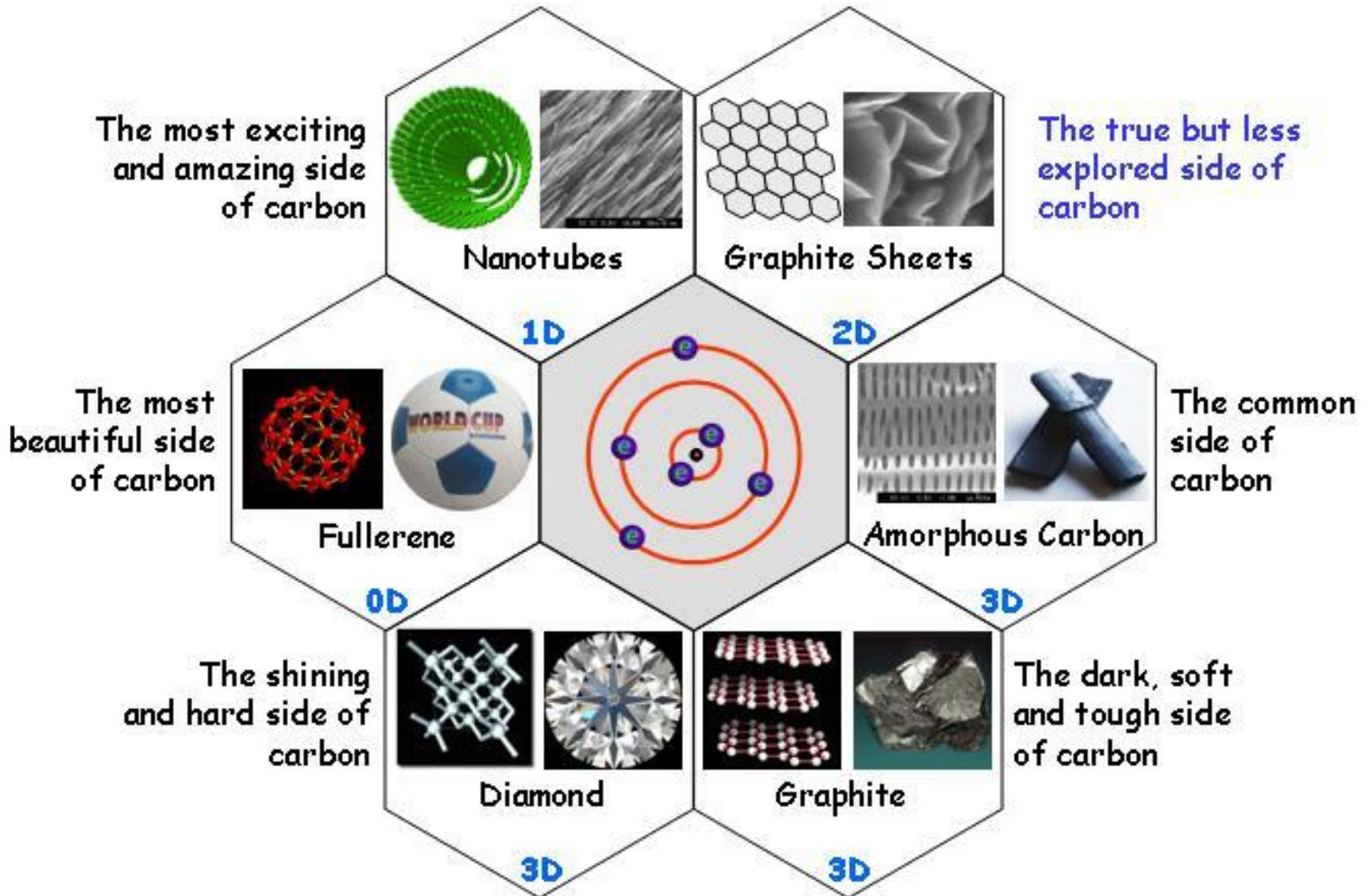
# Епоха карбону



# граючи Карбоном...



# Нано – карбон: розмір має значення!



# Короткі нотатки

- До наноалотропів карбону відносять фулерени, нанотрубки, піподи, графен та ін., які одержують шляхом сублімації - конденсації графіту або піролізом вуглеводнів.
- До похідних фулерена належать:
  - Екзофулерени (функціаналізація вуглецевої оболонки)
  - Ендофулерени (заповнені фулерени)
  - Гетерофулерени (оболонка частково заміщена іншими атомами)
- Нанотрубки можуть бути одно- або багат шаровими. Їх властивості визначаються геометрією графенової сітки та напрямком, в якому їх досліджують.
- Графен - перспективний матеріал, що має високу електро- та теплопровідність, регульовану ширину забороненої зони.



# Рекомендована література:

1. V. Georgakilas, J. A. Perman, J. Tucek, R. Zboril / *Chem. Rev.*, 2015, 115 (11), pp 4744–4822.
2. Z. Yang, J. Ren, Z. Zhang, X. Chen, G. Guan, L. Qiu, Y. Zhang, H. Peng // *Chem. Rev.*, 2015, 115 (11), pp 5159–5223.
3. O.A. Shenderova, V.V. Zhirnov, D.W. Brenner // *Carbon Nanostructures / Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 27(3/4):227–356 (2002)
4. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены // М.: Логос, 2006. 376 с.
5. Любчук Т.В. Фуллерени та інші ароматичні поверхні (структура, стабільність, шляхи утворення): К., Видавн. полігр. Центр “Київський університет” – 2005, 322с.
6. Елецкий А.В. Эндоэдральные структуры – *Успехи физических наук* – 200 – т.170, №2 – с.113 – 141.
7. Кац Е.А. Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры: Родословная форм и идей. М.: ЛКИ, 2008.
8. Покропивный В.В. Новые наноформы углерода и нитрида бора – *Успехи химии* – 2008 –т.77, №10 – с.899 – 937.