МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОТКРЫТЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Реферат на тему:

Углеродные нанотрубки. Их получение и свойства.

Выполнила: студентка 3 курса

химико-технологического факультета

Юферева Л.Л.

Шифр 408032

Проверил: д.т.н. Шевердяев О.Н.

Москва 2011

Углеродные нанотрубки

Возможно, более интересными наноструктурами с широким потенциалом применения являются углеродные нанотрубки. Углеродную нанотрубку можно представить себе как лист графита, свернутый в цилиндр. На рис.5.11 показано несколько возможных структур, образованных сворачиванием графитового листа вокруг разных осей. Однослойная нанотрубка может иметь диаметр 2 нм и длину 100 микрон, что делает ее квазиодномерной структурой, способной служить нанопроволокой.

Идеальная нанотрубка - это цилиндр, полученный при свёртывании плоской гексагональной сетки графита без швов. Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет очень важную структурную характеристику нанотрубки - хиральность. Хиральность - это стереохимическое свойство, означающее несовместимость объекта со своим зеркальным отображением. Хиральность характеризуется 2 целыми числами (m, n), которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свёртывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Хиральность нанотрубки может быть также однозначно определена углом ?, образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Имеется очень много вариантов свёртывания нанотрубок, но среди них выделяются те, в результате реализации которых не происходит искажения структуры гексагональной сетки. Этим направлениям отвечают углы ?=0 и ?=300, что соответствует хиральности (m, 0) и (2n, n).

Индексы хиральности однослойной нанотрубки определяют её диаметр D:

D= m2+n2-mn \* 3do/¦Р

где do=0,142 нм - расстояние между атомами углерода в гексагональной сетке графита. Приведённое выше выражение позволяет по диаметру нанотрубки определить её хиральность.

Среди однослойных нанотрубок особый интерес представляют нанотрубки с хиральностью (10, 10). Проведённые расчёты показали, что нанотрубки с подобной структурой должны обладать металлическим типом проводимости, а также иметь повышенную стабильность и устойчивость по сравнению с трубками других хиральностей. Справедливость этих утверждений была экспериментально подтверждена в 1996 году, когда впервые был осуществлён синтез нанотрубок с D=1,36 нм, что соответствует хиральности (10, 10).

Классификация нанотрубок

Для получения нанотрубки (n, m), графитовую плоскость надо разрезать по направлениям пунктирных линий и свернуть вдоль направления вектора R.

Графитовая плоскость

Как следует из определения, основная классификация нанотрубок проводится по способу сворачивания графитовой плоскости. Этот способ сворачивания определяется двумя числами n и m, задающими разложение направления сворачивания на вектора трансляции графитовой решётки.

По значению параметров (n, m) различают

· прямые (ахиральные) нанотрубки

· «кресло» или «зубчатые» (armchair) n=m

· зигзагообразные (zigzag) m=0 или n=0

· спиральные (хиральные) нанотрубки

Как нетрудно догадаться, при зеркальном отражении (n, m) нанотрубка переходит в (m, n) нанотрубку, поэтому, трубка общего вида зеркально несимметрична. Прямые же нанотрубки либо переходят в себя при зеркальном отражении (конфигурация «кресло»), либо переходят в себя с точностью до поворота.

Различают металлические и полупроводниковые нанотрубки. Металлические нанотрубки проводят электрический ток даже при абсолютном нуле температур, в то время как проводимость полупроводниковых трубок равна нулю при абсолютном нуле и возрастает при повышении температуры. Технически говоря у полупроводниковых трубок есть энергетическая щель на поверхности Ферми. Трубка оказывается металлической, если (n-m), делённое на 3, даёт целое число. В частности, металлическими являются все трубки типа «кресло». Более подробно см. раздел про электронные свойства нанотрубок.

Методы получения

Углеродные нанотрубки можно получить лазерным испарением, углеродной дугой и химическим осаждением паров. На рис.5.12 показана установка для производства нанотрубок лазерным испарением. Кварцевая труба, содержащая газообразный аргон и мишень из графита, нагревается до 1200°С. Внутри трубки, но за пределами печи находится охлаждаемый водой медный коллектор. Графитовая мишень содержит небольшие количества кобальта и никеля, выступающие в качестве каталитических зародышей образования нанотрубок. При попадании высокоинтенсивного пучка импульсного лазера на мишень графит испаряется. Поток аргона выносит атомы углерода из высокотемпературной зоны к охлаждаемому медному коллектору, на котором и происходит образование нанотрубок. Таким методом можно получить трубки диаметром 10-20 нм и длиной 100 микрон.

Нанотрубки можно синтезировать, используя и углеродную дугу. К электродам из углерода диаметром 5-20мм, разнесенным на расстояние около 1 мм, в потоке гелия при давлении 500 Торр прикладывается напряжение 20 - 25 В. Атомы углерода вылетают из положительного электрода и образуют нанотрубки на отрицательном, при этом длина положительного электрода уменьшается, а на отрицательном электроде осаждается углеродный материал. Для получения однослойных нанотрубок в центральную область положительного электрода добавляют небольшие количества кобальта, никеля или железа в качестве катализаторов. Если не использовать катализаторы, получаются вложенные или многослойные нанотрубки, то есть нанотрубка внутри нанотрубки, как показано на рис. 5.13. Дуговым методом можно получить однослойные нанотрубки диаметром 1 - 5 нм и длиной порядка 1 мкм. углеродный нанотрубка химический осаждение

Метод химического осаждения из паровой фазы заключается в разложении газообразного углеводорода, например, метана (СН4), при температуре 1100°С. При разложении газа образуются свободные атомы углерода, конденсирующиеся затем на более холодной подложке, которая может содержать разнообразные катализаторы, такие как железо. Этот процесс позволяет получать продукт непрерывно и, возможно, является наиболее предпочтительным для увеличения масштабов при промышленном производстве.

Механизм роста нанотрубок до сих пор неясен. Так как для роста однослойных трубок необходим металлический катализатор, механизм должен объяснять роль атомов кобальта или никеля. Одно из предложений, называемое «механизмом скутера», состоит в том, что атомы металлического катализатора присоединяются к оборванным связям на открытом конце трубки и обегая ее по краю, способствуют захвату атомов углерода из паровой фазы и их встраиванию в стенку трубки.

Обычно при синтезе получается смесь нанотрубок разных типов с различным характером и величиной электропроводности. Группа из IBM разработала метод отделения полупроводящих нанотрубок от металлических. Для разделения смешанные пучки нанотрубок осаждают на кремниевую подложку, а затем на эти пучки напыляют металлические электроды. Используя подложку как электрод, на него подают небольшое напряжение смещения, запирающее полупроводниковые трубки и эффективно превращающее их в изоляторы. Затем между металлическими электродами прикладывается высокое напряжение, создающее большой ток в металлических нанотрубках, что приводит к их испарению, после чего на подложке остаются только полупроводниковые нанотрубки.

Свойства углеродных нанотрубок

Нанотрубки -- одно из самых выдающихся открытий современной науки.

В специальной литературе приводится немало примеров уникальности их свойств. Нанотрубки в 50 тысяч раз тоньше человеческого волоса, в 1000 раз прочнее стали и намного легче пластика. Химическая стабильность, механическая прочность и меняющаяся (в зависимости от заданных параметров) электропроводность нанотрубок определяют широкий спектр их практического применения в наномасштабных материаловедении, электронике и прикладной химии.

Ученым из лаборатории IBM удалось, на основе нанотрубок, создать микросхему, которая в 500 раз меньше аналогичной кремниевой. Исследования ведущих специалистов в данной области показывают, что потенциал кремния, как основы интегральных схем будет исчерпан в течение ближайших 10-20 лет. Материалы из нанотрубок способны обеспечить новому поколению компьютеров практически неограниченные память и быстродействие.

Успехи применения нанотрубок в электронике позволяют говорить о грядущих революционных изменениях в компьютерных и телекоммуникационных технологиях.

Электрические свойства

Наиболее интересное свойство углеродных нанотрубок заключается в том, что они могут быть металлическими или полупроводящими в зависимости от их диаметра и хиральности. Термин хиральность относится к направлению сворачивания трубки относительно графитового листа, как описано выше. В результате синтеза обычно получается смесь трубок, две трети которых имеют полупроводящие свойства, и одна треть -- металлические. Металлические трубки обычно имеют кресельную структуру, показанную на рис. 5.11 а.

На рис. 5.15 приведена зависимость ширины щели полупроводящих нанотрубок от их обратного диаметра, показывающая, что при увеличении диаметра трубки щель уменьшается. Для исследования электронной структуры углеродных нанотрубок использовалась сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) в режиме локальной электронной спектроскопии. В этих измерениях положение зонда фиксировалось над нанотрубкой, и регистрировалась зависимость туннельного тока / от напряжения V, приложенного между зондом и нанотрубкой. Найденная таким образом проводимость G = I/V напрямую связана с локальной плотностью электронных состояний (см. Главу 2). Она является мерой того, насколько близко уровни энергии лежат друг к другу. На рис. 5.16 показаны данные СТМ-спектроскопии в виде зависимости нормализованной дифференциальной проводимости (dI/dV)/(I/V) от приложенного между трубкой и зондом напряжения V. Для верхнего спектра (dI/dV)/(I/V) = 1 в широкой области V, что означает выполнение закона Ома. Из нижнего графика ясно следует наличие энергетической щели в материале. Она расположенной в области энергий, которая соответствует малым приращениям тока. Ширина этой области по напряжению является мерой величины щели. Для полупроводника, показанного на нижнем графике рис. 5.16, она составляет 0,7 эВ.

При больших напряжениях V наблюдаются острые пики в плотности состояний, называющиеся сингулярностями ван-Хоффа и характеризующие проводящие материалы низкой размерности. Пики появляются на дне и потолке множества подзон. Как уже обсуждалось выше, электроны в квантовой теории можно рассматривать как волны. Если длина волны электрона не укладывается целое число раз на длине окружности трубки, она интерферирует сама с собой с погашением, так что разрешены только такие длины волн электронов, которые укладываются целое число раз на периметре трубки. Это сильно ограничивает количество состояний, пригодных для проводимости вокруг цилиндра. Доминирующим направлением проводимости остается направление вдоль трубки, что функционально делает углеродную нанотрубку одномерной квантовой проволокой. Электронные состояния трубки не образуют одной широкой непрерывной энергетической зоны, а разбиваются на одномерные подзоны, наблюдаемые на рис. 5.16. Как будет показано далее, такие состояния можно моделировать квантовой ямой в виде колодца с глубиной, равной длине нанотрубки.

Исследования транспорта электронов на отдельных однослойных нанотрубках дали следующие результаты. Измерения при Т = 0.001 К на металлической нанотрубке, лежащей между двумя металлическими электродами, демонстрируют особенности в виде ступенек на вольтамперной характеристике, показанные на рис. 5.17. Ступеньки появляются при напряжениях, зависящих от напряжения, приложенного к третьему электроду, электростатически связанному с нанотрубкой. Это напоминает полевой транзистор на углеродной нанотрубке, обсуждаемый далее и показанный на рис.5.21. Ступеньки на вольтамперной характеристике являются следствием одноэлектронного туннелирования и резонансного туннелирования через отдельные молекулярные орбитали. Одноэлектронное туннелирование происходит, когда емкость трубки настолько мала, что добавление одного электрона вызывает изменение электростатической энергии, большее, чем тепловая энергия kBT. Электронный перенос блокируется при низких напряжениях, что называется кулоновской блокадой. При постепенном увеличении напряжения на затворе электроны по одному могут проникать в трубку. Перенос электронов в трубке происходит посредством туннелирования между дискретными электронными состояниями. Изменение тока на каждой ступеньке (см. рис. 5.17) связано с добавлением одной молекулярной орбитали. Это означает, что электроны в нанотрубке не являются сильно локализованными, а размазаны на большом расстоянии вдоль трубки. Обычно присутствие дефекта в одномерной системе вызывает локализацию электронов, однако дефект в нанотрубке не приводит к локализации из-за того, что его влияние усредняется по всему периметру трубки. Это происходит вследствие тороидальной формы волновой функции, напоминающей пончик.

В металлическом состоянии проводимость нанотрубок очень высока. Оценочно они могут пропускать миллиард ампер на квадратный сантиметр. Медный провод выходит из строя при миллионе ампер на квадратный сантиметр из-за того, что джоулев нагрев приводит к плавлению провода. Одной из причин высокой проводимости углеродных трубок является очень малое количество дефектов, вызывающих рассеяние электронов, а следовательно и очень низкое сопротивление. Поэтому большой ток не нагревает трубку так, как он разогревает медный провод. Этому также способствует высокая теплопроводность нанотрубок. Она почти вдвое превышает теплопроводность алмаза, что означает -- трубки являются очень хорошими проводниками тепла.

Магнитосопротивлением называется явление, в котором электросопротивление вещества меняется при наложении постоянного магнитного поля. Углеродные нанотрубки при низких температурах демонстрируют магниторезистивный эффект. На рис.5.18 показан график зависимости изменения относительного сопротивления нанотрубки от приложенного магнитного поля при 2,3 К и 0,35 К. Это -- отрицательный магниторезистивный эффект, так как сопротивление уменьшается при увеличении магнитного поля, а обратная величина -проводимость G = \/R -- увеличивается. Такой эффект является следствием того, что приложенное к трубке магнитное поле приводит к появлению новых энергетических уровней электронов, связанных с их спиральным движением в поле. Оказывается, что для нанотрубок эти уровни, называемые уровнями Ландау, находятся очень близко к наивысшему из заполненных уровней (уровню Ферми). Другими словами, появляется большее количество возможных состояний для увеличения энергии электронов, что повышает проводимость материала.

Колебательные свойства

Атомы в молекуле или наночастице участвуют в непрерывном тепловом движении. Каждая молекула обладает специфическим набором колебательных движений, называемых нормальными колебательными модами, определяющимися симметрией молекулы. Так, молекула двуокиси углерода СО2 со структурой О = С = О имеет четыре нормальные моды. Две моды связаны с изгибом молекулы в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, еще одна, называемая симметричным растяжением, заключается в синфазном удлинении С = О связей. Асимметричное растяжение, заключающееся в противофазном изменении длин С = О связей, при котором одна связь растягивается, в то время как другая сжимается, является четвертой модой. Аналогично, углеродные нанотрубки имеют свои нормальные колебательные моды, две из которых проиллюстрированы на рис.5.19. Одна мода, обозначаемая Alg, состоит в осцилляции диаметра трубки. Другая мода, обозначаемая E]g, состоит в сплющивании трубки, при котором она сжимается в одном направлении, одновременно расширяясь в перпендикулярном ему, по существу, осциллируя между окружностью и эллипсом. Частоты этих двух мод рамановски активны и зависят от радиуса трубки. На рис.5.20 показана зависимость частоты моды Alg от радиуса трубки, обычно используемая в настоящее время для измерения радиуса нанотрубок.

Механические свойства

Углеродные нанотрубки очень прочны. Если к концу тонкой проволоки, прикрепленной к потолку комнаты, присоединить вес W, то проволока растянется.

Механические напряжения S в проволоке определяются как отношение нагрузки, или веса, к поперечному сечению А проволоки:

Относительная деформация ? определяется как отношение удлинения ?L проволоки к ее длине L:

где L -- длина проволоки перед нагружением. Закон Гука утверждает, что увеличение длины проволоки пропорционально силе, приложенной к концу проволоки.

В более общем виде говорят, что напряжение ? пропорционально относительной деформации ?:

Коэффициент пропорциональности Е = LW/A ?L называется модулем Юнга и является свойством конкретного материала, характеризующим его упругость. Чем больше значение модуля Юнга, тем материал менее податлив. Модуль Юнга стали примерно в 30000 раз больше, чем резины. Модуль Юнга углеродных нанотрубок колеблется от 1,28 до 1,8 ТПа. Один терапаскаль (ТПа) примерно в 107 раз больше атмосферного давления. Модуль Юнга стали составляет 0,21 ТПа, что означает -- модуль Юнга углеродной нанотрубки почти в десять раз больше, чем у стали. Это подразумевает, что углеродная нанотрубка очень жесткая и трудно сгибаемая. Однако это не совсем так из-за того, что трубка очень тонка. Отклонение пустого цилиндрического стержня длиной L, внутренним радиусом ri- и внешним радиусом r0 под действием силы F, приложенной к его концу нормально к оси, дается выражением:

где I -- момент инерции сечения стержня, равный в данном случае ?(r04 - ri4)/4. Так как толщина стенки однослойной нанотрубки составляет примерно 0.34 нм, значение r04 - ri4 очень мало, что отчасти компенсирует большое значение Е.

Углеродная нанотрубка очень упруга при изгибе. Она гнется как соломинка, но не ломается и может распрямиться без повреждений. Большинство материалов ломаются при изгибе из-за присутствия дефектов, таких как дислокации и границы зерен. Так как стенки углеродных нанотрубок имеют мало структурных дефектов, этого не происходит. Другая причина того, что они не ломаются, состоит в том, что углеродные кольца стенок в виде почти правильных шестиугольников при изгибе меняют свою структуру, но не рвутся. Это является уникальным следствием того факта, что углерод-углеродные связи sp2 гибридизированы и могут перегибридизироваться при изгибе. Степень изменения и коэффициенты s-p смешивания зависят от того, насколько изогнуты связи.

Разумеется, прочность и жесткость -- не одно и то же. Модуль Юнга является мерой жесткости или упругости материала. Предел прочности характеризует необходимое для разрыва напряжение. Предел прочности однослойной углеродной нанотрубки составляет 45 ГПа, в то время как стальные сплавы разрушаются при 2 ГПа. Таким образом, углеродные нанотрубки примерно в 20 раз прочнее стали. Многослойные нанотрубки тоже имеют лучшие, чем у стали, механические характеристики, но они не так высоки, как у однослойных нанотрубок. Например, многослойная нанотрубка диаметром 200 нм имеет предел прочности 0,007 ТПа (7 ГПа) и модуль Юнга 0,6 ТПа.

Химические свойства углеродных нанотрубок

Адсорбцией называется физическое явление, проявляющиеся во взаимодействии атома либо молекулы одного вещества с поверхностью другого и фиксации этого атома на поверхности.

Если адсорбированное вещество не образует химической связи с поверхностью, а удерживается какими-либо силами, например, электростатическими, то адсорбция называется физической. Если химическая связь образуется - то это хемосорбция. Особенностью адсорбции на углеродной нанотрубке является изменение структуры электронных состояний трубки и ее свойств. Например, адсорбция кислорода приводит к изменению типа проводимости трубки с электронной на дырочную. Поэтому явление адсорбции можно использовать для создания датчиков концентрации различных веществ - хемосенсоров.

Водород является одним из источников энергии будущего. Высокими темпами ведутся исследования в области водородной энергетики. В связи с этим встает проблема хранения водорода. Заполнять водородом бак, как это делается с бензином, нельзя. Водород взаимодействует с кислородом воздуха, образуя воду. Эта химическая реакция протекает быстро и может сопровождаться сильным взрывом. Поэтому хранить его надо так, чтобы он не соприкасался с кислородом и выделялся очень медленно. Для этого хранилища можно заполнять пористыми веществами, которые адсорбируют водород. Одним из методов хранения этого ценного продукта является адсорбция на поверхности углерода, представленного различными аллотропическими формами. В этом отношении перспективными материалами для хранения водорода являются новые углеродные материалы: фуллерены и углеродные нанотрубки. Так, например, углеродные нанотрубки способны удерживать водород при температурах, близких к комнатной.