



Классификация и свойства углеродных наноматериалов

Выполнили студенты ИТС-35:
Должкевич С.А., Королев П.А.
Научный руководитель: Назаркина
Ю.В.



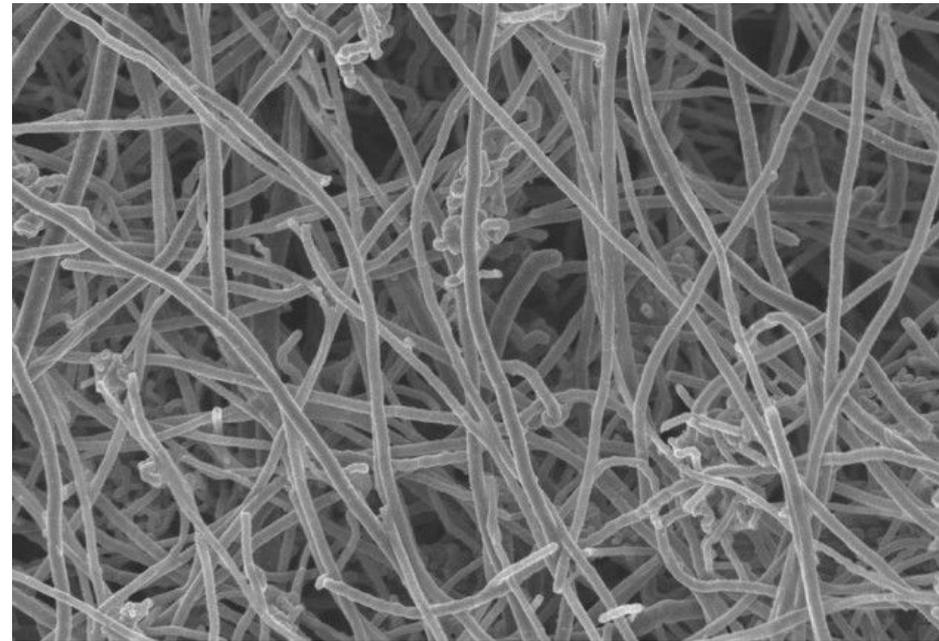
Введение

- Различные углеродные материалы известны с давних времен и широко используются в различных областях, начиная от ювелирных изделий и обработки твердых материалов (бриллианты и алмазы) до карандашных грифелей и смазки трущихся деталей (графит). В настоящее время углеродные материалы находят широкое применение в электротехнических устройствах и в качестве основы композитов для теннисных ракеток, деталей самолетов и ракет.



Углеродные нановолокна

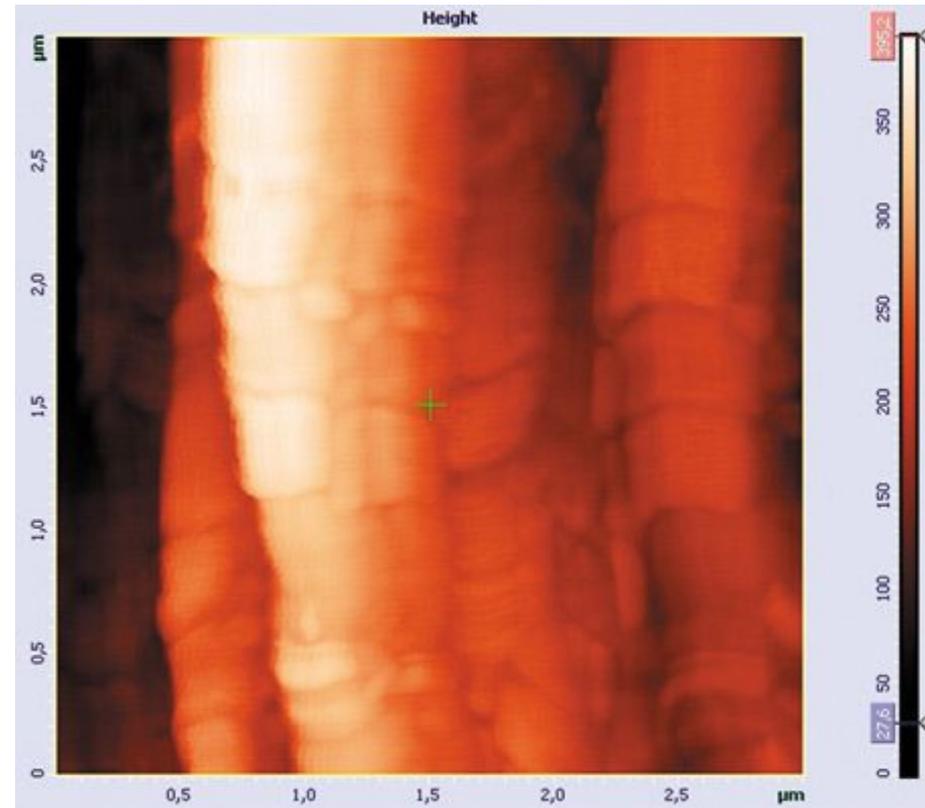
- Углеродные нановолокна (они же карбоновые нановолокна) — углеродные цилиндрические наноструктуры, представляющие собой сложенные стопкой слои графена в виде конусов, «чашек» или пластин.
- Углерод может существовать в форме трубчатых микроструктур называемых нитями или волокнами. В последние десятилетия уникальные свойства углеродных волокон расширили научную базу и технологию композитных материалов.





Углеродные нановолокна

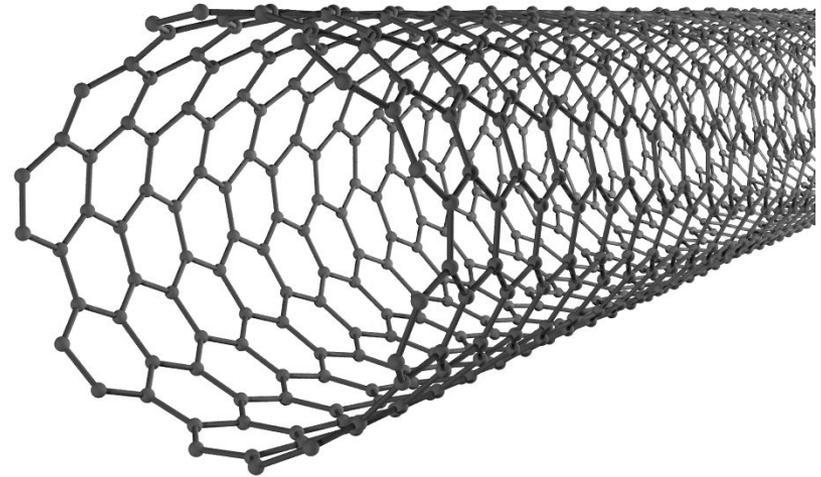
- **Морфология**
- Вследствие наличия топологических дефектов трубки принимают изогнутый, разветвленный, кольцеобразный, змеевидный, спиральный вид.





Углеродные нановолокна

- **Геометрические параметры**
- Диаметр волокон варьируется в широком диапазоне, достигая в некоторых случаях 200 нм
- Расстояние между графеновыми плоскостями в стопках соответствует межплоскостному расстоянию в графите - 0,34 нм





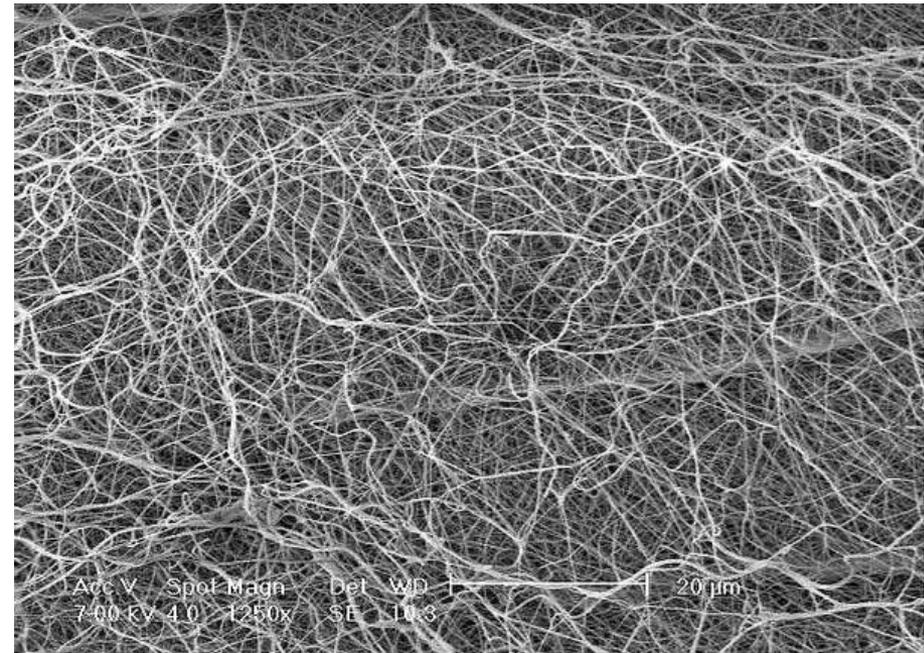
Углеродные нановолокна

- **Электрические свойства**
- Углеродные нановолокна обладают электро- и теплопроводностью. Это значит, что они могут использоваться для формирования специальных свойств у эластомерных композитов.
- Благодаря большой удельной поверхности наноразмерных частиц, высокой пористости и малой кажущейся плотности электродных материалов на их основе углеродные нановолокна могут быть эффективными накопителями водорода по сравнению с металлическими сплавами.



Углеродные нановолокна

- **Магнитные свойства**
- Локализованные парамагнитные центры связаны друг с другом антиферромагнитным взаимодействием и присутствуют парами во внутренних слоях некоторых нанографитов. Опираясь на данные ЭПР и статической магнитной восприимчивости, можно сказать, что плотность состояний носителей тока нанографитов вблизи уровня Ферми на несколько порядков превосходит значение соответствующего параметра в макроскопически упорядоченном графите.





Углеродные нановолокна

- **Механические свойства**
- Механические свойства УНВ различной морфологии относительно мало исследованы. Экспериментально установлено, что модуль Юнга бамбукоподобных наноструктур диаметром 10-20 нм и длиной 5-20 мкм составляет $4,5 \pm 0,8$ ГПа, прочность на растяжение составляет 150 ± 35 МПа. Бамбукоподобные наноструктуры не разрушаются при растяжении на 5 % и сжатии на 3 %.



Углеродные нановолокна

- **Химические свойства**
- Углеродные нановолокна являются химически инертными, чистыми и механически прочными. Они подходят для использования в качестве материала каталитического носителя. УНВ состоят из переплетенных индивидуальных углеродных нановолокон, которые образуются во время каталитического выращивания в результате разложения углеродсодержащих газов или других летучих соединений, таких как толуол и тому подобное. Подходящие носители представляют собой диоксид кремния, оксид алюминия, оксид магния, углерод, углеродные волокна и тому подобное.



Фиг. 1



Углеродные нановолокна

- **Воздействие отжига**
- Термическая обработка материала, содержащего углеродные нановолокна, нашла широкое применение для очистки образцов от аморфного углерода, который вследствие наличия свободных связей гораздо больше подвержен окислению, чем нанотрубки.
- Углеродный материал, который подвергают отжигу, изначально содержит, кроме закрытых углеродных капсул, одностенные и двустенные углеродные нанотрубки. Соответственно, отожженный наноматериал содержит полые углеродные наночастицы. Их количественное соотношение в составе материала может варьироваться и зависит от параметров процесса каталитического разложения газообразных углеводородов. Возможно подобрать параметры процесса таким образом, что содержание полых углеродных наночастиц в материале будет высоким - до 90%, а может и низким - менее 10%.



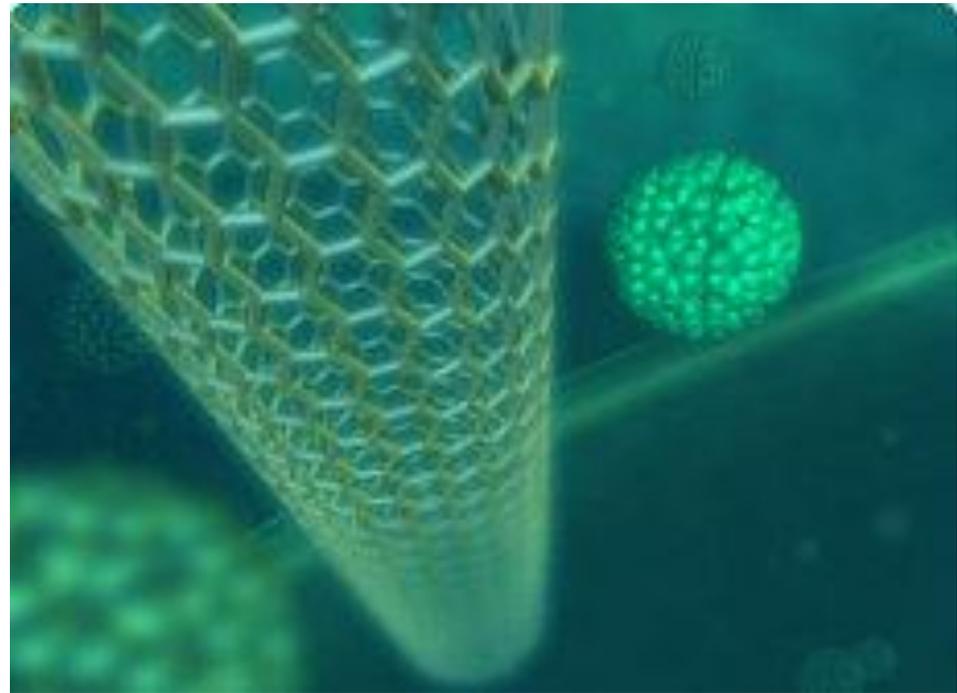
Углеродные нановолокна

- **Адсорбционные свойства**
- В зависимости от изменения условий обработки значения удельной поверхности (по азоту) УНВ, полученных после их деметаллизации путем обработки 37%-ым раствором соляной кислотой, варьировались в пределах ~ 173 -300 м²/г и превышали расчетные значения адсорбционной поверхности (~ 139 м²/г)
- Существенное влияние на адсорбционные свойства образующегося углеродного материала оказывают температура и время экспозиции продукта, а также последовательность проведения операций термообработка - деметаллизация или деметаллизация – термообработка.



Однослойные углеродные нанотрубки

- Углеродные нанотрубки представляют собой молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных модификаций углерода. Они представляют собой протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной от одного до нескольких микрон.





Однослойные углеродные нанотрубки. Морфология

В зависимости от конкретной схемы сворачивания графитовой плоскости (*хиральности*), нанотрубки могут быть как проводниками, так и полупроводниками электричества. Электронные свойства нанотрубок можно целенаправленно менять путем введения внутрь трубок атомов других веществ.

Кресельные и зигзагные нанотрубки имеют высокосимметричную структуру, так кресельные нанотрубки переходят в себя при зеркальном отражении, а зигзагные нанотрубки переходят в себя с точностью до поворота.

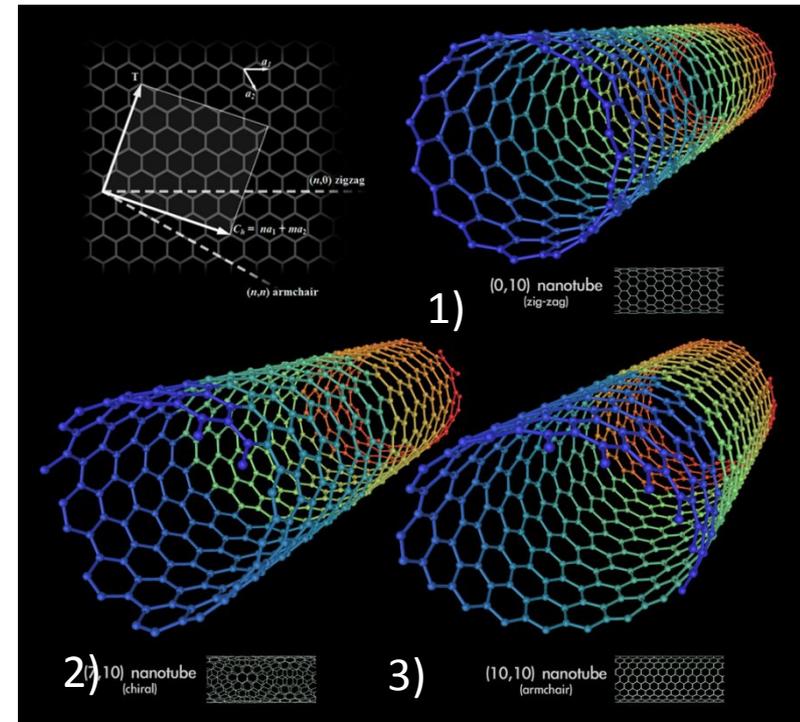


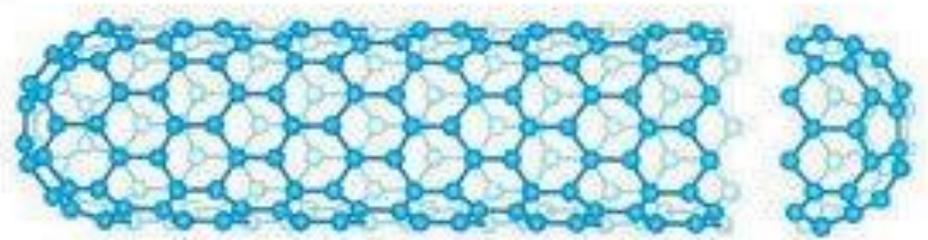
Рис.2 Типы нанотрубок :
1) зигзагная; 2) хиральная; 3) кресельная



Однослойные углеродные нанотрубки.

Геометрические параметры.

Важно, что нанотрубки имеют аномально высокую удельную поверхность, поскольку вся масса сосредоточена в поверхностном слое. Кроме того, расстояние между графитовыми слоями в многослойных системах (≈ 0.34 нм) оказывается достаточным, чтобы некоторые вещества в атомарном виде (например, молекулы H_2) могли располагаться в межстенном пространстве.





Однослойные углеродные нанотрубки.

Магнитные свойства.

Магнитные свойства однослойных нанотрубок в основном определяются поляризацией спинов и кольцевыми токами, которые окружают нанотрубку, при поле, направленном вдоль ее оси. Экспериментально измеренная диамагнитная восприимчивость многослойных нанотрубок близка к значению для разориентированного графита, надежных данных для однослойных нанотрубок пока нет вследствие неизбежного присутствия ферромагнитных частиц катализатора. Нанорожки, т. е. закрытые с одной стороны короткие однослойные нанотрубки, по магнитным свойствам близки к фуллеренам. Рис. 3 суммируются экспериментальные данные по магнитной восприимчивости высокоориентированного графита, разупорядоченного графита, графитовых стержней, многослойных нанотрубок, нанорожков и фуллеренов.

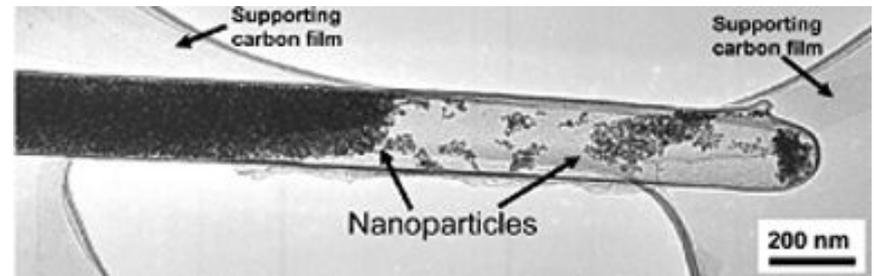


Рис. 2. Изображение заполненной наночастицами углеродной нанотрубки после нескольких часов обработки.



Однослойные углеродные нанотрубки.

Электрические свойства.

Эмиссионная способность УНТ может быть использована для создания электронных пушек и плоских дисплеев. Уже сейчас определены области возможного использования в прикладных инженерных системах. Прежде всего, это наноэлектроника, которая должна использовать квантовые свойства УНТ и возможности их применения в качестве нанотранзисторов с безрезистивной связью.



Однослойные углеродные нанотрубки.

Механические свойства.

Механические свойства идеальных ОУНТ являются выдающимися и определяются несколькими факторами:

необычно высокой прочностью sp^2 -связей C–C;

рекордно большой плотностью упаковки атомов в графенах;

отсутствием или малой плотностью дефектов структуры (именно наличие неизбежно образующихся дефектов делает реальную прочность, например, стали в 50–100 раз ниже рассчитанной теоретически для бездефектного материала).

По механическим свойствам нанотрубки превосходят большинство других материалов. Модуль Юнга (модуль упругости) ОУНТ зависит от их диаметра, хиральности и дефектности и достигает 1,25 ТПа

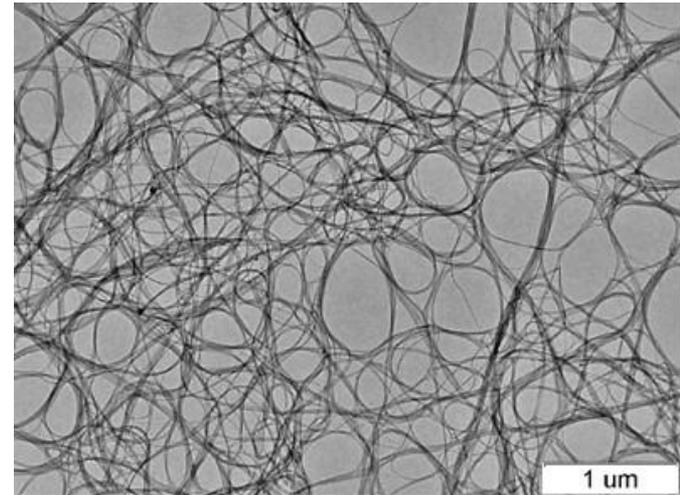


Рисунок 1. ТЭМ изображение ОУНТ, произведенных компанией OCSiAl



Однослойные углеродные нанотрубки.

Химические свойства. Несмотря на то, что нанотрубки, благодаря их низкому поверхностному натяжению можно использовать во многих областях современной техники, наиболее перспективными являются направления использования нанотрубок, связанные с разработками в различных разделах современной электроники. Нанотрубкам свойственны такие достоинства, как малые размеры, меняющиеся в различных пределах, в зависимости от условий синтеза, электропроводность, механическая прочность и химическая стабильность. Благодаря этому можно считать нанотрубки основой будущих элементов наноэлектроники. Согласно расчетам электронные свойства, а также хиральность идеальной структуры меняется при внедрении в однослойную нанотрубку в качестве дефекта пары пятиугольник-семиугольник.



Однослойные углеродные нанотрубки.

Адсорбционные свойства.

В наночастицах значительное число атомов находится на поверхности, соответственно . возрастает и вклад поверхностных атомов в общую энергию системы, что, без сомнения, приводит к изменению физических и химических свойств структур.

Указанные выше свойства нанотрубок делают возможными их применение в военной промышленности, космонавтике, подводных лодках, медицине, биологии, современных, совершенных нанотехнологиях, наноэлектронике. Поэтому определение оптимальных размеров углеродных нанотрубок различной модели, исследование процессов адсорбции газов на их поверхности имеет важное теоретическое и прикладное значение.



Однослойные углеродные нанотрубки.

Влияние отжига.

Отжиг уменьшает количество дефектов на поверхности углеродных нанотрубок и способствует образованию закрытых углеродных нанотрубок.

Изучение распределения и основных фармакокинетических параметров окисленных одностенных углеродных нанотрубок

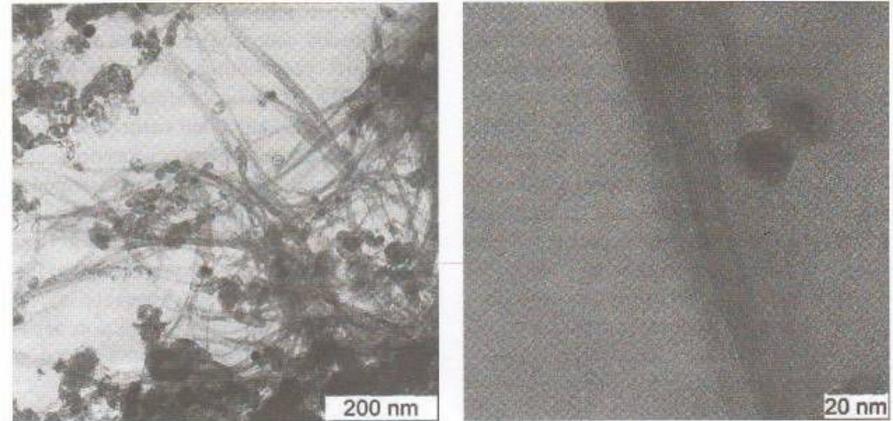
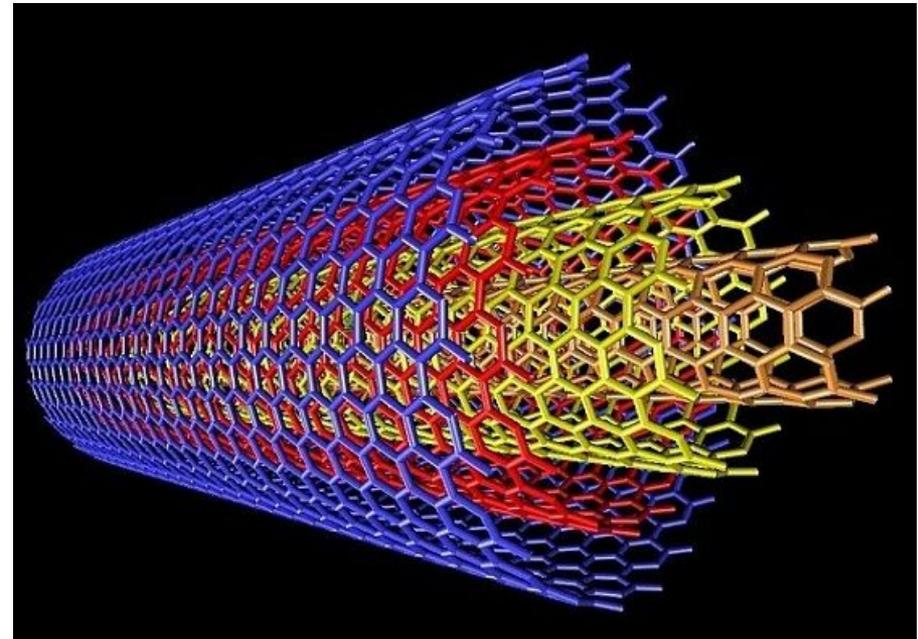


Рис. 1. Микрофотографии образца ОУНТ-СООН, 80–85 % чистоты



Многослойные углеродные нанотрубки

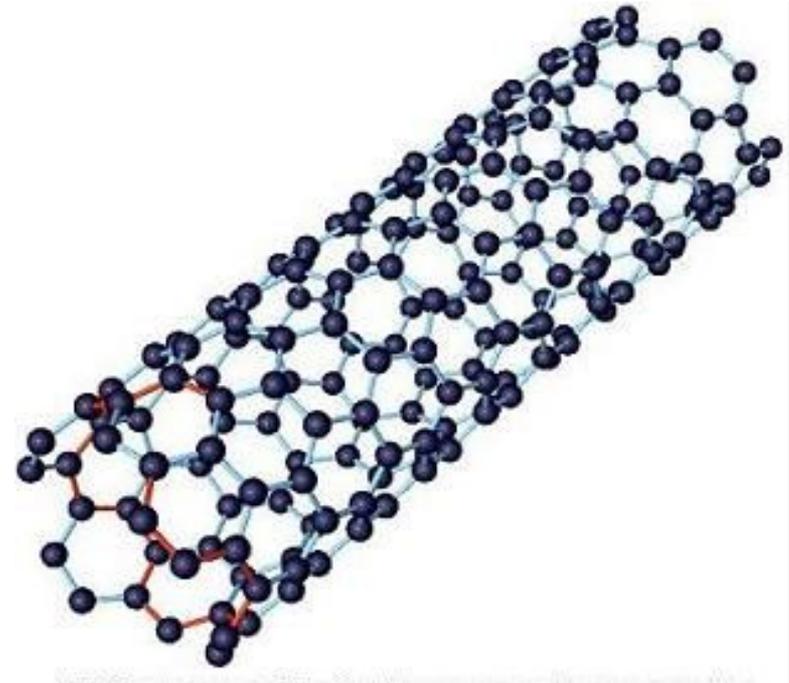
- **Многослойные углеродные нанотрубки** — это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из нескольких свёрнутых в трубку графеновых плоскостей и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена.





Многослойные углеродные нанотрубки

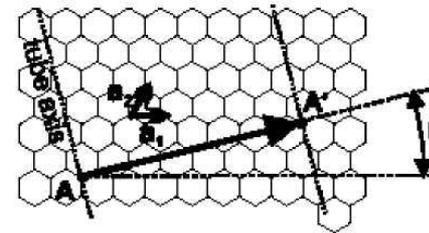
- **Морфология**
- Многослойные углеродные нанотрубки обладают разнообразием форм и конфигураций. Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и поперечном направлении.
- Почти все углеродные нанотрубки закрыты с обоих концов шапками, содержащими, как правило, пентагональные углеродные кольца.



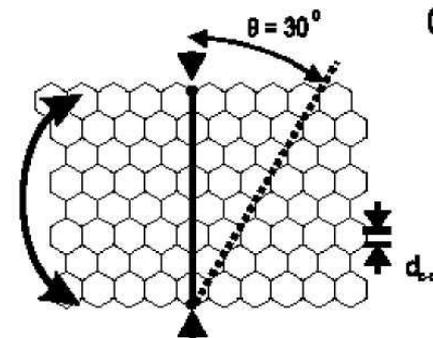


Многослойные углеродные нанотрубки

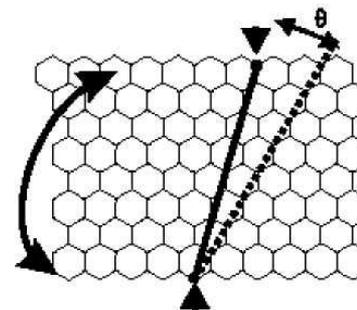
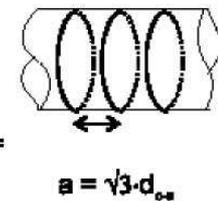
- **Геометрические параметры**
- диаметр нанотрубки 50-160 нм;
- длина 3-7 мкм;
- толщина стенки 15-20 нм;
- диаметр внутренней полости 10-20 нм;
- расстояние между слоями - 0.34 нм;
- удельная поверхность образцов 90-120 м² /г.



(a)



(b)

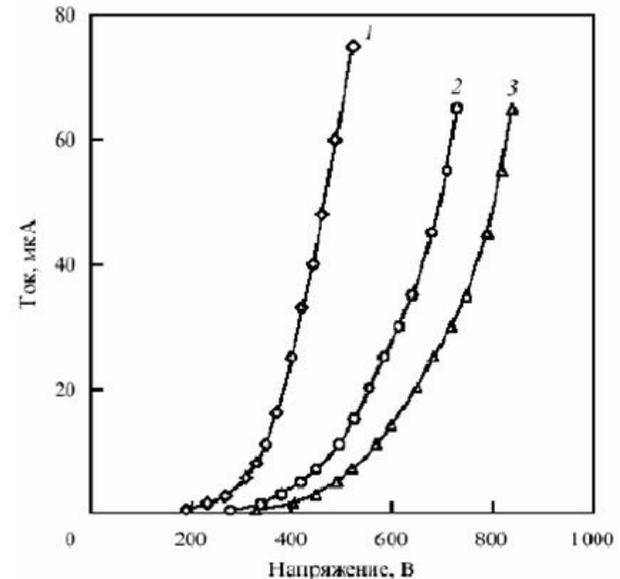


(c)



Многослойные углеродные нанотрубки

- **Электрические свойства**
- В зависимости от строения, нанотрубки обладают металлической или полупроводниковой проводимостью. Проводимость нанотрубок носит квантовый характер и зависит от дефектов структуры и наличия присоединённых радикалов.
- Явление автоэлектронной эмиссии возникает при воздействии на проводник внешнего электрического поля. В результате такого воздействия электроны проводимости, первоначально находящиеся в прямоугольной потенциальной яме, получают возможность выхода за пределы проводника вследствие квантового туннелирования.
- Традиционно считается, что источником автоэлектронной эмиссии служит вершина нанотрубки, в окрестности которой напряженность поля максимальна.





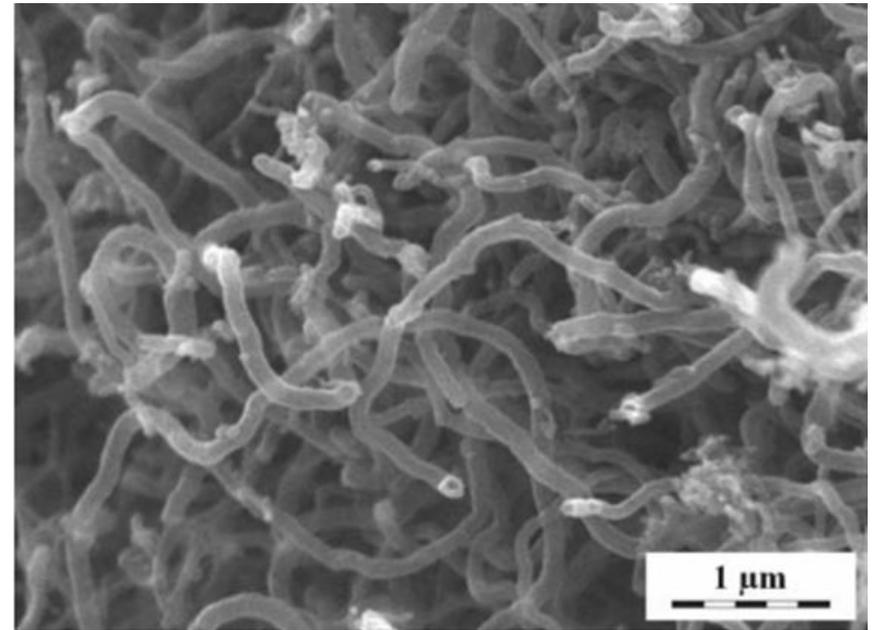
Многослойные углеродные нанотрубки

- **Магнитные свойства**
- По магнитным свойствам получаемые нанотрубки относятся к магнитно-мягкому материалу с низкой остаточной намагниченностью. Для порошков исследованных углеродных многослойных нанотрубок удельная остаточная намагниченность лежит в пределах 0,1— 1,0 СГСМ/г, коэрцитивная сила 10–35 Э, удельная намагниченность насыщения 0,2—2,2 ед. СГСМ/г.



Многослойные углеродные нанотрубки

- **Механические свойства:**
- Предел прочности – необходимое для разрыва напряжение – 630 ГПа;
- Удельная прочность – до 300 ГПа;
- Предельное растяжение – до 40%;
- Разрушение многослойных нанотрубок при растяжении начинается с внешнего слоя.





Многослойные углеродные нанотрубки

- **Химические свойства**
- Высокая удельная поверхность
- Химическая стабильность
- Возможность присоединения к поверхности нанотрубок различных радикалов
- Образование нанотрубками многократно скрученных между собой случайным образом ориентированных спиралевидных структур приводит к возникновению внутри материала нанотрубок значительного количества полостей нанометрового размера, доступных для проникновения извне жидкостей или газов.



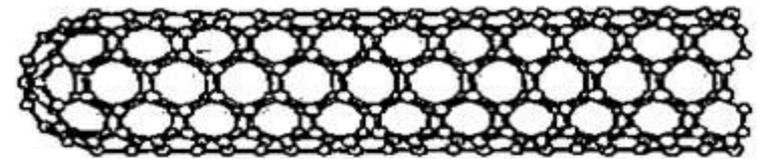
Многослойные углеродные нанотрубки

- **Воздействие отжига**
- Отжиг многослойных углеродных нанотрубок позволяет очистить структуры от примесей и упорядочить структуру.
- В зависимости от температуры отжига углеродных нанотрубок изменяются как среднее значение их удельной объёмной электропроводности в СВЧ-диапазоне, так и комплексная диэлектрическая проницаемость композитов с включениями в виде углеродных нанотрубок.

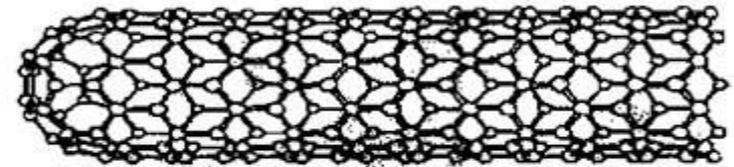


Многослойные углеродные нанотрубки

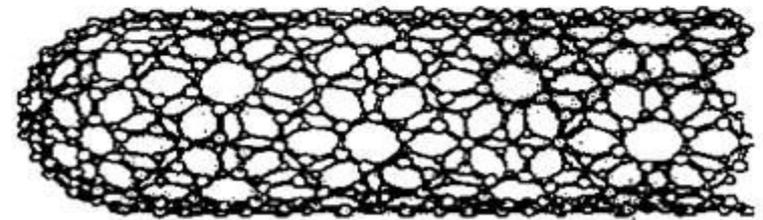
- **Адсорбционные свойства**
- Адсорбционные процессы происходят в большей степени на внешней поверхности нанотрубок. Адсорбционные свойства зависят от методов получения МУНТ, способов очистки и от степени диспергирования.
- Нанотрубка является поверхностной структурой, и вся ее масса заключена в поверхности слоев. Поэтому нанотрубки имеют anomalously высокую удельную поверхность, что определяет особенности их сорбционных и электрохимических характеристик. Расстояния между слоями МУНТ достаточно для размещения внутри трубки некоторого количества вещества. Таким образом, нанотрубку можно рассматривать как емкость для хранения газообразных, жидких или твердых веществ.



(a)



(б)

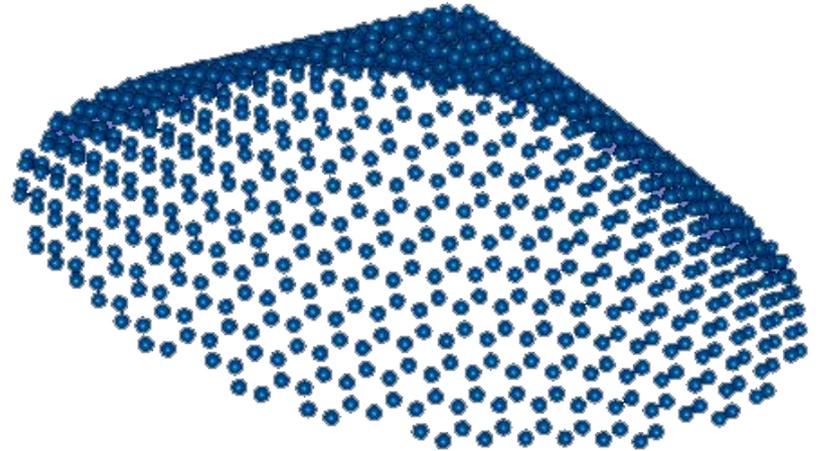


(в)



Однослойные углеродные наноконусы.

Углеродные наноконусы - конические структуры, линейные размеры которых, хотя бы в одном направлении порядка одного микрометра или меньше



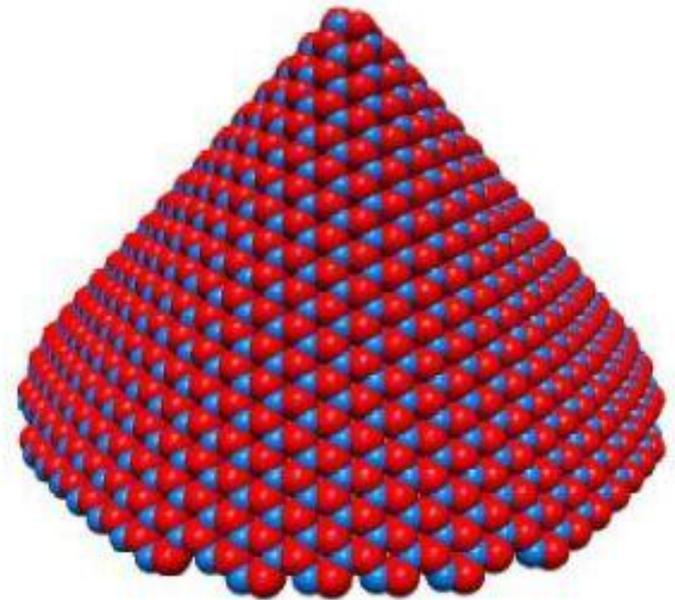
Схематическое изображение наноконуса с осью вращения пятого порядка



Однослойные углеродные наноконусы.

Морфология, форма.

Наноконусы (нановоронки, нанорожки) – конические или цилиндро-конические частицы, образованные свернутыми графеновыми листками, обычно бесшовными. При этом наиболее устойчивые структуры образуются, когда пятиугольники не сочленяются друг с другом и разделены один от другого не более чем одним шестиугольником, т. е. действует правило изолированных пятиугольников. Угол в вершине конуса α_k в этих случаях определяется числом топологических дефектов – пятиугольных циклов, сосредоточенных в вершине (n):
$$\sin(\alpha_k/2) = 1 - (n/6).$$



Изображение наноконуса



Однослойные углеродные наноконусы.

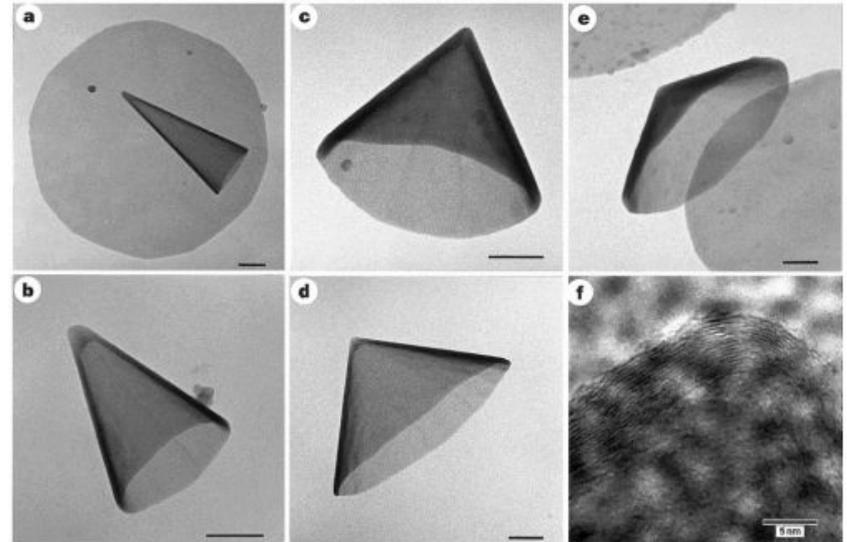
Геометрические параметры.

Радиус вершины конуса – 5-25 нм;

Радиус основания конуса – 20 – 200 нм;

Высота конуса – 20 – 1700 нм;

Толщина стенки конуса равна толщине графенового листа.

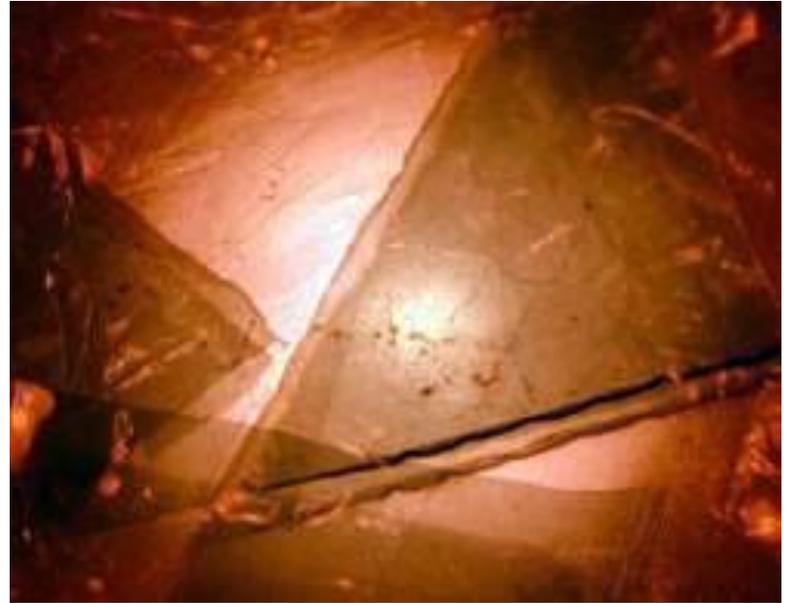


ПЭМ изображение углеродных наноконусов с углами при вершине а) 19.2°, б) 38.9°, в) 60.0°, д) 83.6°, е) 112.9°, ф) изображение высокого разрешения вершины конуса; масштаб – 200нм.



Однослойные углеродные наноконусы.

С химической точки зрения, это именно бумага – комбинация волокон целлюлозы. Но особое расположение этих волокон сделало листы почти такими же прочными, как сталь. В принципе, из такой бумаги можно строить мосты и корабли.



Нанобумага



Однослойные углеродные наноконусы.

Электрические свойства:

Стабилизируются атомарные группировки под действием электрического поля.

Характеристики процесса ползучести, реализуемого при малых напряжениях, слабо зависят от концентрации наночастиц в испытываемых пленках, однако по мере роста растягивающего напряжения зависимость деформации в процессе ползучести от состава наноконструкции проявляется все более отчетливо.

Адсорбционные свойства:

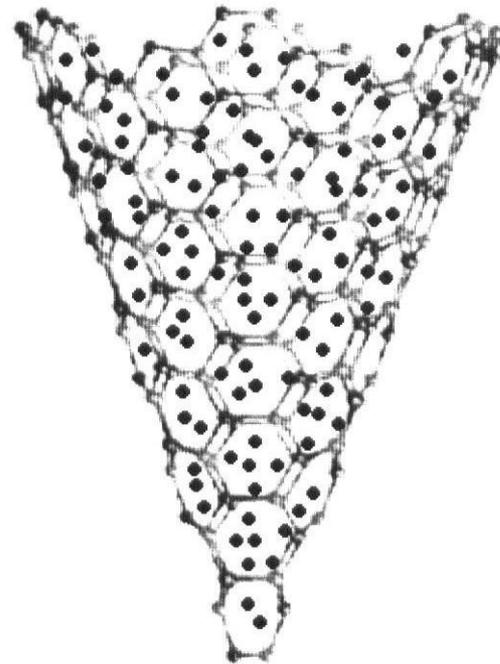
Адсорбционные показатели ниже, чем у нанотрубок; Площадь удельной поверхности меньше, чем у нанотрубок.



Однослойные углеродные наноконусы.

Механические свойства.

Наряду с модулем упругости при росте концентрации УНК в композиции наблюдается рост предела вынужденной эластичности σ



Фиг. 5



Литература

- Лозовик Ю Е, Попов А М «Образование и рост углеродных наноструктур — фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов» 1997;
- М. М. Томишко, О. В. Демичева, А. М. Алексеев, А. Г. Томишко, Л. Л. Клинова, О. Е. Фетисова «Многослойные углеродные нанотрубки и их применение» Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008;
- Т.Л. Макарова «Магнитные свойства углеродных структур», том 38, вып. 6, 2004;
- Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // УФН. 1997. Т. 167, № 9. С. 945–972;