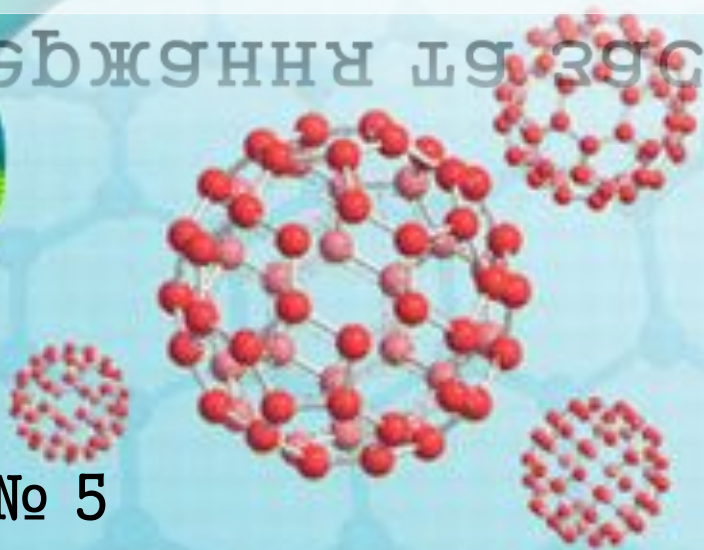


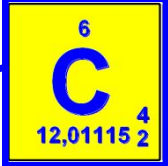
Наноалотропи Карбону: Класифікація, одержання та застосування

одержання та застосування



Лекція № 5

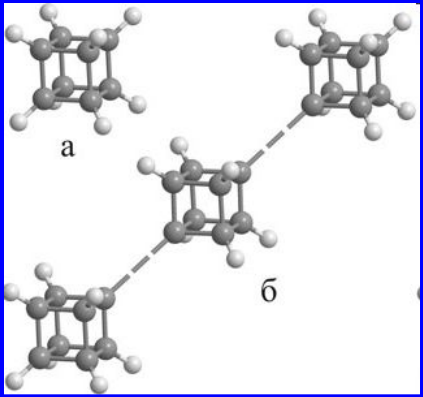
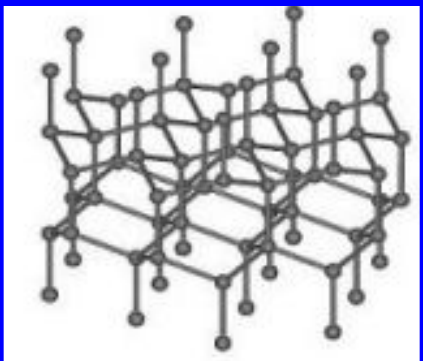
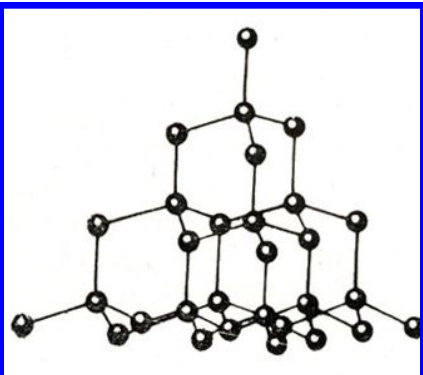
09.03.16



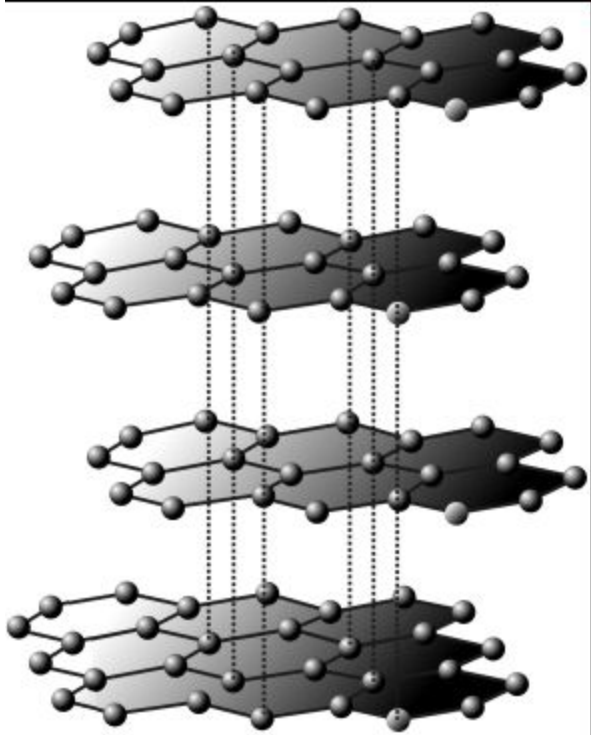
Карбон



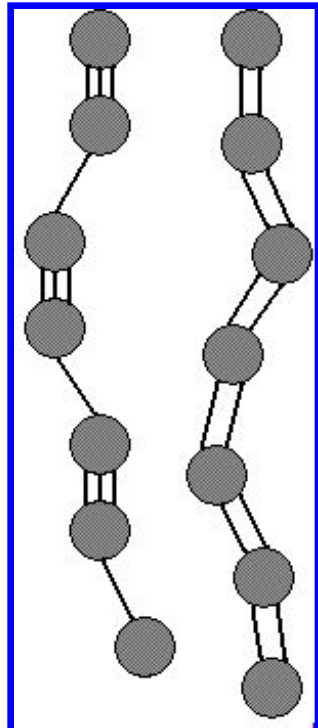
Алмаз
Лонсдейліт
Суперкубан



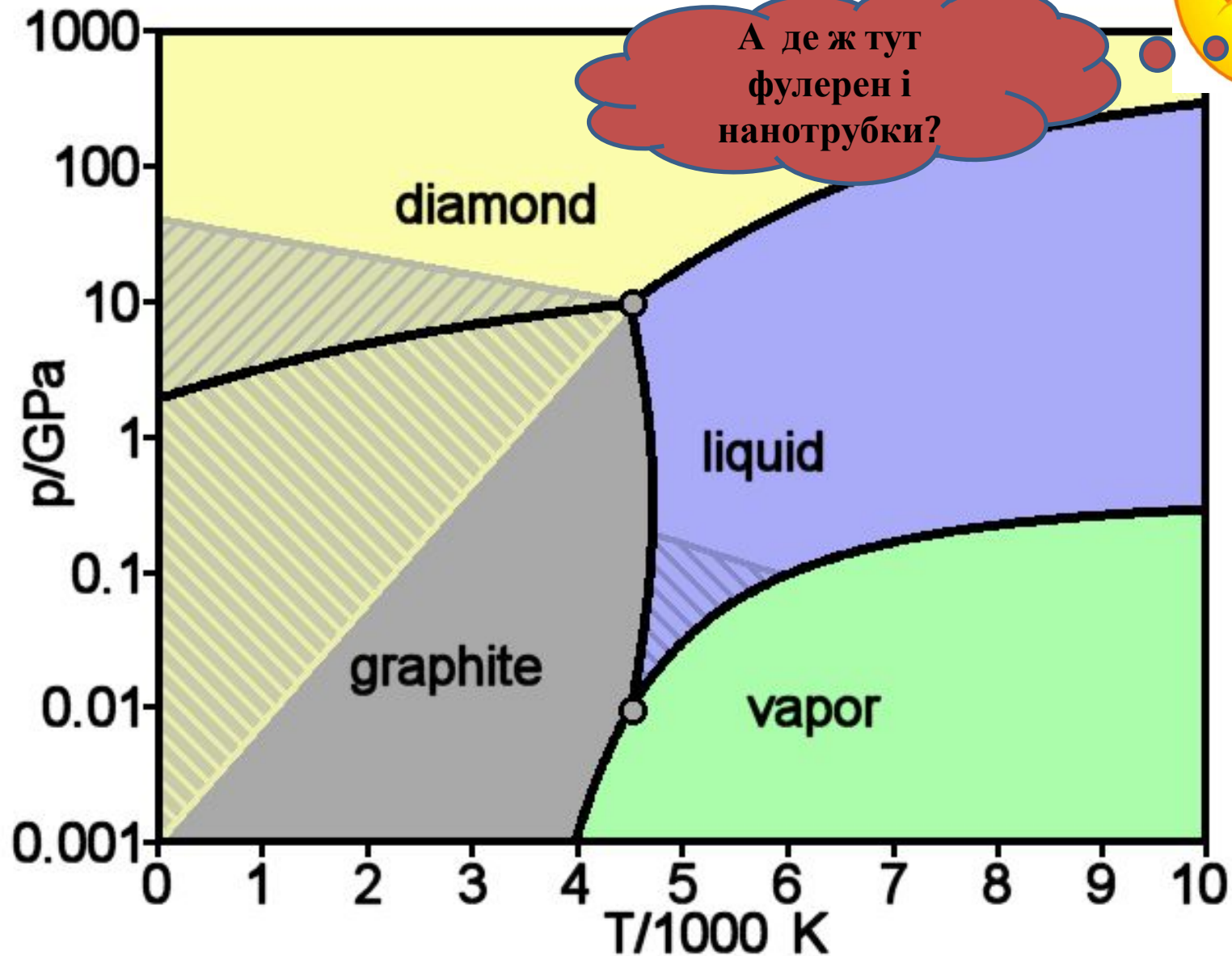
Графіт:
гексагональний АВАВАВ
Ромбоедричний АВСАВС



Карбін:
 α та β



Фазова діаграма



А де ж тут
фулерен і
нанотрубки?

Гібридизація і

ізомерія алотропів

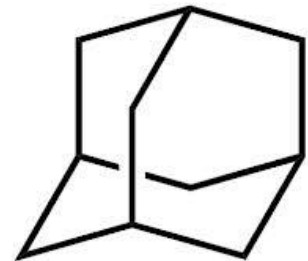
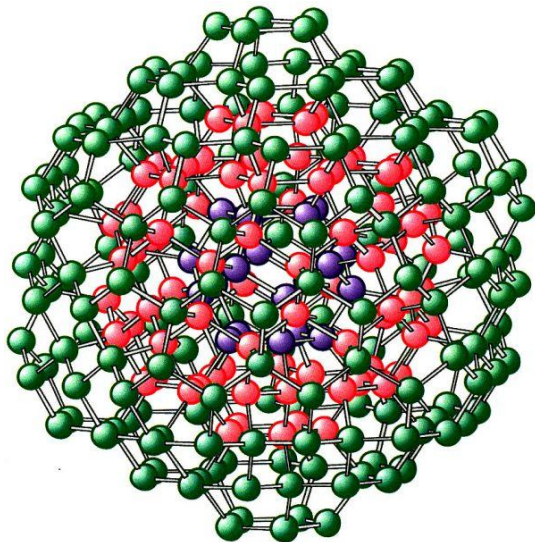
наноалмаз

Алмаз

адамантан

sp^3

лонсдейліт



C_{20}
 C_{32}

Аморфний
вуглець

C_{60}

СКЛОВУГЛЕЦЬ

C_{70}

нанотрубки

sp

sp^2

карбін

фулерен

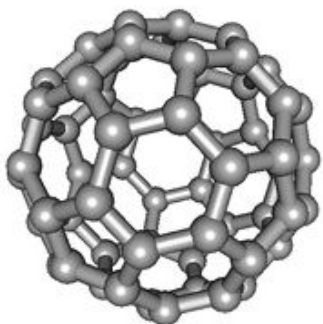
графіт

нанотрубки

графен

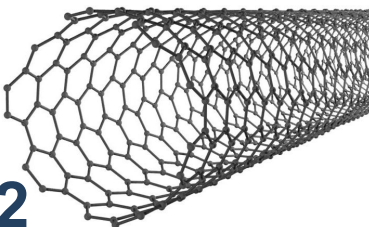
ТИПИ НАНОАЛЛОТРОПІВ КАРБОНУ:

Фулерени



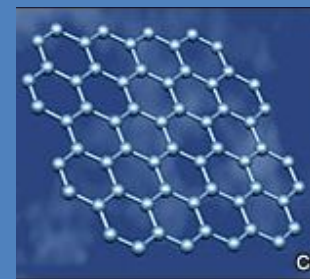
sp^2

Нанотрубки

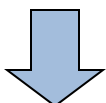


sp^2

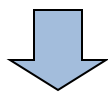
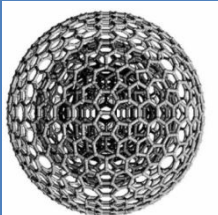
Графен



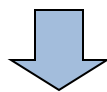
sp^2



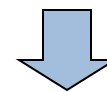
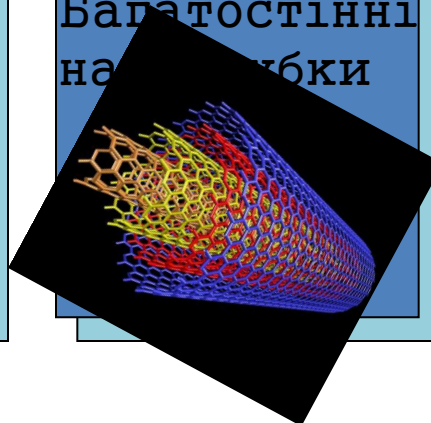
Онїо



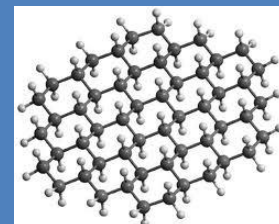
Жмутки з нанотрубок



Багатостінні нанотрубки

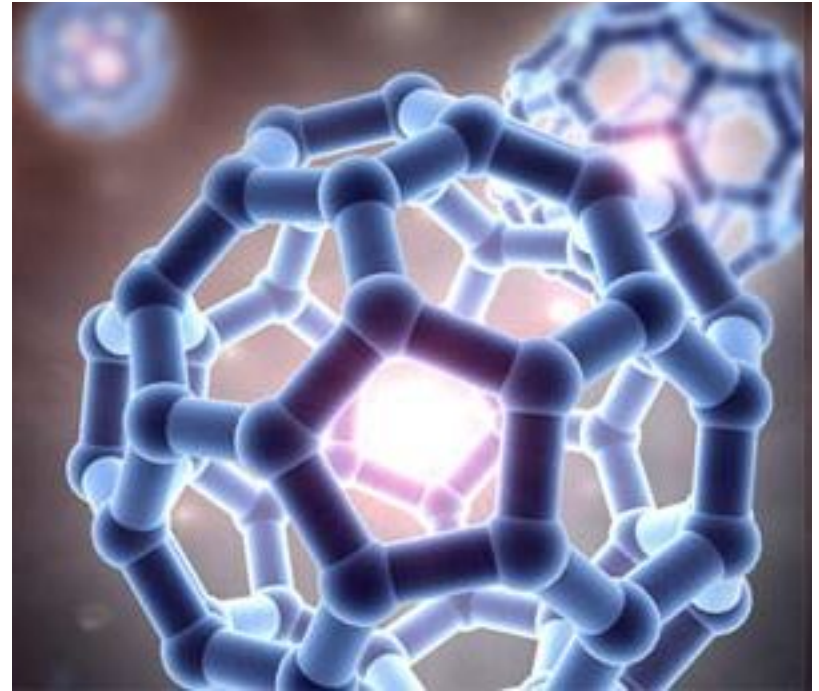


Графит



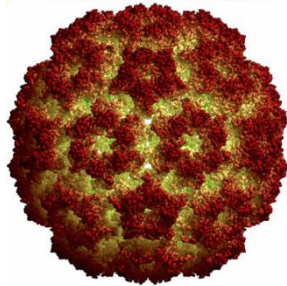
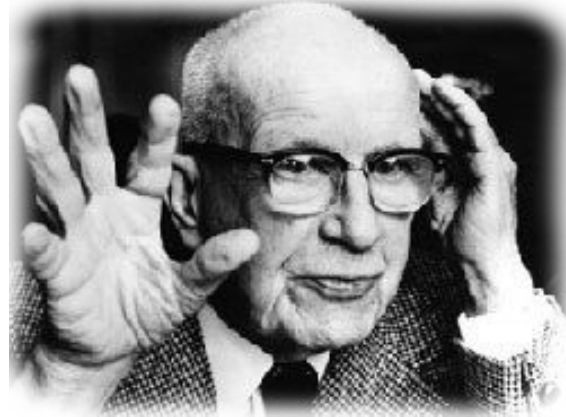
Фулерен:

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



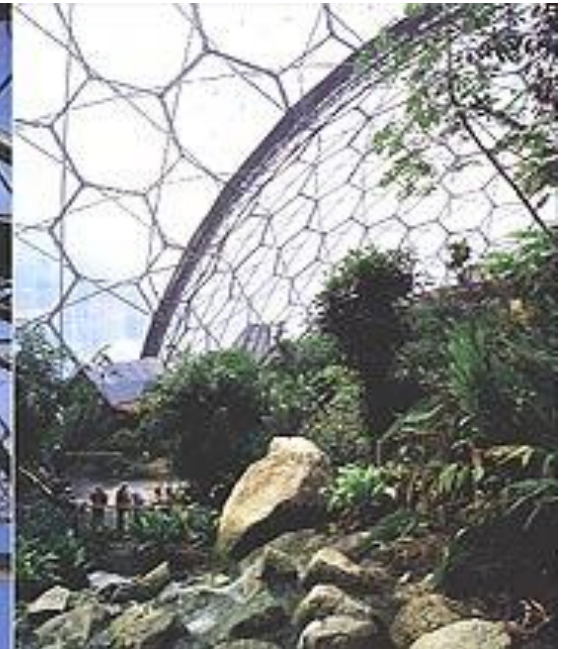
Історія Фулерена: урок природи

Річард
Бакмінстер
Фулер



Конструктори
усіченого
ікосаедра:

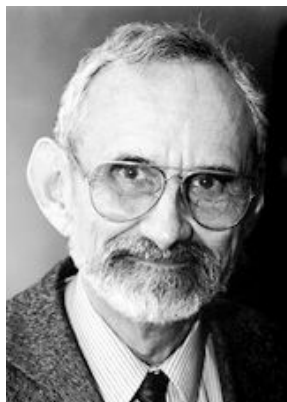
<http://www.house-ball.com.ua>



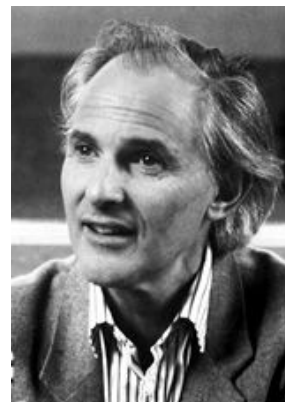
Історія Фулерена



- 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 грамівих кількостей фулеренів В. Кретчмером, Лэмбом, Д. Хаффманом
- 1996 - за відкриття фулеренів Крото, Смоллі та Керлу присуджена Нобілівська премія з хімії



Robert F. Curl Jr.

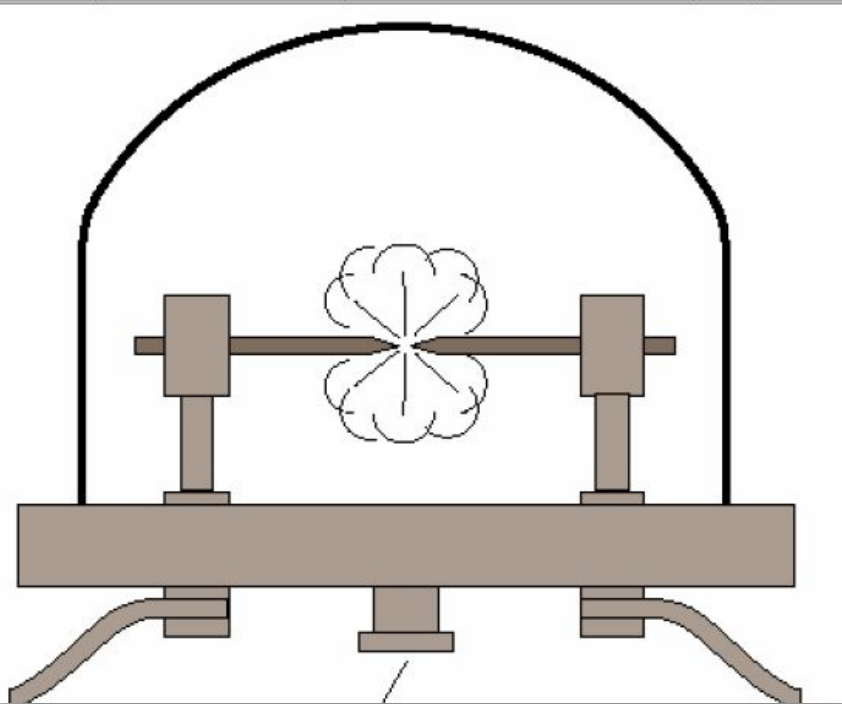


Harold W. Kroto

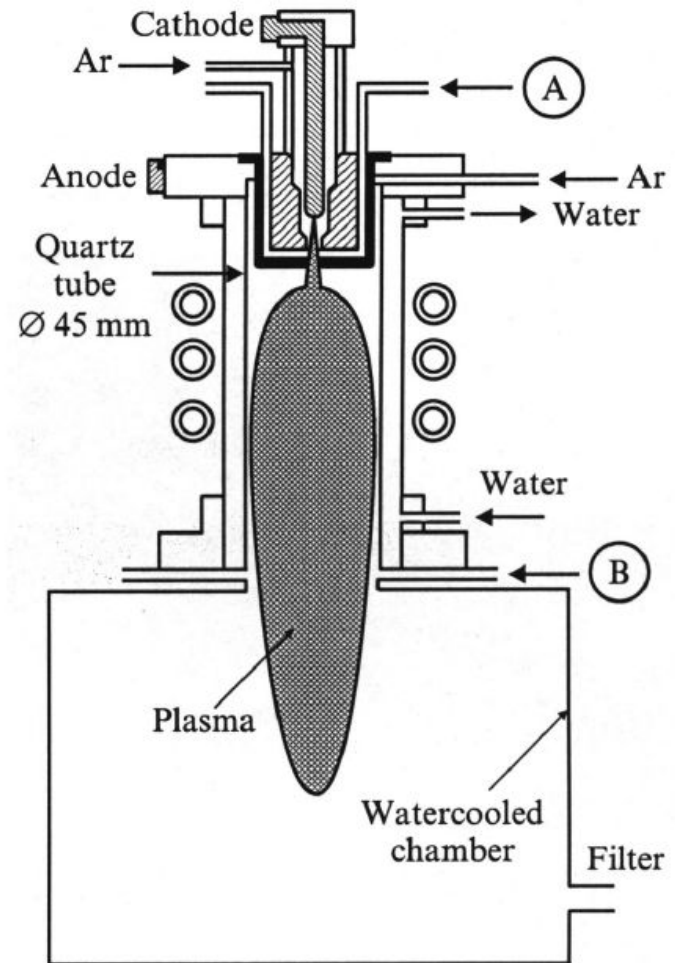


Richard E. Smalley

Синтез фулеренів

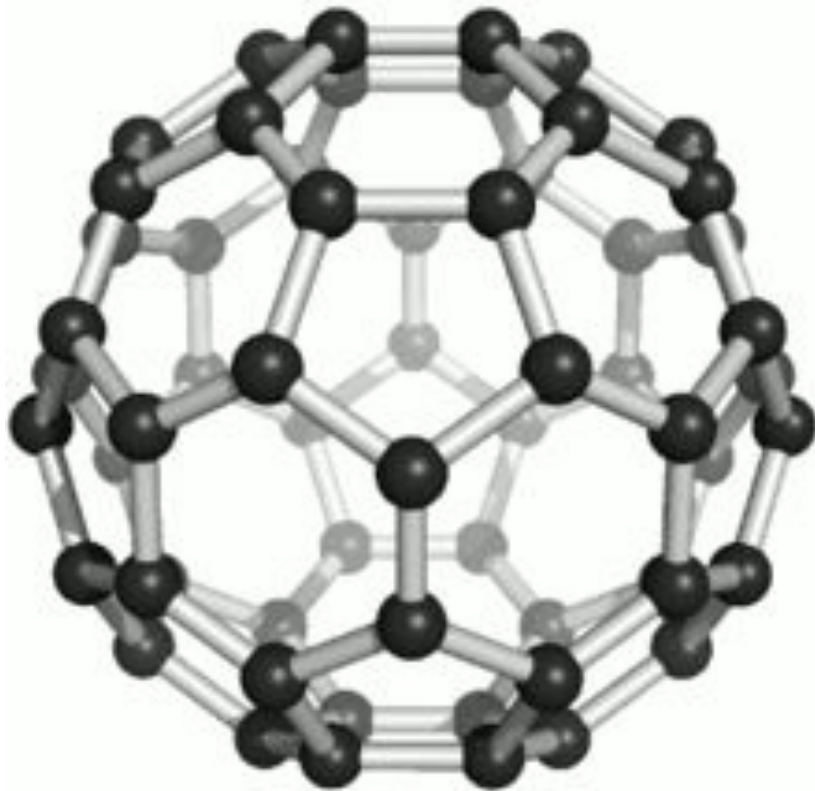


Лазерне випаровування графіту
Сировина – графітові стержні:
Струм 150–200А
Вихід $C_{60}:C_{70} = 85:15$



Генератор гібридної плазми

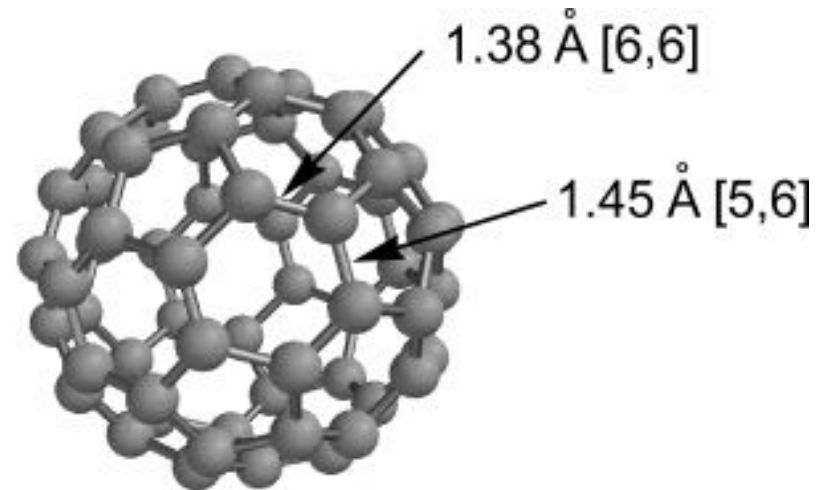
Будова фулерена:



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

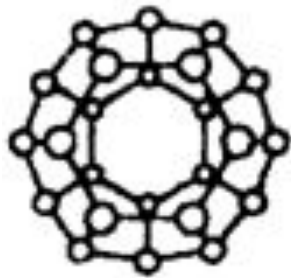
Типи зв'язків:

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

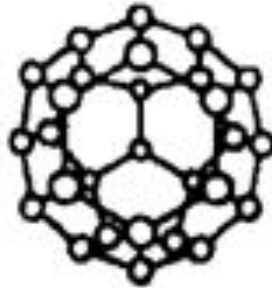


!!! Правило ізолюваний пентагонів

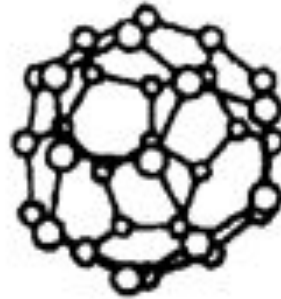
Гомологічний ряд



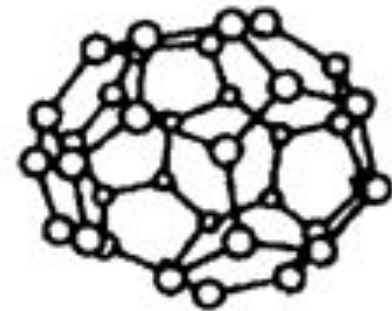
C_{24}



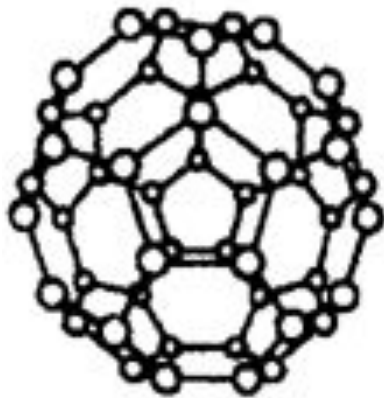
C_{28}



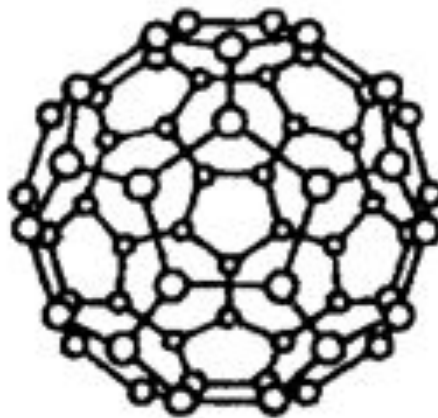
C_{32}



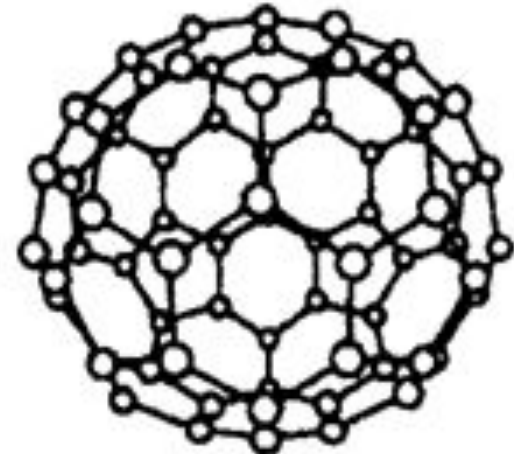
C_{36}



C_{50}



C_{60}

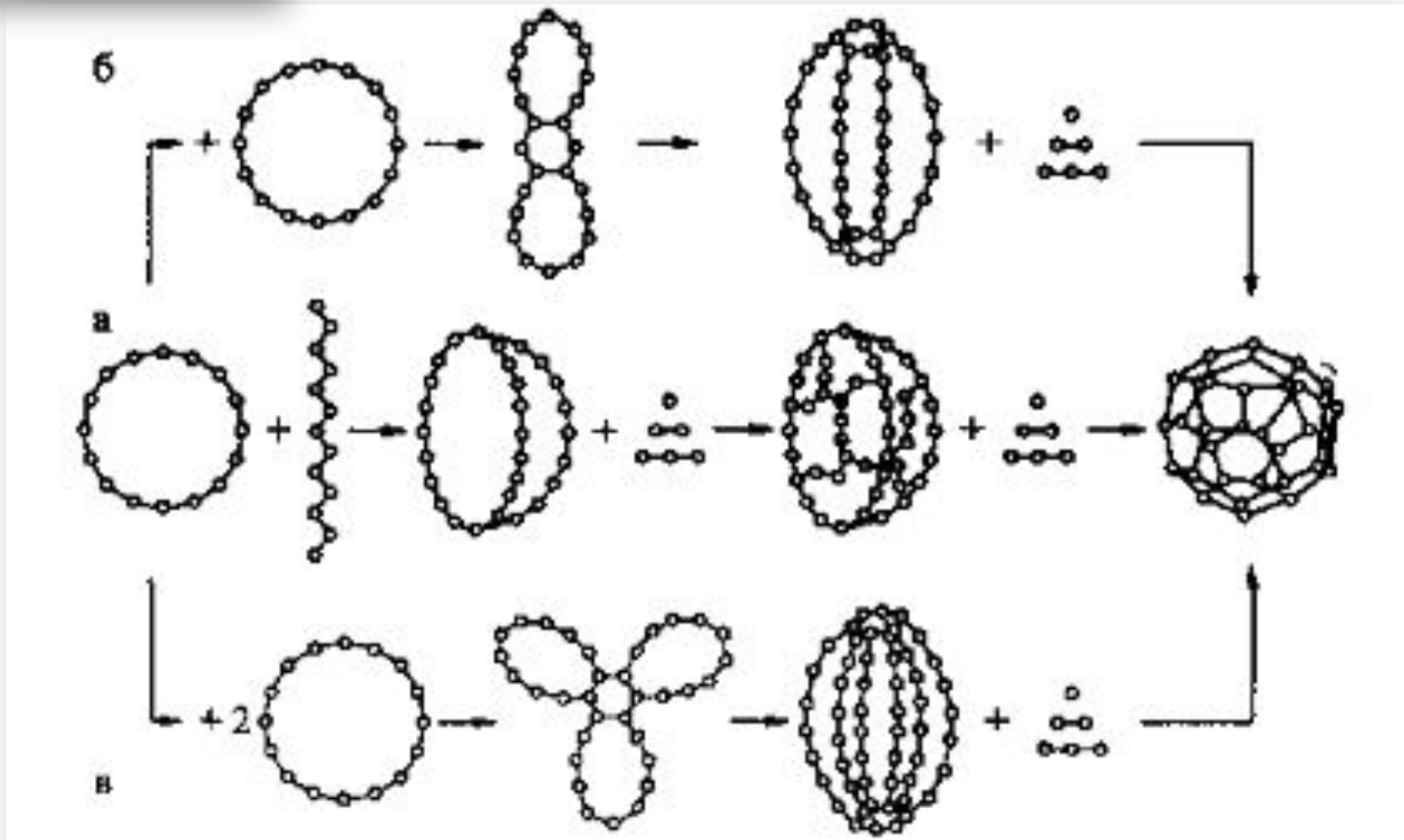
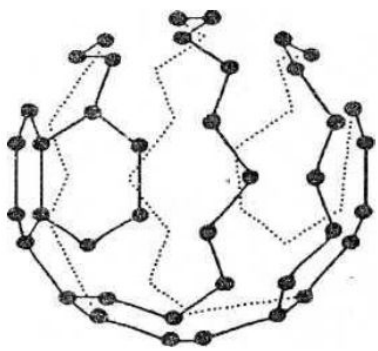


C_{70}

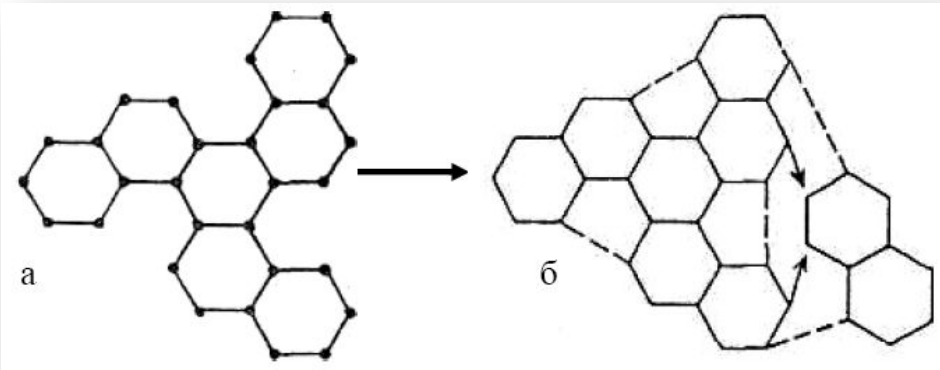
1. Стабільні фулерени містять тільки п'яти та шестичленні цикли.
2. Чим вища симетрія – тим стабільніший.
3. П'ятичленні цикли мають бути ізольовані один від одного.

Збірка фулерена

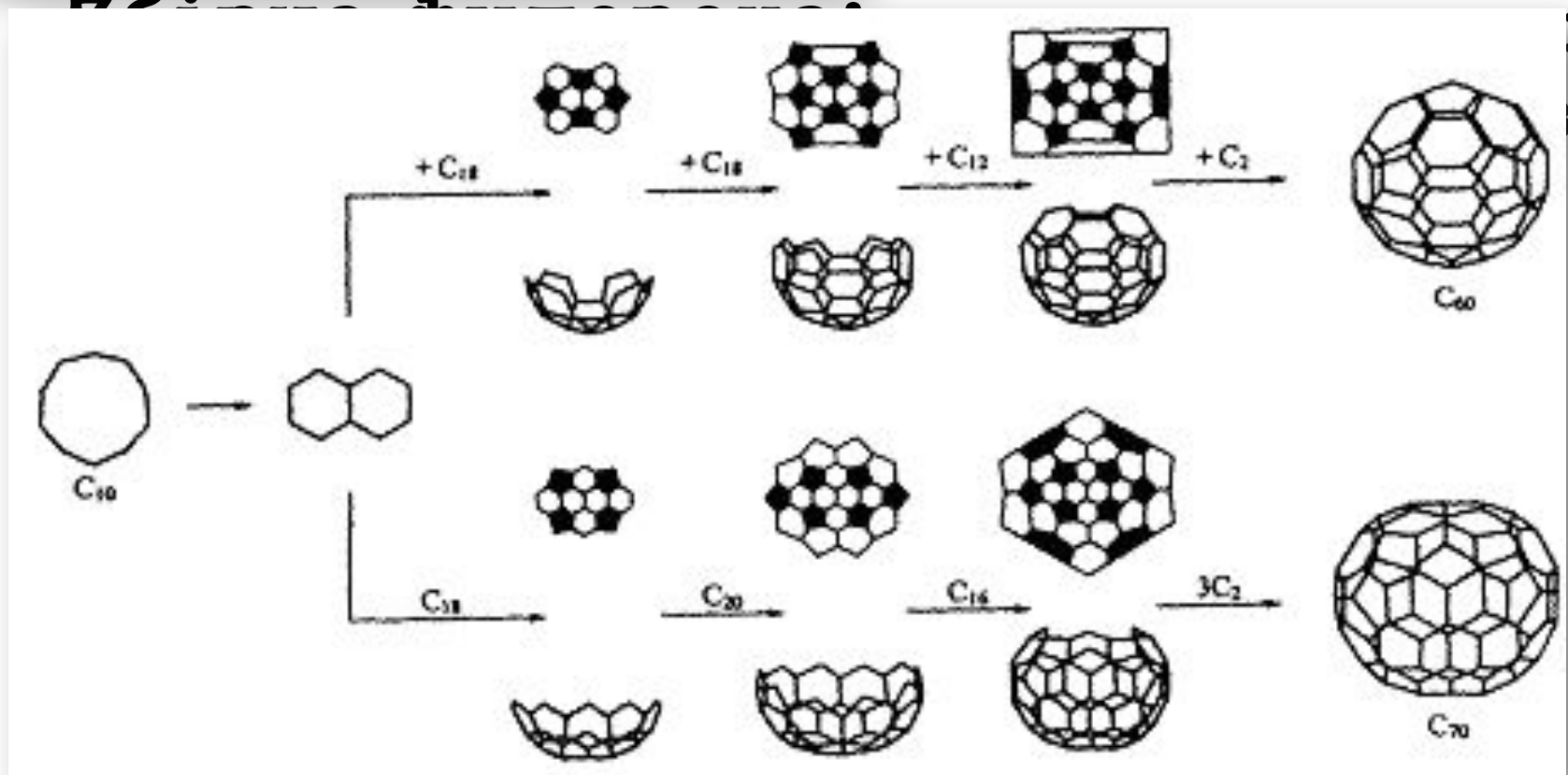
Ідея 1: формування фулерена з атомних ланцюгів



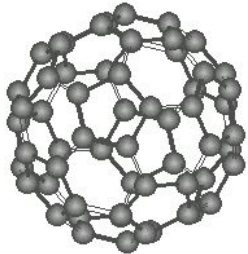
Збірка фулерена



Ідея 2: формування фулерена з графенових фрагментів



М



Фізичні властивості фулеренів

Ударна міцність

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

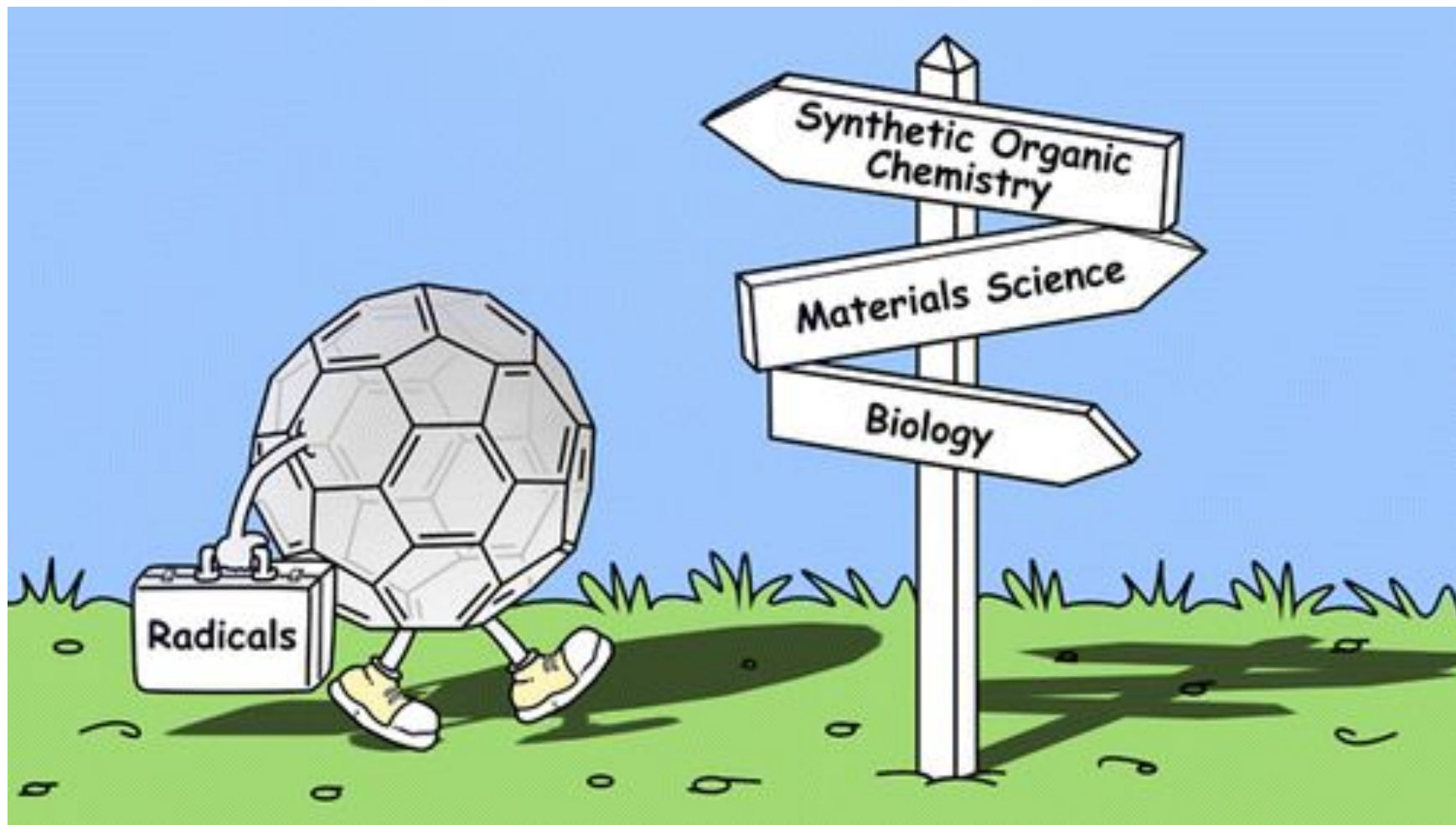
Термічна стабільність

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

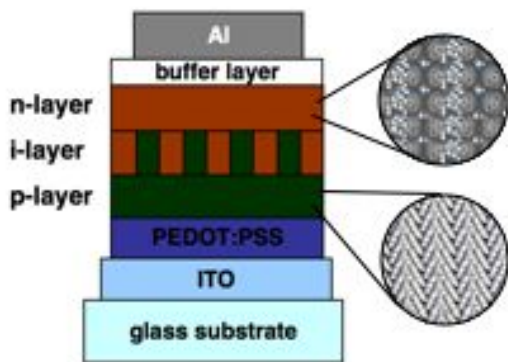
Розчинність

У неполярних органічних розчинниках, температурна залежність не лінійна.

Хімія фулеренів

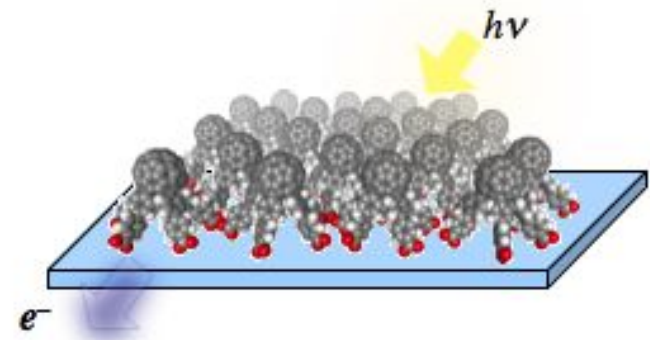
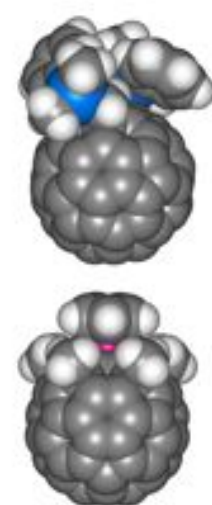
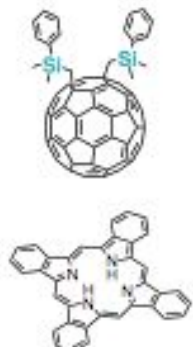


Фулерен: застосування



Organic Solar Cells

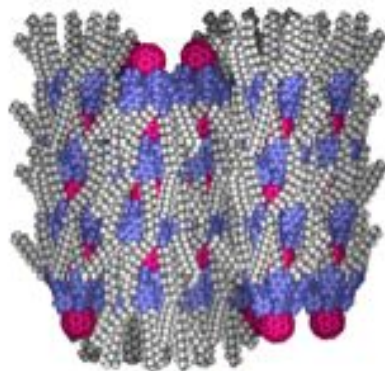
J. Am. Chem. Soc. **2008**, *130*, 15429.
J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131*, 16048.



Photocurrent Generation Devices

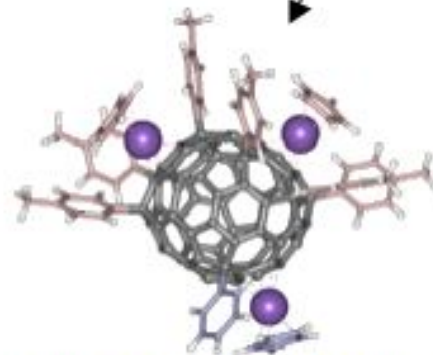
J. Am. Chem. Soc. **2006**, *128*, 9420.
J. Am. Chem. Soc. **2008**, *130*, 5016.
J. Am. Chem. Soc. **2008**, *130*, 16207.

Functionalized Fullerenes



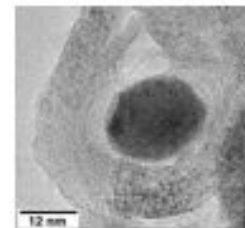
Liquid Crystals

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.



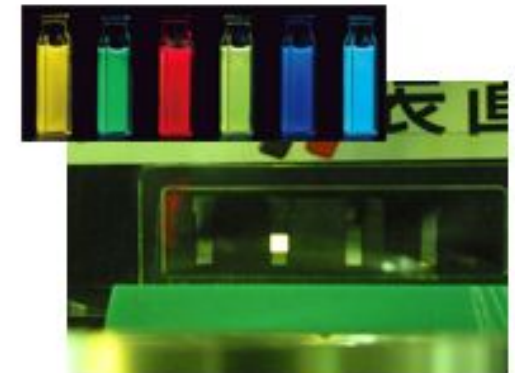
Single Molecular Devices

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



Metal/Carbon Clusters

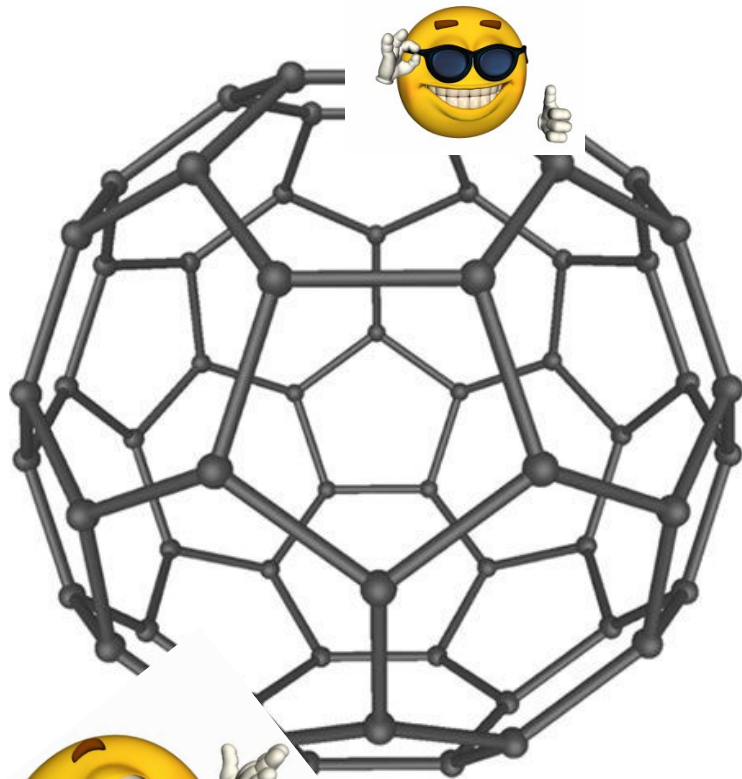
Chem. Asian J. **2009**, *4*, 457.



Organic LEDs

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

Похідні фулеренів

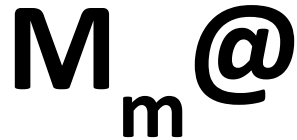


Ендоедральні фулерени (заповнені), що утворюються за рахунок проникнення атомів до порожнини фулерену;

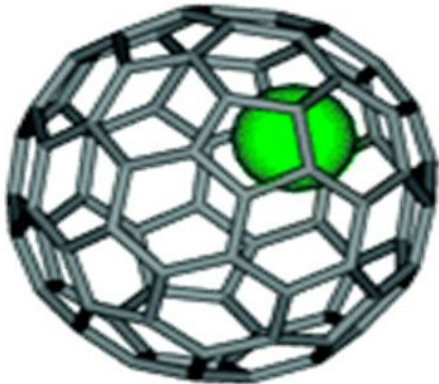
Екзоедральні фулерени – продукти приєднання до фулеренів інших атомів;

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

Ендофулерени



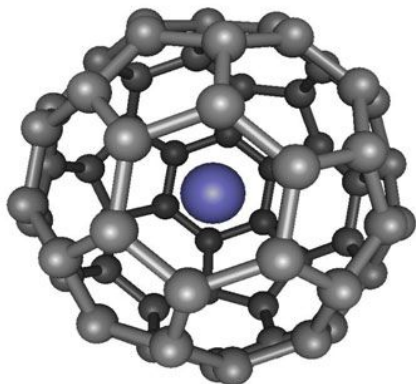
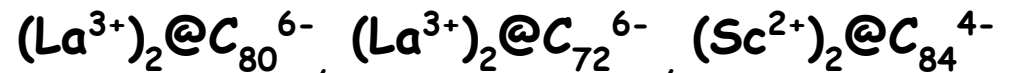
⌈



-Зміщення включеного атома з геометричного центра фулерена;

-Явище переносу заряду на вуглецеву оболонку

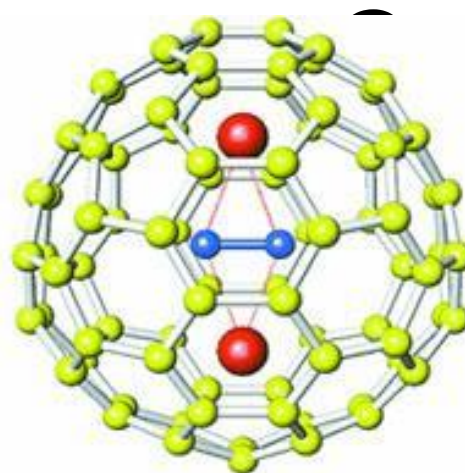
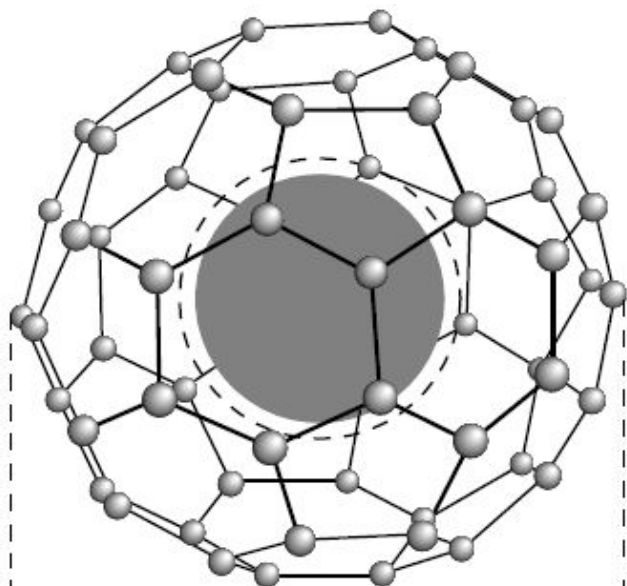
-Постійний дипольний момент



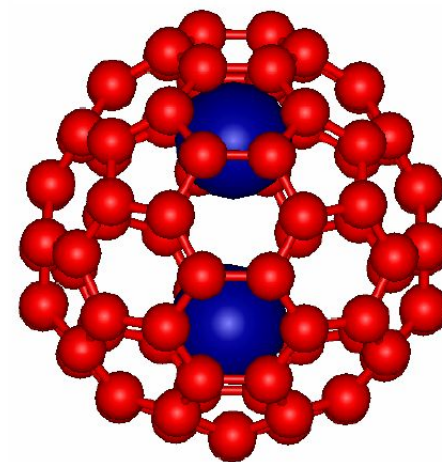
Кращий акцептор та донор електронів відносно "порожнього" фулерена



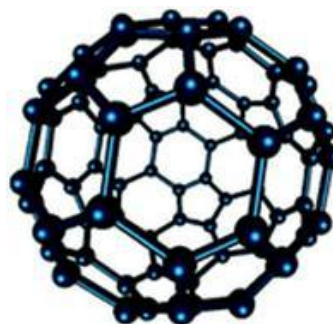
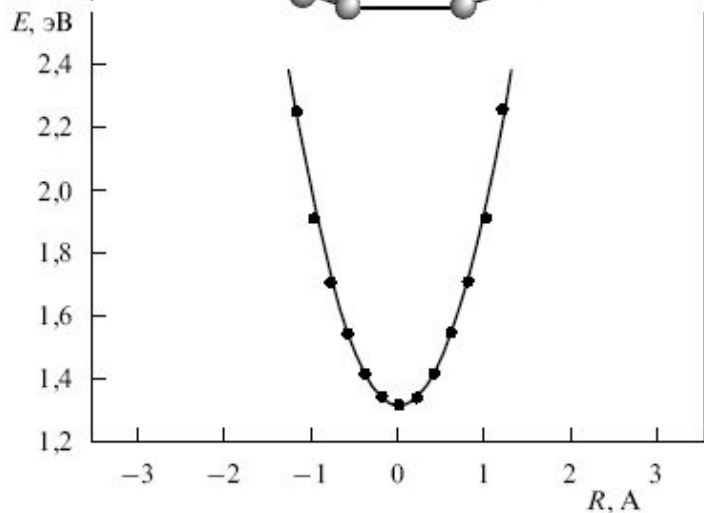
ЕНДОФУЛЕРЕНИ $M_m@$



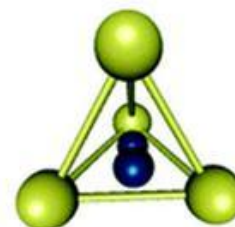
$Sc_2C_2@C_{84}$



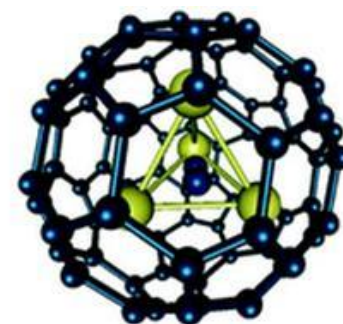
$Gd_2@C_{92}$



C_{80}



$C_2@Sc_4$

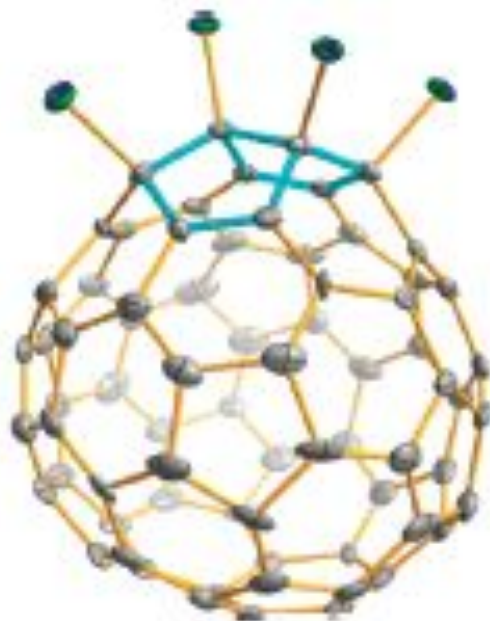
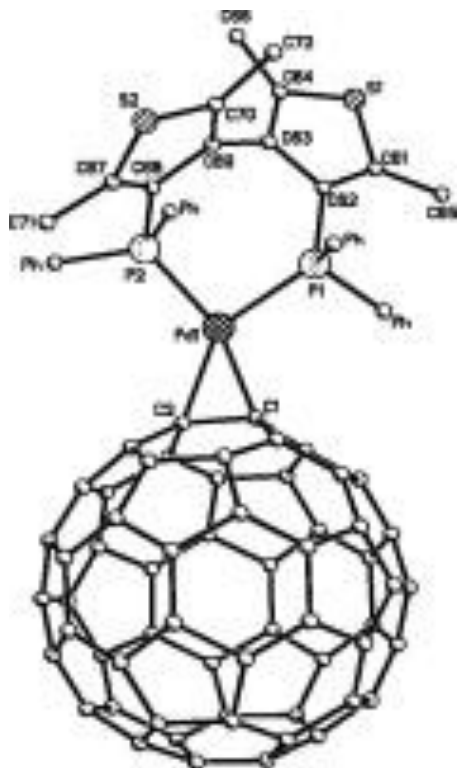


$C_2@Sc_4@C_{80}$

Екзофулерени

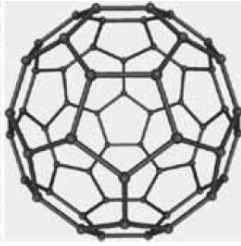
Унікальні можливості шляхом введення функціональних груп:

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

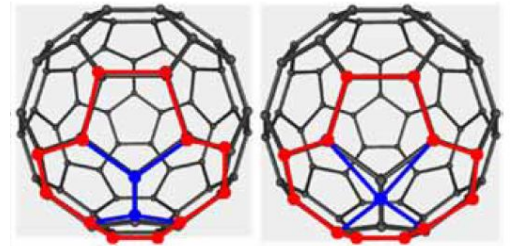


Хлорфулерен $C_{72}Cl_4$:
два суміжні
пентагони!!!

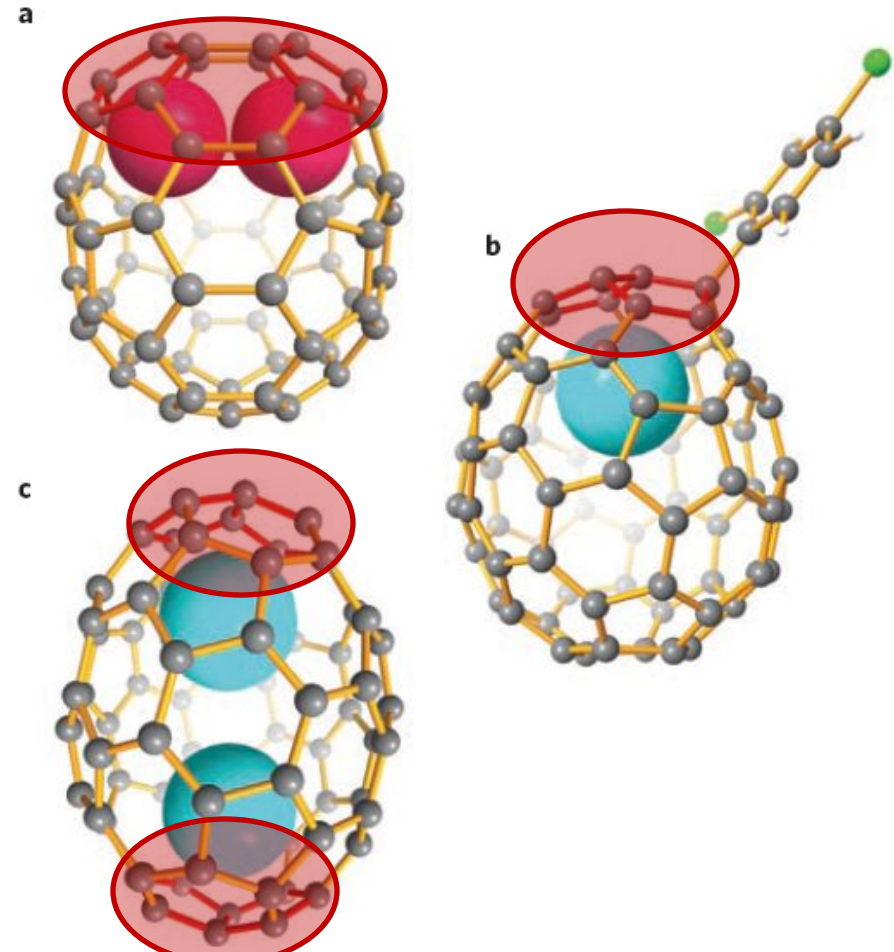
K. Ziegler et al., J. Am. Chem. Soc. 132, 17099 (2010).



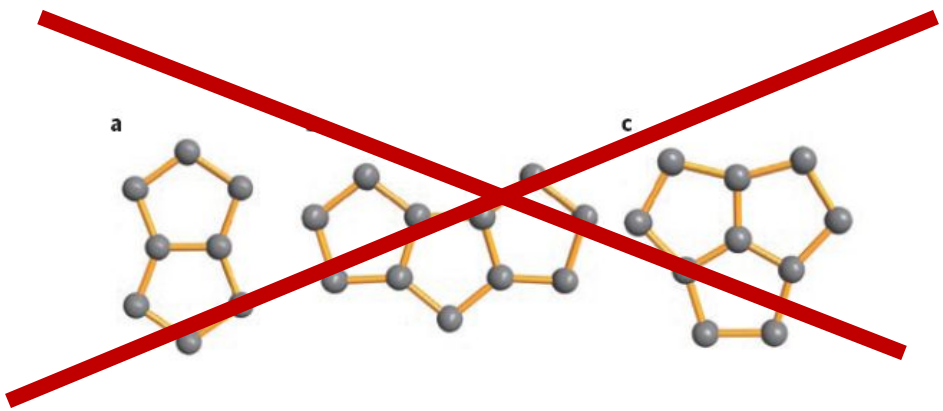
Проблема стабільності



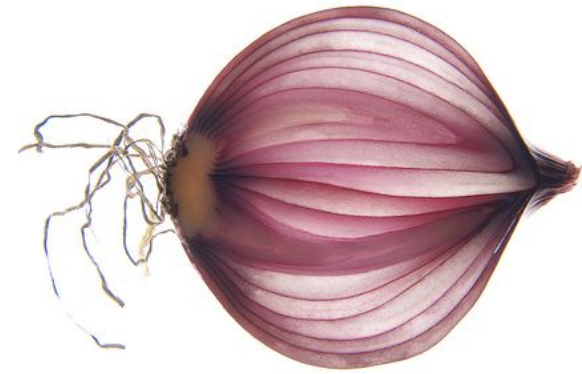
- Кількість вершин має бути парна;
- Тріади пентагонів не можуть контактувати; в одній вершині;
- Фулерен C_v існує, якщо $v = 20(h^2 + hk + k^2)$, де $0 < h \geq k \geq 0$ – цілі числа.



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

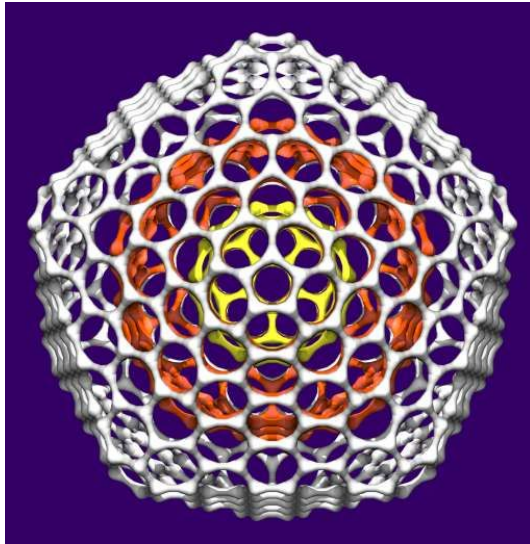


Оніони – карбонова цибуля

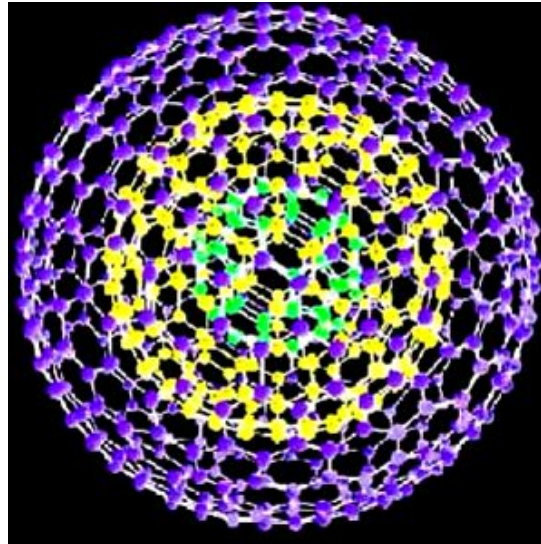


Термін запропановано у 1992 році Д.Угарте

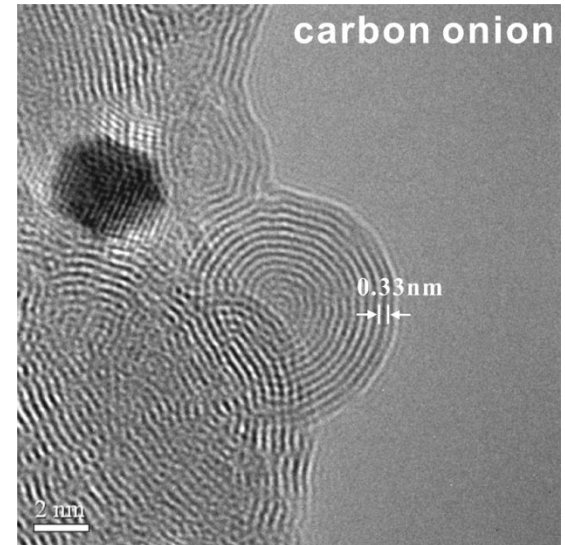
- Одержано шляхом відпалу "фулеренової сажі"
- Внутрішній шар з діаметром 0,7- 1,0 нм
- Відстань між сусідніми оболонками 0,34 нм



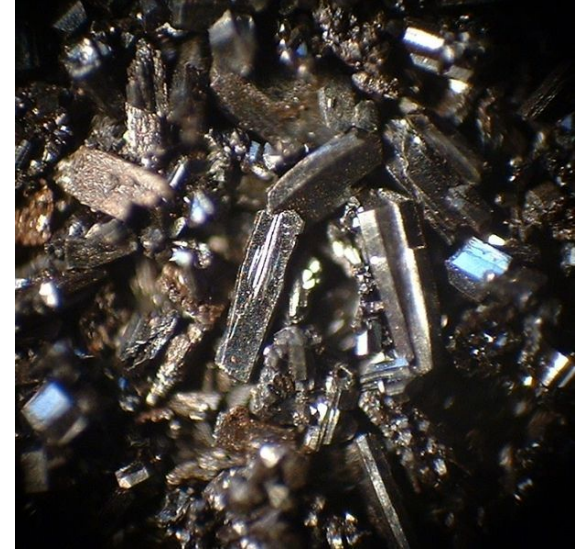
Модель багатогранників



Модель з залученням семикутників



Фулерит



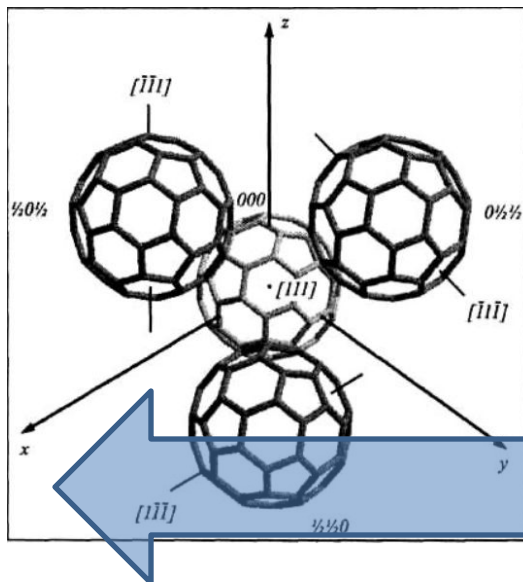
Визначальні фактори формування:

Тиск та температура

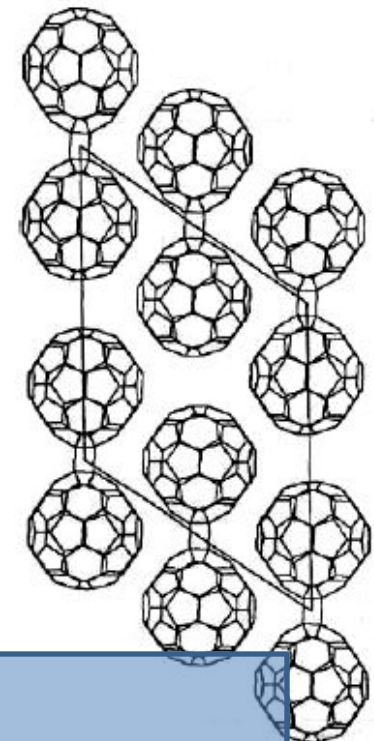
298К: гратка КГЦ: $a = 1,417 \text{ нм}$; $\rho = 1,72 \text{ г/см}^3$

Особливості:

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



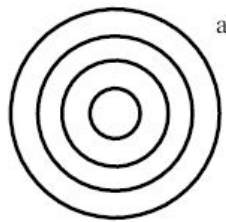
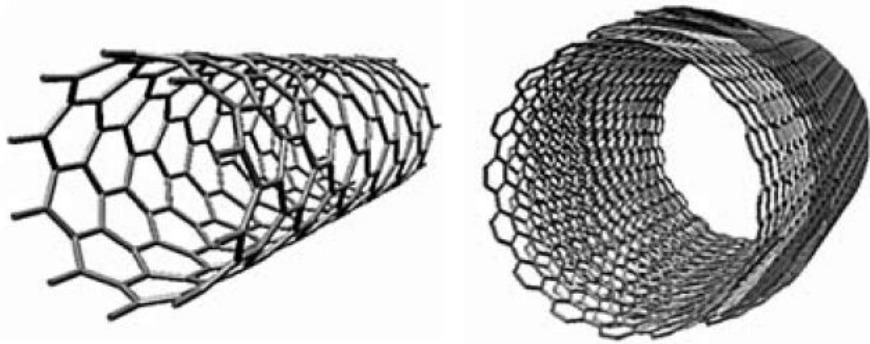
Пониження температури



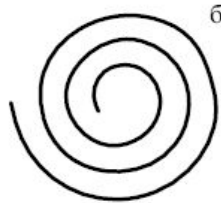
Нанотрубки

одноштинні

багатостинні



матрьошка



сувій



пап'є-маше

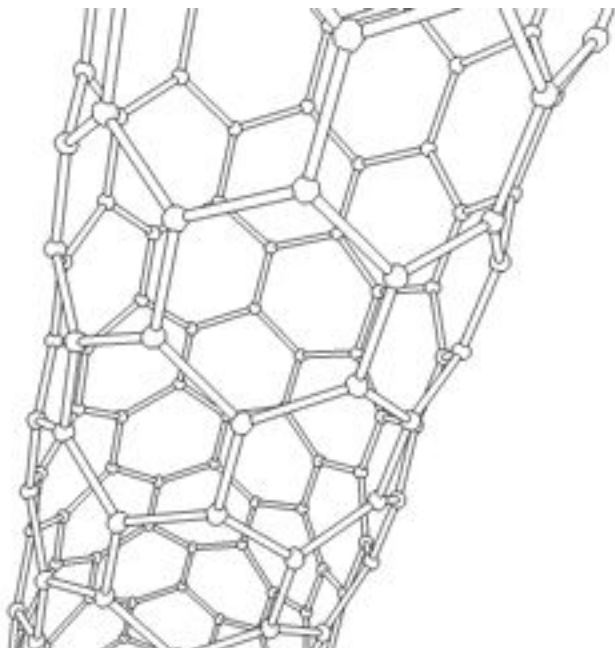


Діаметр – 0,8 – 5,0 нм
Довжина – 1 – 500 мкм,
Кінці – закриті фулереновими
ковпачками

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.

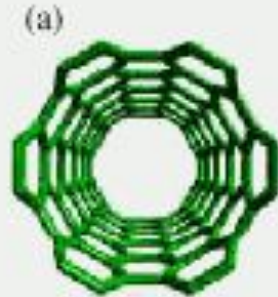
d – діаметр трубки;

θ – кут хіральності,

0–30 град;

$a = 0,246$ нм

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

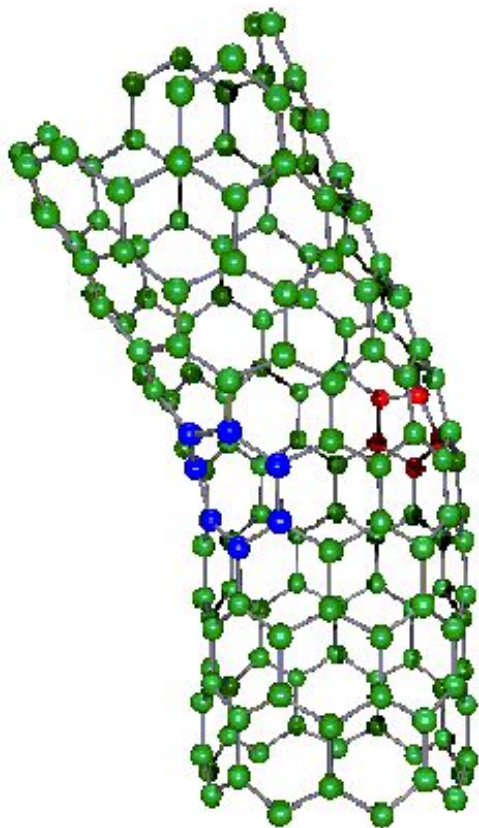


крісло

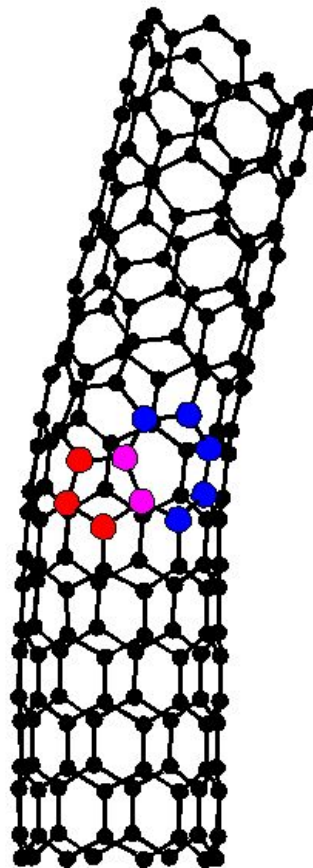
зигзаг

хіральна

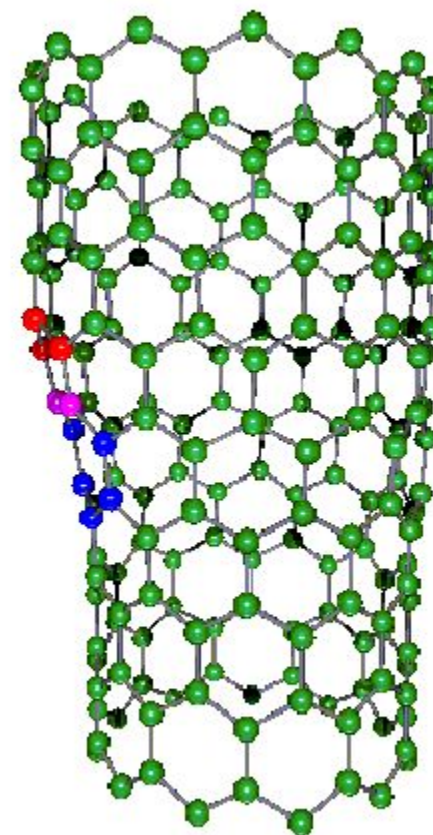
Нанотрубки і дефекти



Топологічні
дефекти



Дефекти
регібридизації

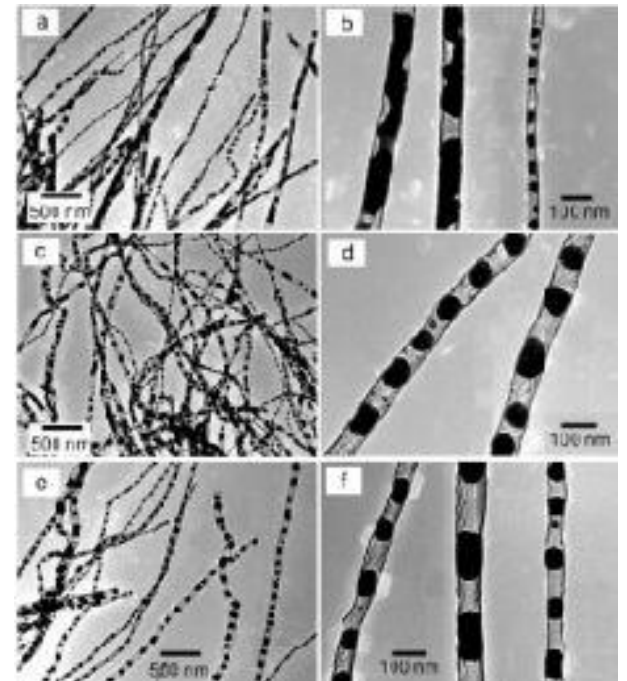
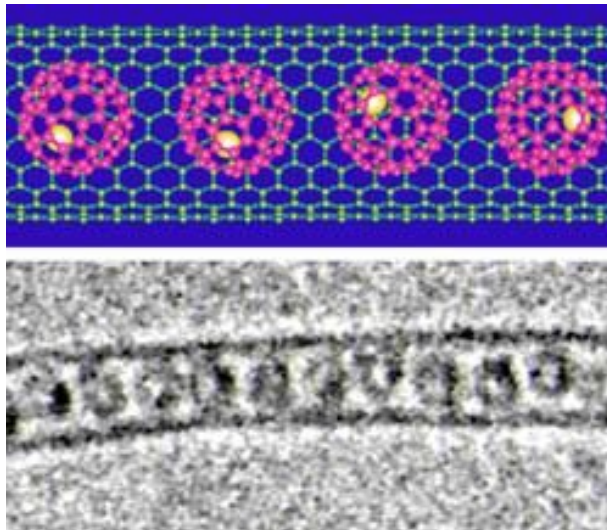


Дефекти
Ненасичених
зв'язків

Інкапсульовані нанотрубки

Шляхи заповнення нанотрубок:

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

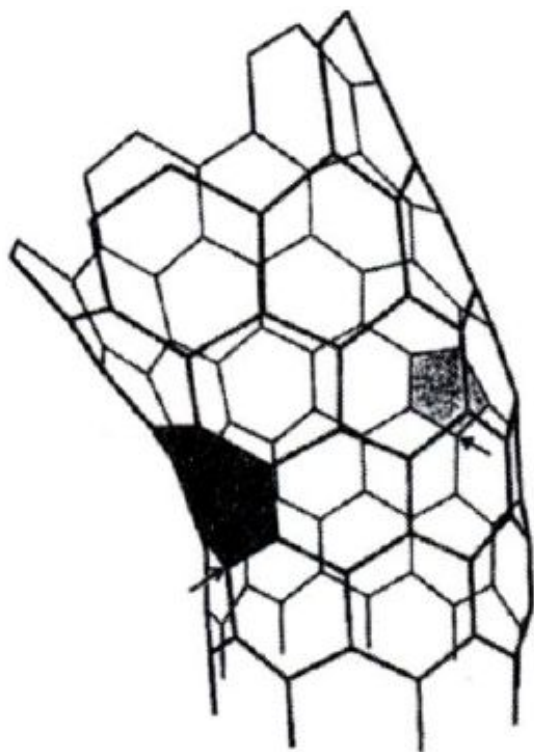


Методи синтезу нанотрубок

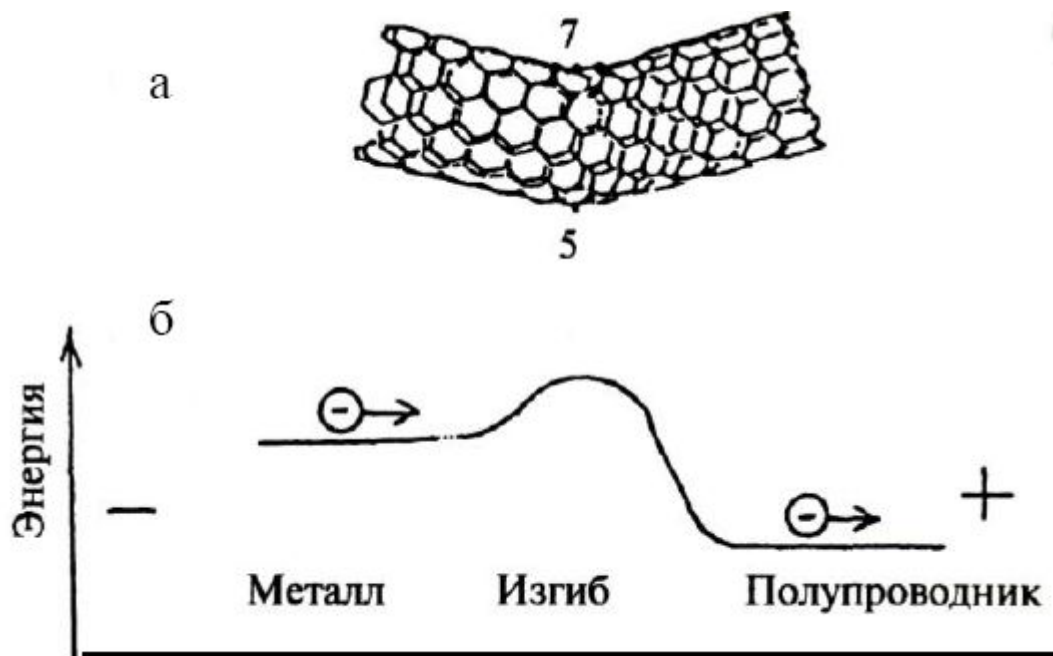
Електродуговий синтез – в атмосфері He, використання графітових електродів, $I = 100\text{A}$, $U = 10\text{-}35\text{ В}$

Лазерне випаровування - неодимовий лазер 532 нм, 10Гц

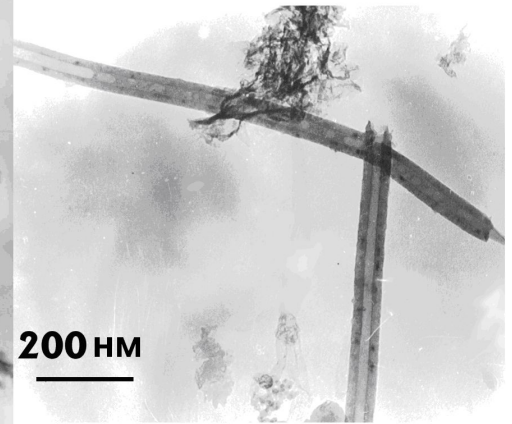
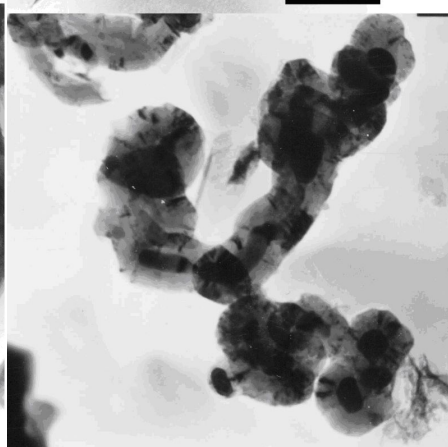
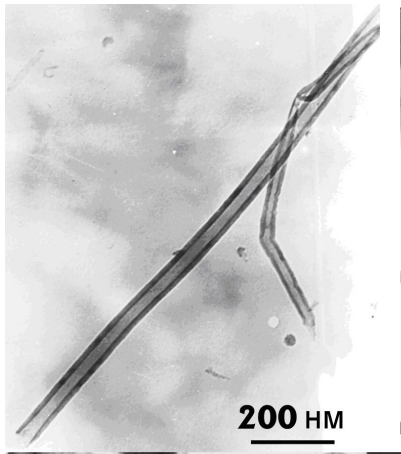
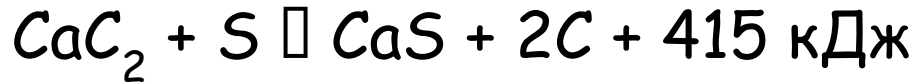
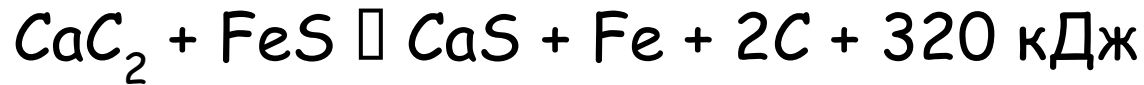
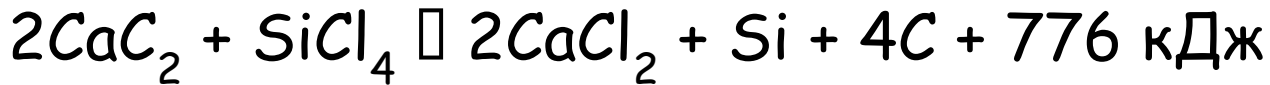
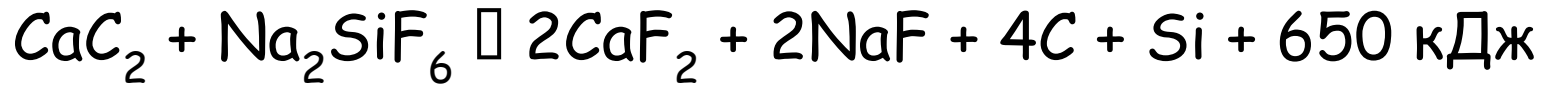
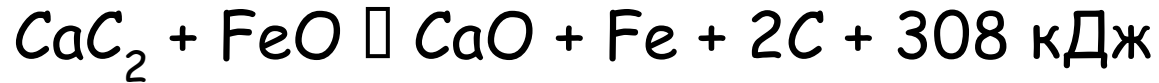
Резисторне випаровування - нагрівання графітової фольги



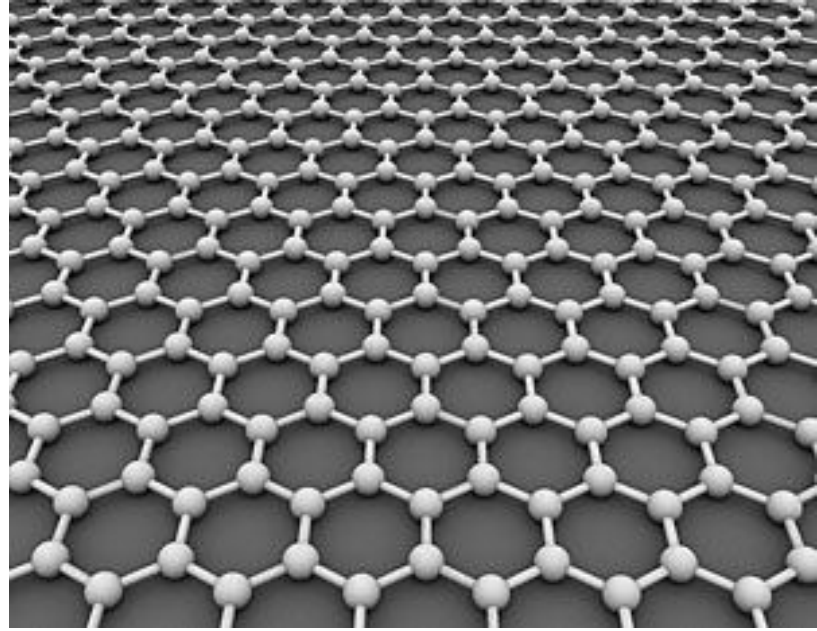
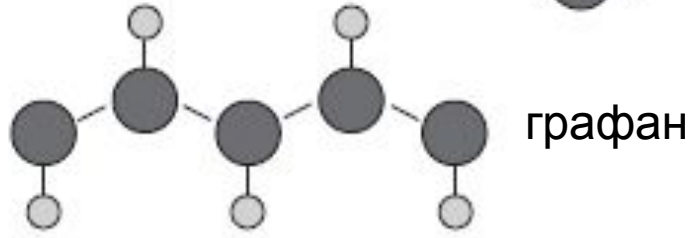
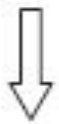
Ліктьове з'єднання



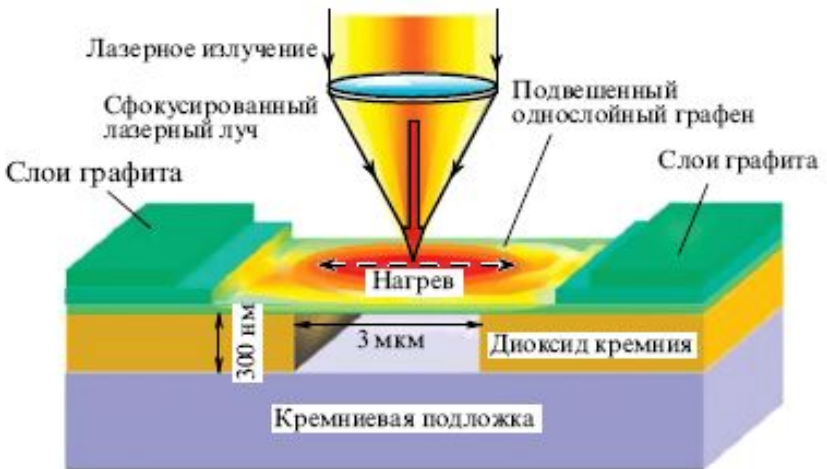
МЕТОДИ СИНТЕЗУ НАНОТРУБОК



Графен

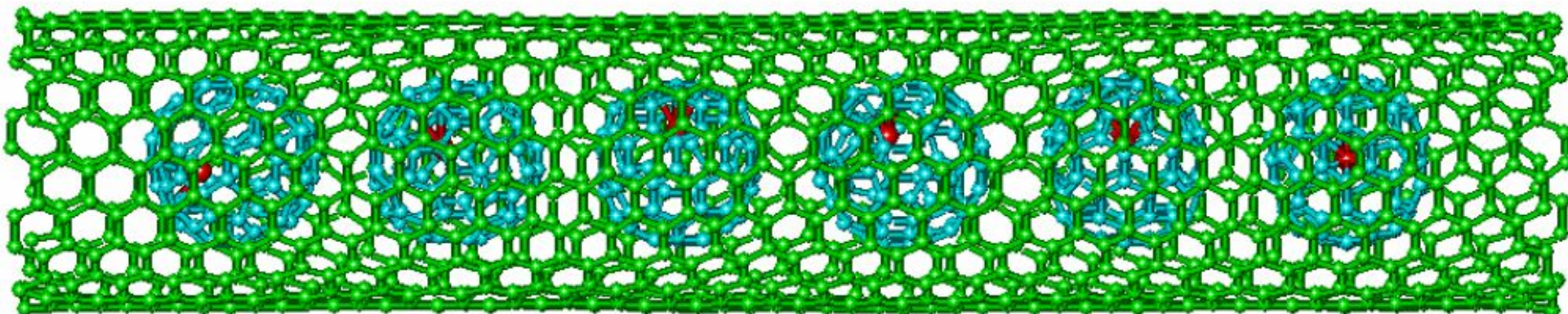
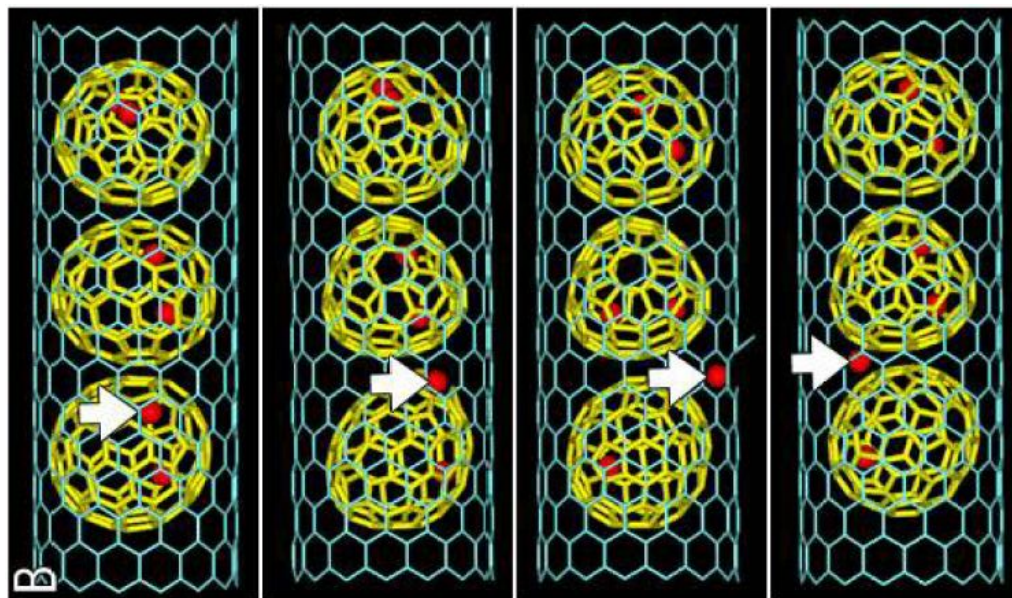


А. К. Гейму та К. С. Новосьолову
присуджена Нобелівська премія з
фізики за 2010 рік

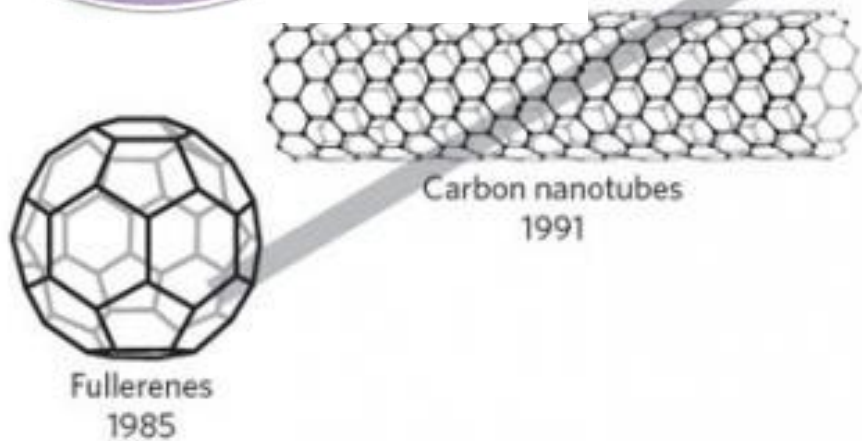
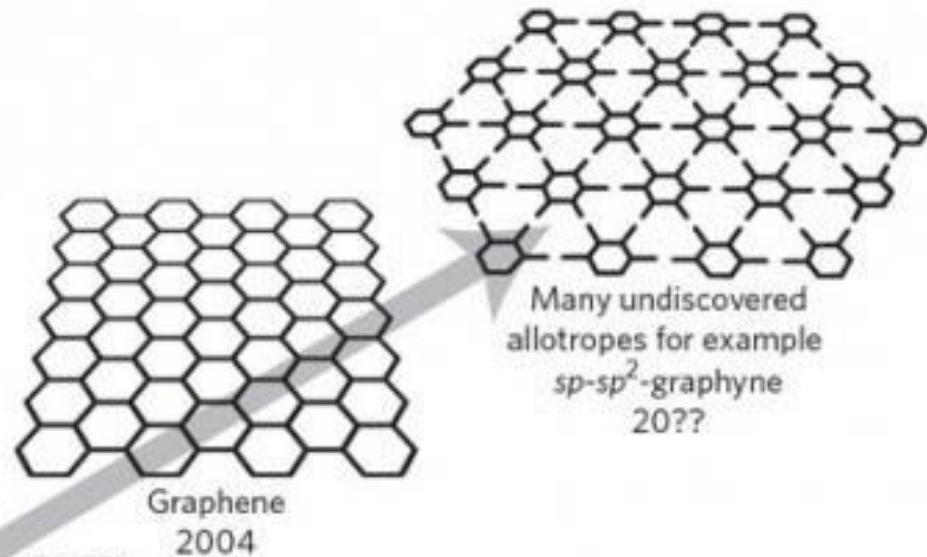
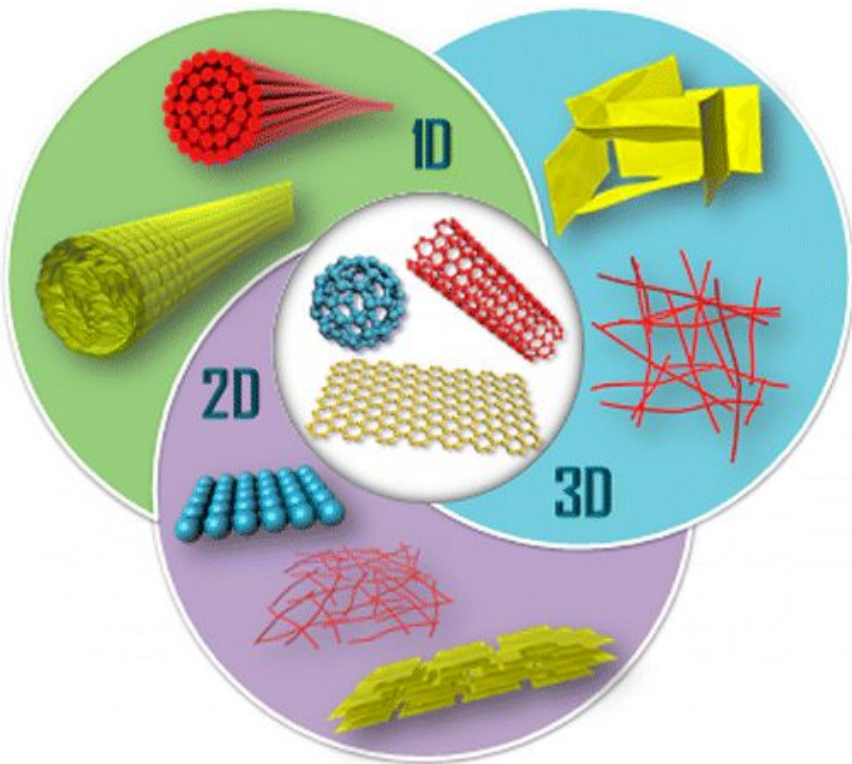


Піподи (peapods)

Фулерен + нанотрубка = піпод



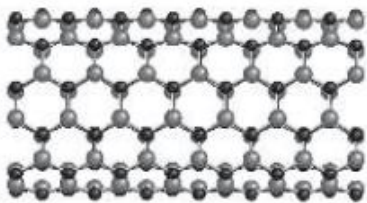
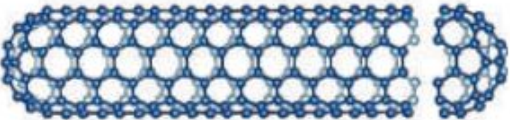
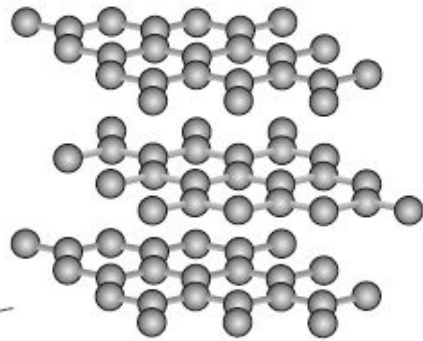
Епоха карбону



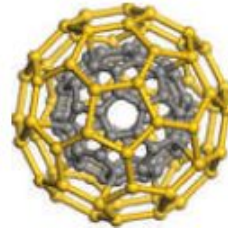
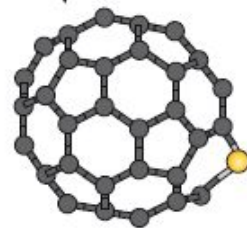
граючи Карбоном...

a

Graphite



+Si

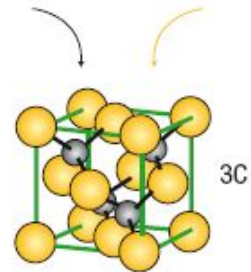
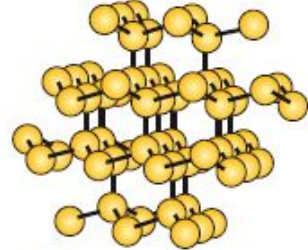


b

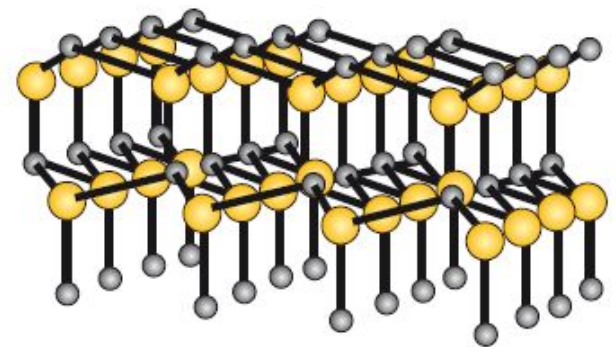
C diamond



Si diamond

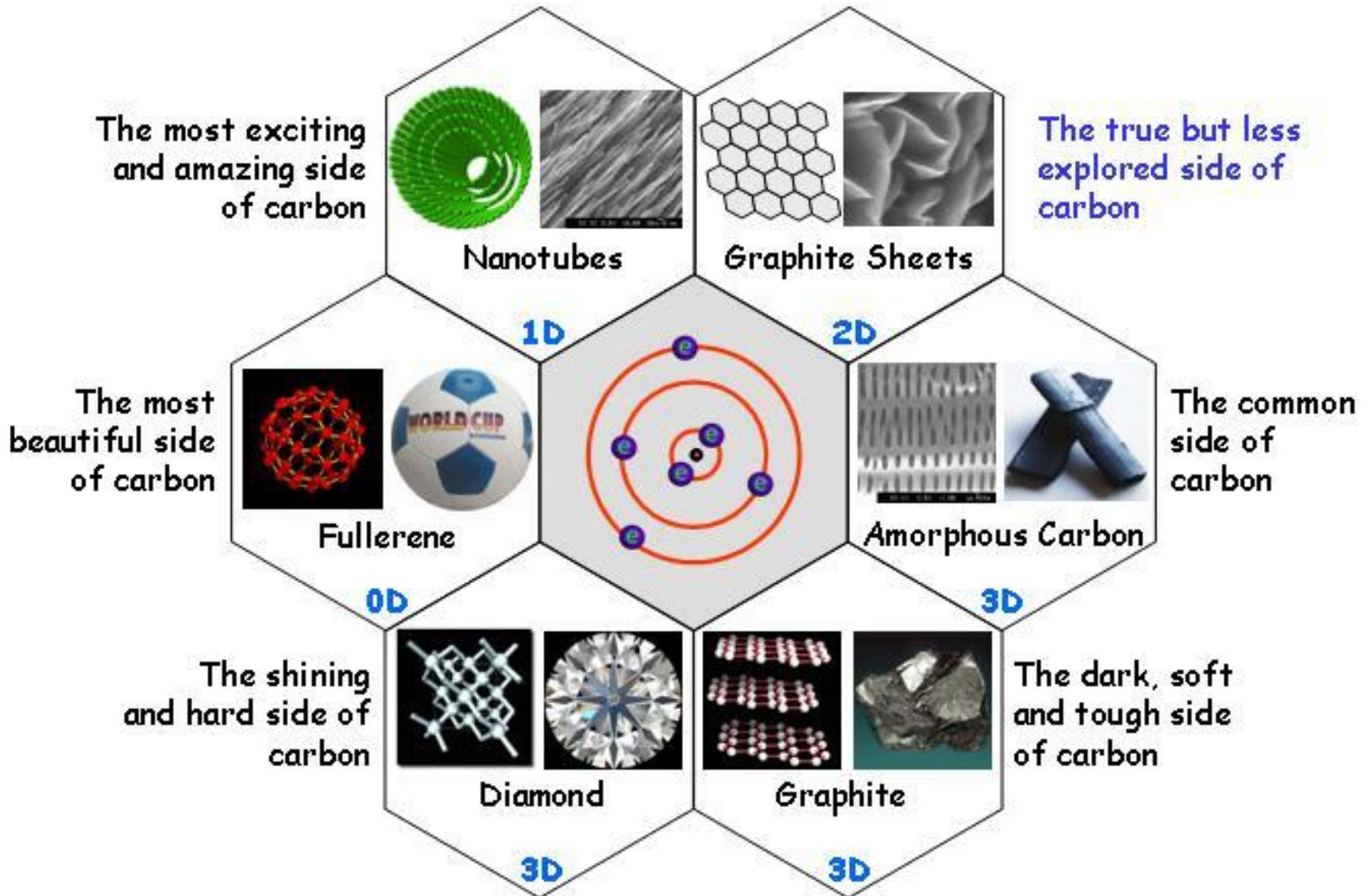


3C



2H

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.