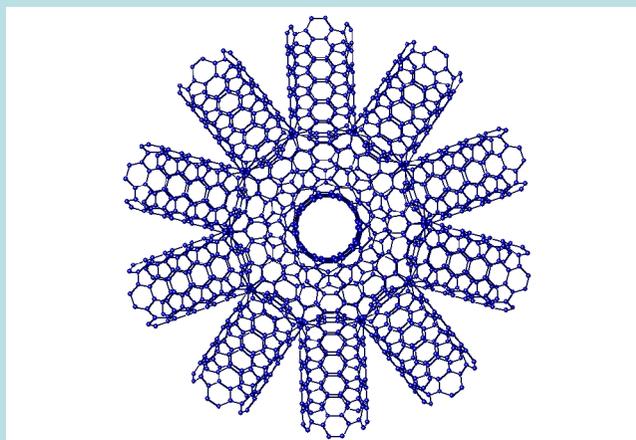
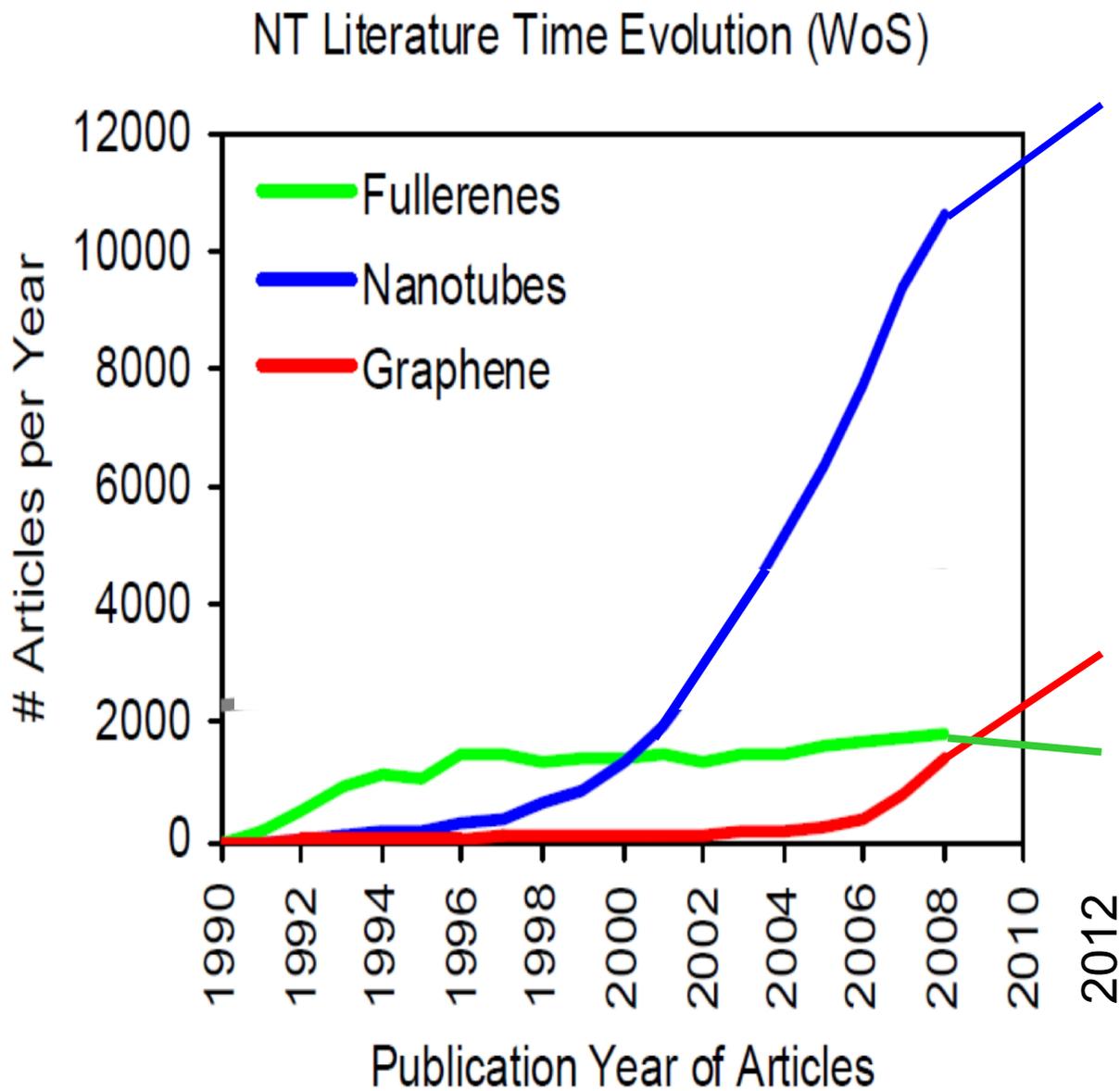


# Углеродные наноматериалы.

**Ноябрь 2014**



# Количество научных статей



# Что мы узнаем об углеродных «нано»?

- ✓ Слова: термины и определения
- ✓ Научные основы (геометрия, химия, физика)
- ✓ Факты (свойства и применения)

# Разные формы существования углерода

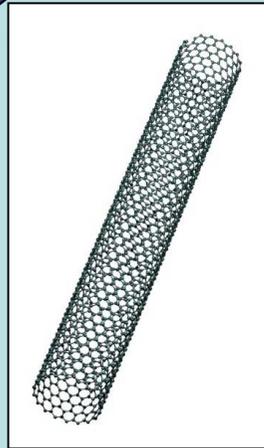
$12\text{C}$



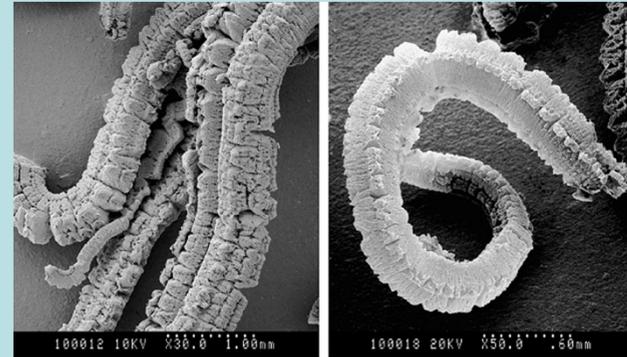
алмаз



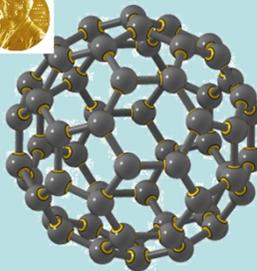
наноалмаз



нанотрубка



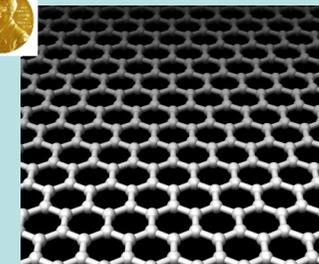
пенографит



фуллерен



графит



графен

и т.д.

✓ Названия и терминология

# Углеродные нано- и не нано- материалы

- Нано: фуллерены, углеродные нанотрубки, наноалмазы, графен

- Не Нано: графит, алмаз, углеродные волокна, пенографит, пористый углерод

- Композиты: не нано (любые!) + нано

## Нано может быть много....

✓ Наноматериал – твердое вещество состоящий из более или менее *отдельных* наночастиц (нанобъектов).

100 грамм наноматериала  $\approx 10^{23}$  наночастиц

## Наночастица? Что это?

✓ Это объект, размер которого хотя бы в одном из трех измерений находится в диапазоне 1 – 100 нм

1 метр = 1000000000 нм ;    Размер атома : 0.1 нм

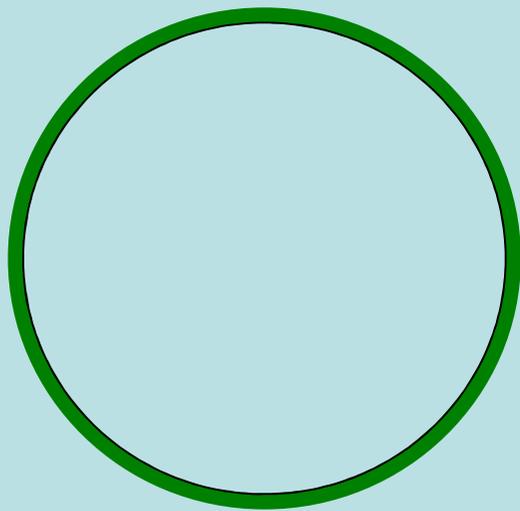
**Материал: химическое вещество, но не настоящее !**

*Оно «грязновато», неоднородно.*

✓ Названия и терминология

# Нано? Что в нем особенного?

✓ У нанобъекта меняются или возникают *новые* физические и химические свойства, которых нет у объектов больших (макрообъектов).

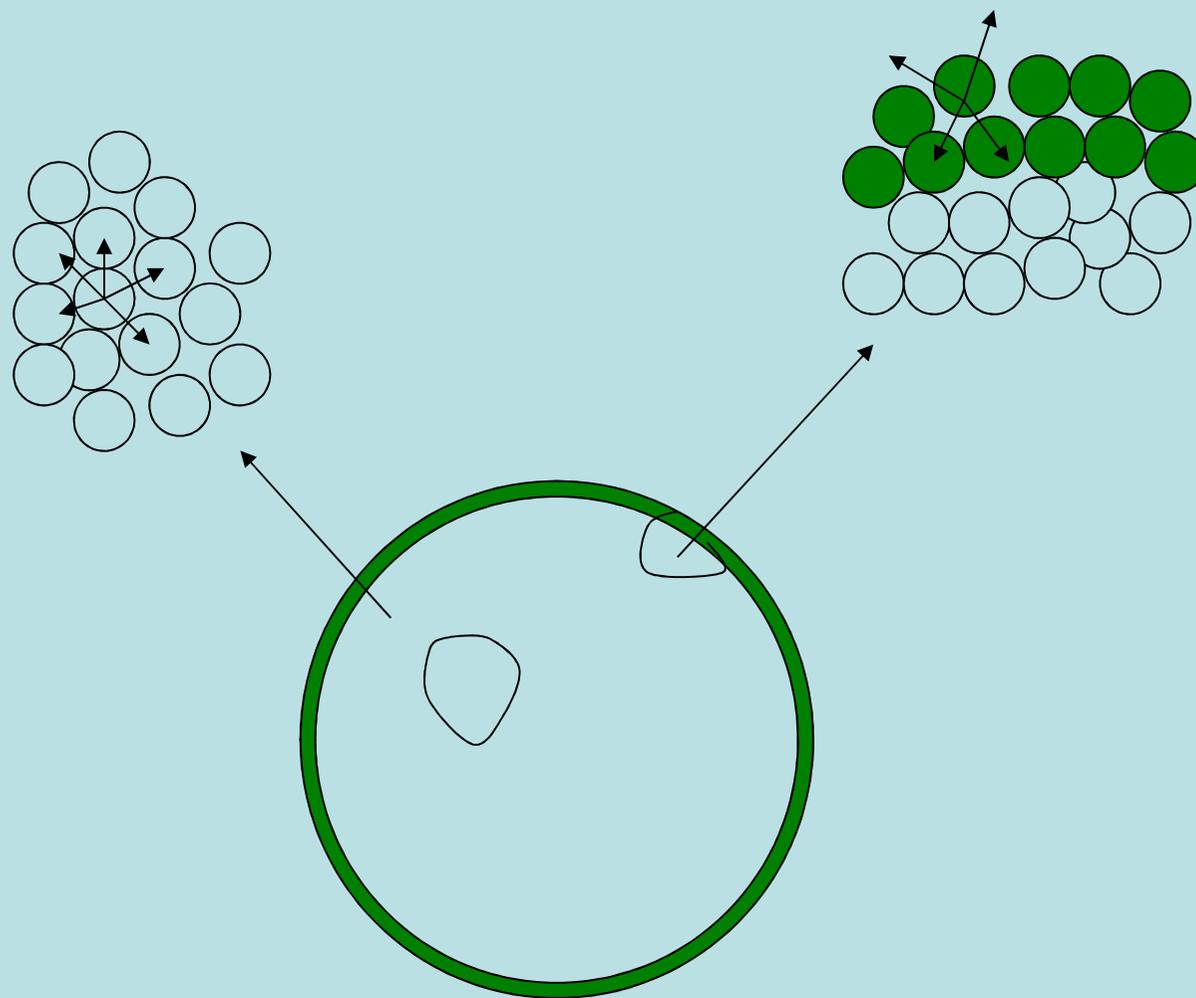


Атомы: ● ○

Температура плавления,  
Электропроводность  
Реакционная способность  
Каталитическая активность  
Механическая прочность  
и т.п.

✓ Научные основы

# АТОМЫ «в объеме» и атомы «на поверхности»

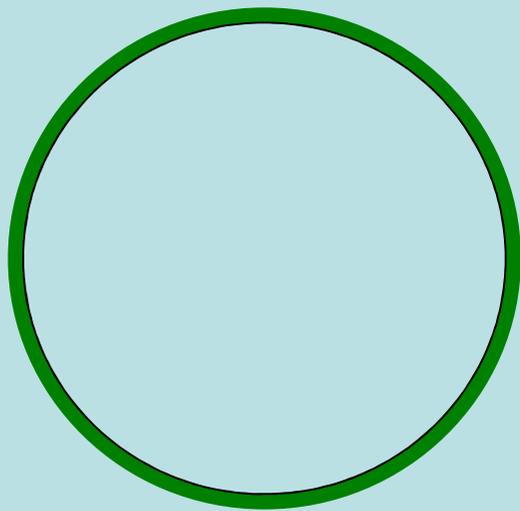


✓ Научные основы

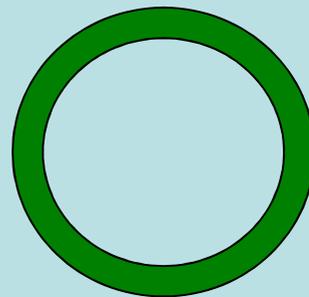
# Нано? Что в нем особенного?

✓ У нанобъекта количество атомов на поверхности и в объеме *сопоставимо*.

АТОМЫ: ● ○



$R = 1 \text{ м}: 3 \cdot 10^{-7} \%$



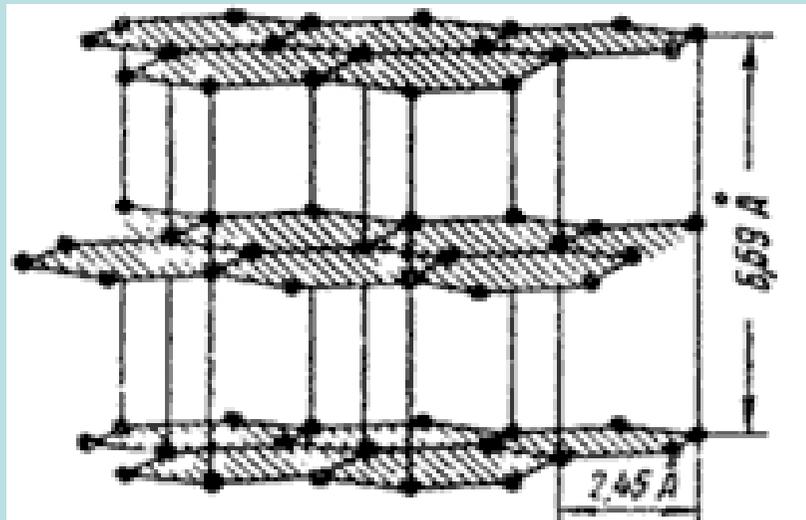
$R = 10^{-6} \text{ м}: 0.3 \%$



$R = 10^{-8} \text{ м}: ?$

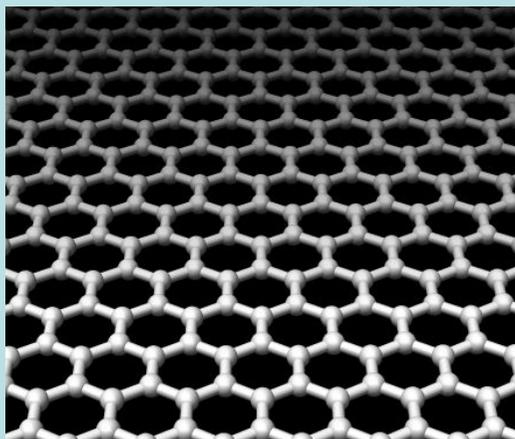
## Графит и его плоскости

- ✓ Графит состоит из слоев, толщиной в один атом углерода
- ✓ Атомы углерода в слоях образуют правильные шестиугольники

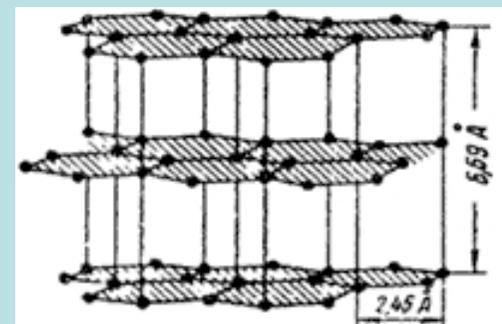


## Графен (2004)

- ✓ Одна графитовая плоскость;
- ✓ Толщина – 0.077 нм;
- ✓ Получены образцы площадью  $10^{-2}$  м<sup>2</sup>



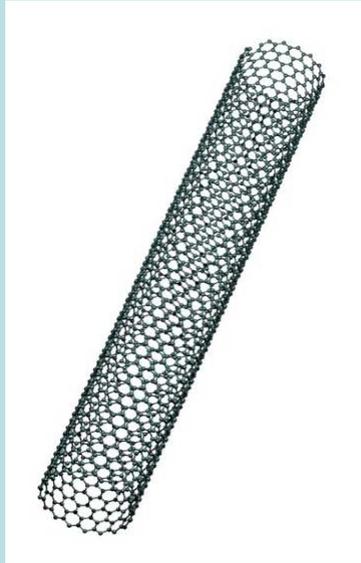
Графен



Графит и его  
плоскости

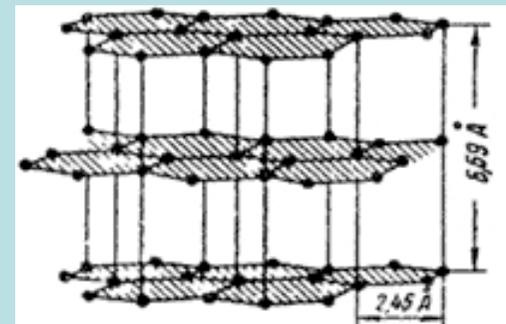
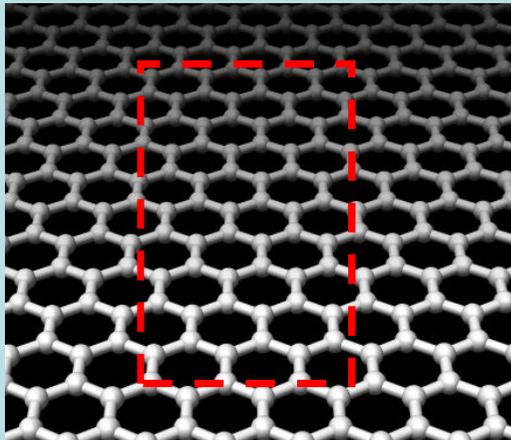
✓ Научные основы

# Нанотрубка (1991)



Трубка

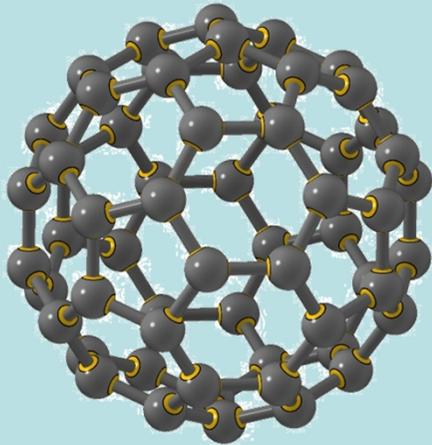
- ✓ Цилиндр; «вырезан» из графитовой плоскости, «свёрнут»
- ✓ Диаметр основания – несколько нм
- ✓ Длина трубки – любая (нм, мкм и т.д.)



Графит и его  
плоскости

✓ Научные основы

# Фуллерен (1985)

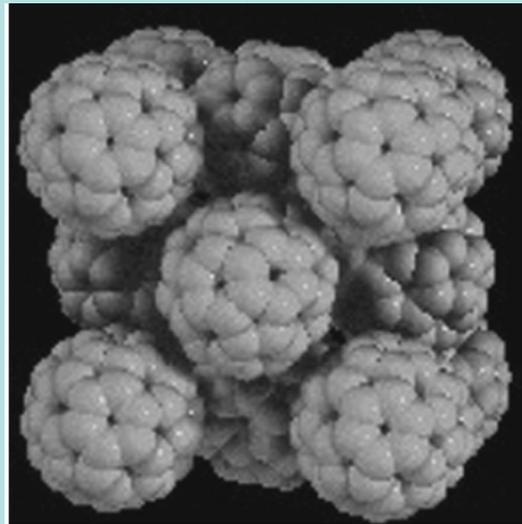


$C_{60}$

✓ Молекула,  $d = 0.7$  нм. Сфера, полая внутри

✓ Образует кристалл

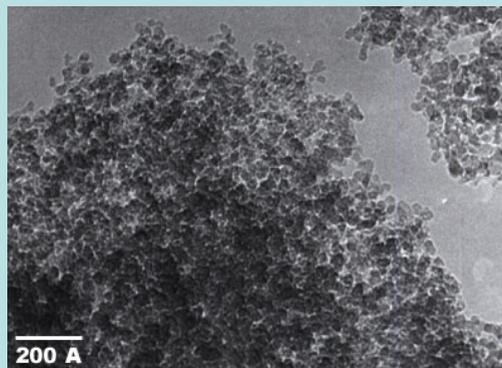
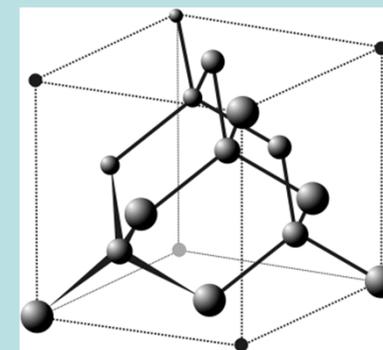
✓ Наноматериал в растворах



Кристалл  $C_{60}$

✓ **Научные основы**

# Наноалмаз (1963)



Смесь  
нанокристаллов

- ✓ Кристалл алмаза  $d = 5$  нм
- ✓ Образует кластеры  $d \sim 500$  нм
- ✓ Наноматериал в водных дисперсиях



Нанокристалл  
алмаза

✓ Научные основы

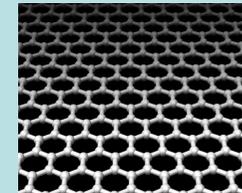
# Размерность углеродного нано. Что это?

У материала – 3 размера (длина, ширина, высота).  
Хотя бы один из них должен быть «нано» ( $\sim 10^{-9}$  м).

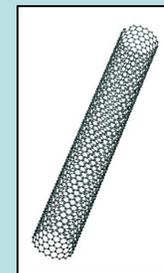
У графита и алмаза такого размера нет  
*Не нано!* (3D материалы)



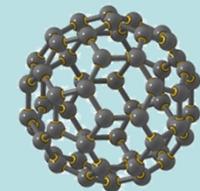
У графена один такой размер  
(2D наноматериал)



У нанотрубки их два  
(1D наноматериал)



У фуллерена и наноалмаза все размеры - «нано»  
(0D наноматериал)



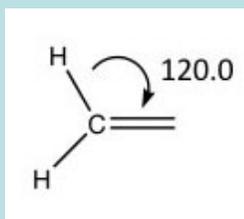
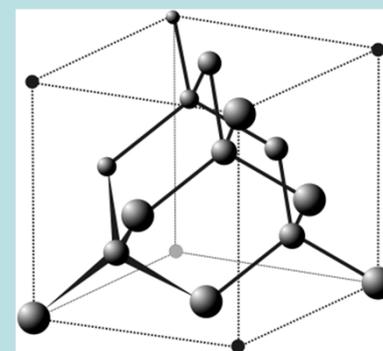
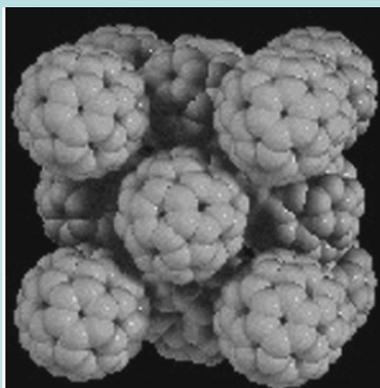
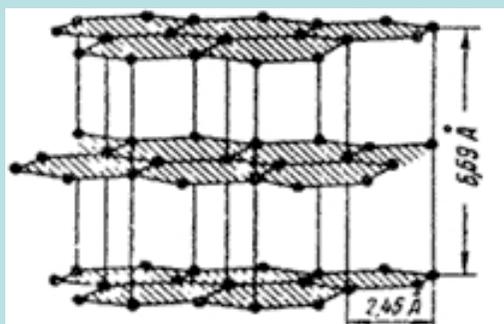
**D = 3 – «нано»**

✓ Названия и терминология

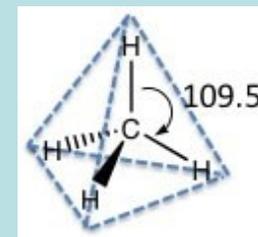
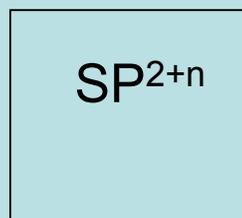
# Аллотропия

✓ Различные структурные модификации углерода.

Аллотропные формы (3D): графит, фуллерен, алмаз...



SP<sup>2</sup>

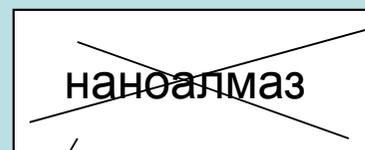
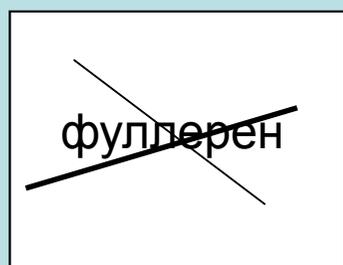


SP<sup>3</sup>

Научные основы

Свободная энергия системы (G) стремится к минимуму.  
Структуры с высокой свободной энергией должны исчезнуть!

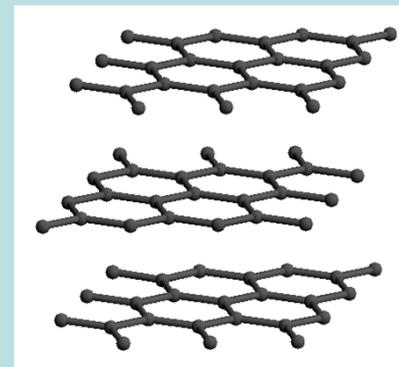
**T = 20 C, p = 1 атм**



графит

✓ Научные основы

В особых условиях графит превращается в алмаз.



Графит

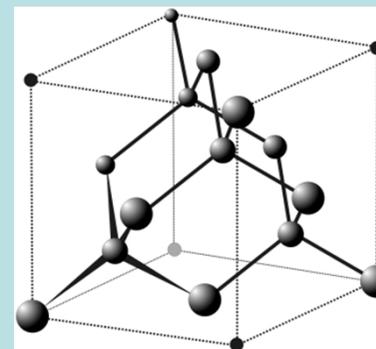
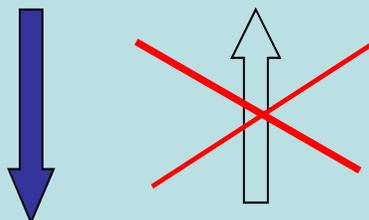
G



Условия:

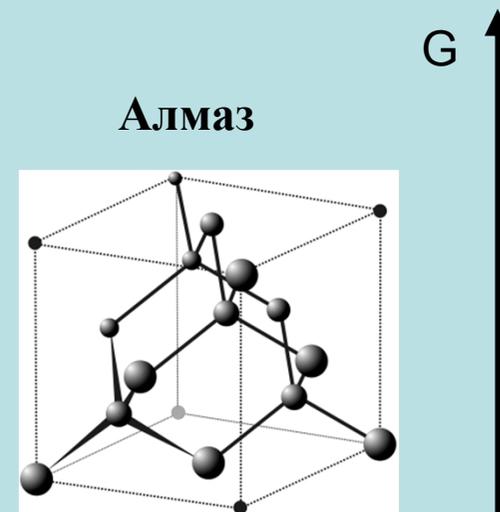
~3000° C,

~10000 атм



Алмаз

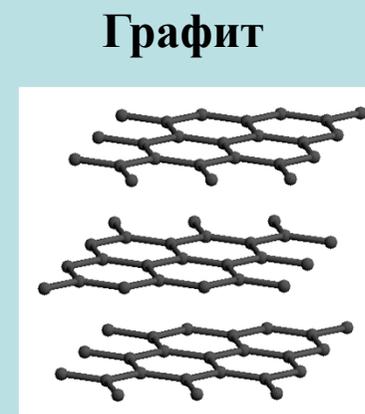
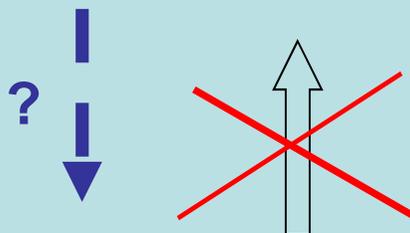
В обычных условиях алмаз должен превращаться в графит, но..



Условия:

20° С,

1 атм



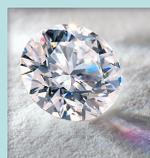
✓ Научные основы



ПАРИЖ



ЛОНДОН



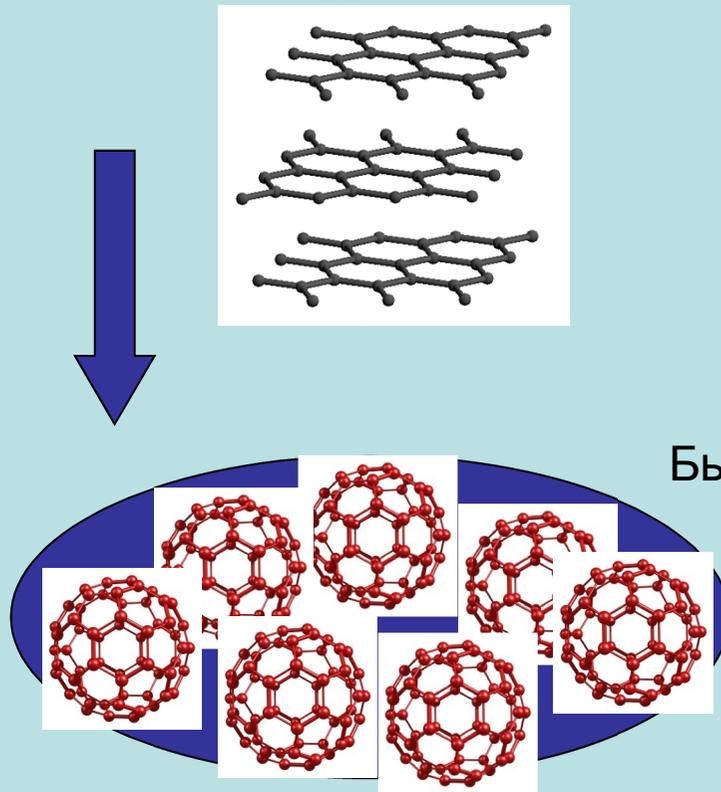
✓ Научные основы

# Как получить углеродные *нано* ?

G

Условия:

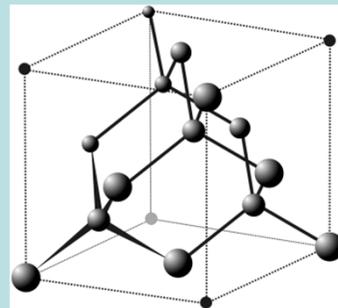
Высокие  $p$  и  $T$



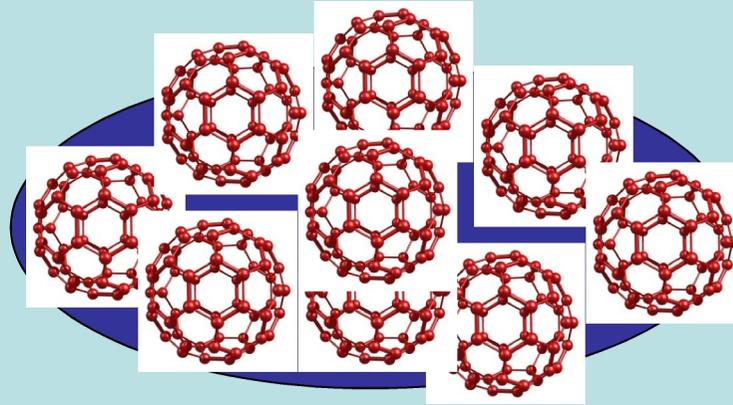
Быстрое уменьшение  $p$  и  $T$



«Закалка» !



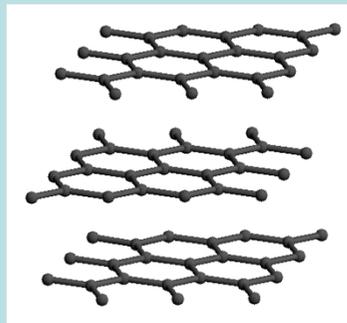
При нормальных  $p$  и  $T$  фуллерен должен превратиться в графит,  
но процесс идет слишком медленно!



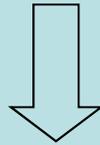
Условия:

$T = 20^{\circ} \text{C}$ ,  $p = 1 \text{ атм}$

*Практически не идет !*



# Стремление к минимальной свободной энергии



Соотношение между свободной энергией структур  
меняется с температурой и давлением

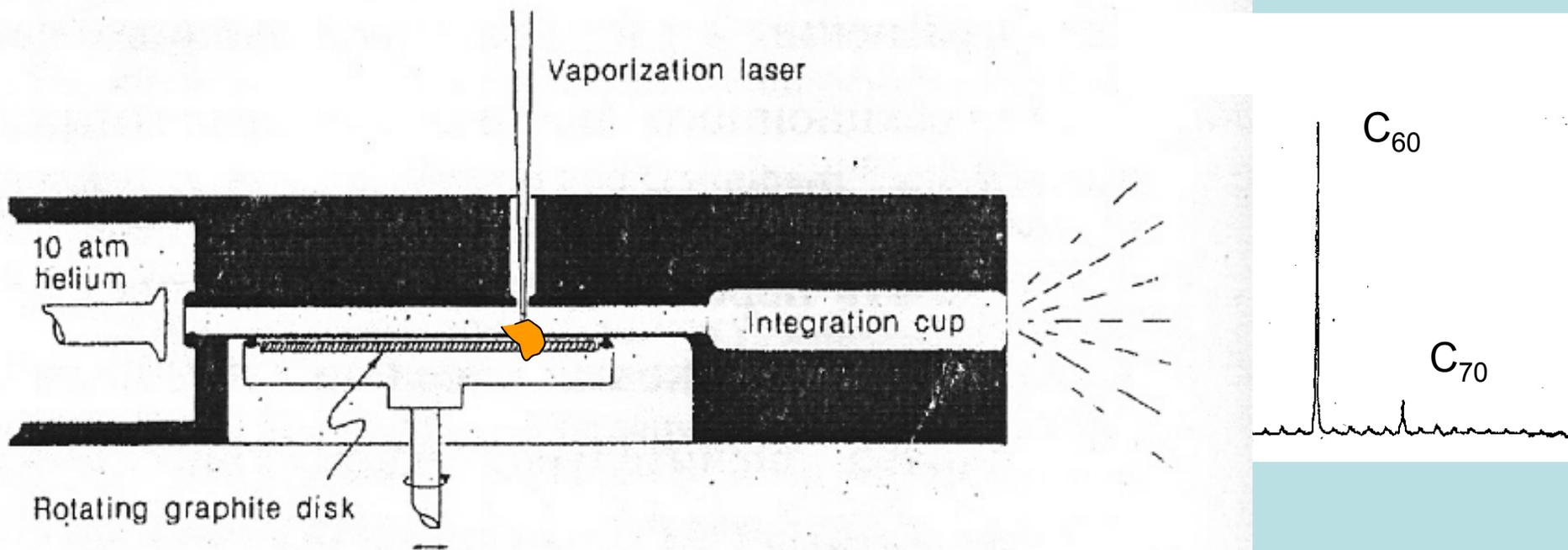
Медленная скорость процессов затрудняет  
образование структур с минимальной свободной энергией



NATURE VOL. 318 14 NOVEMBER 1985

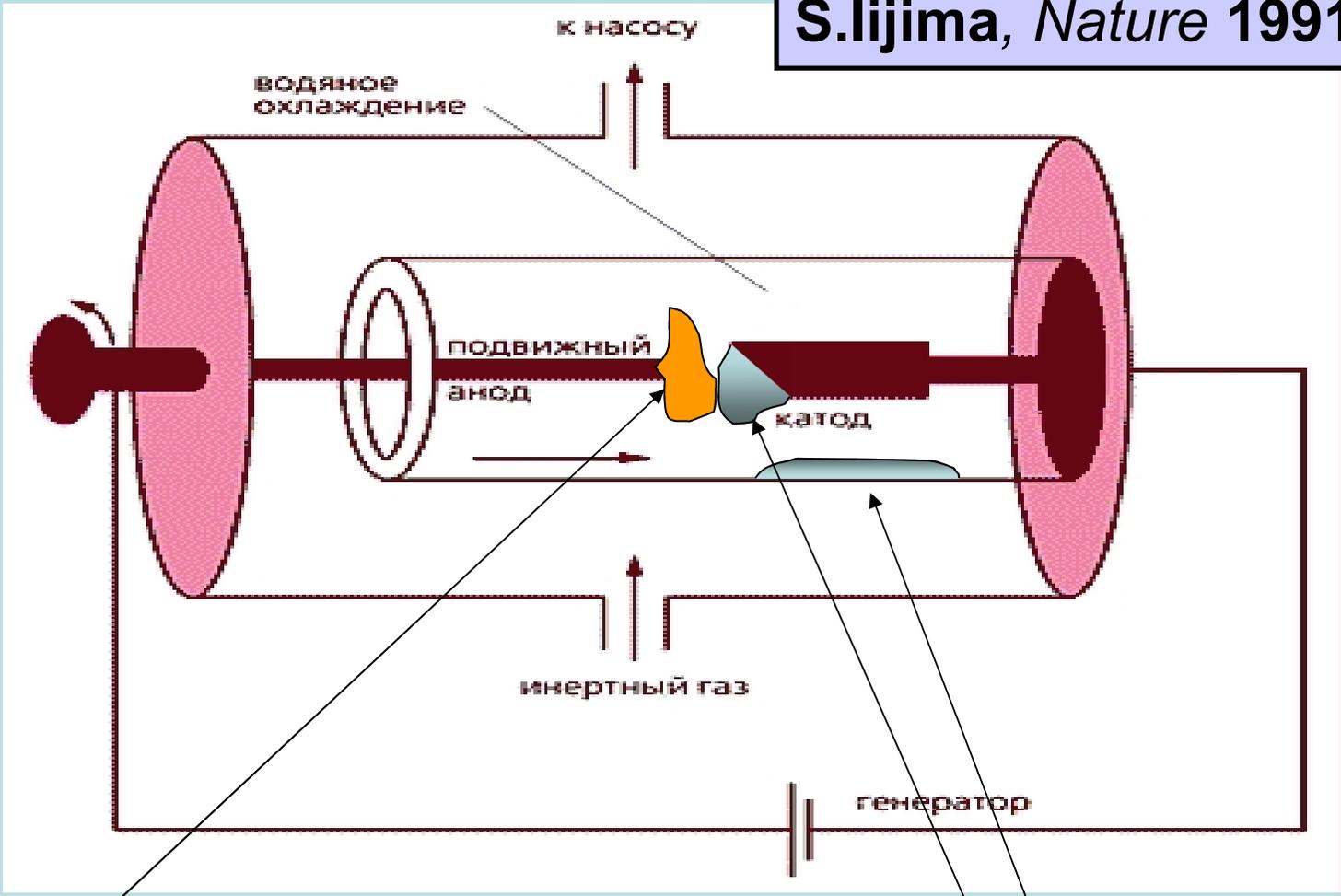
### $C_{60}$ : Buckminsterfullerene

H. W. Kroto\*, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl  
& R. E. Smalley



# Синтез нанотрубок

S.Iijima, *Nature* 1991, 354, 5



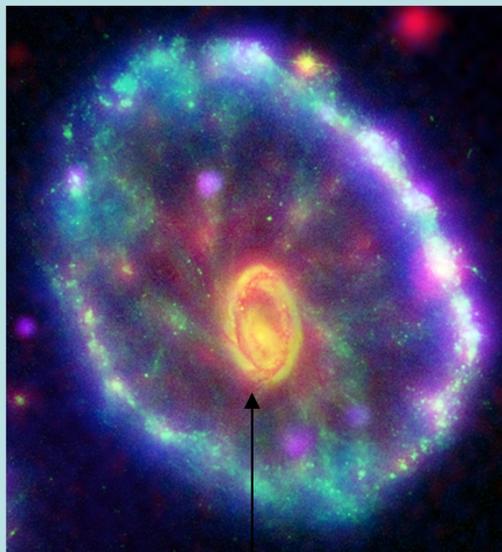
Дуговой разряд

Сажа, нанотрубки

✓ Научные основы

# Детонационный синтез наноалмазов

В.Даниленко, 1963 г.



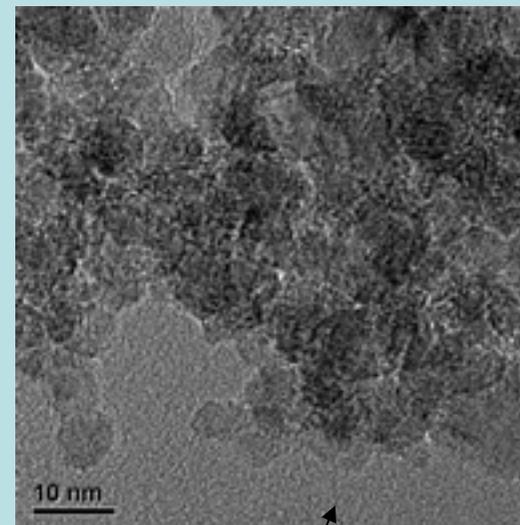
Взрыв гексолита,  
 $p = 20$  ГПа,  $T \sim 3200$  К



Время синтеза



0.3 мкс !



Алмазная шихта  
на стенках  
реактора

## Об углеродных **нано-**:

✓ Углеродных **нано-** нет в природе. **Нано-** не являются формами с минимальной свободной энергией

✓ Обнаружение **нано-** в экспериментах – случайность и большое достижение. Точной теории синтеза не существует, направленный синтез пока невозможен.

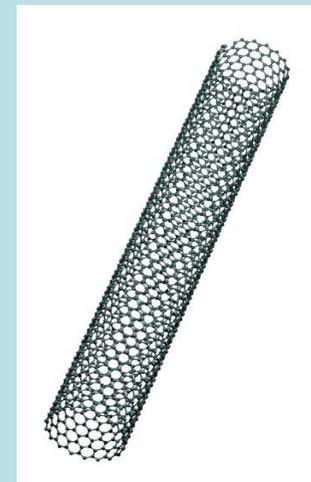
✓ При синтезах **нано-** часто используют «закалку»...

# Вопросы:

- Почему в природе нет залежей нанотрубок, а залежи алмазов - есть?
- Говорят, что отношение количества поверхностных атомов к количеству объёмных атомов пропорционально  $R^n$ . Чему равно  $n$ ? (Речь идет о сферическом объекте)
- Можно ли превратить фуллерен в алмаз? Как? А в графит?

# Ответы:

- В природе существуют условия (высокие температуры и давления), когда алмаз является формой углерода с минимальной свободной энергией.
- Для трубок – таких условий нет!



# Ответы:

- Говорят, что отношение количества поверхностных атомов к количеству объёмных атомов пропорционально  $R^n$ . Чему равно  $n$ ? (Речь идет о сферическом объекте)

$$S = 4\pi R^2 \Delta l, V = \frac{4}{3} \pi R^3$$

$$S/V \sim R^{-1}$$

# Ответы:

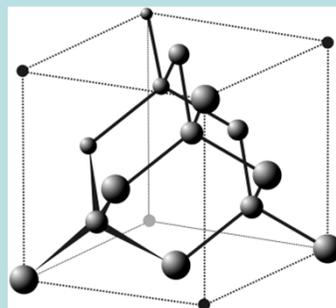
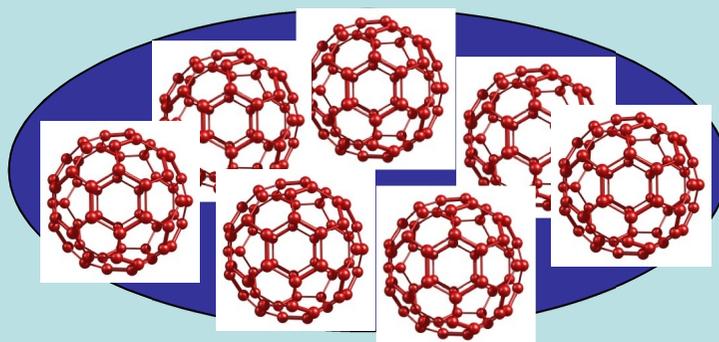
- Можно ли превратить фуллерен в алмаз? Как? А в графит?

• Можно ли превратить фуллерен в алмаз? Как?

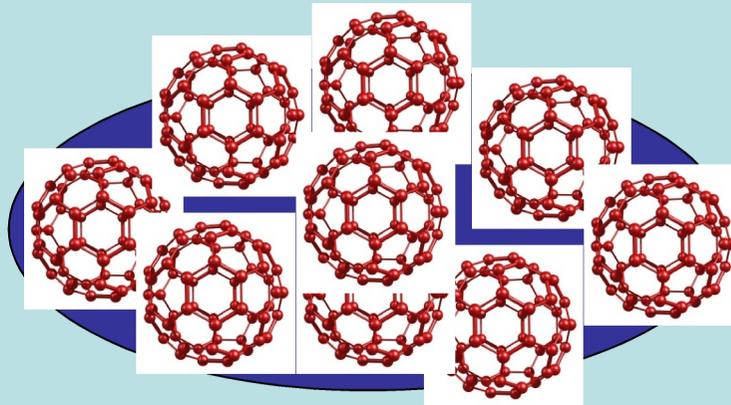
**G**

Условия:

Высокие  $p$  и  $T$

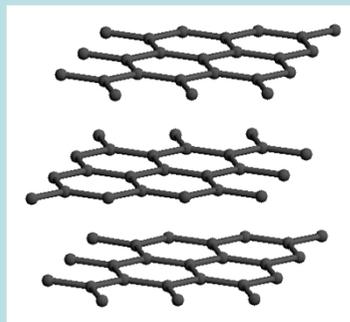


А в графит?



Условия:

$T = 1500^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 1$  атм



Условия:

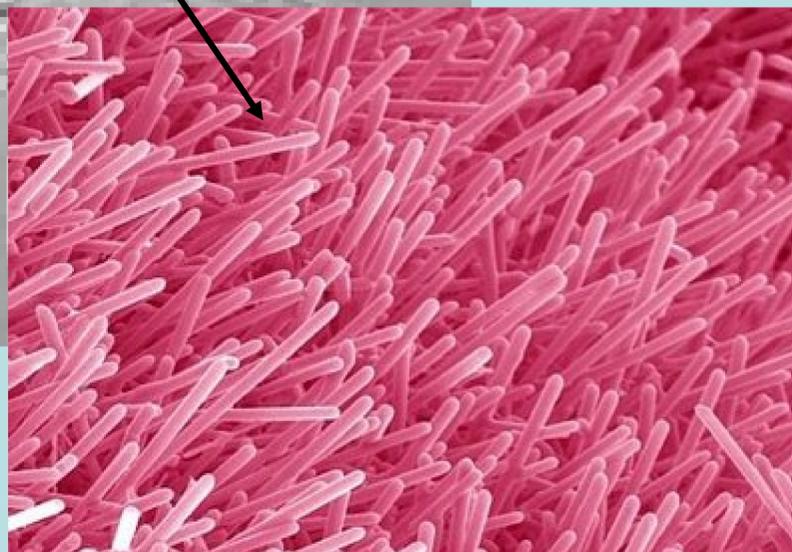
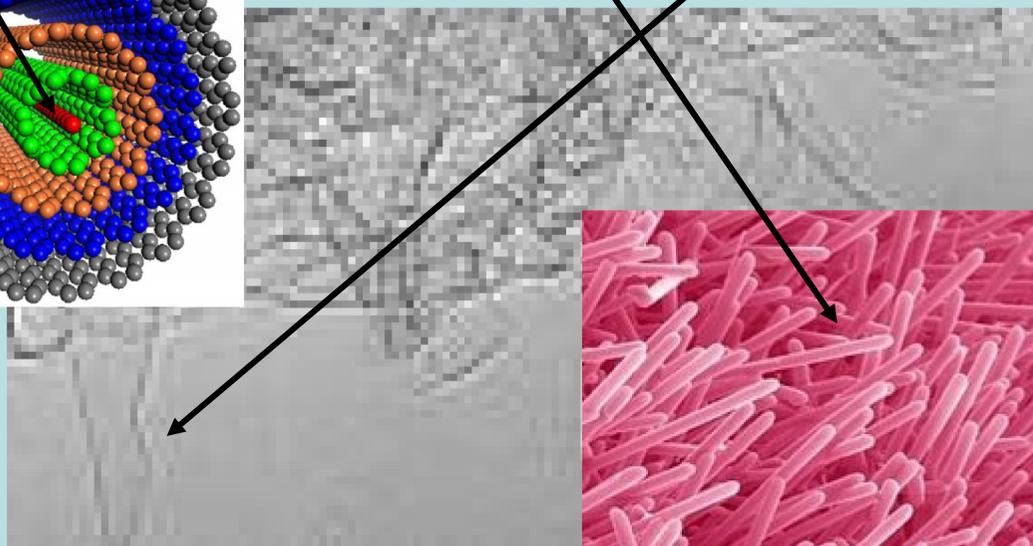
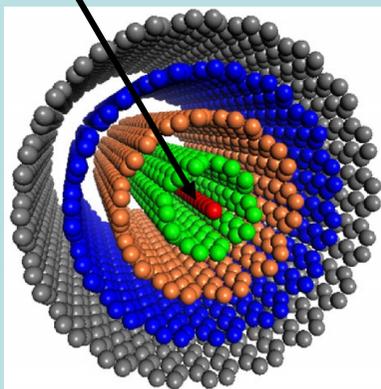
$T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 1$  атм



*Практически не идет !*

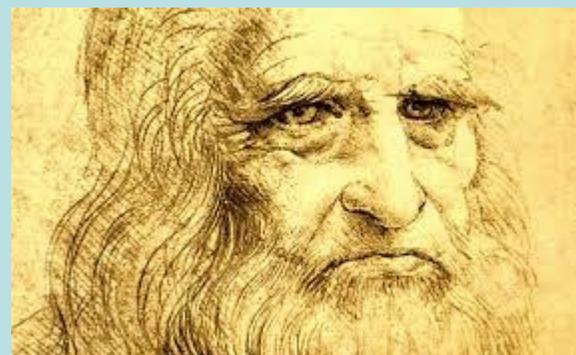
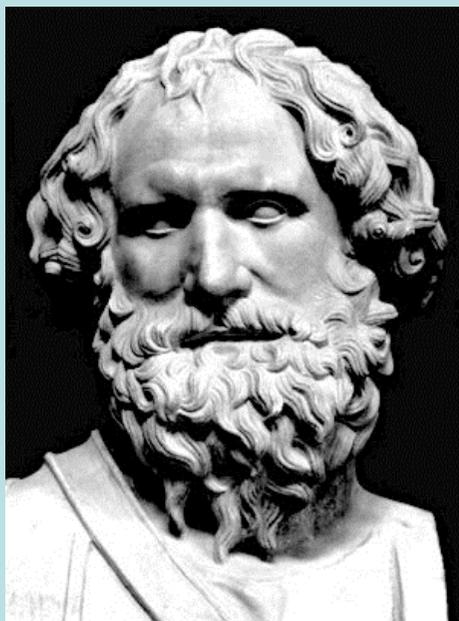
## Другие наноуглеродные структуры

Нанопроволка, наностержни, нанорога, наноусы....



Они так выглядят в электронный микроскоп !

✓ Названия и терминология



Фуллерены:

Геометрия и применения  
в медицине.

*Растворимость углеродных  
нано*

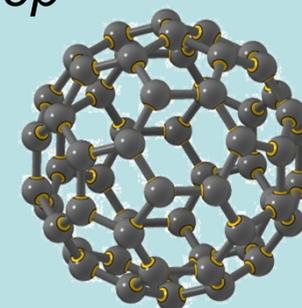
# Краткий курс геометрии фуллеренов



Теорема Эйлера

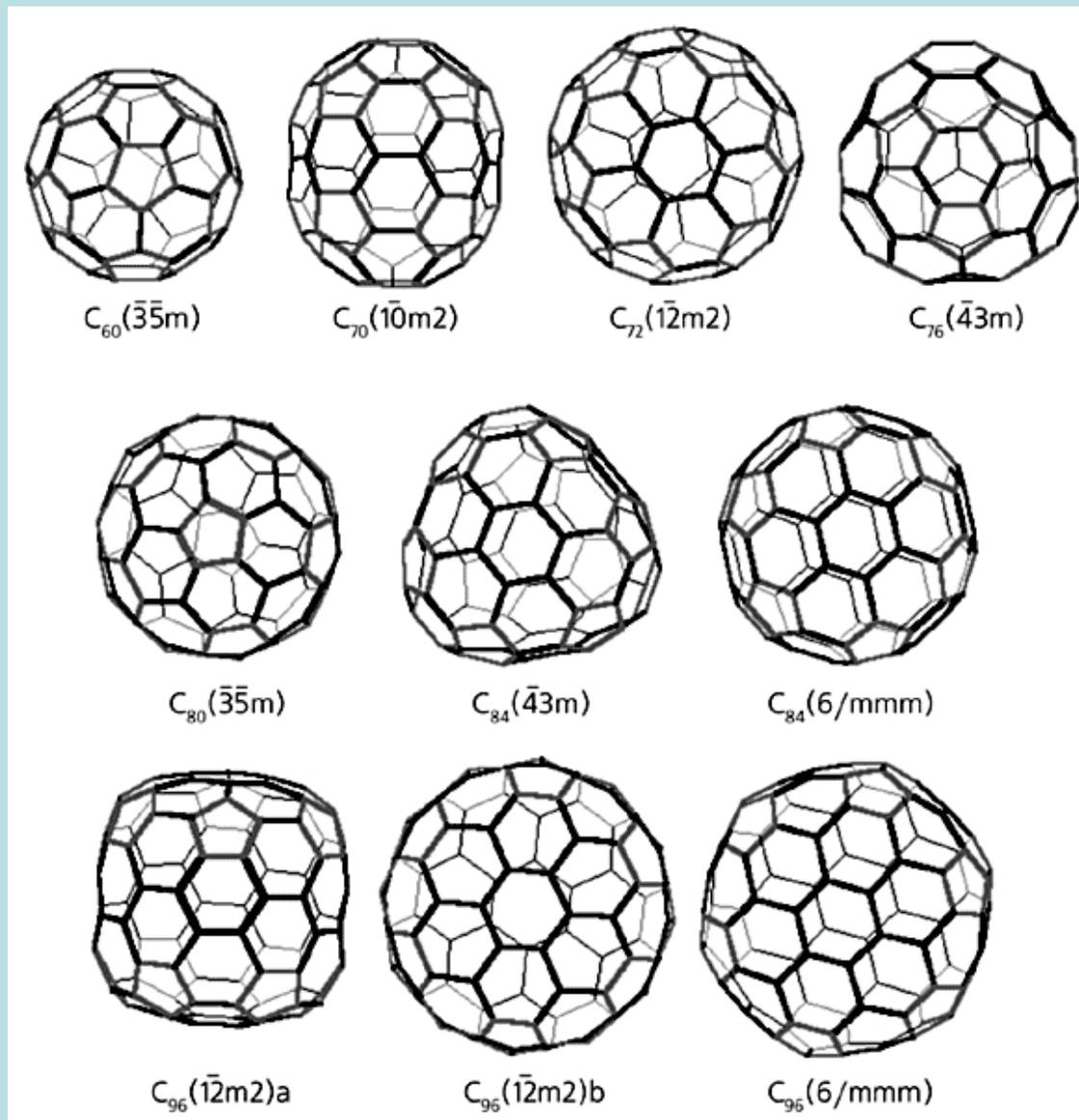
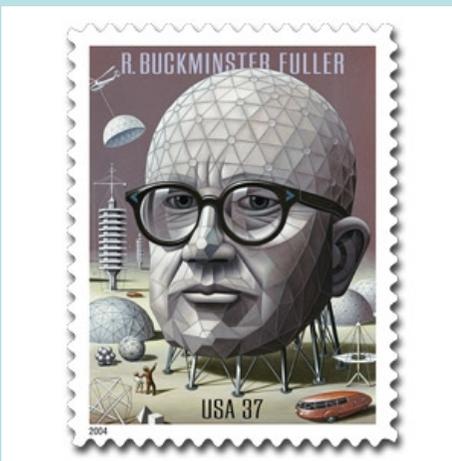
$$B-P+\Gamma = 2$$

1. Фуллерен нельзя построить из одних шестиугольников
2. Минимальный фуллерен из пятиугольников:  $C_{20}$
3. Правило изолированных пятиугольников (IPR).  
Минимальный фуллерен с IPR:  $C_{60}$  *усеченный икосаэдр*

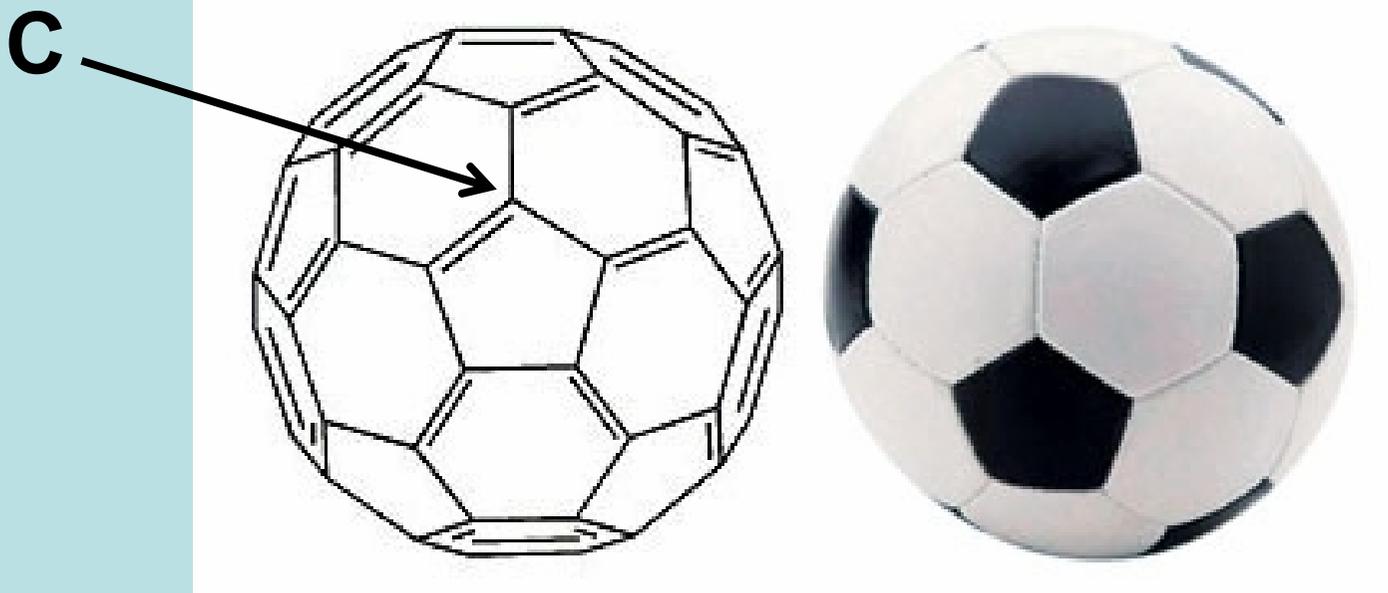


✓ Научные основы

# Семейство фуллеренов



# Очень краткий курс химии C<sub>60</sub>

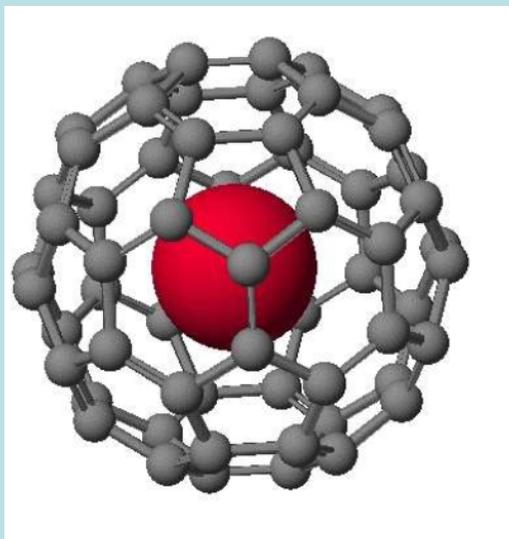


Пяти- и шестиугольники.

Двойные связи.

# Производные фуллеренов

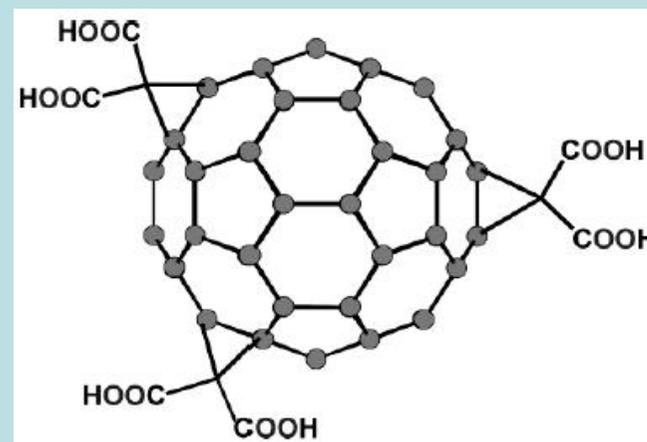
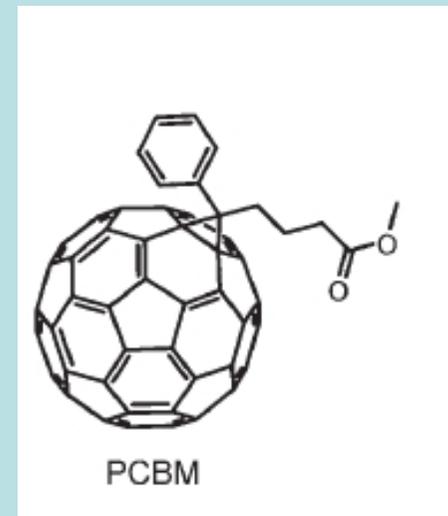
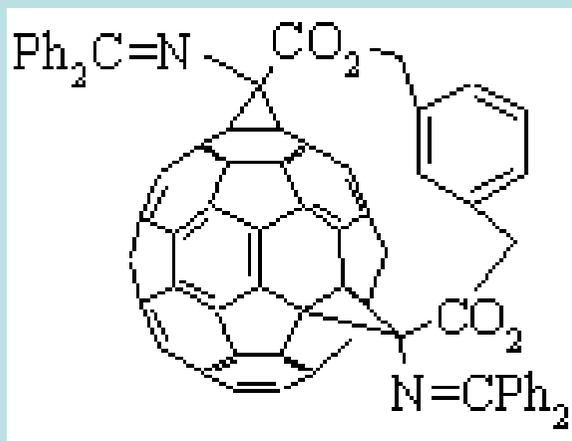
## Эндо-фуллерен



«Гадофуллерен»

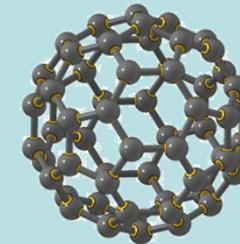
MRI (Томография)

## Экзо-фуллерены



✓ Названия и терминология

# Получение и очистка фуллеренов



Дуговой разряд, графитовые электроды,  
атмосфера гелия,  $T = 2750-3200$   
(Синтез Кречмера)

12% от веса сажи  
составляют фуллерены;  
состав  $C_{60}/C_{70} \approx 3:1$  и 2-3%  
более тяжёлые фуллерены

## Очистка.

Фуллереновый экстракт, 12%

## Растворение.

$C_{60}$  , 99.9% + сублимация

~ 1000 руб./ грамм

$C_{70}$  , лучше 99%

~ 11500 руб./ грамм

Высшие фуллерены

~ 84000 руб./ грамм

в продаже нет