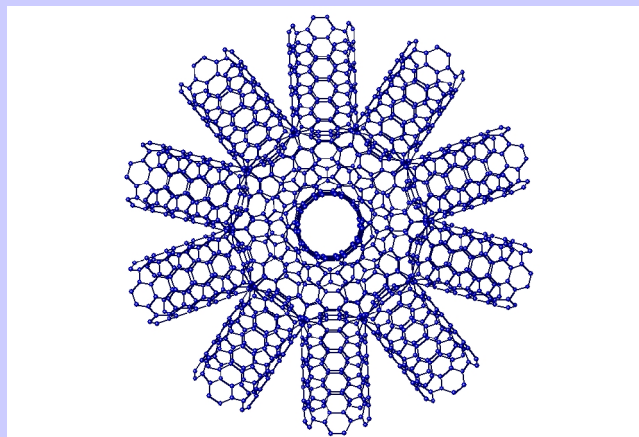


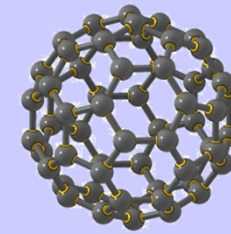
Углеродные наноматериалы.

Ноябрь 2014



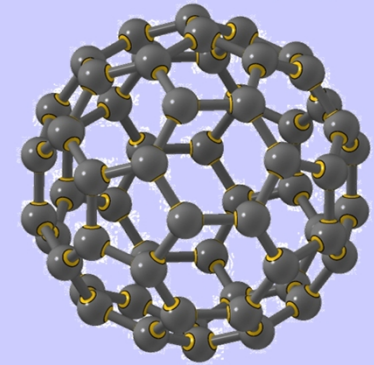
Применение фуллеренов

1996, ECS



- ✓Сверхтвердые материалы
- ✓Хранение водорода,
- ✓Сверхпроводимость,
- ✓Солнечные батареи, 44,5%; 9-25% (Si); 5% (фуллерены)
- ✓Медицина,
- ✓Органические проводники,
- ✓Сенсоры,
- ✓Смазки и т.д.

Полезные для медицины *нано* свойства C₆₀



✓ **Размеры**

($d = 0.7$ нм, $S = 1.35$ нм²)

СПИД

✓ **Способность «захватывать» свободные радикалы**

($E_A = 2.65$ эВ)

Антиоксидант. Болезни Паркинсона, Альцгеймера

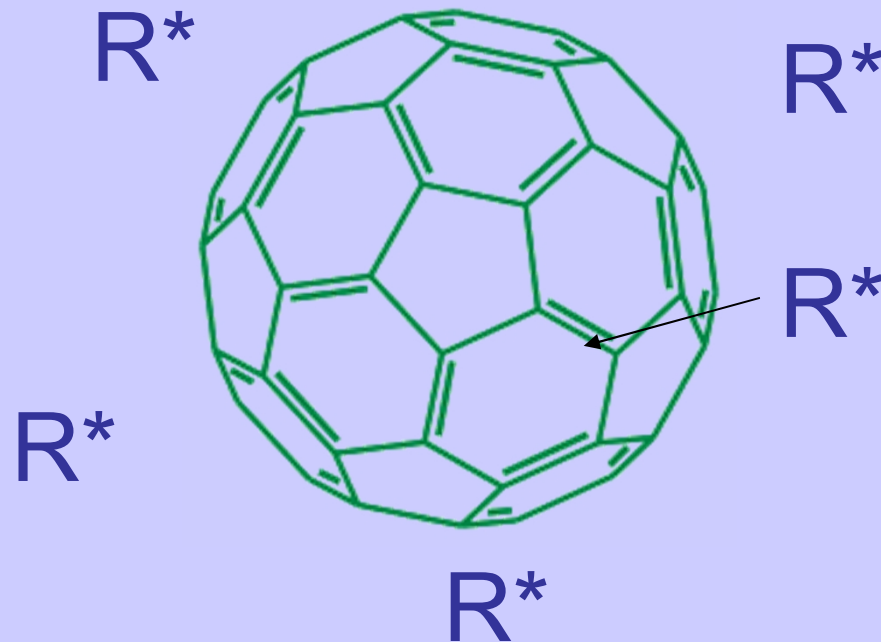
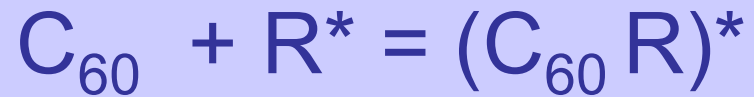
✓ **Фотофизические свойства**

($\tau_{trip} = 135$ μ s)

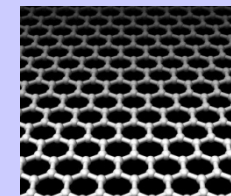
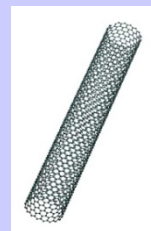
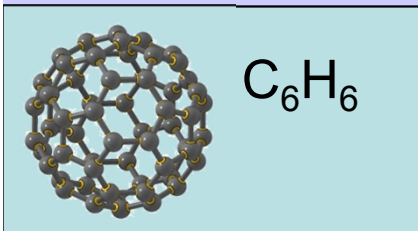
Сенсибилизация. Фотодинамическая терапия

✓ **Цитотоксичность ? 2004г.**

Антиоксидант



В водном растворе!



*Растворение всех нано – проблема,
а растворение в воде – отдельная проблема.*

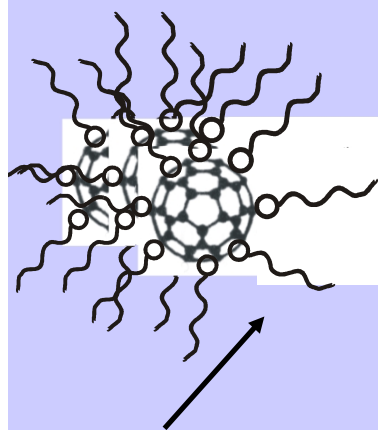
Модифицировать поверхность

Использовать мыло

Приготавливать дисперсии (коллоидные растворы)

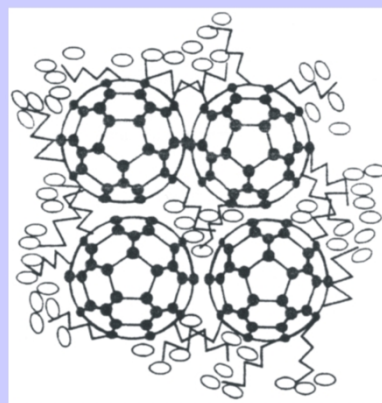
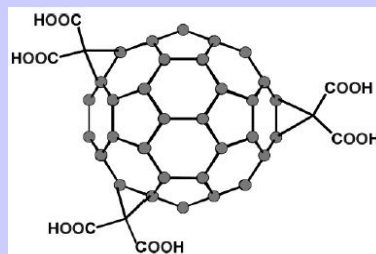
Как «растворить» фуллерен в воде ?

Солюбилизация



Оболочка ПАВ
(поливинилпиролон,
Тритон X-100)

Химические производные



$\langle R \rangle \approx 50$ нм

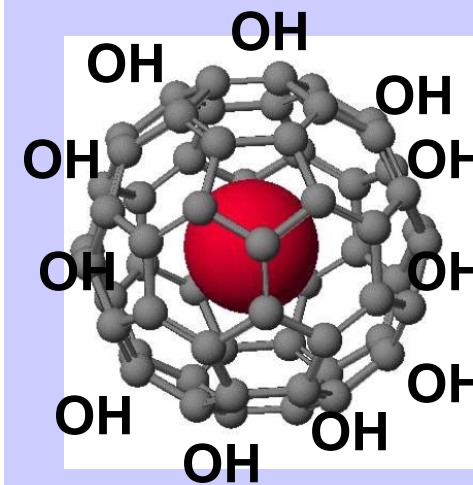
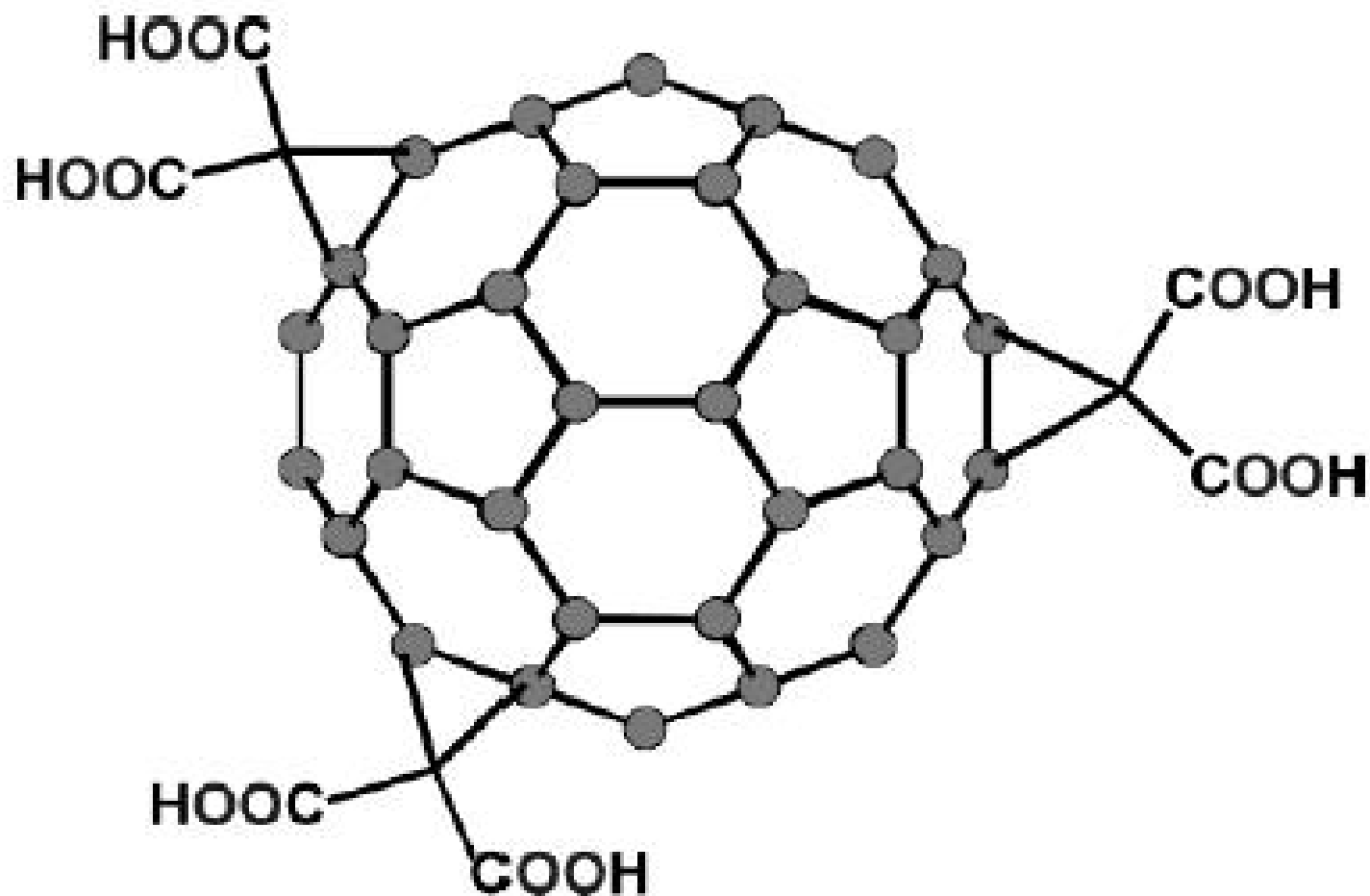
Дисперсии



Стабилизирующая
оболочка.

$\langle R \rangle \approx 36$ нм

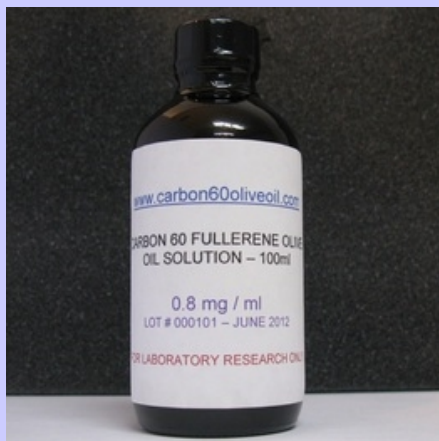
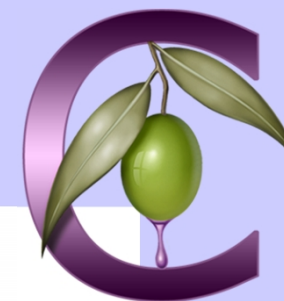
Перевод в H_2O : потеря *нано* свойства?



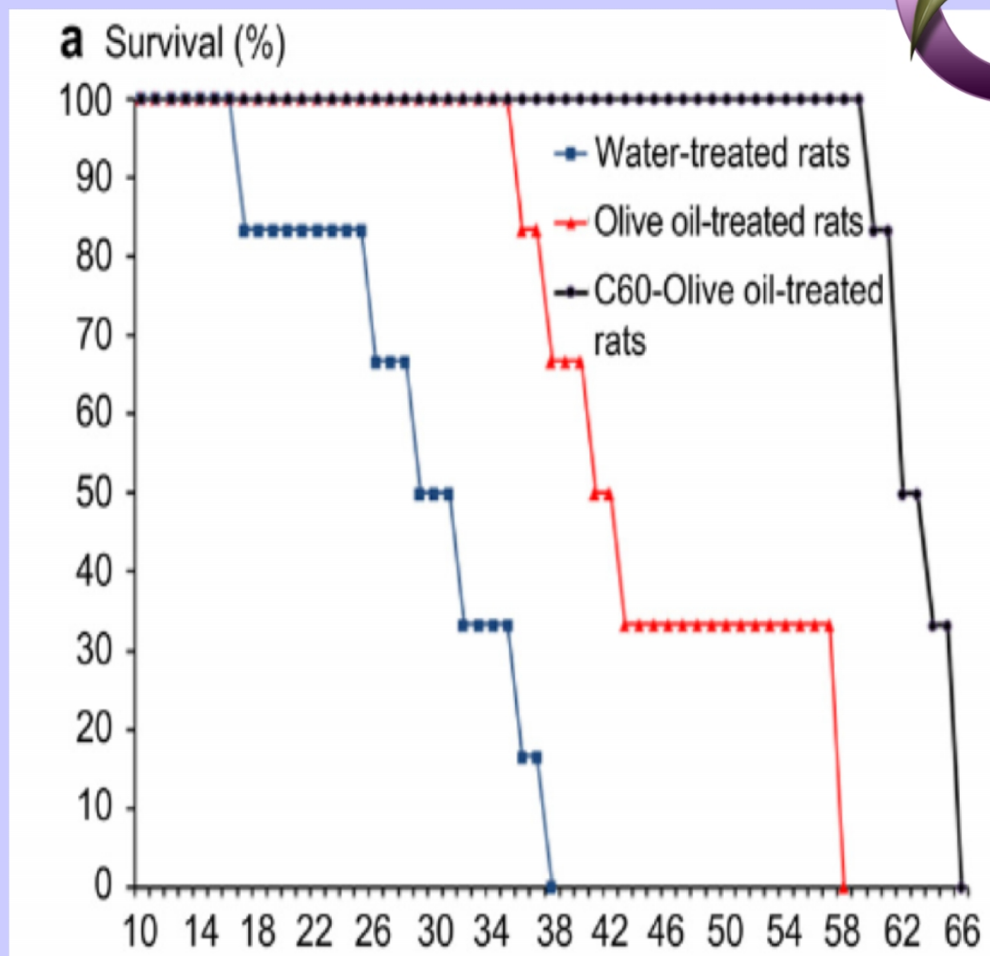
2009

Растворимость: до 70 мг/мл; Размер кластера: $d = 40 - 80$ nm (TEM)
~ $5 \cdot 10^5$ молекул в кластере (Nano Letters, 2004)

Продолжительность жизни крыс. Доза $C_{60} = 1 \text{ мг/кг}$



%



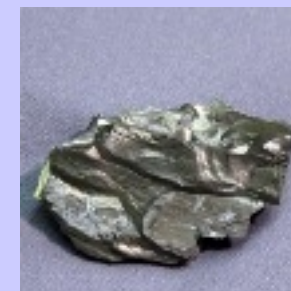
Месяцы

Вопрос:

- Какой из двух проектов кажется вам более реалистичным и почему?



<http://fortunita.info>



ШУНГИТ - ПРИРОДНЫЙ АКТИВАТОР ВОДЫ

Шунгит - уникальный минерал, возраст которого более 2 млрд. лет. Единственное месторождение шунгита с природными фуллеренами находится в Карелии.

Шунгитовая вода действует на организм многопланово...

Помогает восстановить иммунный и энергетический статус при синдроме хронической усталости...

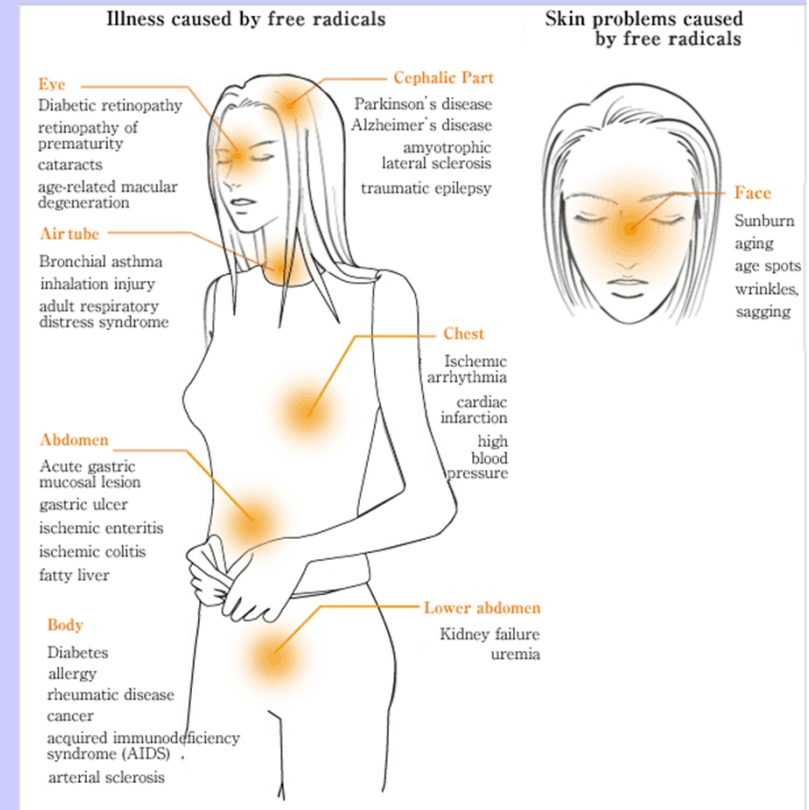
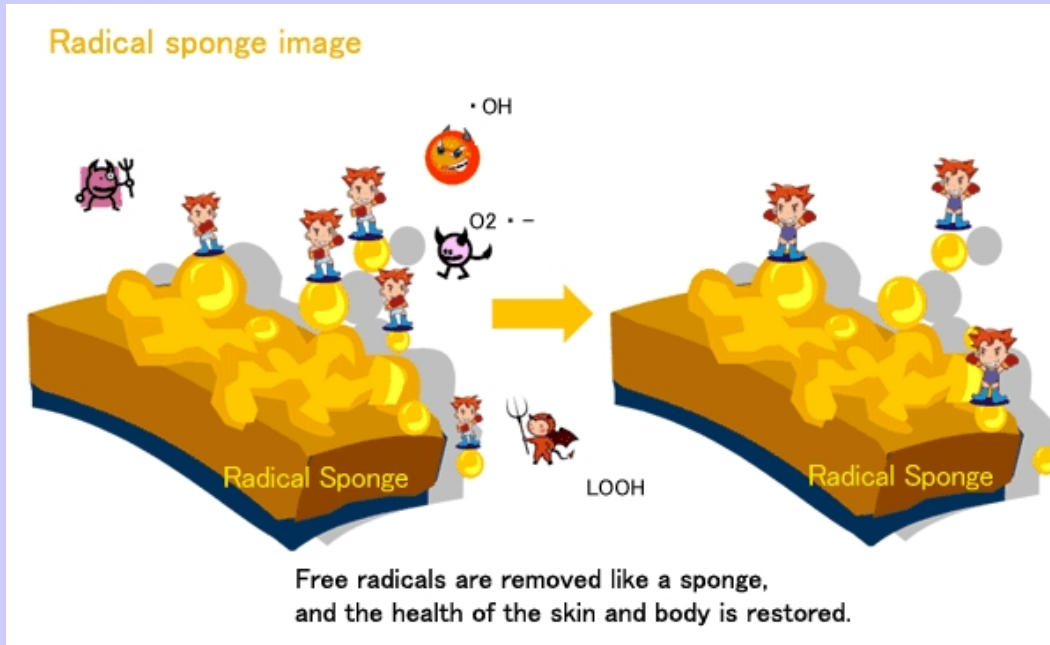
Доказано, что **фуллерены** препятствуют возникновению и развитию атеросклероза.

Не менее интересный факт: **шунгитовая вода** снимает похмелье...

Справка: Шунгит – {C(аморфный) + SiO₂}, месторождения в Карелии



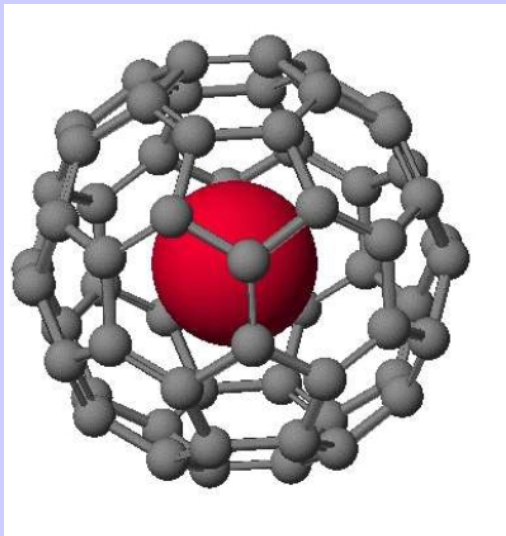
Vitamin C₆₀ Bio research Corporation (Japan)

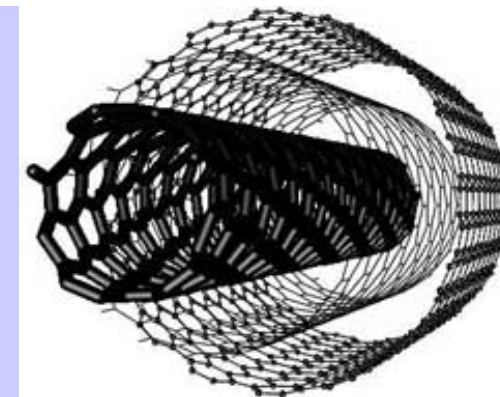
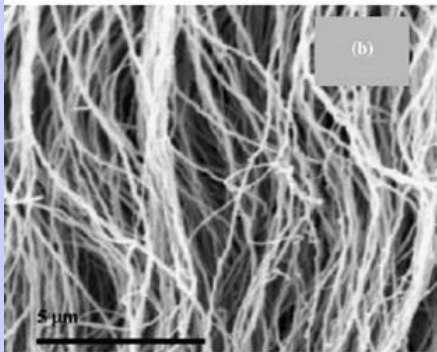
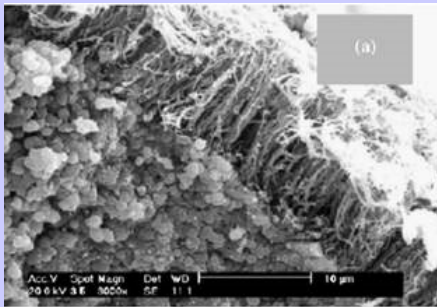


«Фуллереновая губка для радикалов»: лосьоны, кремы для кожи .

Вопрос:

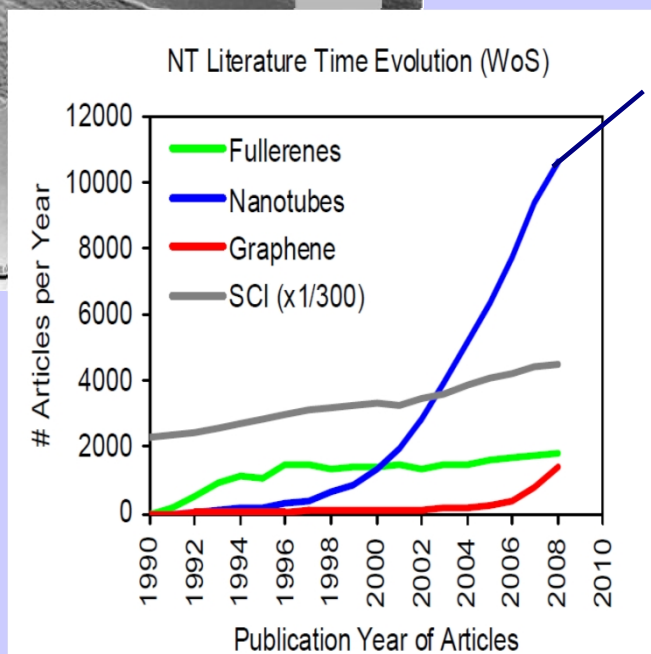
- Как синтезировать гадофуллерен?





Углеродные Трубки:

Геометрия, электропроводность и прочность.



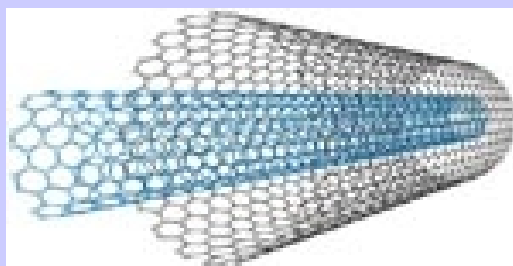
Агрегация углеродных нано

Углеродные нанотрубки бывают:

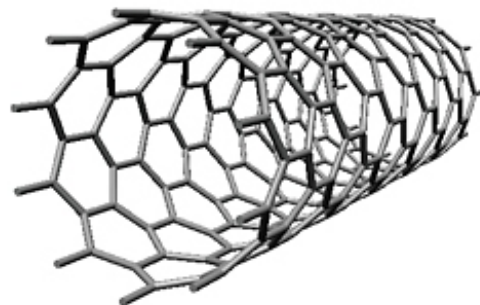
Одностенные ОУНТ (SWNT)

и многостенные МУНТ (MWNT)

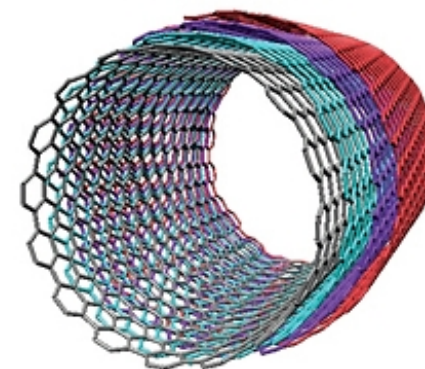
Двойная УНТ



Single-walled CNT

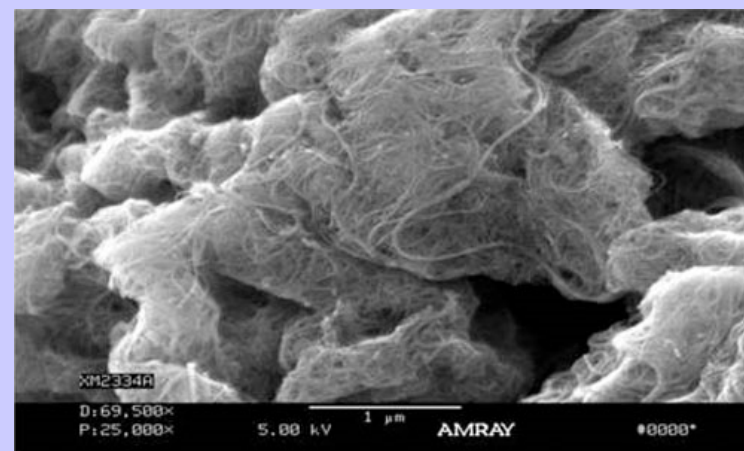
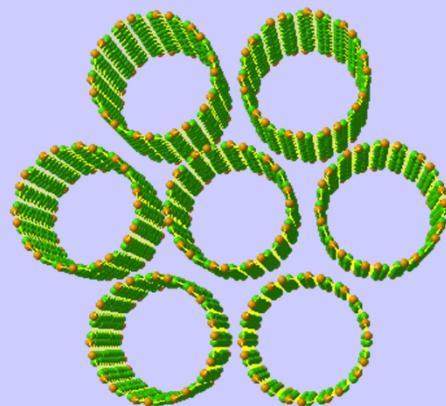
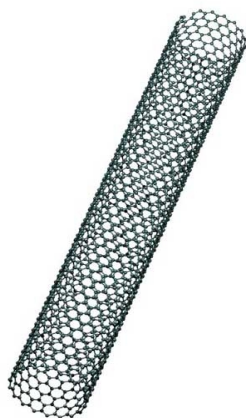


Multi-walled CNT



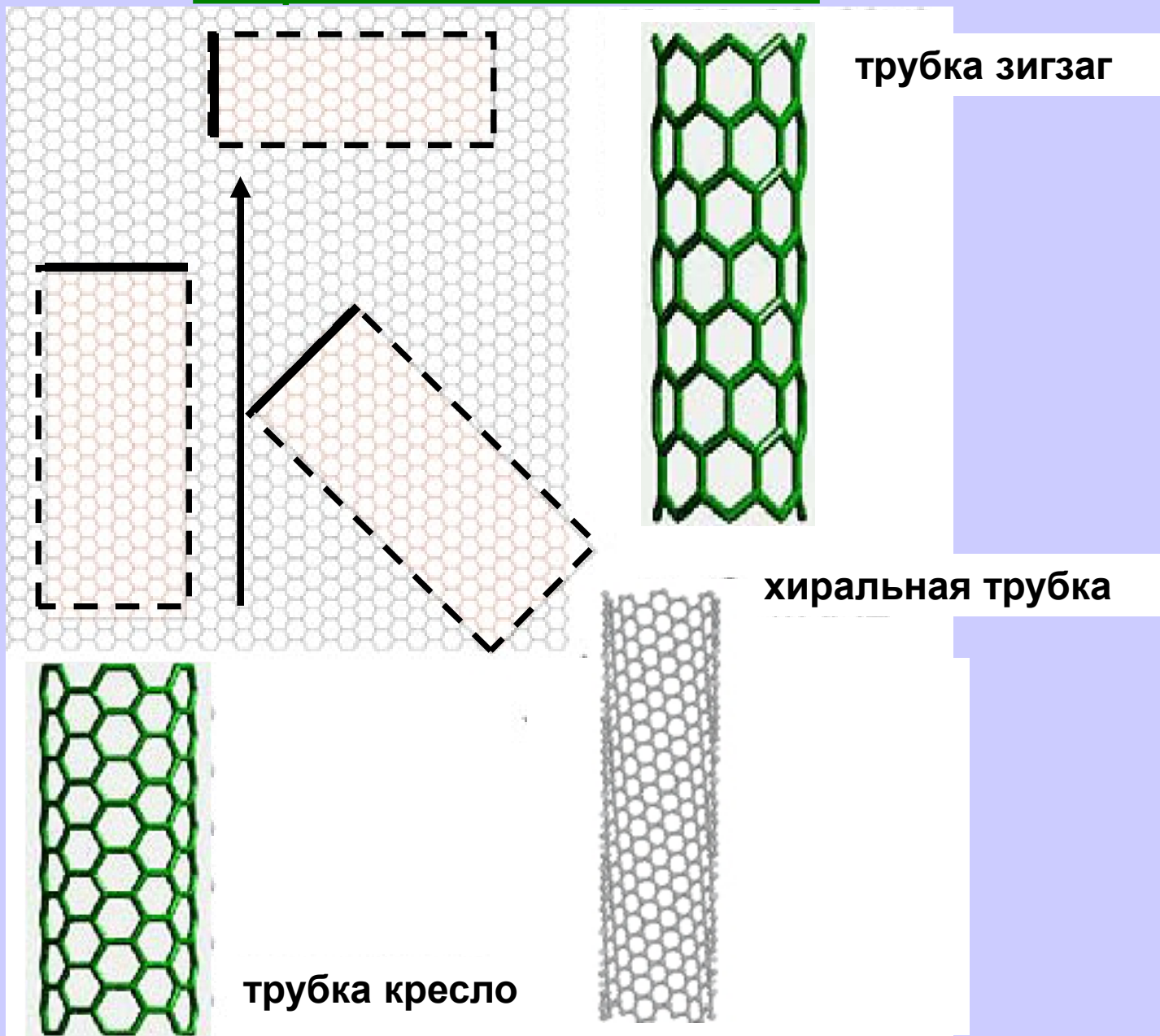
Отдельные и связанные

Вязанки и Жгуты (Bundles & ropes)

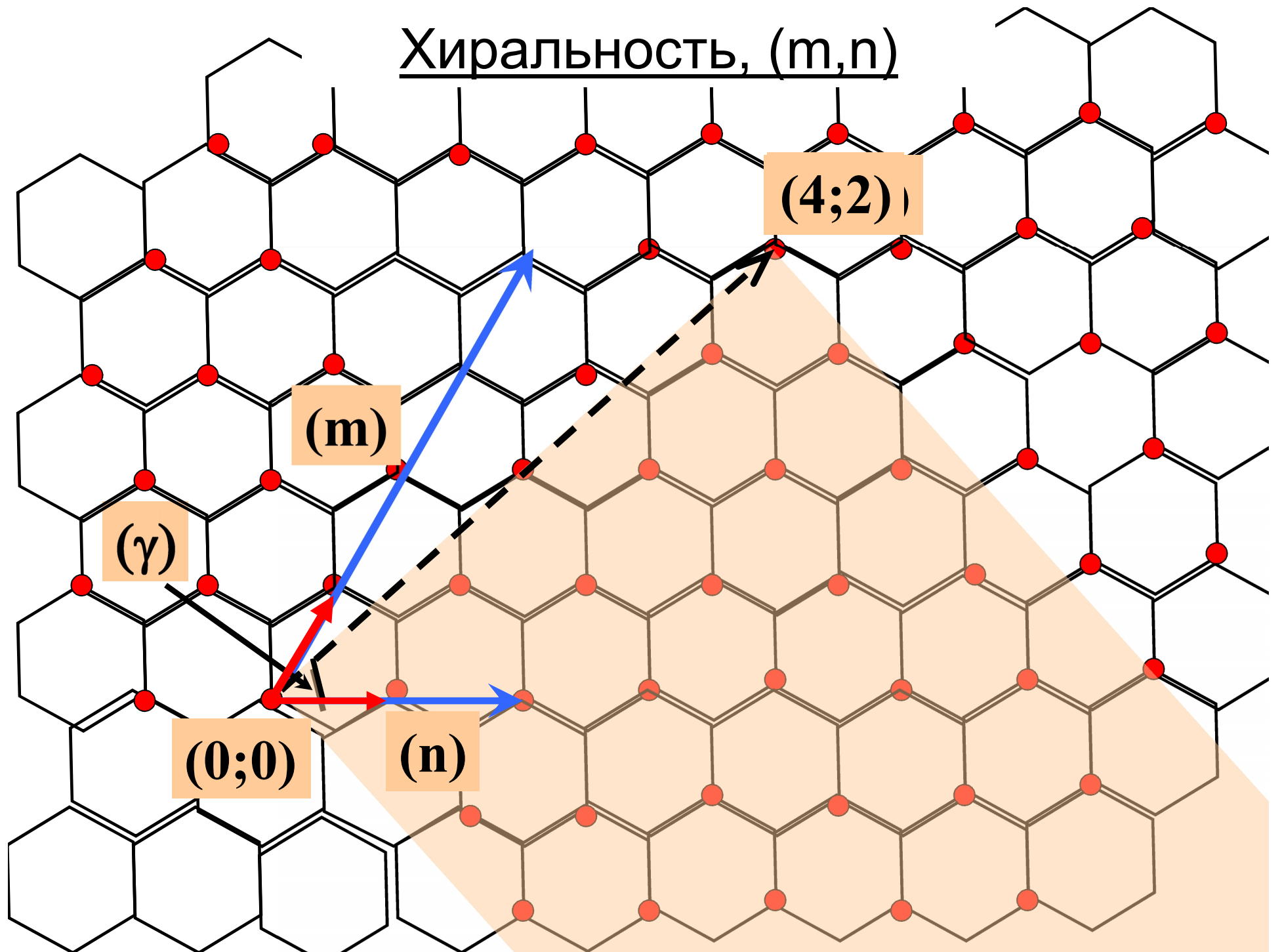


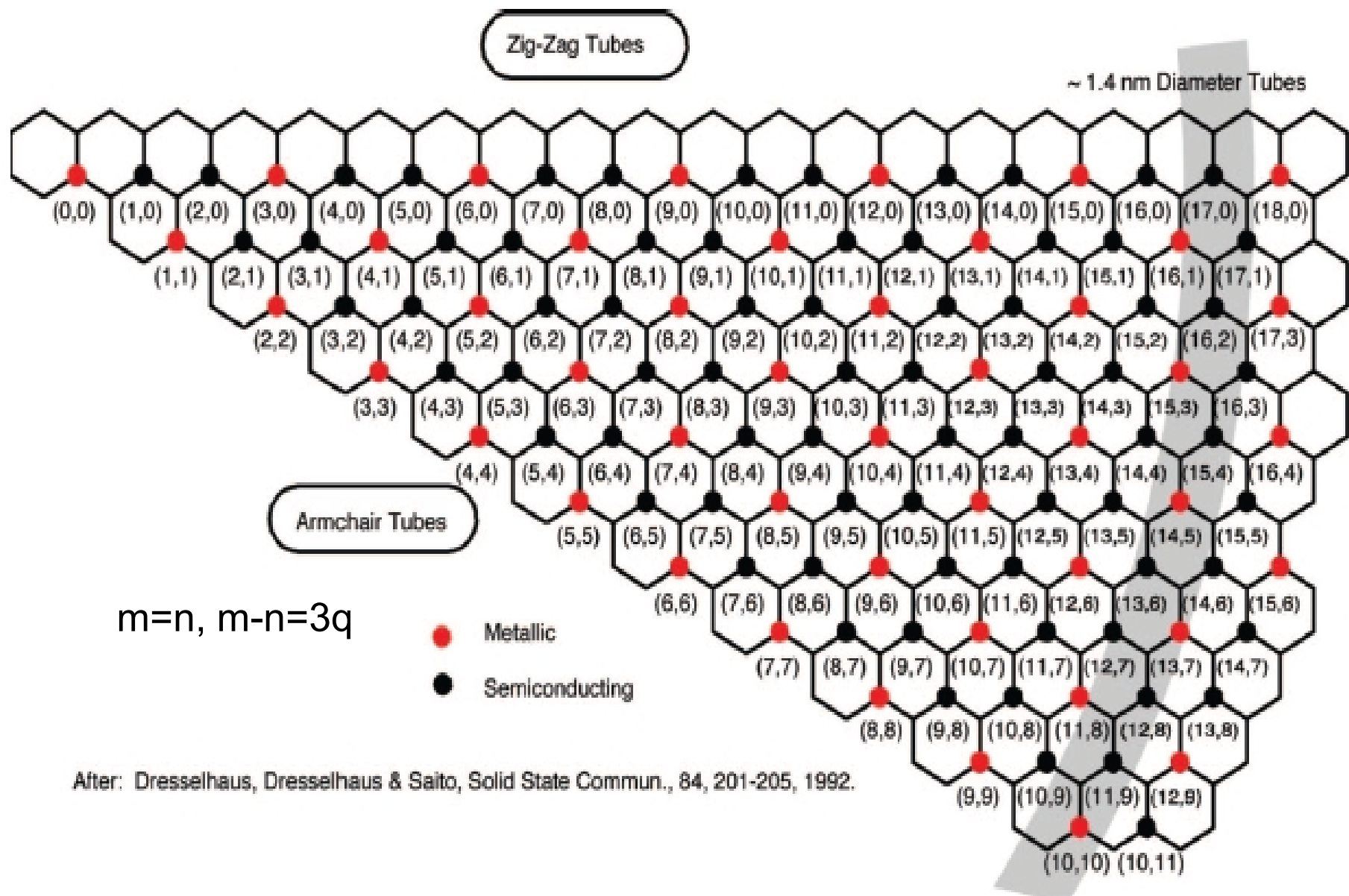
✓ Названия и терминология

Хиральность ОУНТ



Хиральность, (m,n)





Электрические и термические свойства ОУНТ

Электрическая проводимость (сопротивление)

ОУНТ металл. типа, ($m=n$, $m-n = 3q$)

$3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$

ОУНТ неметалл. типа ($m-n = 3q+1,2$)

$< 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$

Медь

$2.4 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$

Графит

$1.2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$

Максимальная плотность тока

ОУНТ металл. типа

$\sim 10^7 \text{ А/см}^2$

Теплопроводность

ОУНТ вдоль трубы

$\sim 6600 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$

Алмаз

$1000 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$

Механические и геометрические свойства трубок

Модуль Юнга (упругость)

ОУНТ (< 2 г/см³)

1-1.4*10¹² Па

Сталь (7.9 г/см³)

0.2 *10¹² Па

Предел прочности на разрыв

ОУНТ

3.6- 140 *10⁹ Па

Сталь

0.5 *10⁹ Па

Удельная поверхность

Материал из ОУНТ

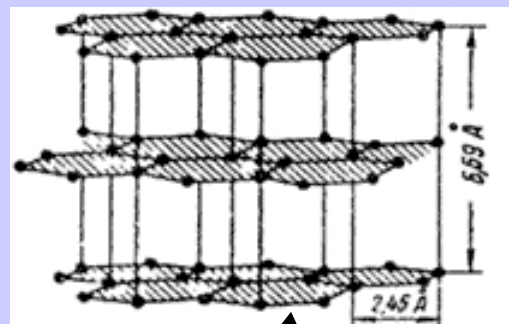
2000 м²/г

Обычный материал
для катализа и адсорбции

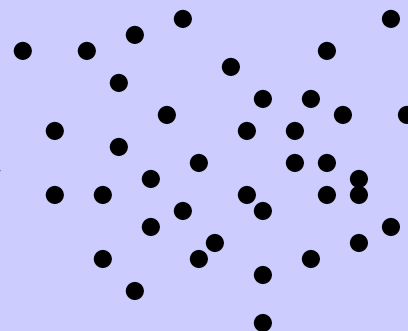
500 м²/г

✓ФАКТЫ

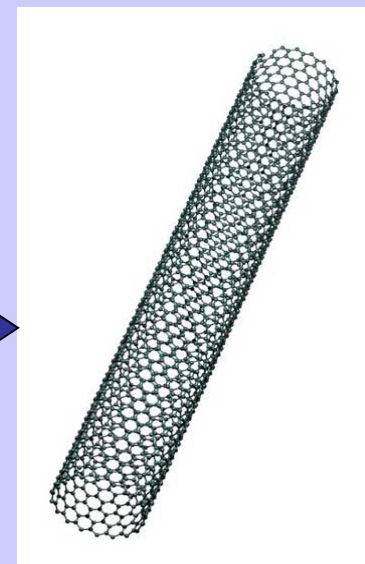
Трубка выкраивается из графитового слоя, но..



Графит



Газ



Трубка

Методы синтез нанотрубок

✓Лазерное испарение графита
($T=1500K$) в потоке инертного газа

ОУНТ, жгуты, 70%

✓Дуговой разряд, распыление
графитового катода в атмосфере
инертного газа

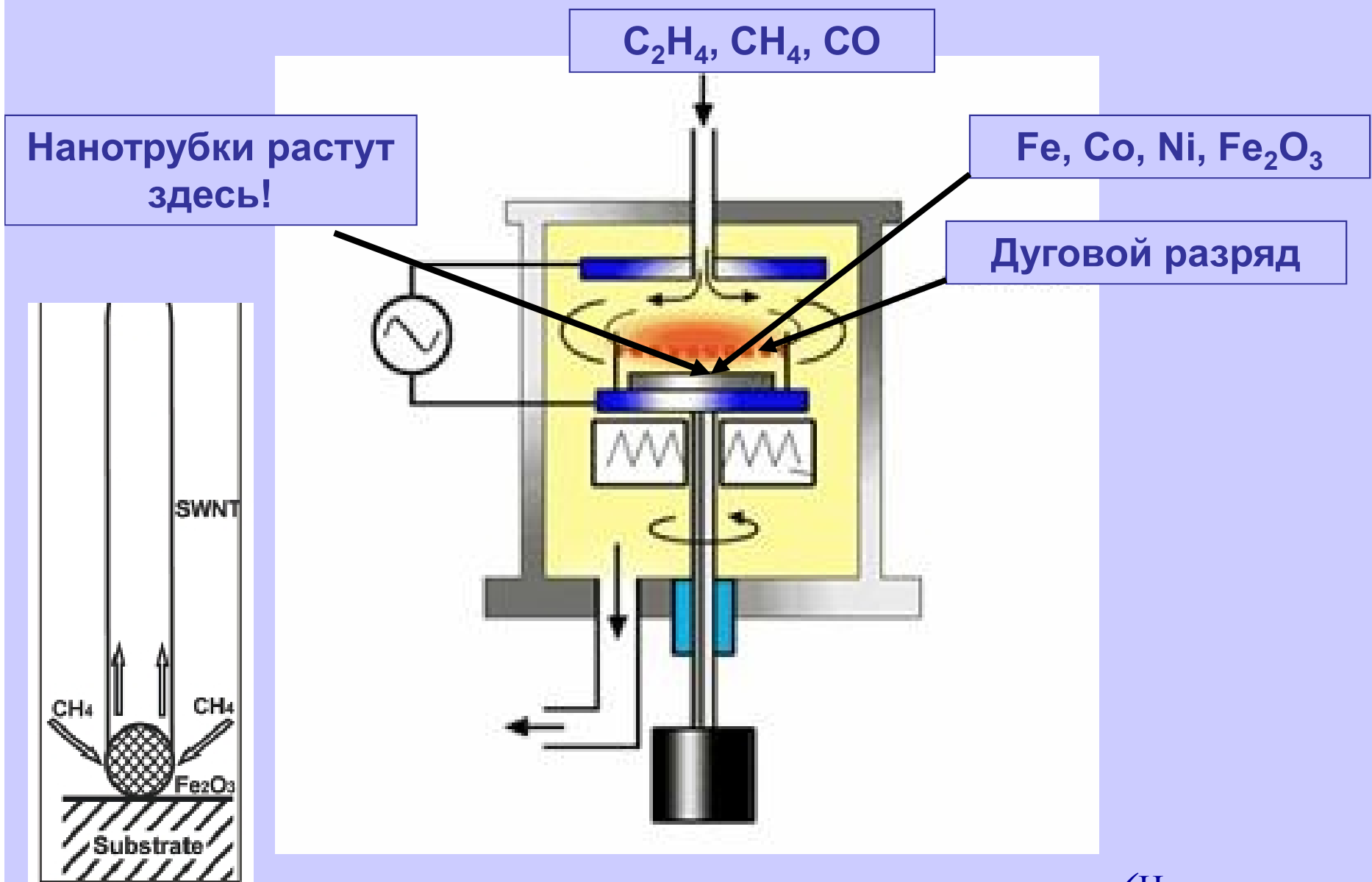
МУНТ+ОУНТ, 90%

✓Разложение углеродосодержащих
газов ($T=900K$), осаждение углерода в
виде трубок (CVD)

МУНТ+ОУНТ, до 100%
дешевый

Трубки растут на металлических
наночастицах - катализаторах!

Синтез нанотрубок из газов: CVD метод



Возможные применения УНТ

- ✓ Упрочнение композитных материалов (Механические св-ва)
- ✓ Создание проводящих композиционных материалов (Проводимость)
- ✓ Электронные наноконпоненты (Различная проводимость ОУНТ)
- ✓ Дисплеи, СТМ-АСМ острия и т.п. (Полевая эмиссия)
- ✓ Газовые сенсоры, биосенсоры (Изменение проводимости ОУНТ)
- ✓ Доставка лекарств (Площадь поверхности)
- ✓ Хранение водорода (Площадь поверхности)



NATIONAL NANOTECHNOLOGY INITIATIVE:

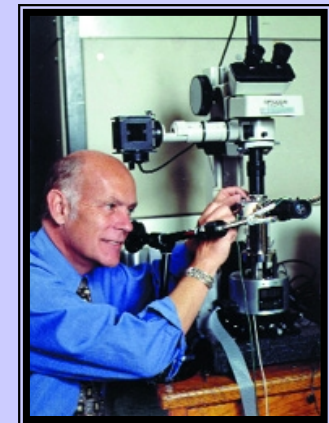
Leading to the Next Industrial Revolution

February 2000, Washington, D.C.

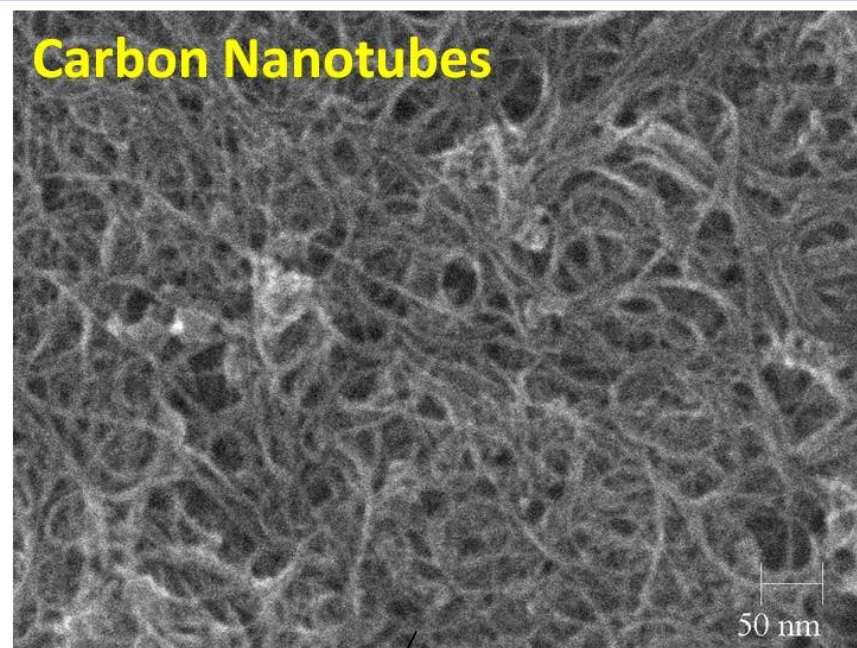
The goal of the nanotube project is to develop breakthrough technologies such as ultralightweight composites, flat panel displays, chemical sensors, nanoelectronics, and biomedical uses.

Цель проекта по нанотрубкам состоит в развитии революционных технологий создания

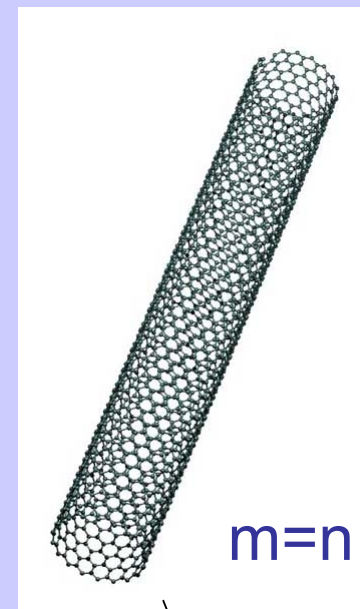
- 1) необычно легких композитов,
- 2) плоских дисплеев, химических сенсоров и биомедицинских препаратов,
- 3) нанозлектронных приборов.



С какими УНТ вы работаете?

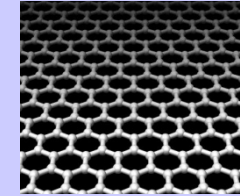
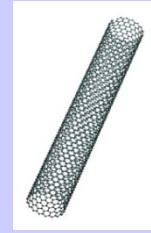
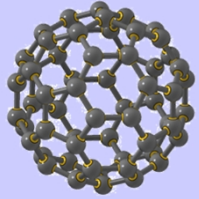


Лёгкие композиты



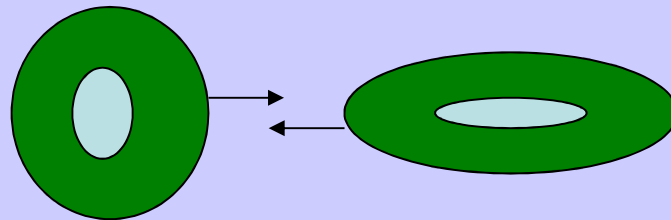
Интегральные схемы, 10^{12}см^2 !

Материал определяет возможные цели...



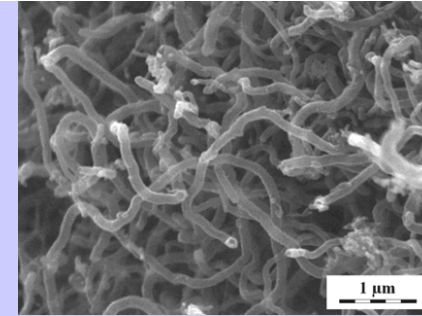
*Агрегация всех **нано** – огромная проблема.*

**Разделение смесей – особая проблема
для нанотрубок.**



Сайт одной из российских компаний...

[http://..... ru](http://.....ru)



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОТРУБОК.

Плотность УНТ не превышает 2 г/см^3 , что делает их легковесными наполнителями. Как наполнители полимеров УНТ способны:

- повысить электропроводность;
- увеличить теплопроводность, теплостойкость, температуру воспламенения;
- улучшить механические характеристики;
- изменить структуру полимера, повысить степень его кристалличности, увеличить температуру стеклования;
- придать композитам те или иные функциональные свойства (способность снимать статические заряды, рассеивать и поглощать радиоизлучение, рассеивать и поглощать лазерное излучение, усиливать электролюминесценцию и др.).

В отличие от обычных углеродных волокон, УНТ не являются хрупкими...

.

**Вопрос: Чем структура одностенной нанотрубки отличается от структуры любого фуллерена ?
(2 отличия)**

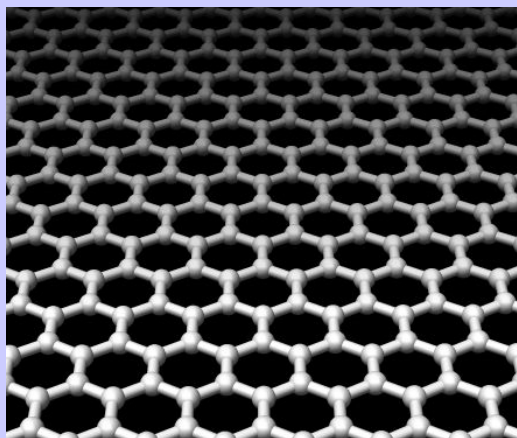
Нет пятиугольников, открыта с двух сторон !

**Вопрос: Какое свойство есть у нанотрубки, и нет у фуллерена ?
(1 свойство)**

Электропроводность !



Графен



Синтез.

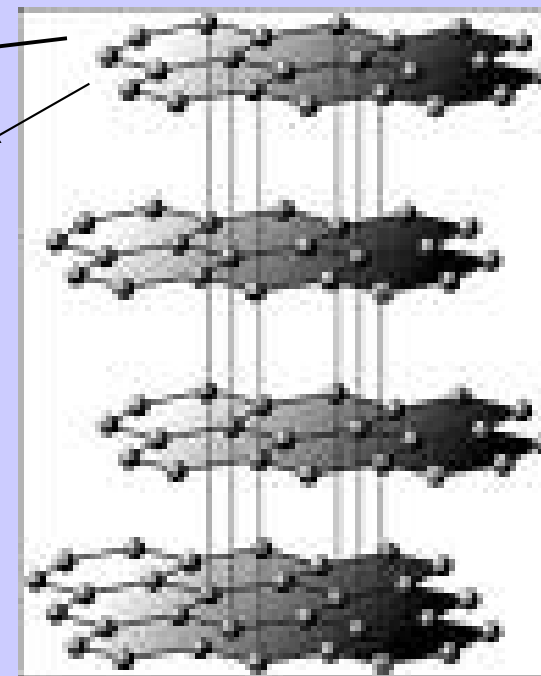
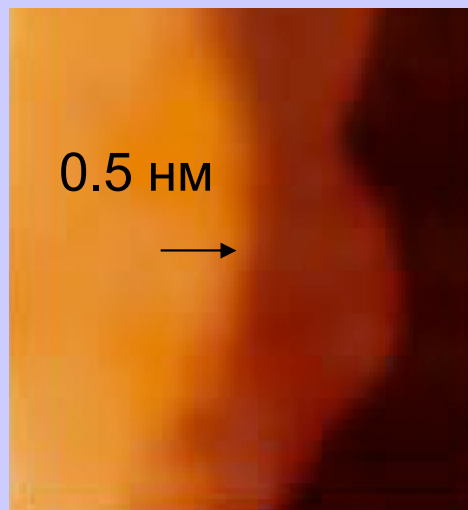
Свойства двумерного материала

✓ Названия и терминология

Графен: метод отщепления одного слоя



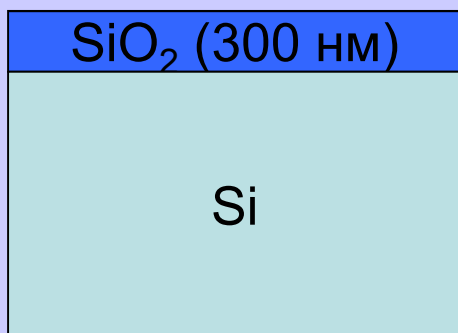
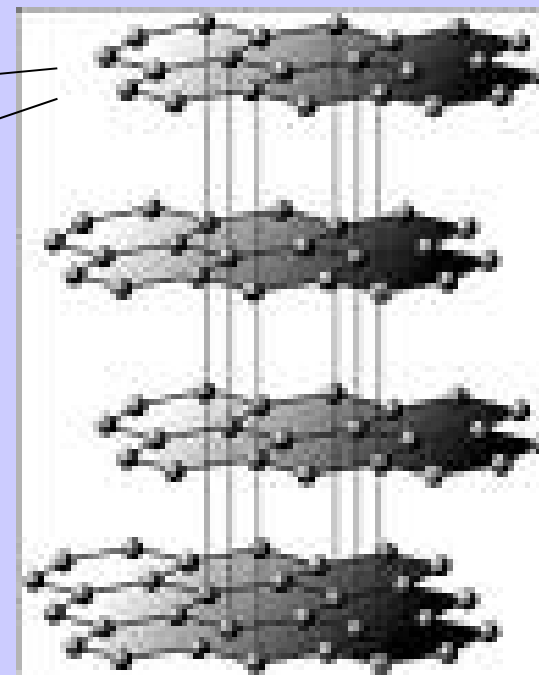
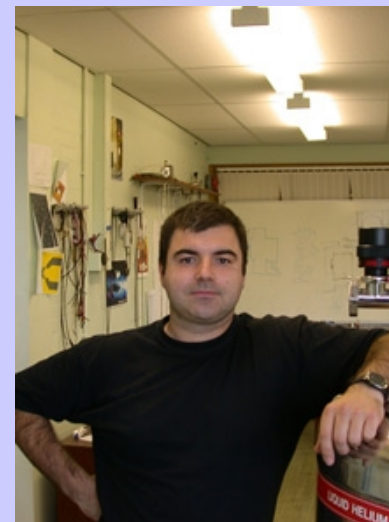
AFM



Графен: метод отщепления одного слоя

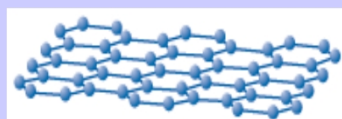


0.5 нм

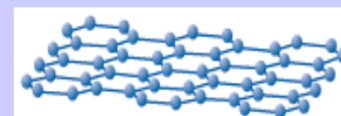
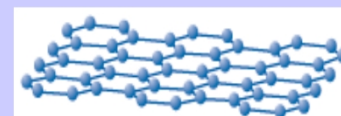




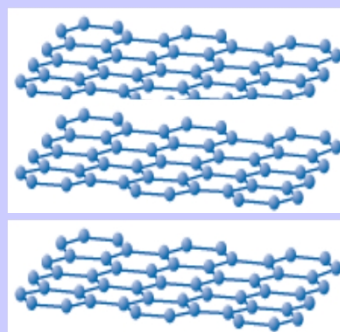
Графен



$n = 1$



$n = 2$



$n < 10$

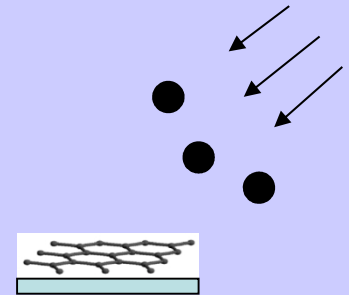


Двумерный материал ?

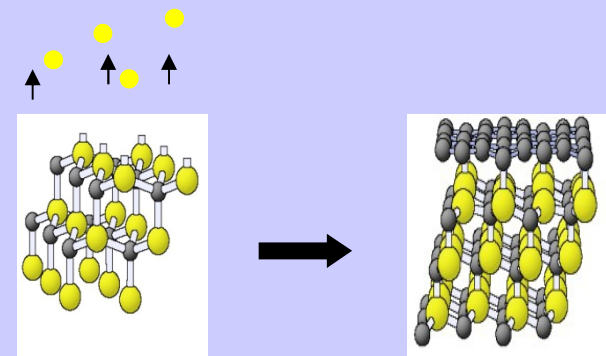
✓ Названия и терминология

Четыре способа получения графена

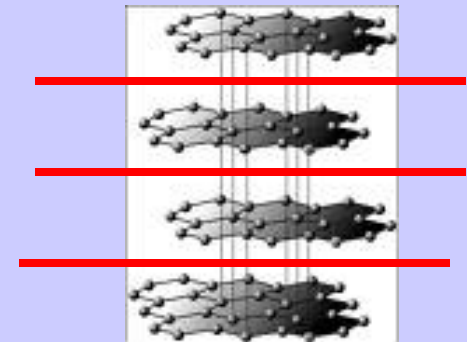
- Получение из пара (эпитаксиальный рост)



- Удаление второго компонента (Si-C)

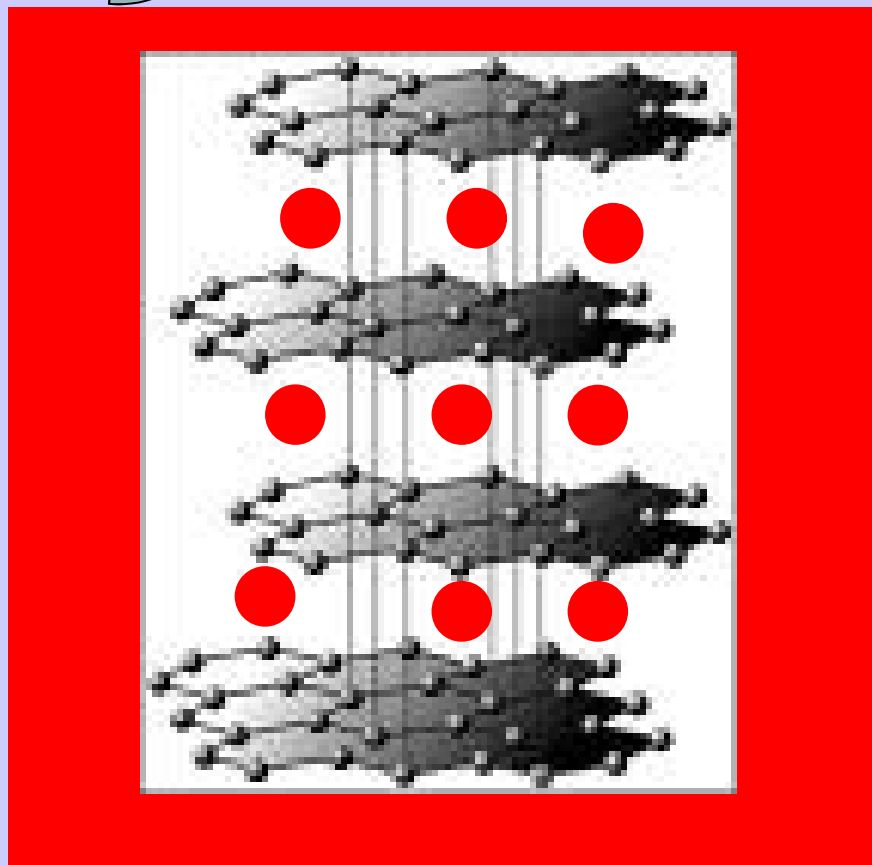
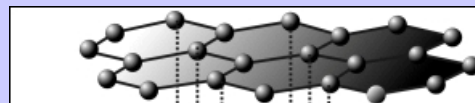


- Физико-химическое отделение от графита
- Микромеханический отделение

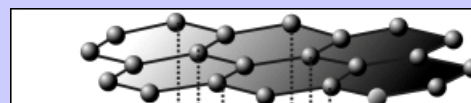
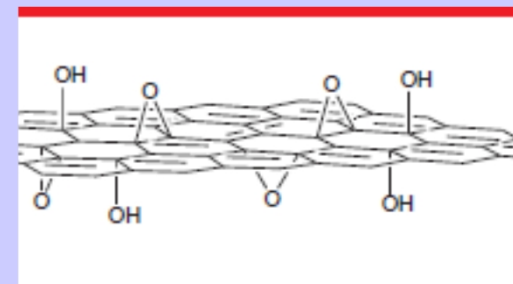


«Физико-химическое» отделение (exfoliation)

Ультразвук



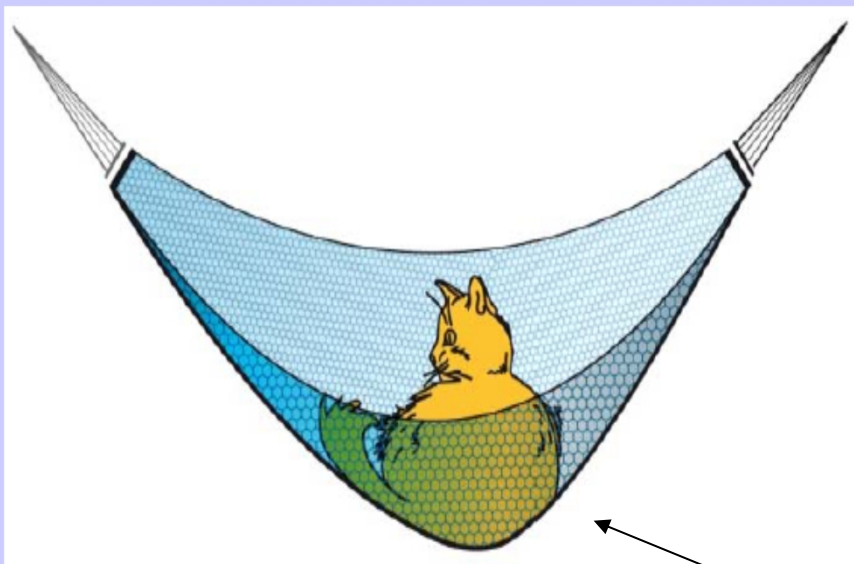
Оксид графита



✓ Научные основы



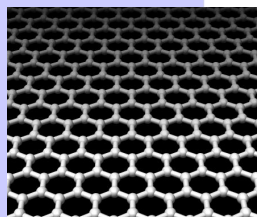
Механическая прочность графена



Гамак и усы



Кот!



Вес кота: 4 кг. Вес гамака: 1 мг, меньше чем вес кошачьих усов

Прочность на разрыв: 42 Н/м. *Сталь: 0.4 Н/м*

Механические и геометрические свойства графена

Модуль Юнга (упругость)

ОУНТ **1-1.4*10¹² Па**

Графен **1.1 *10¹² Па**

Предел прочности на разрыв

ОУНТ **3.6- 140 *10⁹ Па**

Графен **6 - 125 *10⁹ Па**

Удельная поверхность

Материал из ОУНТ **2000 м²/г**

Графен **2500 м²/г**



Оптические, термические и электрические свойства

- Оптически прозрачен, на любой длине волны поглощает 2.3% падающего света. Бесцветен.
- Теплопроводность – в десять раз выше, чем у меди. (5000 Ватт/м/град)
- Проводимость – $96 \cdot 10^6$ См м⁻¹ (чуть выше, чем у меди)
- Подвижность зарядов – 250000 см²/В/сек при комнатной температуре
- «Квантовые» эффекты, связанные с электропроводностью (квантовый эффект Холла, релятивистские эффекты)

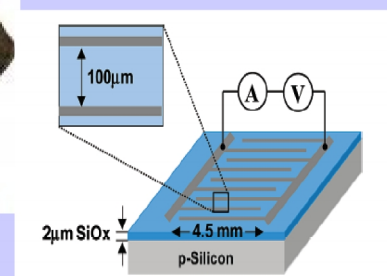
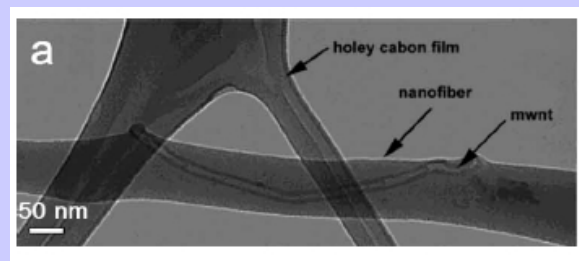
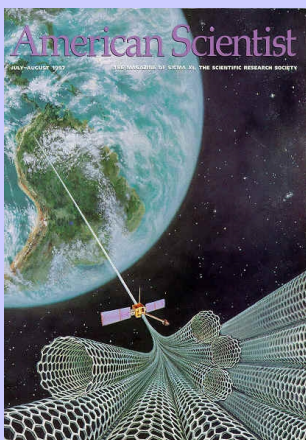


Возможные применения

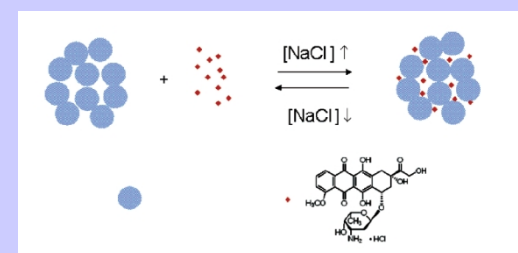
- Электрофизические свойства (Солнечные батареи, световые панели, «тач скринс», транзисторы, газовые сенсоры)
- Композиты

Вопрос:

Почему нельзя получить *алмазен*,
двумерный материал на основе алмаза ?



Проекты:

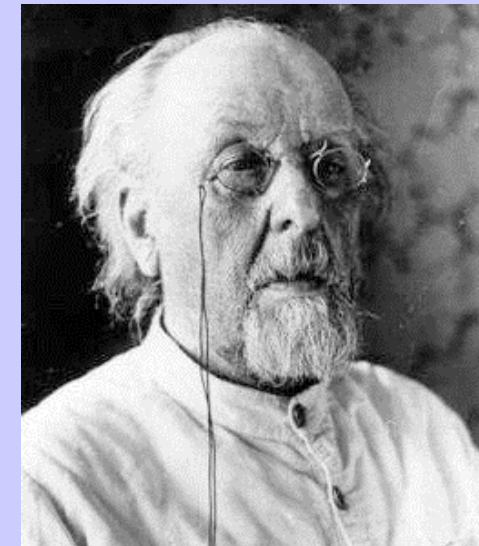


Космический лифт, композит, платформа, сенсор

Агрегация, ограниченная растворимость

Утопический проект: космический лифт

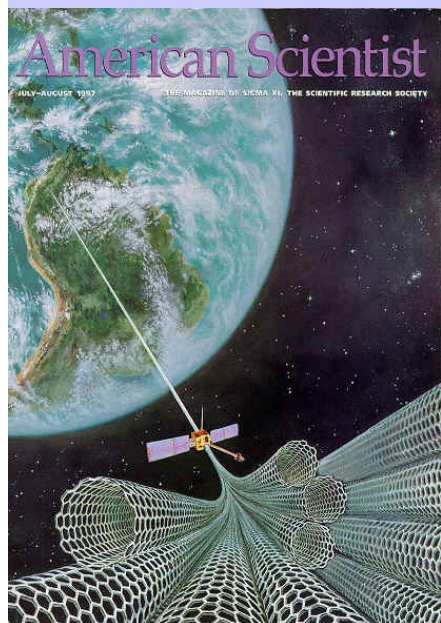
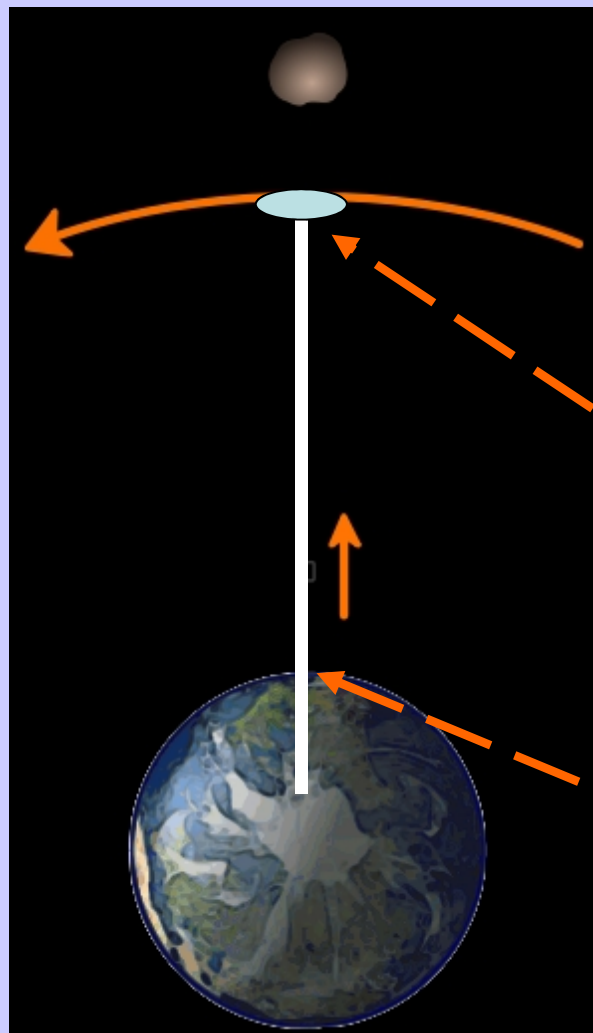
Геостационарная
орбита !



$R = 35\,786 \text{ км}$

$V = 3.1 \text{ км/сек}$

Прочность на
разрыв : $14 \cdot 10^{10} \text{ Па}$



Механическая прочность трубок !

Наноалмазами заинтересовались крупные компании



Mitsubishi:

Грифели с добавкой наноалмазов



Samsung:

Кастрюля с наноалмазным покрытием

Изготовление легких композитов

Материалы: Полимеры + МУНТ+ ОУНТ, графен

Продукт: Пластины, нановолокна, пленки

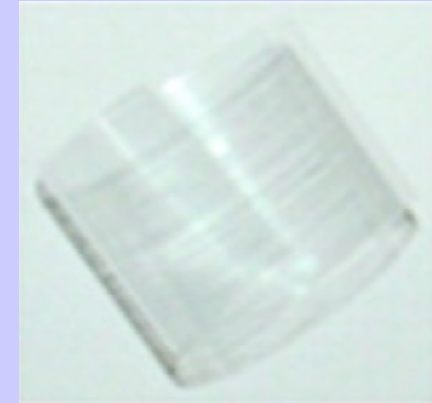
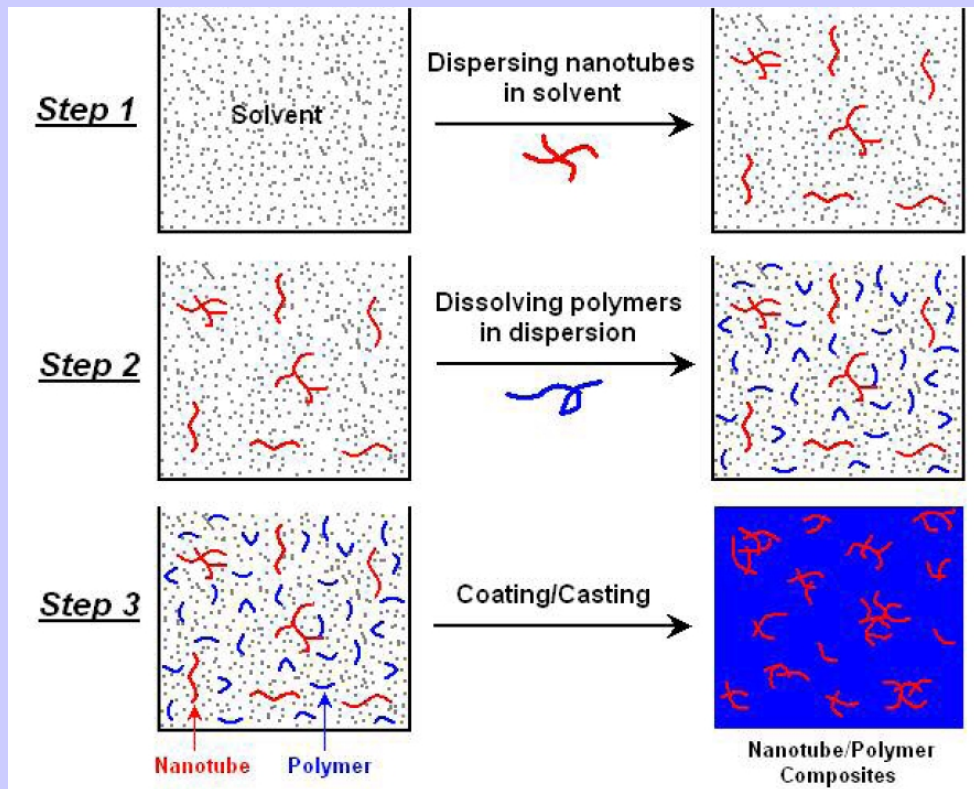
Технологии: Литъё, со-растворение, со-полимеризация, электроспрей и т.д.

Свойства композитов: Прочность, электропроводность, *эластичность, дешевизна*

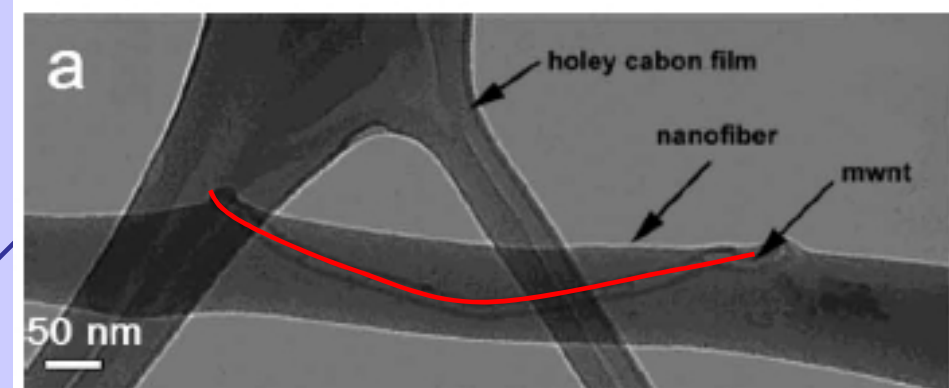
Применения: Текстиль, биотехнологии, аэрокосмос, электроника и т.д.

Прочность, электропроводность/легкость
наотрубок, графена !

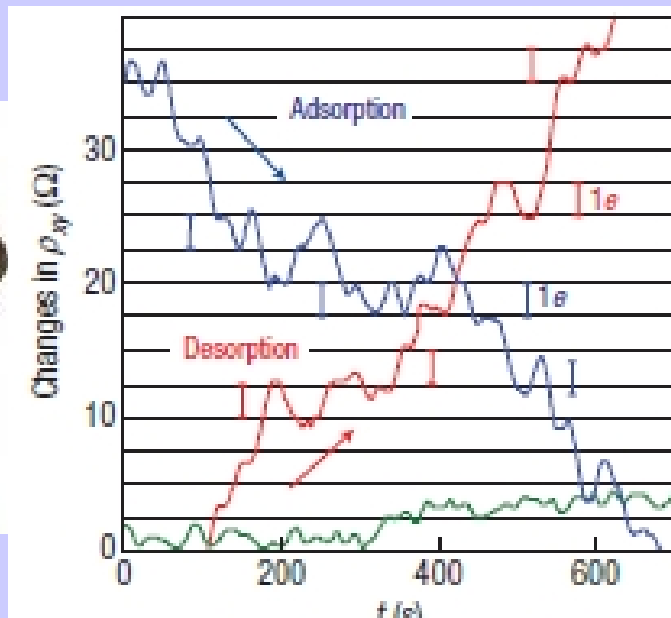
Изготовление композита (полимер+нанотрубки)



$$R = 5 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm}$$



Графен: идеальный детектор газов

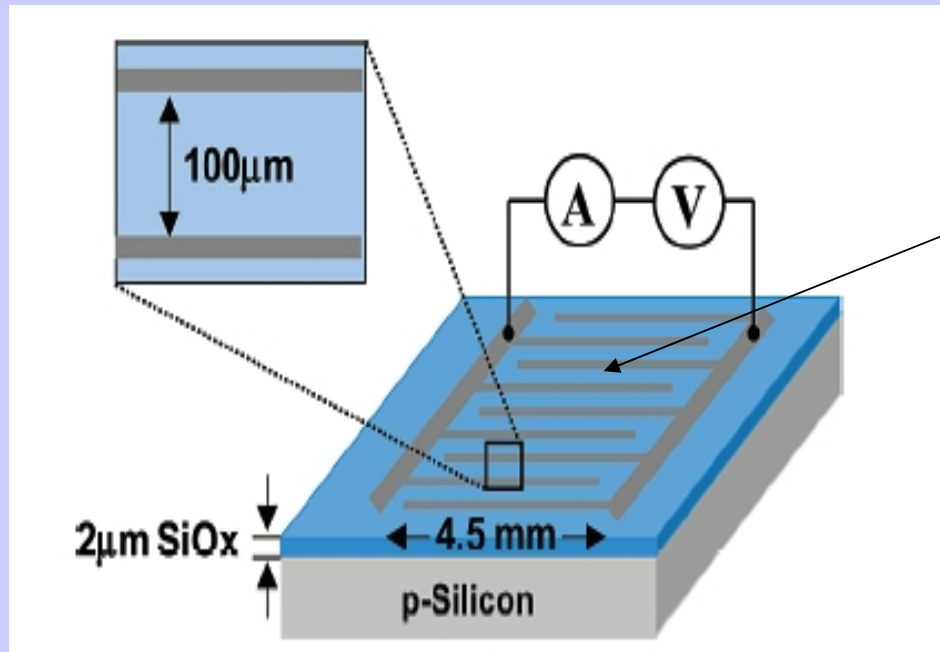


- ✓2D – материал: все атомы участвуют в детектировании
- ✓Нет дефектов – низкий уровень шума
- ✓Чувствительность: 1р.р.б.
- ✓В пределе: изменение проводимости при попадании отдельных частиц
- ✓Нет избирательности

Большая площадь поверхности в расчете на грамм !

Сенсор для диагностики рака лёгких по продуктам дыхания

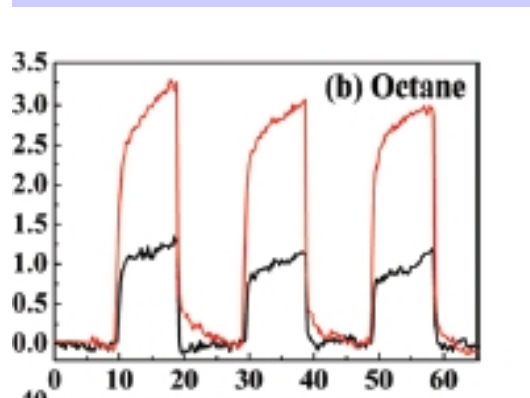
Май 2013



Полимер+ ОУНТ, ~ 30% мет.

Газы: CH_3OH ; C_8H_{18} ; $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$

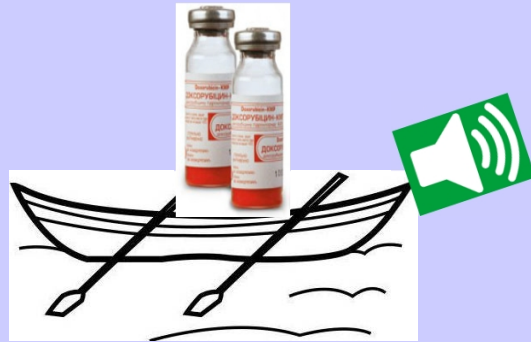
Концентрации: 10^{-4} %



Принцип работы:

Изменение электрического сопротивления УНТ при контакте с газами.

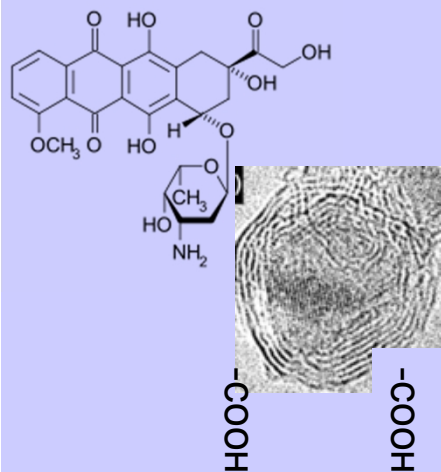
Наноалмазы и графен - платформы для доставки лекарств



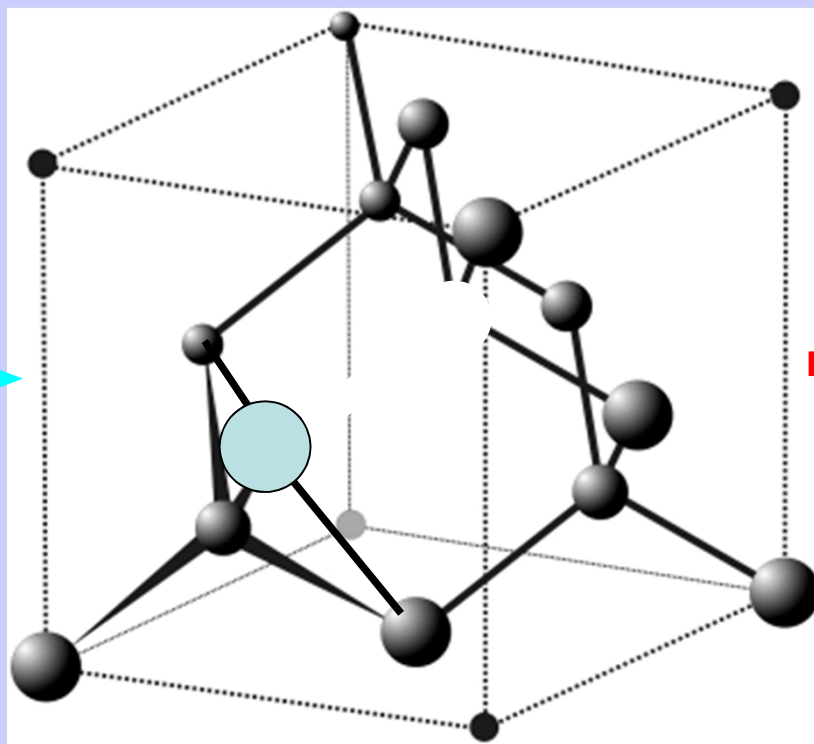
1. Имобилизует молекулу лекарственного препарата
2. *Образует устойчивый раствор в воде*
3. Не токсичны
4. Снабжены меткой, испускают сигнал

Большая поверхность!

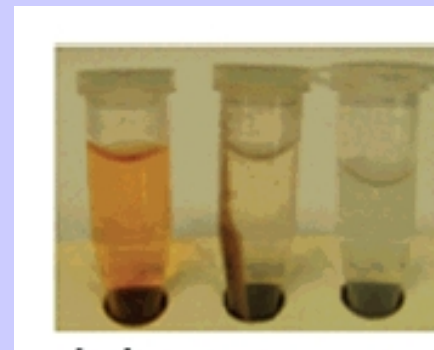
Доксорубицин



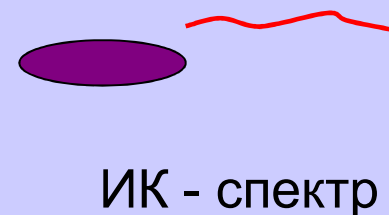
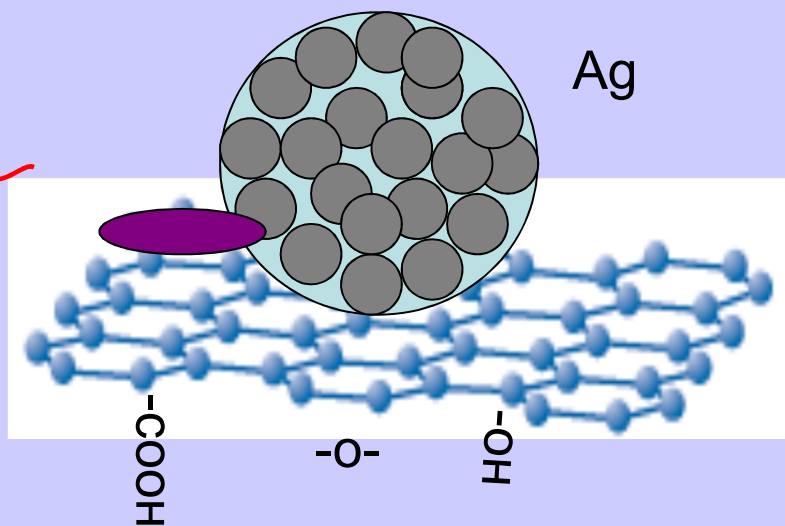
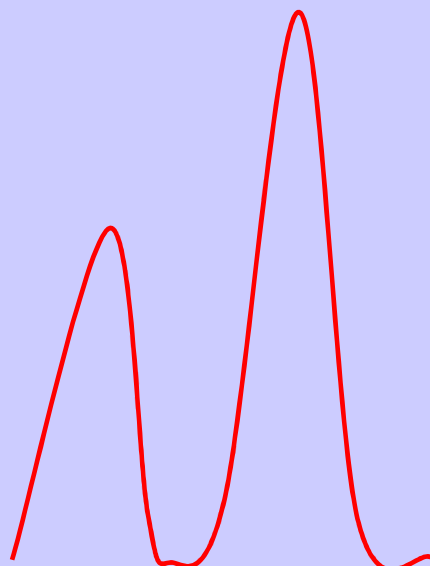
N-V центр в наноалмазе



2% N, 10% частиц содержат «N-V центр»



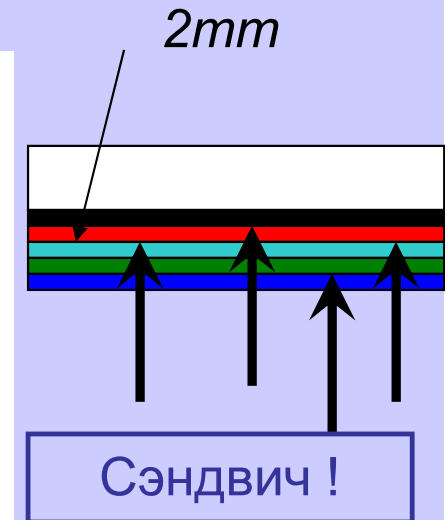
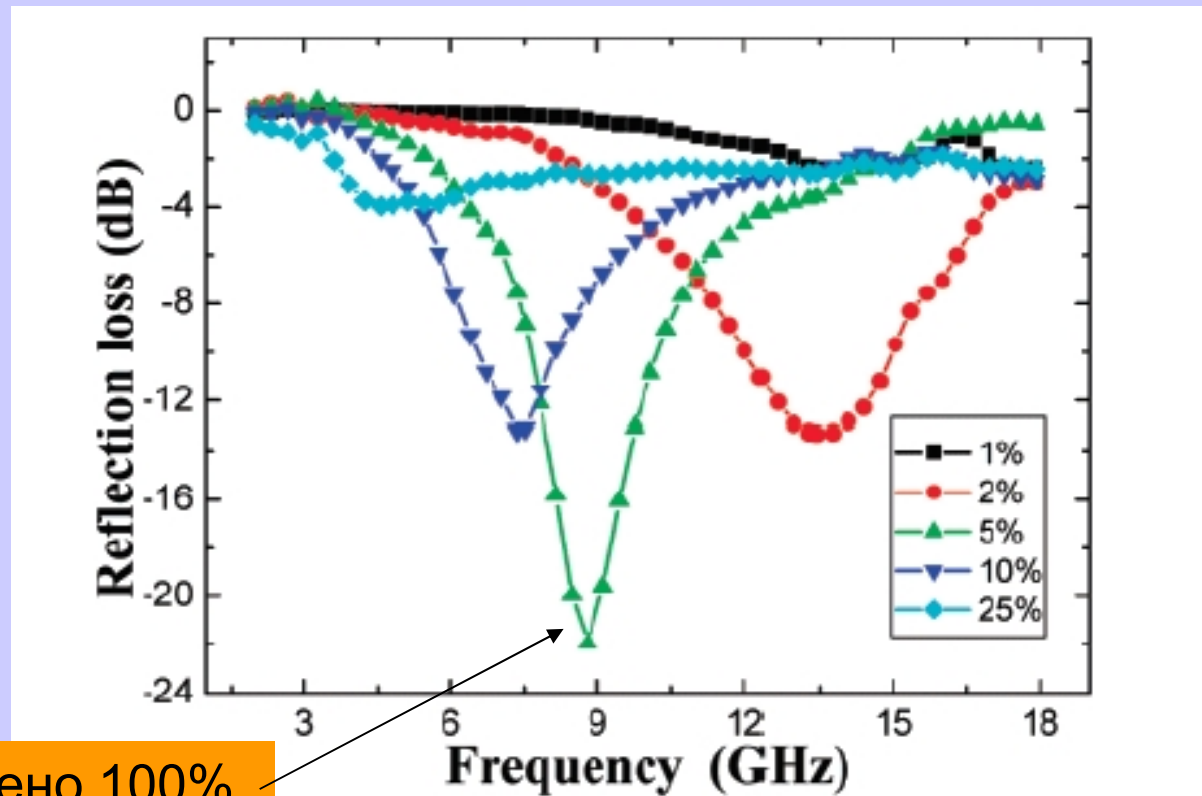
Аналитическая платформа



Графен легко окисляется, после окисления растворим в воде.

Большая поверхность способствует иммобилизации.

Поглощение радарного излучения композитом ОУНТ



Поглощено 100%

Полиуританы $[-NH(CO)O-]_n$ – ОУНТ- (связки) - МУНТ,
Растворение + перемешивание

Можно ли разделить нанотрубки разной хиральности? разного диаметра?

Растворить и разделить!

Растворение

Электрофорез

Хроматография

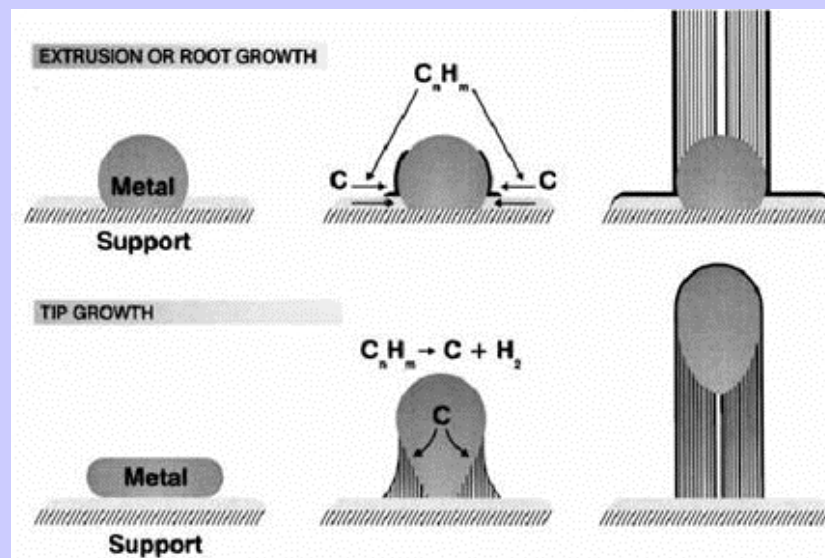
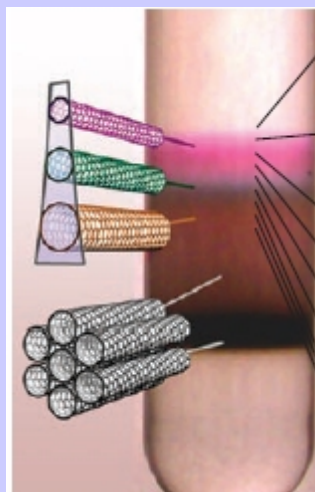
Градиентное центрифугирование

Вырастить!

Подбор температуры

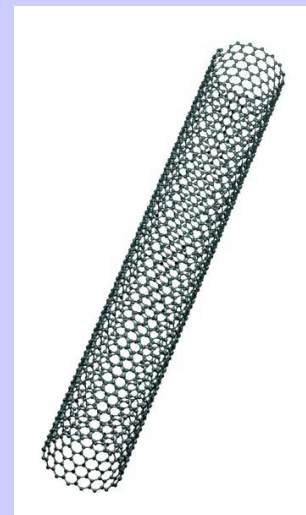
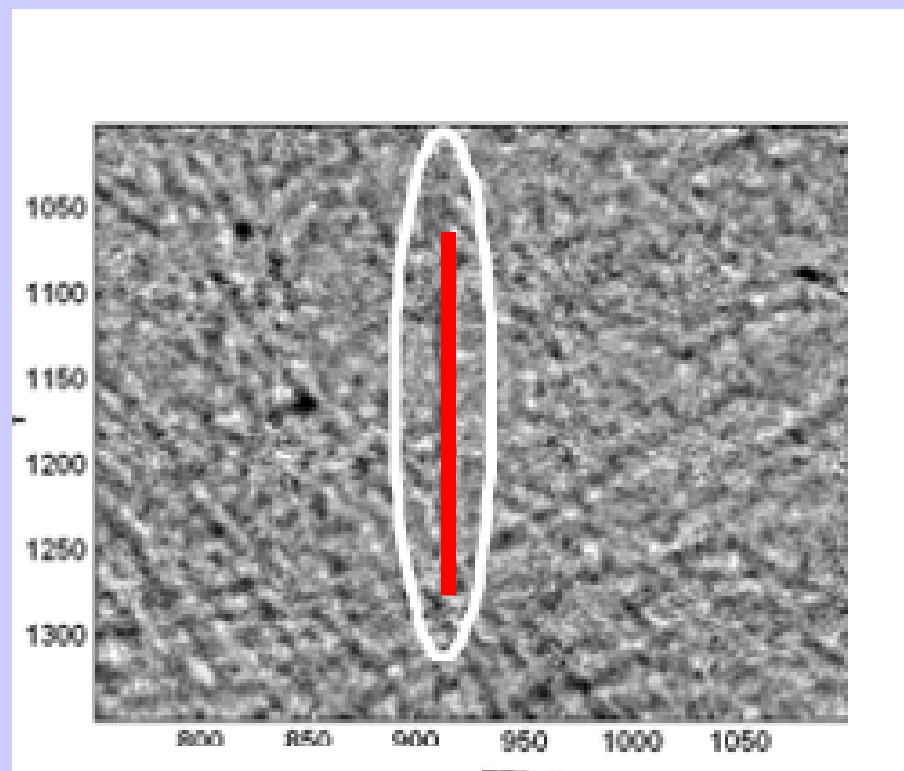
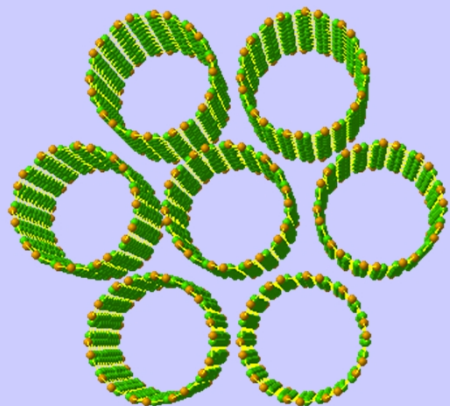
Подбор давления

Подбор катализатора



✓ Научные основы

Изоляция отдельной нанотрубки в растворе



HSO_3Cl , H_2SO_4 ,

**H_2SO_4 + HSO_3Cl
0.13% ОУНТ**

$\text{pH}_0 = -14 \dots -15$

100 нм

Сентябрь - август 2014 года: 159 публикация

- 1) Модификация полимерных материалов УНТ - 14
- 2) Газовые сенсоры – 2
- 3) Углеродные волокна + УНТ - 5
- 4) Разделение нанотруб по хиральности – 4
- 5) Нанотрубки, как переносчики лекарств - 11
- 6) Фуллерены, теория – 6
- 7) Фуллерены, медицина - 4
- 8) Фуллерены, солнечные батареи – 1
- 9) Наноалмазы, дезинтеграция - 4
- 10) Графен и его производные - 112

**NANO
LETTERS**

J|A|C|S

Langmuir
Article

nature **nanotechnology**

THE JOURNAL OF
PHYSICAL CHEMISTRY

materialstoday

Термины и определения.

- 1) Наночастица
- 2) Наноматериал
- 3) Размерность наноматериала
- 4) Аллотропные формы углерода
- 5) Фуллерен
- 7) Экзо- и эндопроизводные фуллерена
- 8) Антиоксидант (фуллерен)
- 9) Наноалмаз
- 10) Детонационный синтез наноалмазов
- 11) Платформа для доставки лекарств
- 12) Углеродные нанотрубки
- 13) Одно- и многостенные трубки
- 14) Хиральность и проводимость трубок
- 15) Космический лифт
- 16) Графен
- 17) «Эксфолиация» графита

**Нано ЕГЭ
по углеродным наноматериалам**

Какой из углеродных материалов имеет наименьшую свободную энергию, G , при комнатной температуре и атмосферном давлении?

а) алмаз,

б) графит,

в) фуллерит C_{60} ,

г) двухстенные углеродные нанотрубки.

Ниже перечислены возможные пути получения углеродных наноматериалов. Каким способом нужный углеродный материал получить НЕЛЬЗЯ?

- а) Графен – растирая графит по поверхности SiO_2 лентой «скотч»,
- б) Фуллерены – экстрагируя их толуолом из природного материала шунгита при комнатной температуре,
- в) наноалмазы – взрывая смесь гексогена и тринитротолуола,
- г) углеродные нанотрубки – осаждением углерода, содержащегося в метане, на поверхности металлических наночастиц диаметром в несколько нм.

Теплота сгорания одного моля графита
равна (-393.51 кДж, теплота выделяется !).
Теплота сгорания одного моля фуллерита
 C_{60} равна:

- а) (+40 кДж),
- б) (-300 кДж),
- в) (-25944 кДж),
- г) (+10257 кДж)

Какая из перечисленных ниже пар – гомологи?

- а) графит и графен,
 - б) фуллерен C_{70} и фуллерен C_{84} ,
 - в) одностенные и двустенные нанотрубки,
 - г) ни одна из пар а)-в).
-

В каком качестве углеродные нано не могут быть использованы?

- а) в качестве сверхпроводящего материала,
- б) в качестве материала для транспорта лекарственных средств,
- в) в качестве добавки при производстве одежды для космонавтов и пожарных,
- г) в качестве чувствительного компонента газовых сенсоров

Фуллерен C_{60} добавляют в кремы для кожи. На каком химическом свойстве фуллеренов основано это применение?

- а) молекула фуллерена способна захватывать свободные радикалы;
- б) молекула фуллерена адсорбирует грязь и очищает поры;
- в) молекула фуллерена адсорбирует тепло и снижает температуру кожи;
- д) молекулы фуллерена стабилизируют другие компоненты крема.

Общее количество вопросов в этом тесте (7!) ближе всего к

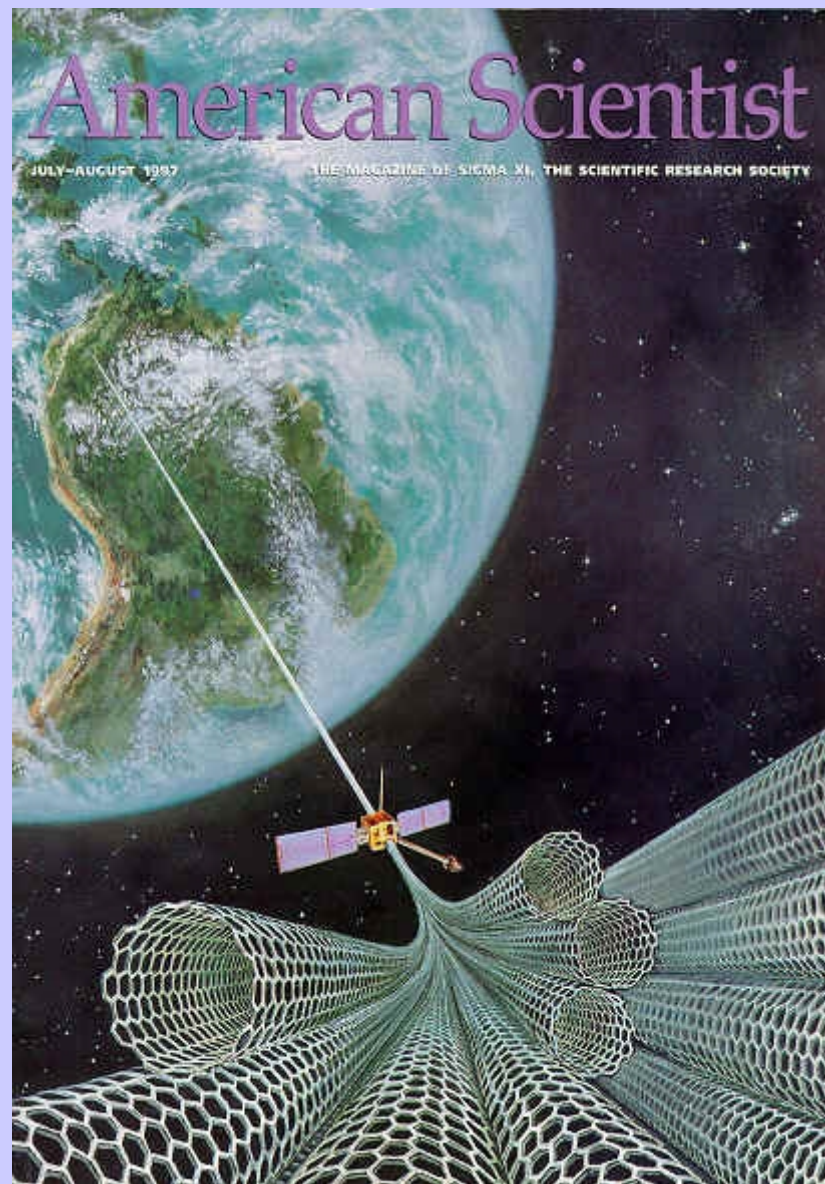
а) расстоянию (в нанометрах) между графеновыми плоскостями в графите,

б) диаметру (в ангстремах) фуллерена C_{60} ,

в) площадью (в m^2) максимальных образцов графена, полученных к настоящему времени,

г) прочностью на разрыв (в Паскалях) лучших образцов углеродных нанотрубок.

Нано? Что в нем особенного?



Углеродные наноматериалы.

korobov.professorjournal.ru

