

Фуллерены и углеродные нанотрубки

Доклад и презентацию выполнила
студентка 2 курса
ИМО НИЯУ «МИФИ»
Юмашева Б. Ю.

Научный руководитель: Самедов В. В.

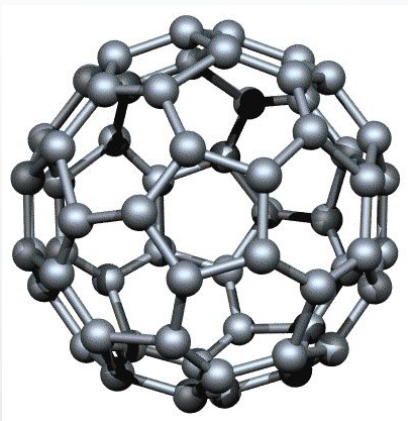
Москва, 2013 г

Содержание

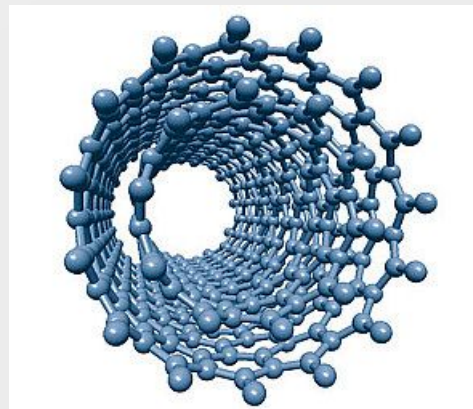
- Введение
- Фуллерены
 - Полиморфизм углерода
 - История открытия фуллеренов
 - Структура, номенклатура и производные фуллеренов
 - Синтез фуллеренов
 - Физические свойства фуллеренов
 - Химические свойства фуллеренов
- Углеродные нанотрубки
 - Открытие нанотрубок
 - Структура и номенклатура УНТ
 - Синтез углеродных нанотрубок
 - Физические свойства УНТ
 - Химические свойства УНТ
- Применение фуллеренов и углеродных нанотрубок
- Заключение

Введение

Фуллерены

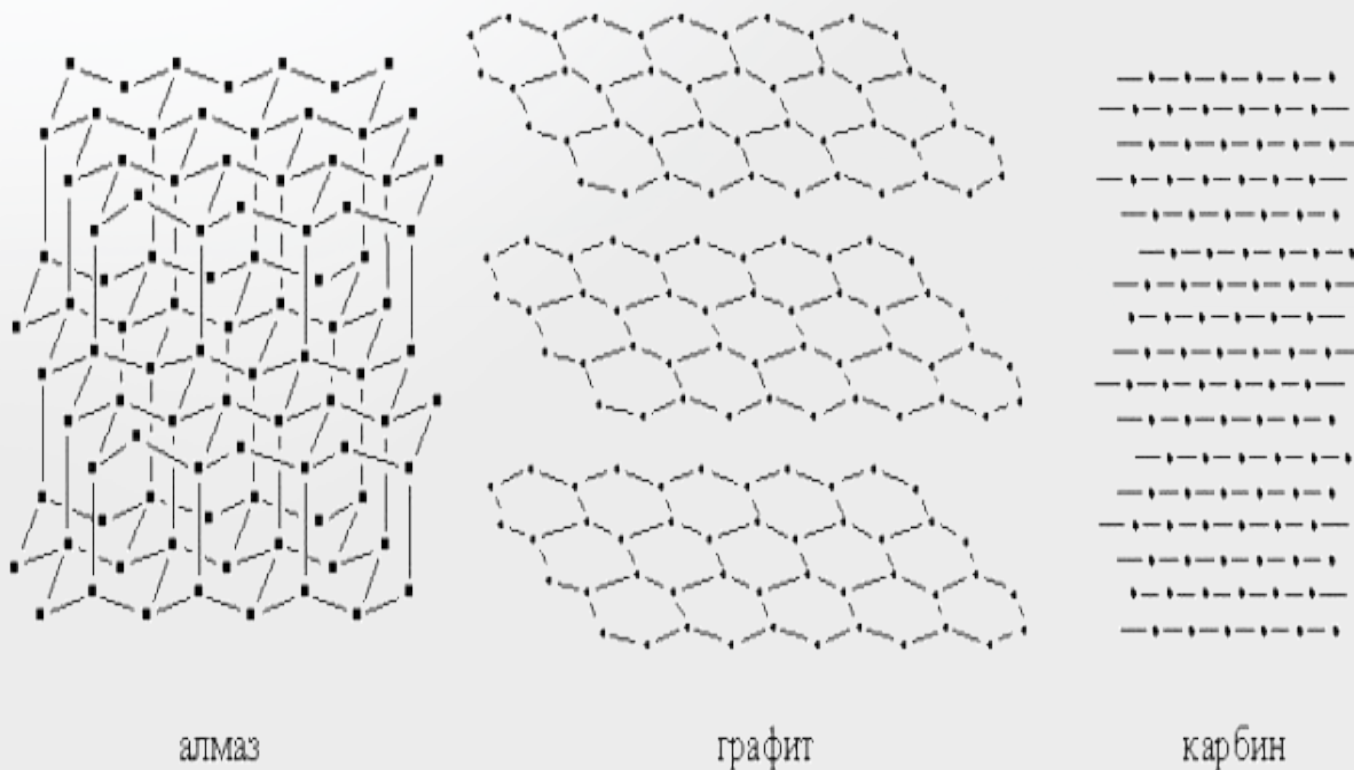


Углеродные нанотрубки



Углеродные каркасные структуры

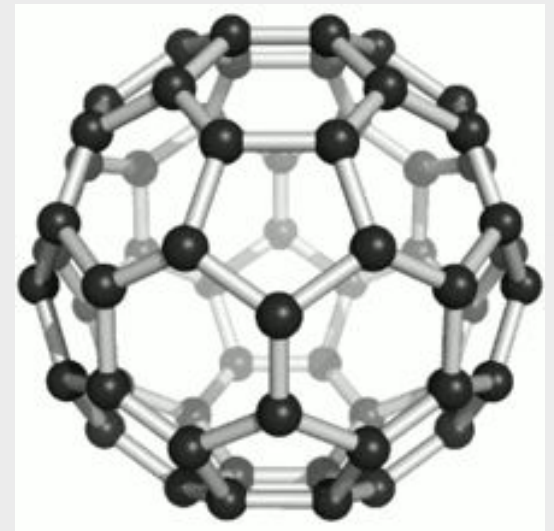
Полиморфизм углерода



«Традиционные» полиморфные модификации углерода

Фуллерены

Фуллерены - разновидность нанокластеров, имеющих вид каркасов сферической (или близкой к сферической) формы, состоящих из пяти- и шестиугольников, в вершинах которых находятся атомы углерода.



История открытия фуллеренов

- 1960-е**-исследователи обратили внимание, что углерод может образовывать атомарные конфигурации типа выпуклых поверхностей;
- К **1964 г.** - используя возможности лазерной техники, экспериментаторы провели опыты по испарению углерода в несколько иной постановке;
- 1971** - физиком Е. Осавой была обсуждена возможность существования такой структуры (Япония) ;
- 1964-1984 гг.** - быстрое развитие нового научного направления, связанного с изучением кластеров;

Кластер - достаточно рыхлое молекулярное образование, содержащее большое число атомов.

- 1973 г.** - в СССР впервые был проведён квантово-химический расчёт стабильности и электронной структуры фуллерена;
- 1984-1990 гг.**– исследование углеродных кластеров привилегированной группой ученых.

История открытия фуллеренов



The Nobel Prize in Chemistry 1996

Robert F. Curl Jr., Sir Harold Kroto, Richard E. Smalley

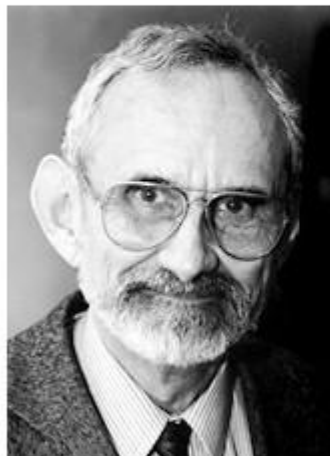
The Nobel Prize in Chemistry 1996

Nobel Prize Award Ceremony

Robert F. Curl Jr.

Sir Harold Kroto

Richard E. Smalley



Robert F. Curl Jr.



Sir Harold W. Kroto



Richard E. Smalley

The Nobel Prize in Chemistry 1996 was awarded jointly to Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto and Richard E. Smalley "for their discovery of fullerenes".

162

LETTERS TO NATURE

NATURE VOL. 318 14 NOVEMBER 1985

C₆₀: Buckminsterfullerene

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

Rice Quantum Institute and Departments of Chemistry and Electrical Engineering, Rice University, Houston, Texas 77251, USA

During experiments aimed at understanding the mechanisms by which long-chain carbon molecules are formed in interstellar space and circumstellar shells¹, graphite has been vaporized by laser irradiation, producing a remarkably stable cluster consisting of 60 carbon atoms. Concerning the question of what kind of 60-carbon atom structure might give rise to a superstable species, we suggest a truncated icosahedron, a polygon with 60 vertices and 32 faces, 12 of which are pentagonal and 20 hexagonal. This object is commonly encountered as the football shown in Fig. 1. The C₆₀ molecule which results when a carbon atom is placed at each vertex of this structure has all valences satisfied by two single bonds and one double bond, has many resonance structures, and appears to be aromatic.

Fig. 1 A football (in the United States, a soccerball) on Texas grass. The C₆₀ molecule featured in this letter is suggested to have the truncated icosahedral structure formed by replacing each vertex on the seams of such a ball by a carbon atom.



graphite fused six-membered ring structure. We believe that the distribution in Fig. 3c is fairly representative of the nascent distribution of larger ring fragments. When these hot ring clusters are left in contact with high-density helium, the clusters equilibrate by two- and three-body collisions towards the most stable species, which appears to be a unique cluster containing 60 atoms.

When one thinks in terms of the many fused-ring isomers with unsatisfied valences at the edges that would naturally arise from a graphitic fragmentation, this result seems impossible.

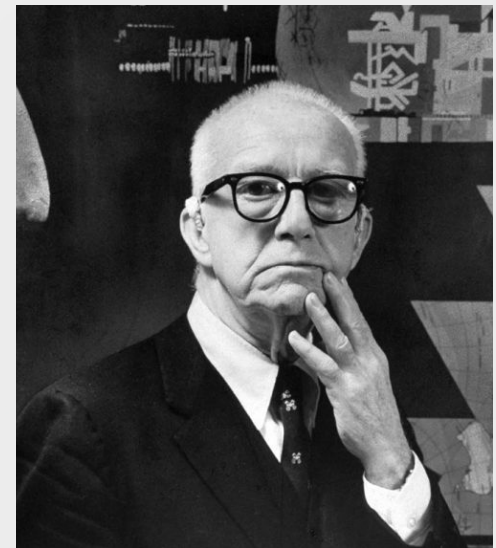
1985 г. - опубликована статья в журнале «Nature» под названием «C₆₀: buckminsterfullerene»:

Интерпретация пика в масс-спектре материала, полученного путём испарения графита, как замкнутой углеродной структуры, имеющей форму футбольного мяча

История открытия фуллеренов



Купол павильона США на выставке в Монреале



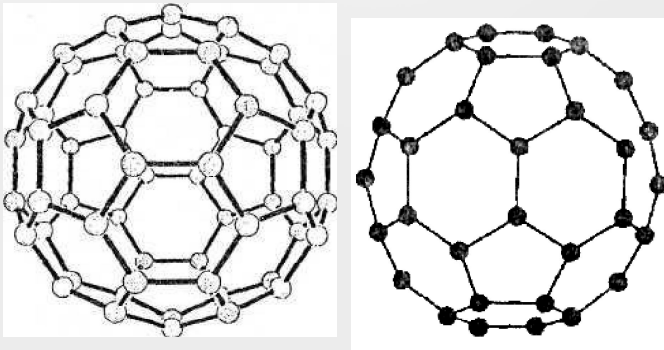
Ричард Бакминстер Фуллер (англ.
Richard Buckminster Fuller; 12 июля
1895 — 1 июля 1983)

- **1990 г.** –опубликование работы с описанием способа синтеза Бакминстерфуллерена в кристаллическом виде;
- **1992 г.** - в Шуньгских антраксолитах Карелии были впервые обнаружены фуллерены;
- **Лето 2010 г.** - фуллерены впервые обнаружены фуллерены в космосе

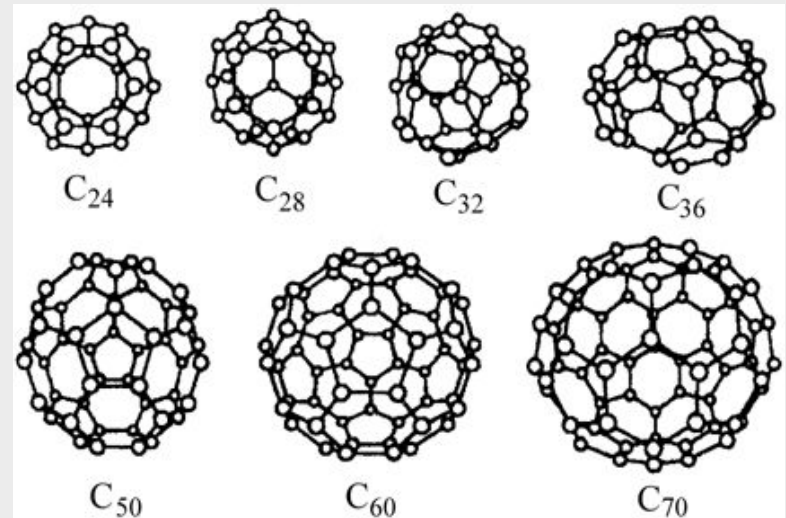
Структура фуллеренов

- Атомы углерода расположены в их вершинах ;
- С–С связи пролегают вдоль ребер ;
- из каждой вершины многогранника исходит по три ребра ;
- оставшиеся валентные электроны образуют π -систему молекулы, состоящую из в той или иной степени делокализованных двойных связей ;
- четность числа атомов в фуллеренах.

Теорема Эйлера $V + Г - P = 2$



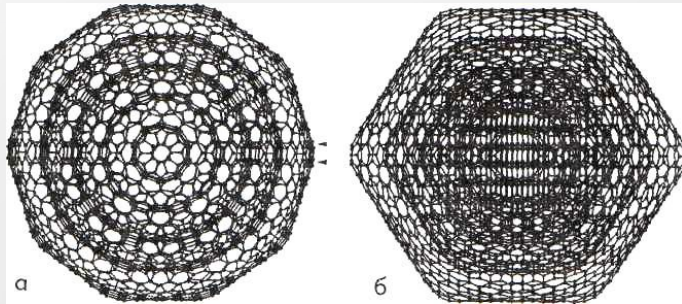
**Структура фуллерена (слева) и
расположение атомов на его поверхности**



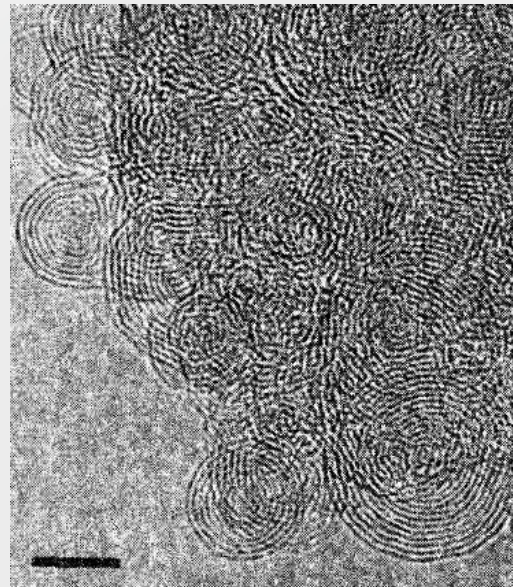
Различные виды фуллеренов

Производные фуллеренов

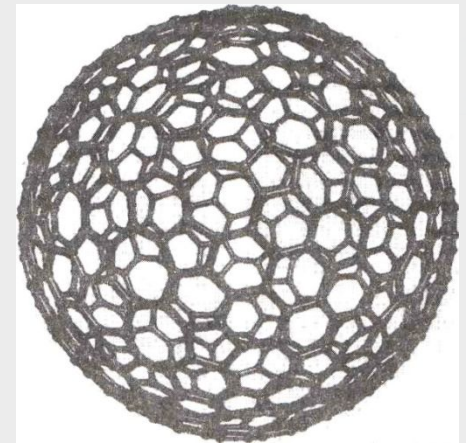
- **Гиперфуллерены** (гигантские фуллерены, **луковичные структуры**), состоящие из вложенных одна в другую оболочек, как было показано расчетами, являются наиболее стабильными структурами углерода, если число атомов в кластере составляет 10^6 - 10^7 .



Проекция углеродной луковичы с пятью оболочками из концентрических фуллеренов вдоль осей симметрии C_5 (а) и C_2 (б)



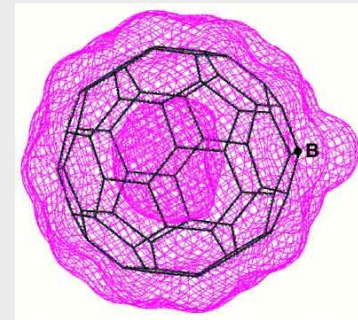
Углеродные луковичы
Масштабная шкала 5 нм



Модель структуры углеродной луковичы, содержащая семиугольники

Производные фуллеренов

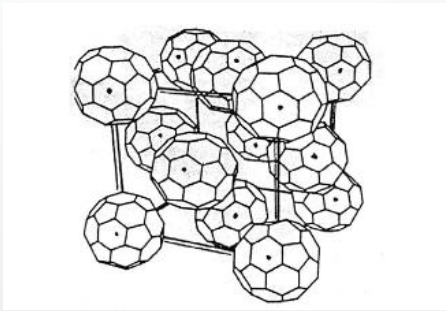
- **Гетерофуллерены** - сферические образования с частично замещенными атомами углерода: $C_{59}B$, $(C_{59}N)_2$, $C_{58}B_2$, $C_{57}B_3$, $C_{58}BN$, получаемые возгонкой графита с добавками бора или в атмосфере, содержащей N_2 , CH_3NH_2 и другие азотсодержащие вещества



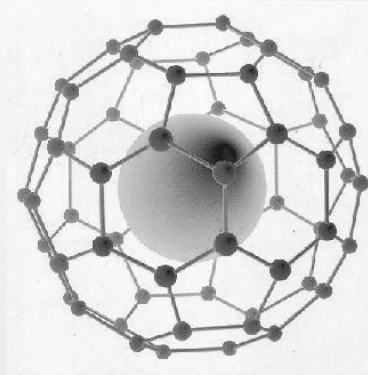
- **Фуллероиды** - *подобные фуллеренам вещества* (квазифуллерены), образуются при введении в структурный углеродный каркас «классических» фуллеренов дополнительных атомов, удалении из этого каркаса атомов или разрыве связей в каркасе.
- При замещении связи C-C метиленовой группой образуются **гомофуллерены**, при удалении атома C без разрыва существовавшей связи – **норфуллерены**.

Производные фуллеренов

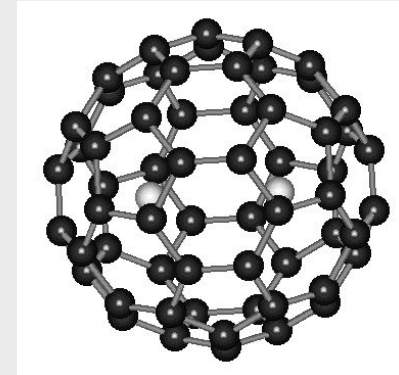
- Твердофазные структуры, образованные на основе молекул фуллерена, называют **фуллеритами**.



Кристаллическая
решетка C_{60}



Эндоэдральный комплекс
 $La@C_{60}$



Эндоэдральный комплекс
 $Li_2@C_{60}$

- Эндоэдральные фуллерены** ($M_m@C_n$) — молекулы фуллеренов, в клетку которых заключены один или несколько атомов или молекул.
- Экзоэдральные производные фуллеренов (фуллереновых аддуктов)** - атомы, ионы или молекулы находятся *снаружи* углеродной оболочки).

Формирование фуллеренов

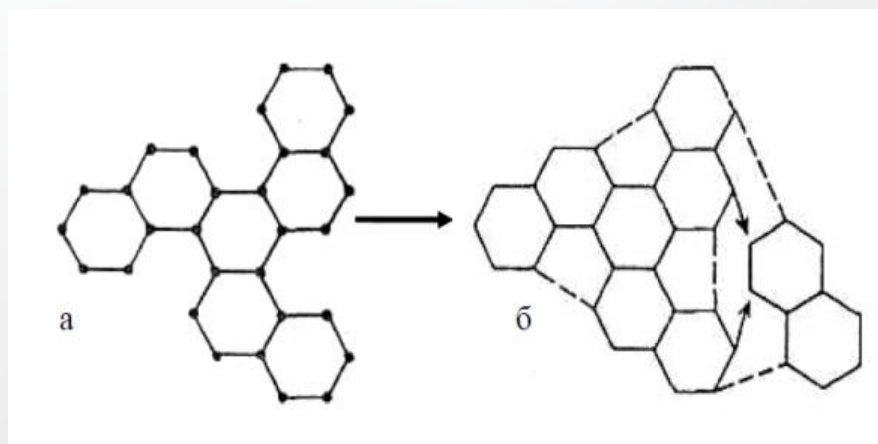


Схема формирования фуллерена из фрагментов, содержащих шестиугольники
а – отдельные фрагменты структуры,
б – объединение фрагментов

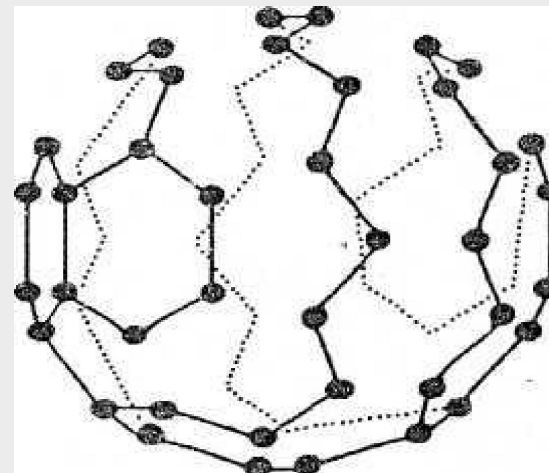
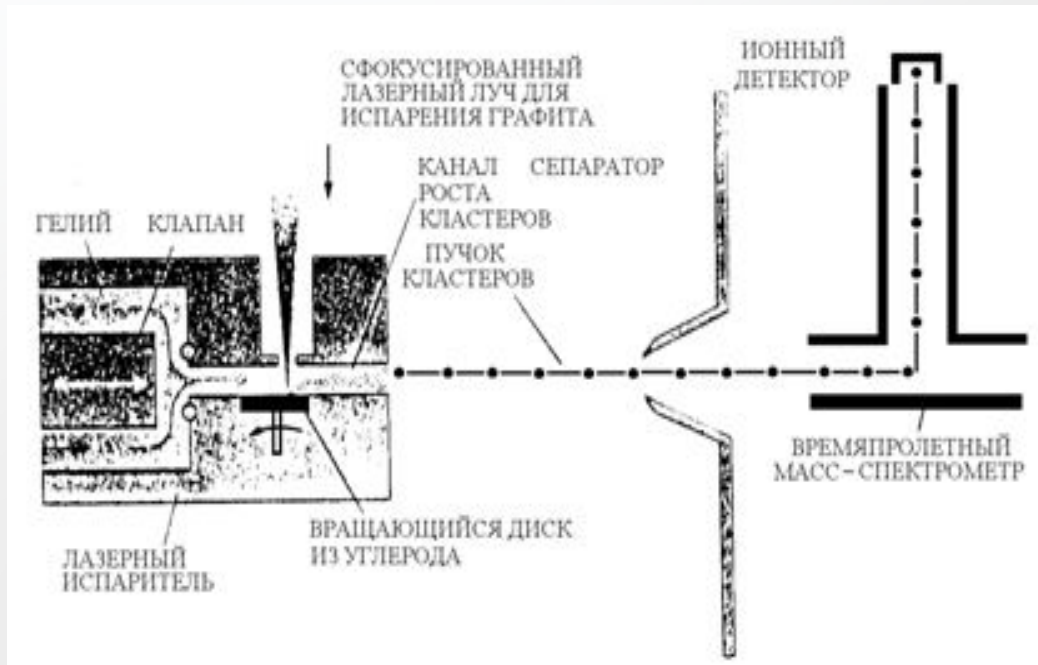
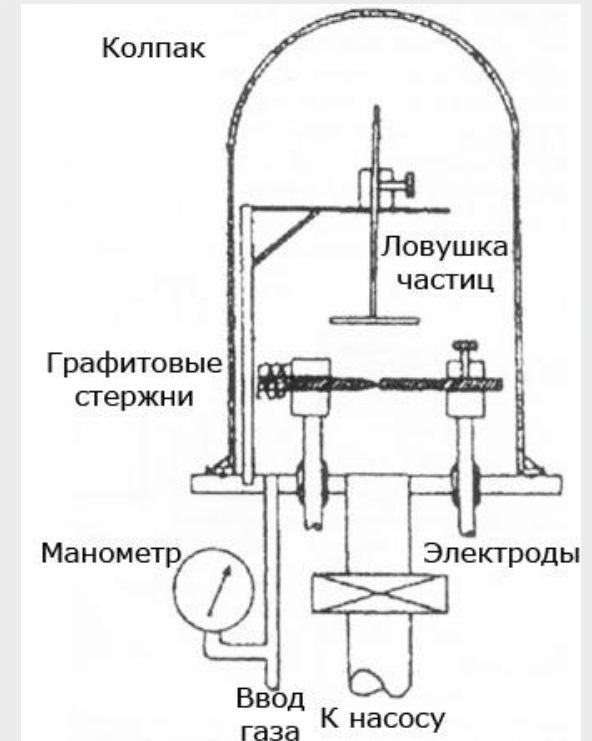


Схема формирования фуллерена из атомных цепочек

Синтез фуллеренов



Лазерный генератор фуллеренов Смолли



Установка Крэчмера

Синтез фуллеренов

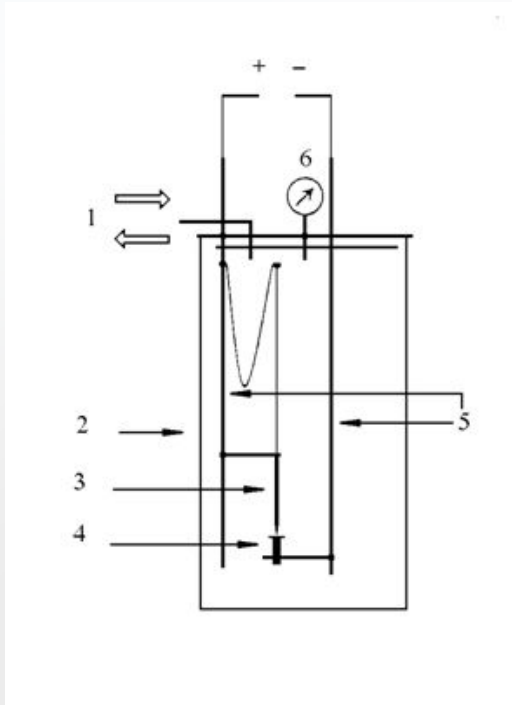


Схема фуллеренового реактора Вудла. 1 - система откачки и подачи гелия, 2 - колпак, 3-4 - электроды, - медный электрод, 6 - манометр

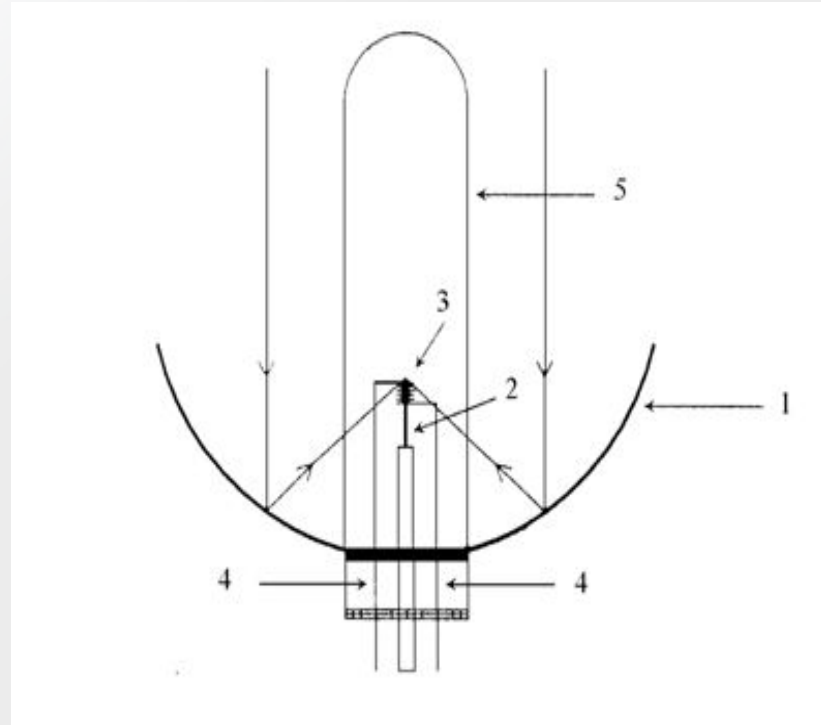


Схема установки SOLAR-1, сконструированной Смолли. 1 — параболическое зеркало, 2 - мишень из графита, - предварительный нагреватель, 4 - изолированные провода нагревателя, 5 - стеклянный колпак. Стрелками показано направление световых лучей

Физические свойства фуллеренов

C_{60} :

- устойчив в инертной среде до температур около 1200 K
- $t_{\text{плавл}} = 1180\text{ }^{\circ}\text{C}$
- обладает свойствами фотопроводника
- нерастворим в воде
- $\rho_{\text{н.у.}} = 1,69\text{ г/см}^3$

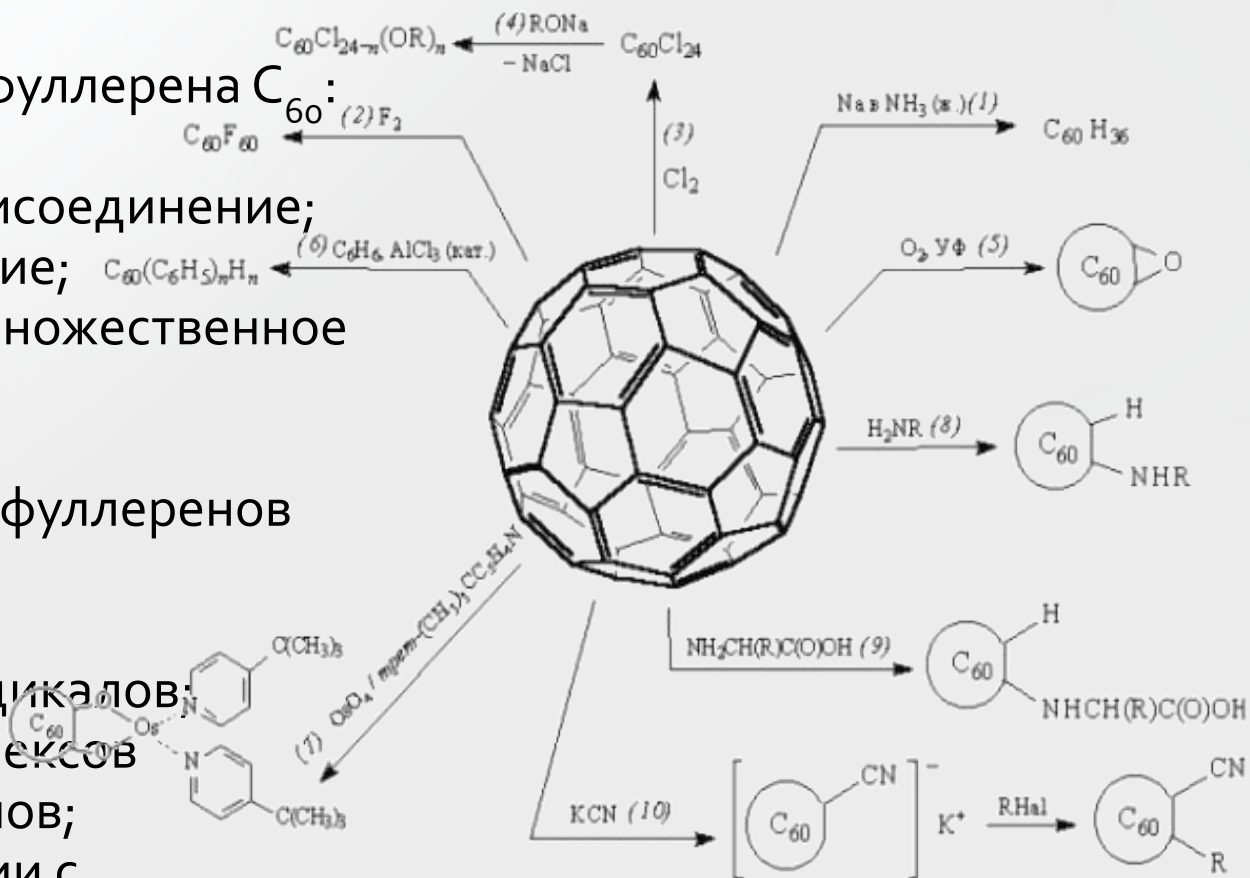
Кристаллические фуллерены – полупроводники с относительно невысокими энергиями связи.

Химические свойства фуллеренов

Химические реакции фуллерена C_{60} :

- восстановление;
- нуклеофильное присоединение;
- циклоприсоединение;
- региохимическое множественное присоединение

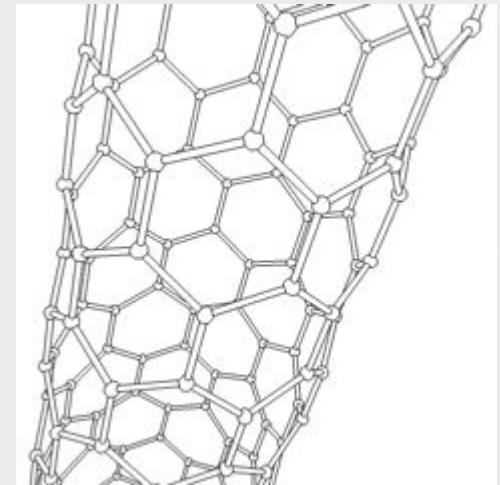
- галогенирование;
- модифицирование фуллеренов
- кластерами;
- гидрирование;
- присоединение радикалов;
- образование комплексов
- переходных металлов;
- окисление и реакции с электрофильными реагентами.



Химические свойства фуллеренов

Углеродные нанотрубки

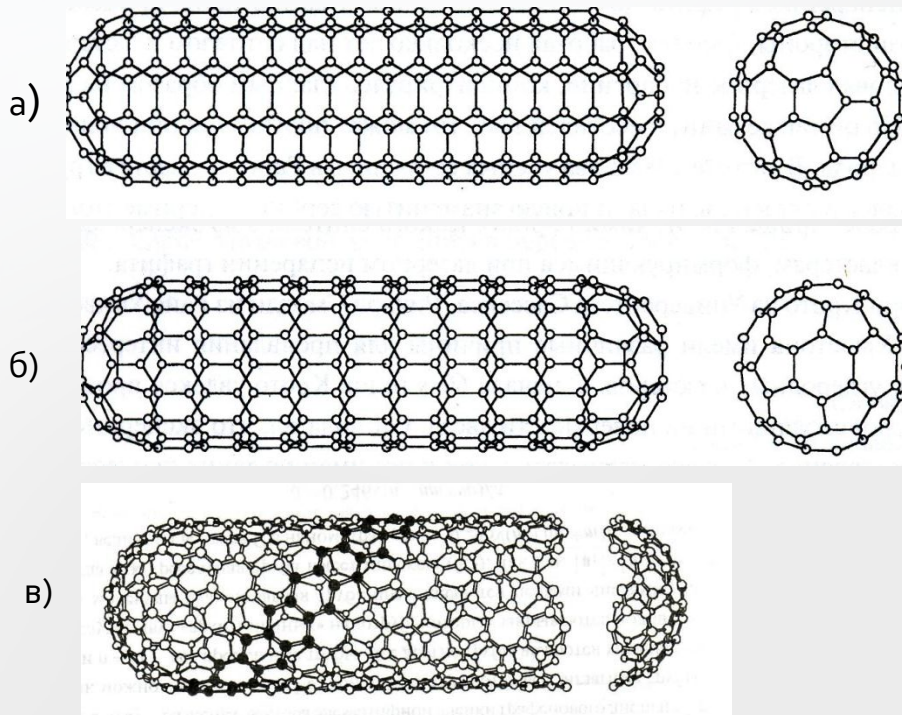
УНТ — это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров (при этом существуют технологии, позволяющие сплести их в нити неограниченной длины), состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей.



Открытие нанотрубок

- **1889 г.** - выдан американский патент на получение трубчатых форм углерода, образующихся при пиролизе смеси CH_4 и H_2 в железном тигле;
- **1948 г.** - обнаружены углеродные волокна при пиролизе CH_4 , C_2H_6 и C_2H_4 на кварцевой подложке при 1473 К;
- **кон. 1940-х – нач. 1950-х** - серия работ по получению и изучению продуктов термического разложения монооксида углерода на железных катализаторах;
- **1991 г.** - в продуктах дугового синтеза фуллеренов были обнаружены МУНТ;
- **2002 г.** - в России заработала первая лабораторная непрерывно действующая установка по синтезу МУНТ.

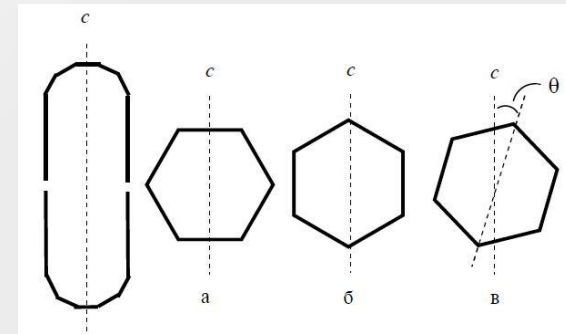
Структура и номенклатура УНТ



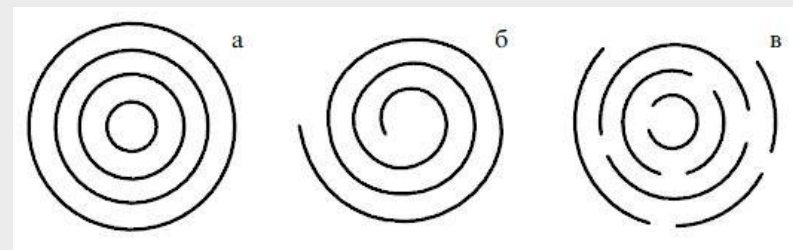
Структурные типы нанотрубок
структура типа «кресло» (а) и структура
типа «зигзаг» (б); хиральный тип (в)

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

Юмашева Б.Ю. "Фуллерены и углеродные
нанотрубки"



Различные расположения шестиугольников
боковой поверхности УНТ относительно
продольной оси с: а – структура типа «кресло», б –
структура типа «зигзаг», в – хиральная структура



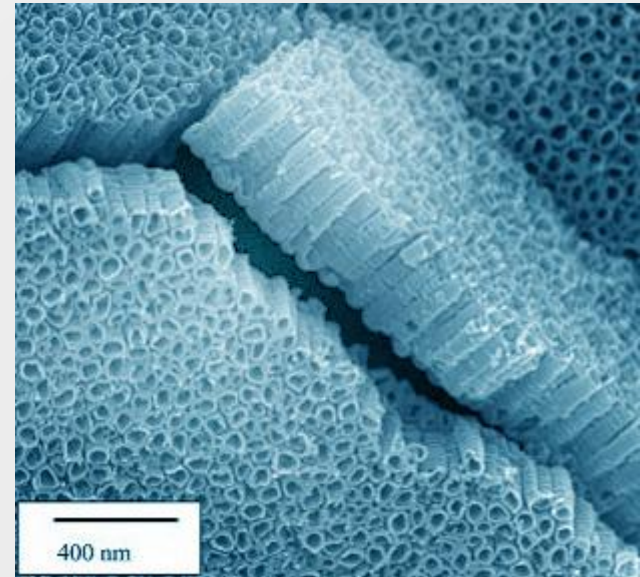
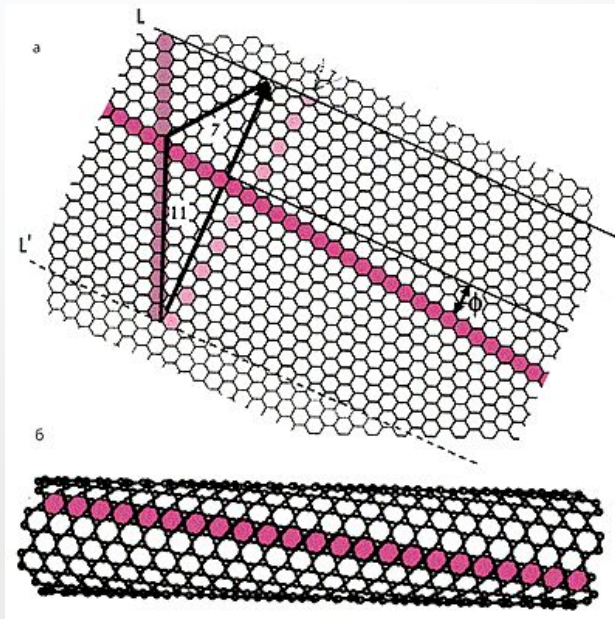
Схематическое изображение наиболее
распространенных структур многослойных
нанотрубок: (а) русская матрешка; (б) свиток; (в)
папье-маше.

Производные УНТ

По аналогии с фуллеренами :

- **эндоэдральные (заполненные) нанотрубки**, образующиеся в результате внедрения атомов других веществ в полость нанотрубок;
- **экзоэдральные нанотрубки (нанотубулярные аддукты)**, образующиеся в результате присоединения к нанотрубкам атомов других веществ;
- **гетеронанотрубки (легированные нанотрубки)**, образующиеся в результате замещения углеродных атомов нанотрубок атомами других веществ;
- **интеркалированные нанотубулярные сростки**, образующиеся в результате внедрения атомов других веществ в межтрубное пространство сростков УНТ

Формирование УНТ



УНТ

Построение модели нанотрубки: а) графитовый слой и лента; б) нанотрубка. Кроме индексов (n, m) , геометрию нанотрубки можно охарактеризовать длиной окружности цилиндра C и углом хиральности ϕ . Если вектор C совпадает с вертикальной или наклонной "разрезанной" линией шестиугольников, получаются нехиральные трубки $(n, 0)$ и (n, n) .

Методы синтеза УНТ

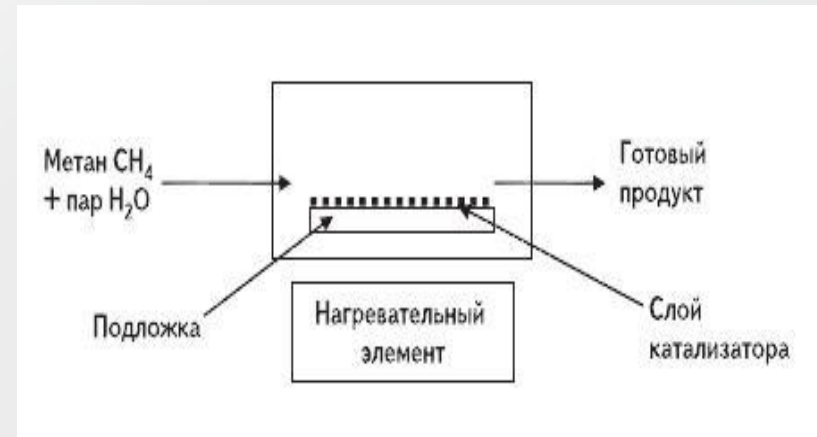
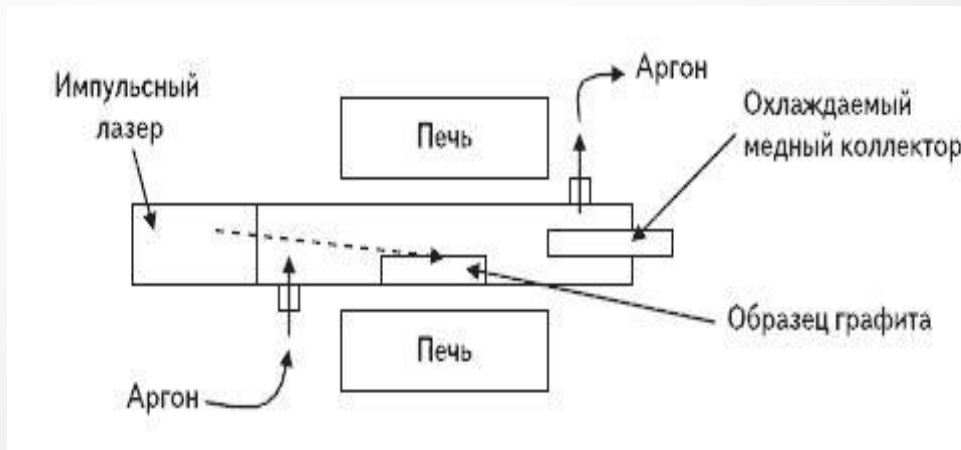
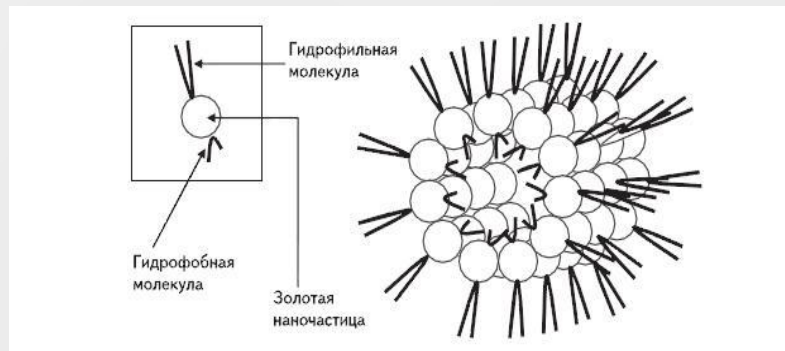


Схема установки для получения нанотрубок методом лазерного испарения

Схема технологического процесса получения углеродных нанотрубок методом CVD

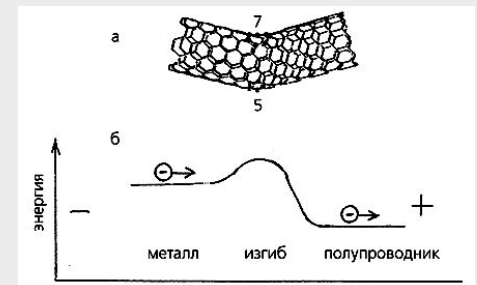


Самосборка нанотрубок в растворе



Локтевое соединение между кресельной и зигзажной нанотрубками

Юмашева Б.Ю. "Фуллерены и углеродные нанотрубки"



Влияние дефекта на геометрию нанотрубки (а) и энергию подвижных электронов

Физические свойства УНТ

Механические и термические 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).

Сравнение некоторых характеристик НТ со свойствами других материалов

Характеристика	Графит	Углеродные волокна	МУНТ	ОУНТ	Сталь
Прочность на растяжение, ГПа	100	3-7	300-600	300-1500	0,4
Модуль упругости, ГПа	1000	200-800	500-1000	1000-5000	2000
Удельная прочность, ГПа	50	2-4	200-300	150-750	0,05
Удельный модуль упругости, ГПа	500	100-400	250-500	500-2500	26
Предельное растяжение, %	10	1-3	20-40	20-40	26

Химические свойства УНТ

Модифицирование УНТ может быть проведено несколькими путями, которые включают:

- раскрытие закрытых трубок путем их частичного окисления (например, парами воды, смесей хлора и водорода, водных растворов кислот);
- функционализацию (присоединение к ним функциональных групп – при взаимодействии с кислородом, фтором, озоном, воздухом, кислородсодержащими кислотами и некоторыми кислородсодержащими солями);
- реакции функциональных групп, присоединенных к УНТ;
- заполнение внутренних полостей трубок различными веществами;
- химические реакции в их полости;
- замещение атомов углерода атомами других химических элементов;
- интерполирование атомов и молекул «гостей» в ван-дер-ваальсовы полости с акцепторами электронов - бром, йод, FeCl_3 , HNO_3) и донорами электронов (щелочные металлы);
- адсорбцию и хемосорбцию газов и паров (своеобразие взаимодействия газов и паров со сростками открытых УНТ);
- декорирование внешних поверхностей трубок другими веществами (покрытие веществами, которые не образуют прочных химических связей с поверхностными атомами матрицы, например, сплавами Co-B, Ni-P, оксидами металлов ZnO , CdO , Al_2O_3 и др.) и использование их в качестве матриц.

Применение фуллеренов

Особенно выражены преимущества **фуллерена** в следующих практических приложениях:

- 1) модифицирование фуллеренами стали приводит к значительному повышению ее качеств;
- 2) добавка фуллеренов в чугун придает ему пластичность;
- 3) в керамических изделиях снижает коэффициент трения;
- 4) в полимерных композитах способно увеличить его прочностные характеристики;
- 5) микродобавка фуллереновой сажи в бетонные смеси и пломбирующие составы повышает марку материала;
- 6) в качестве основы для производства аккумуляторных батарей (принцип действия основан на реакции присоединения водорода) обладают способностью запасать примерно в пять раз большее количество водорода;
- 7) в качестве катализаторов - способность принимать и передавать атомы водорода;
- 8) в качестве добавок для получения искусственных алмазов методом высокого давления выход алмазов увеличивается на $\approx 30\%$;
- 9) мощные антиоксидантами, быстро вступающими в реакцию со свободными радикалами, которые часто являются причиной повреждения и смерти клеток.



Некоторые области применения фуллеренов

Применение углеродных нанотрубок

Благодаря своим уникальным свойствам (высокая прочность (63 ГПа), Сверхпроводимость) **нанотрубки** могут найти применение в огромном количестве областей:

- добавки в полимеры;
- катализаторы (автоэлектронная эмиссия для катодных лучей осветительных элементов, плоские панели дисплеев, газоразрядные трубки в телекоммуникационных сетях);
- поглощение и экранирование электромагнитных волн;
- преобразование энергии;
- аноды в литиевых батареях;
- хранение водорода;
- композиты (заполнители или покрытия);
- нанозонды;
- датчики;
- усиление композитов;
- суперконденсаторы.



Самый маленький в мире магнит: в нанотрубку удалось вставить кристалл никеля

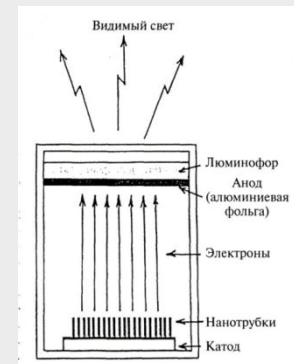


Схема дисплея на основе углеродных нанотрубок

Заключение

Спасибо за внимание!

b.yumasheva@gmail.com

НИЯУ «МИФИ»

2013 г