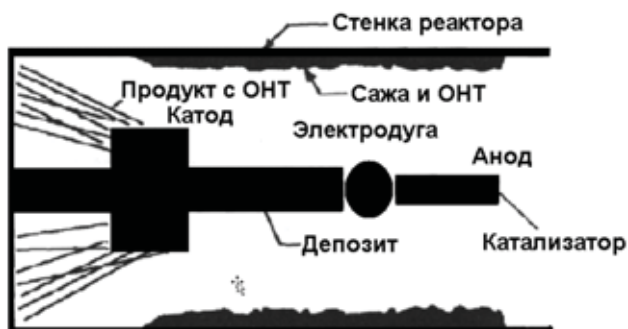




4. НАНОТРУБКИ

Одним из важнейших типов наноматериалов являются нанотрубки (нанотубулены). Самые распространенные и изученные углеродные нанотрубки были открыты в лабораториях компании NEC (Япония) при распылении графита в электрической дуге.

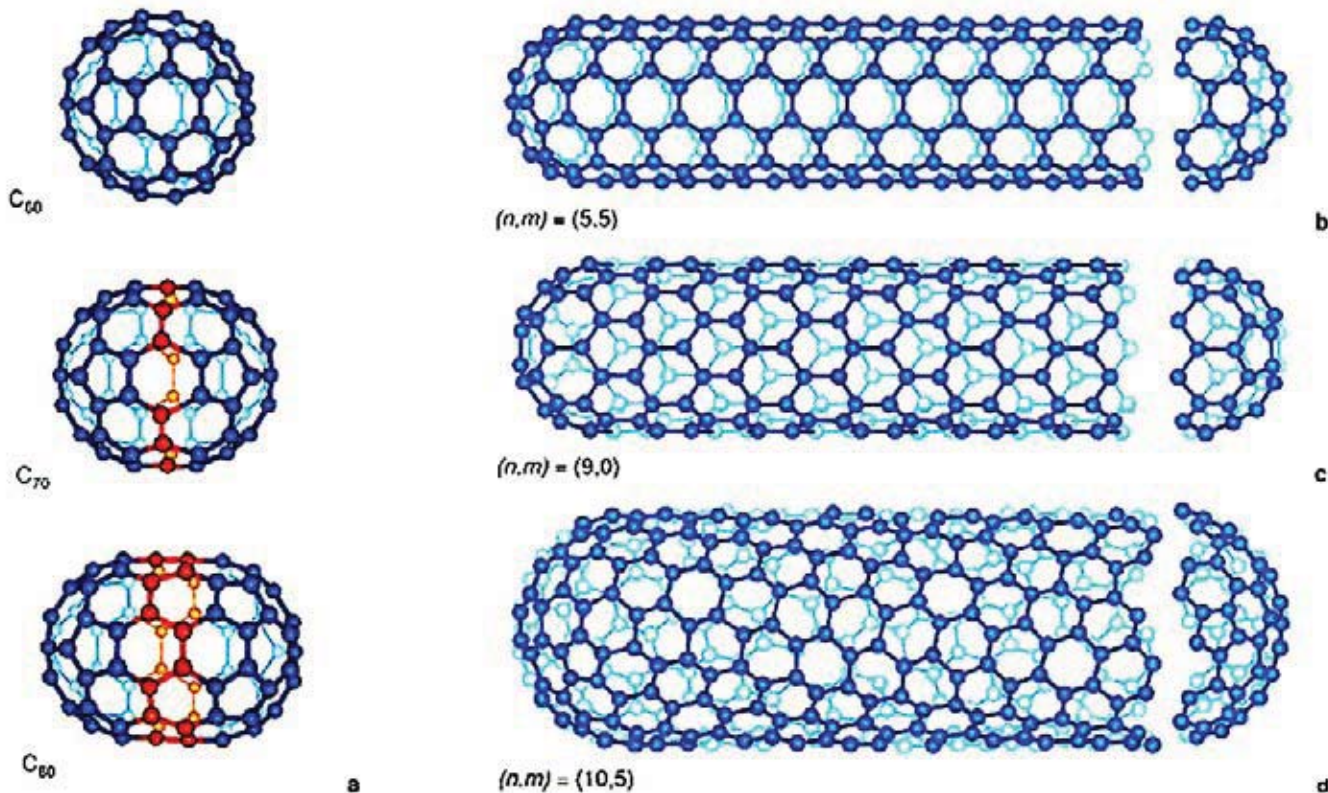


Классическая методика получения углеродных нанотрубок

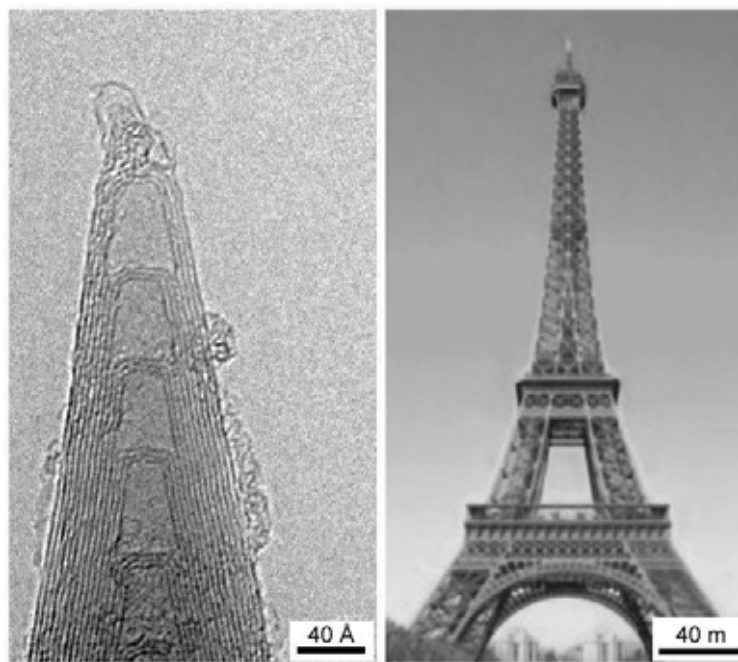
При этом с помощью электронной микроскопии были обнаружены нити с диаметром несколько нанометров, а их длина составляла от одного до нескольких микрон. Нанотрубки в 50–100 тыс. раз тоньше человеческого волоса. Нанотрубки состояли из одного или нескольких слоев, каждый из которых представлял собой гексагональную сетку графита. Концы трубок были закрыты полусферическими крышечками,

составленными из шестиугольников и пятиугольников. Открытие нанотрубок вызвало большой интерес у исследователей, занимающихся созданием материалов с необычными свойствами.

Около 20 лет назад вышел в свет роман известного американского писателя-фантаста Артура Кларка «Фонтаны рая», где был описан «космический лифт» – устройство, которое связывает прочным кабелем космический корабль, находящийся на геостационарной орбите, с поверхностью Земли и помогает доставлять на орбиту грузы. Материалом фантастического подъемника служило не существовавшее до сих пор алмазоподобное волокно. В настоящее время ясно, что наиболее вероятный кандидат на роль материала для такого сверхдлинного и сверхпрочного кабеля – это бездефектные однослойные нанотрубки. «Нанокабель» от Земли до Луны из одиночной трубки можно было бы намотать на катушку размером с маковое зернышко. По своей прочности нанотрубки превосходят сталь в 50–100 раз при в шесть раз меньшей плотности. Трубки являются не только прочными, но и гибкими, напоминая по своему поведению жесткие резиновые трубки. Нить диаметром 1 мм, состоящая из нанотрубок, могла бы выдержать груз в 20 т, что в несколько сотен миллиардов раз больше ее собственной массы.



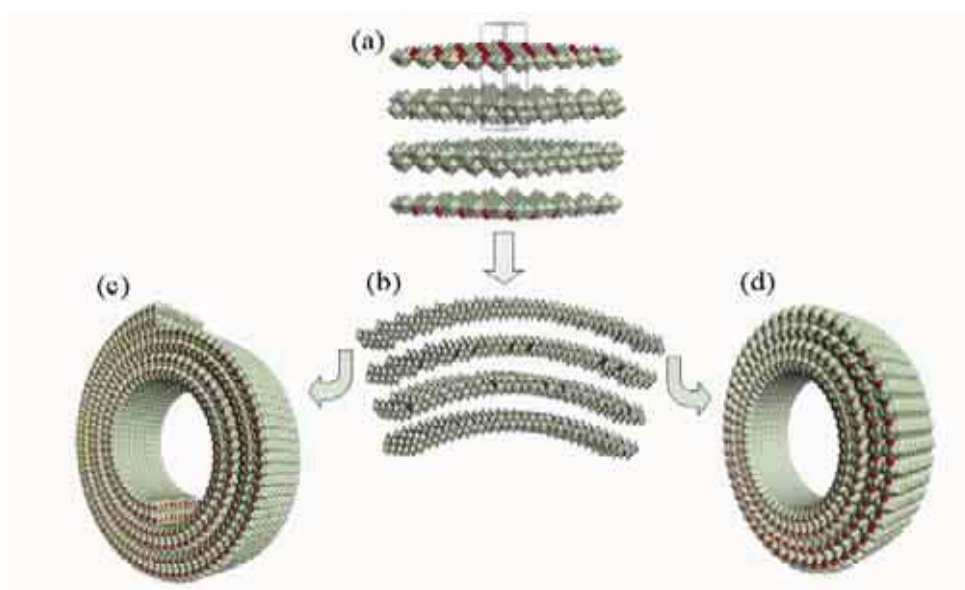
Общепринятые модели строения нанотрубок и фуллеренов



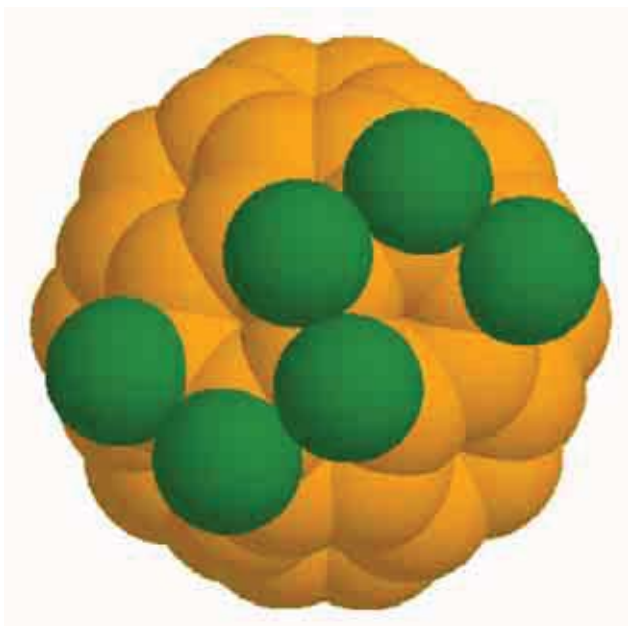
Сравнение размеров многостенных нанотрубок и Эйфелевой башни

Нанотрубки – идеальный материал для безопасного хранения газов во внутренних полостях. На 500 км пробега автомобиля требуется всего около 3 кг H_2 ; заполнять «бензобак» с нанотрубками можно было бы стационарно под давлением, а извлекать топливо – небольшим подогреванием «бензобака». Сrostки нанотрубок удастся заполнять литием, получая материал для одного из электродов высокотоковых литиевых источников тока. Второй электрод может быть изготовлен из фторированных нанотрубок. Малый размер нанотрубок, их высокая прочность и гибкость, сочетающиеся с электропроводностью, могут привести к созданию «щупов» туннельного микроскопа. Углеродные нанотрубки в зависимости от их строения (или деформации) могут иметь

свойства либо металла, либо полупроводника. Мечта о молекулярной электронике начала осуществляться, когда удалось использовать нанотрубки для создания полевого транзистора – основного элемента электронных схем. Диод – устройство с p-p-переходом – можно сделать, просто соединив между собой две нанотрубки различной геометрии. С использованием нанотрубок изготовлены новые элементы для компьютеров. Эти элементы обеспечивают снижение размеров устройств по сравнению с кремниевыми на несколько порядков. Нанотрубки вскоре станут работать как эмиттеры электронов. «Лес» нанотрубок идеально подходит в качестве материала полевого катода плоских дисплеев.



Нанотубулярная форма V_2O_5 после гидротермальной обработки с поверхностно-активным веществом.



Структура галоген-замещенного фуллерена (одна из моделей, предложенная магистрантами и аспирантами ФНМ МГУ в рамках выполнения работ по исследованию структуры, термодинамических свойств и биологической активности фуллеренов)

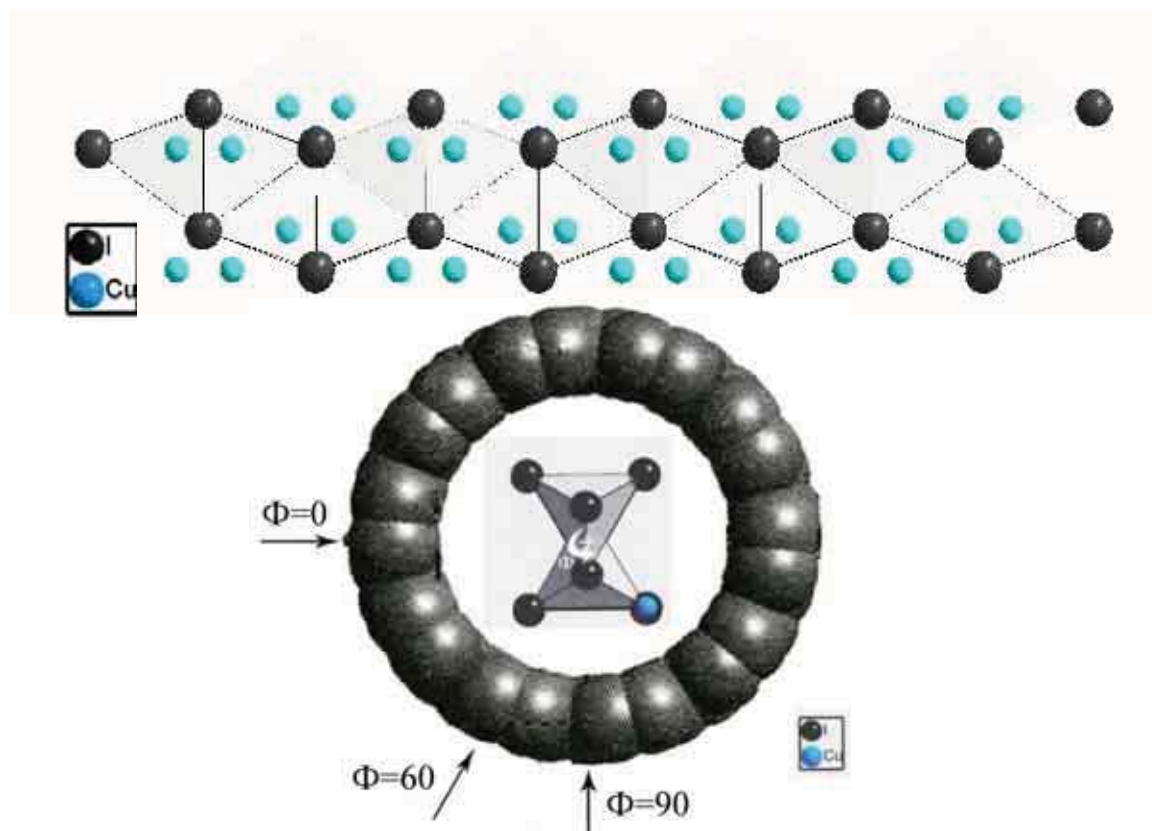
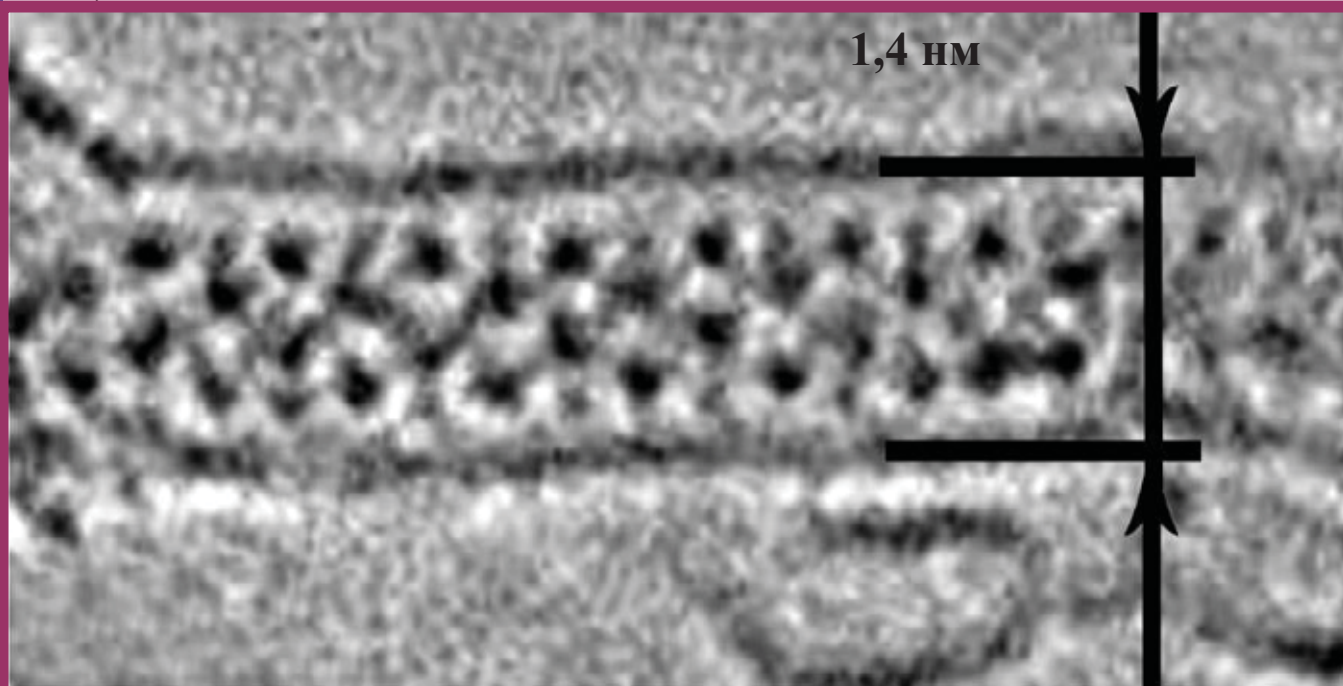
В последнее время все больший интерес вызывают исследования нанотубулярных структур на основе оксидов 3d-элементов, в частности, на основе оксида ванадия – уникального вещества, одного из немногих неорганических оксидов, образующих лиотропные жидкокристаллические системы, в которых палачковидные частицы имеют высокую степень упорядочения вдоль аксиальной оси. При высыхании такого коллоидного раствора образуются ксерогели с частично упорядоченной слоистой структурой, которые уже сейчас находят широкое применение в различных областях науки и техники. В последние годы большой интерес проявляется к гибридным материалам на основе оксида ванадия в связи с их потенциальным применением в качестве каталитических, сенсорных и электрохимических систем. Одними из наиболее перспективных производных оксидов ванадия (V) и (IV) являются нанотрубки – гибридные неорганогенноорганические материалы, содержащие

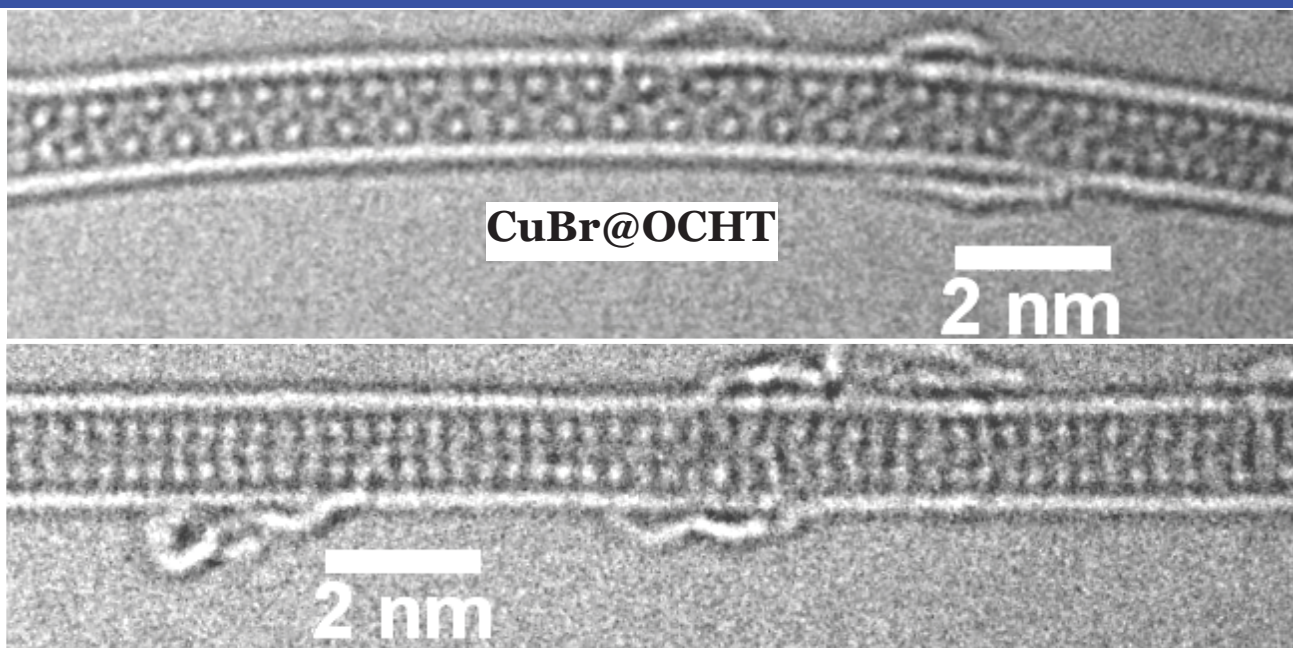
молекулярный темплат. Их исследование привело к развитию нового направления химии материалов на основе оксидов ванадия и существенному повышению интереса к этой системе. Основные работы в этом направлении связаны с попытками интеркаляции в структуру ванадий-кислородных нанотрубок различных органических производных, в том числе проводящих полимеров, а также неорганических катионов с целью разработки прототипов вторичных источников тока нового поколения, обладающих рекордной удельной емкостью. Нанотрубки оксида ванадия всегда являются многостенными, что связано с особенностью процесса их формирования. Например, продукт гидротермальной обработки смеси оксида ванадия с длинноцепочечным амином представляет собой скрученные V – O – слои, которые очень часто остаются незамкнутыми. Форма сечений таких образований асимметрична, расстояния между соседними слоями могут достаточно сильно варьироваться, обычно увеличиваясь от внутренней к внешней стенке. Модели строения стенок VO_x -нанотрубок представляют их как два слоя тетрагональных пирамид VO_5 , ориентированных вершинами в противоположные стороны, которые соединены между собой тетраэдрами VO_4 . Все доступные на сегодняшний день типы нанотрубок VO_x сочетают в себе как концентрически замкнутые, так и закручивающиеся наподобие свитка элементы. Одиночный слой образует внутреннюю часть трубки, тогда как внешняя поверхность обычно переходит в завиток из двух слоев, между которыми находятся молекулы органических веществ.

д.х.н. Е.А.Гудилин,
асп. А.В.Григорьева,
ст. Д.М.Иткис,
группа функциональных материалов
асп. М.В.Чернышева,
к.х.н. А.А.Елисеев,
группа наноматериалов

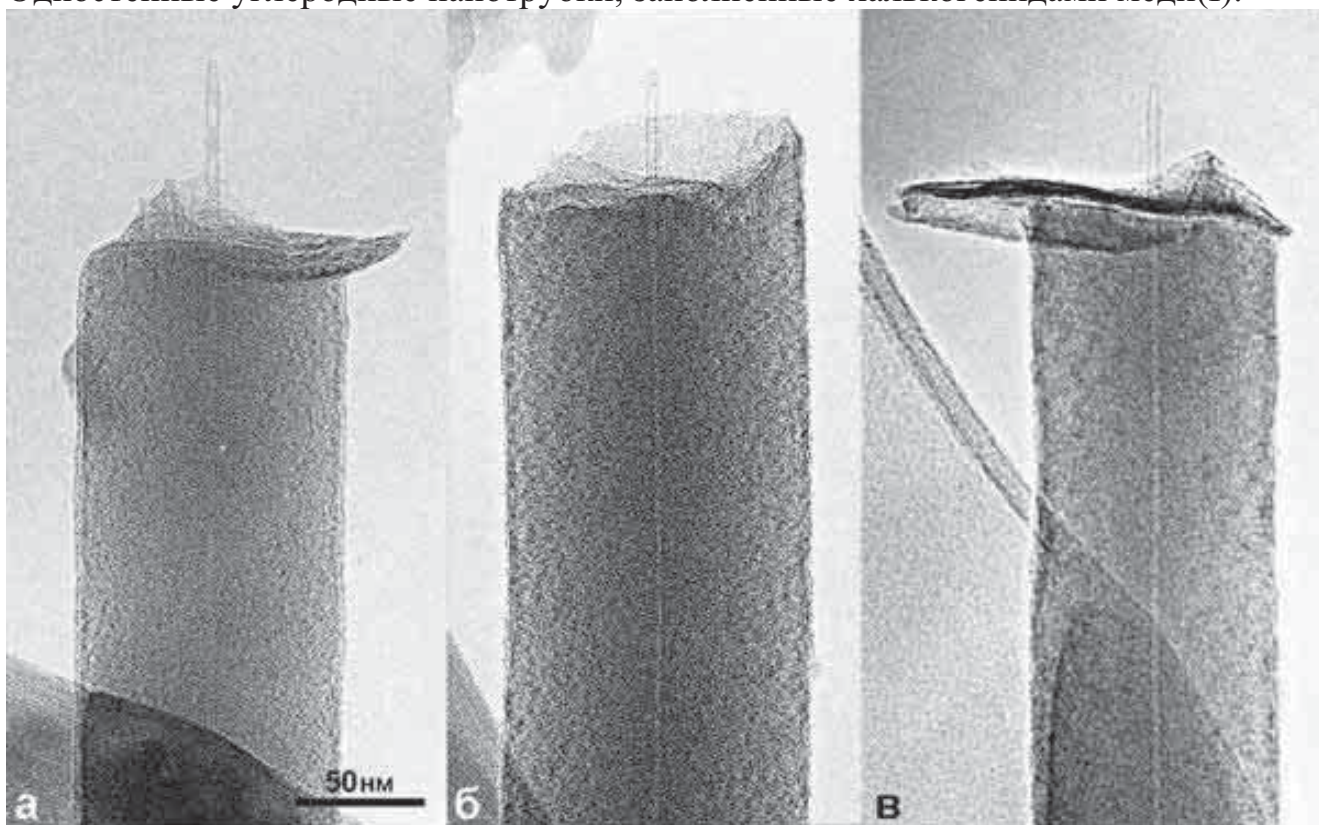
Д.В.Перышков, А.В.Григорьева,
 Д.А.Семенов, Е.А.Гудилин, В.В.Волков,
 К.А.Дембо, Ю.Д.Третьяков, Влияние
 предистории получения на упорядочение
 структурных элементов ксерогелей
 пентоксида ванадия, ДАН, 2006, т.406, н.1,
 с.9-13.

«Прокрустово ложе». Микрофотография одностенной углеродной нанотрубки, заполненной «нанокристаллом» CuI, и гипотетическая модель структуры одномерного нанокристалла CuI при $\Phi=0^\circ$ (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения). Синтез нанотрубок выполнен А.В. Крестининым (ИПХФ РАН); синтез нанокompозита осуществлен М.В. Чернышевой, А.А. Елисеевым и А.В. Лукашиным (ФНМ МГУ), изображение получено Н.А. Киселевым (ИК РАН) и J.L. Hutchison (University of Oxford) на приборе JEM 3000EX в Оксфорде; модель разработана Р.М. Закалюкиным (ИК РАН)..

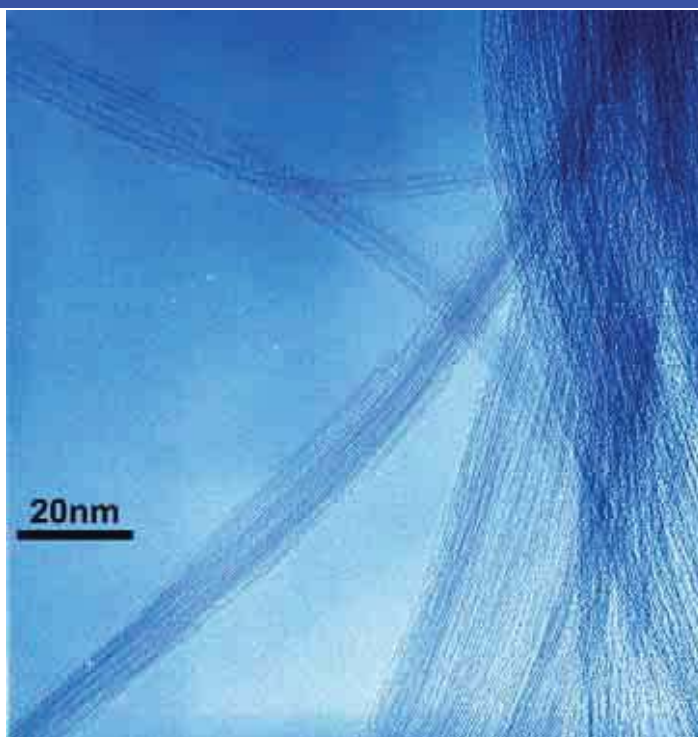




Одностенные углеродные нанотрубки, заполненные халькогенидами меди(I).

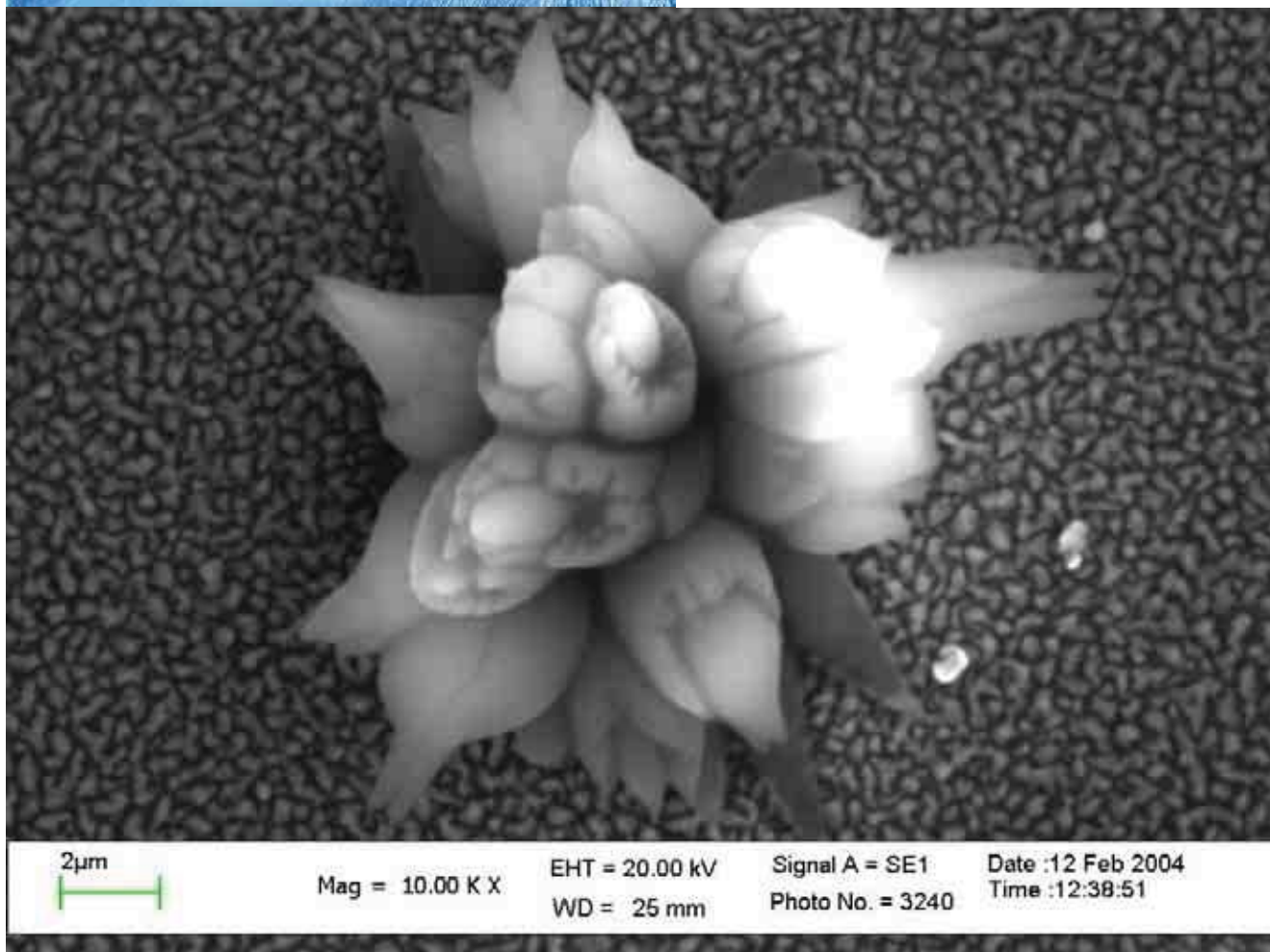


Углеродная нанотрубка в аморфной углеродной оболочке, диаметр внутреннего канала ОСНТ в оболочке ~ 2 нм; размер оболочки можно варьировать; длина нанотрубок может достигать 0,1 мм; не агрегированы в пучки возможно создание проводящих ОСНТ в изолирующей или в проводящей оболочке.

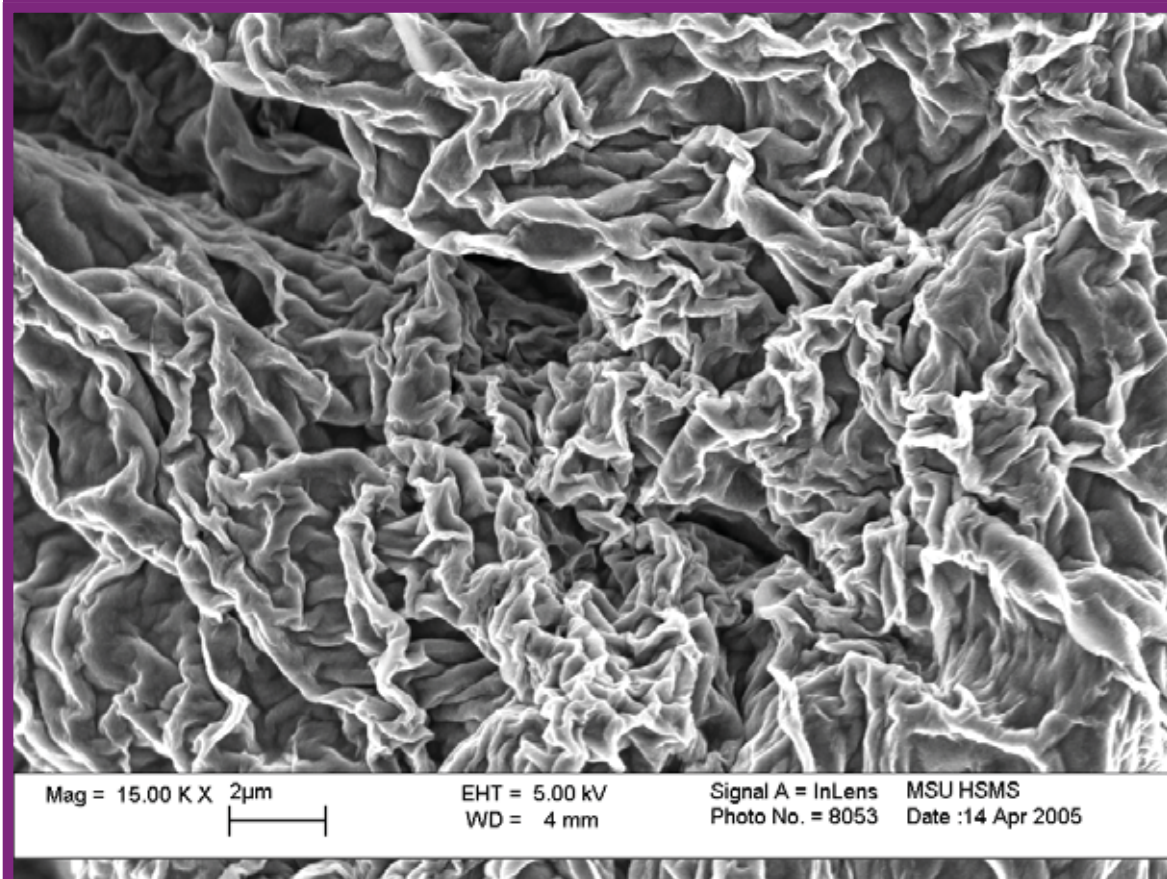
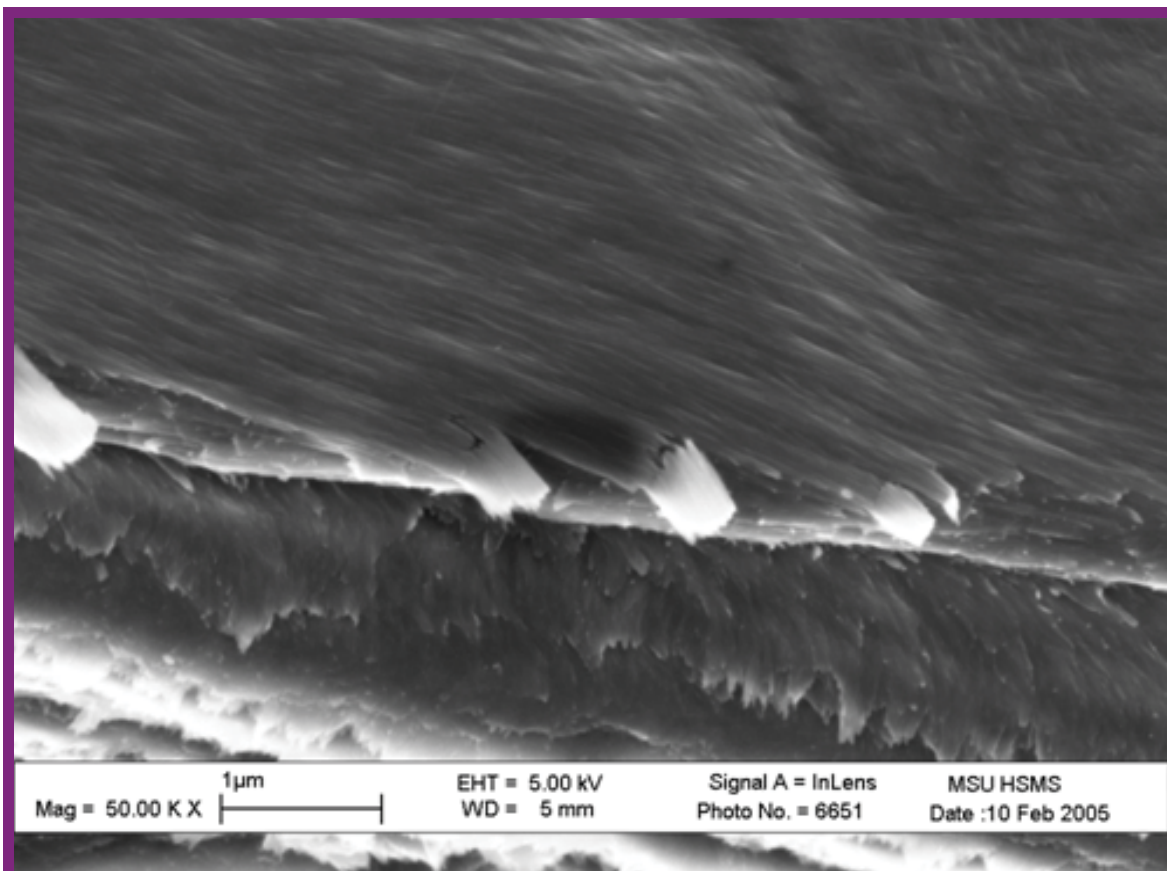


Пучок одностенных углеродных нанотрубок в поле просвечивающего электронного микроскопа. (слева)

На поверхности двухслойных пленок олово - фуллерит, полученных методом вакуумного термического напыления, под действием сжимающих напряжений появляются фуллеритовые кристаллы, по внешнему виду напоминающие цветы. Хотя длина отдельных лепестков может достигать 10 мкм, их толщина составляет всего 20-40 нм (внизу, автор Л.Б.Баран).

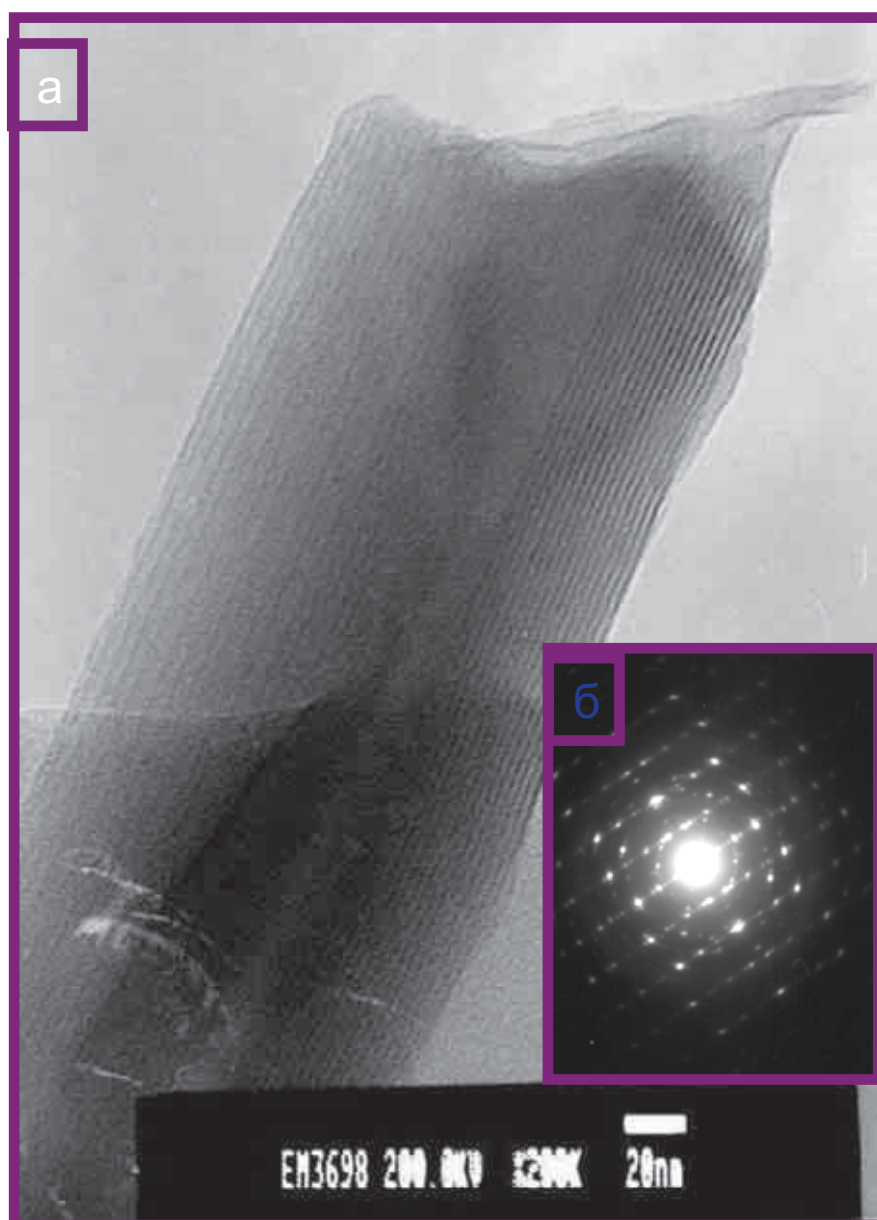


«Мумия жидкого кристалла». Микроструктура пленки ксерогеля пентоксида ванадия, синтезированного пропусканием водного раствора метаванадата аммония через катион-обменную смолу в Н-форме (вверху), гидролизом эфира ванадила $\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3$ (внизу) и высушиванием при комнатной температуре.

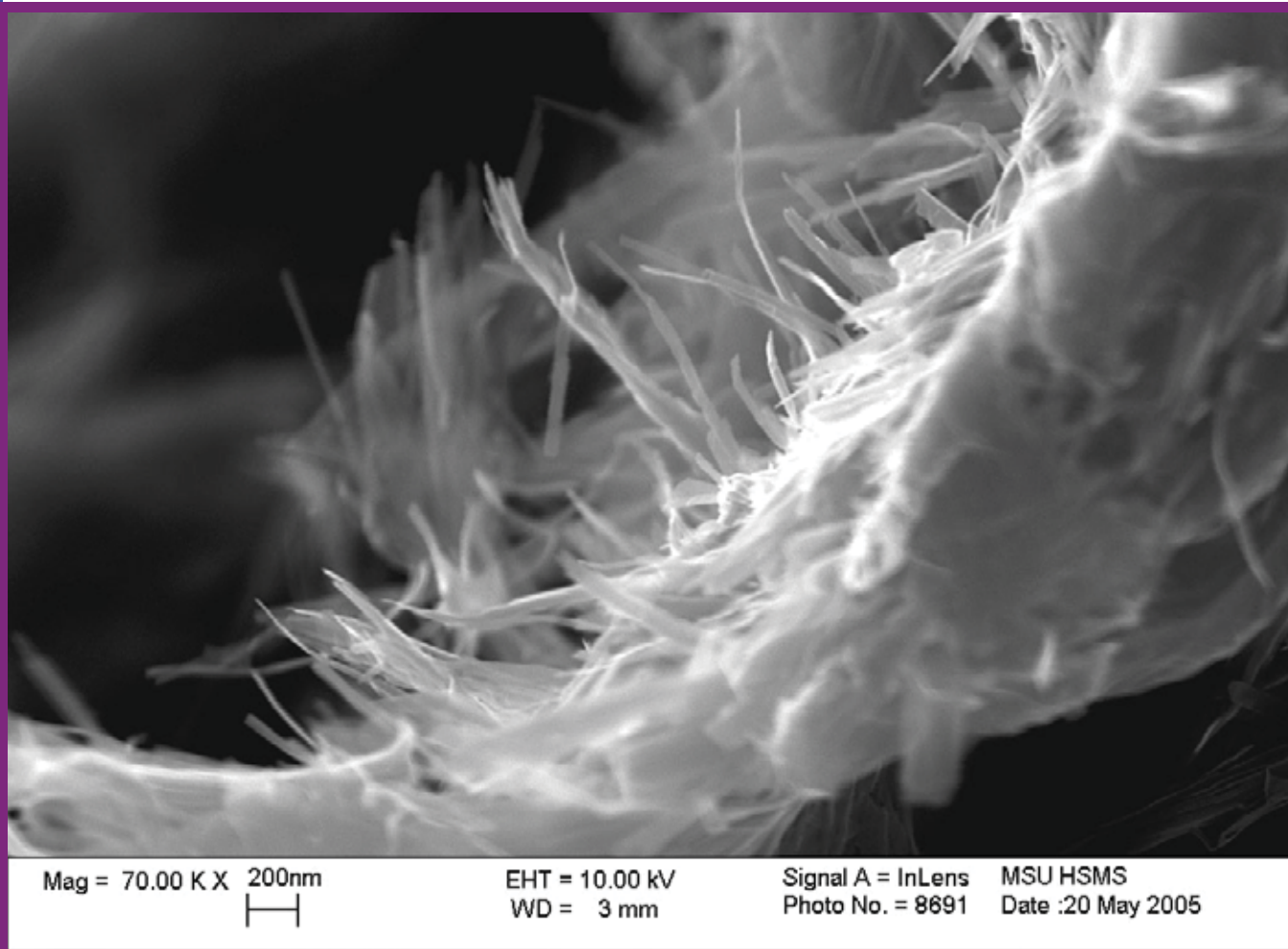


Высокая степень упорядочения в пленках, полученных конденсацией в водных растворах, связана с тем, что при подкислении растворов ванадий становится шестикоординированным, при этом одна из молекул воды находится напротив короткой двойной связи $V=O$. Вследствие этого рост цепей происходит преимущественно в плоскости эквивалентных ОН-групп. На поверхности пленок видны частично упорядоченные удлинённые, сильно анизотропные частицы, близкие по размерам “лентам” геля оксида ванадия. Механизм гидролиза алкоксидов ванадия(V) связан с образованием разветвленной «сети», состоящей из олигомеров оксида ванадия с большим количеством алкоксидных групп. Такие пленки образованы хаотически перепутанными нитевидными частицами.

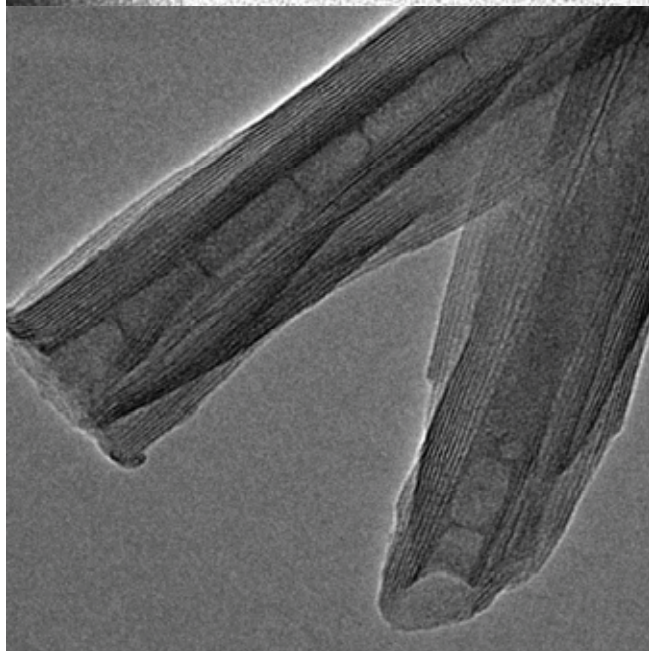
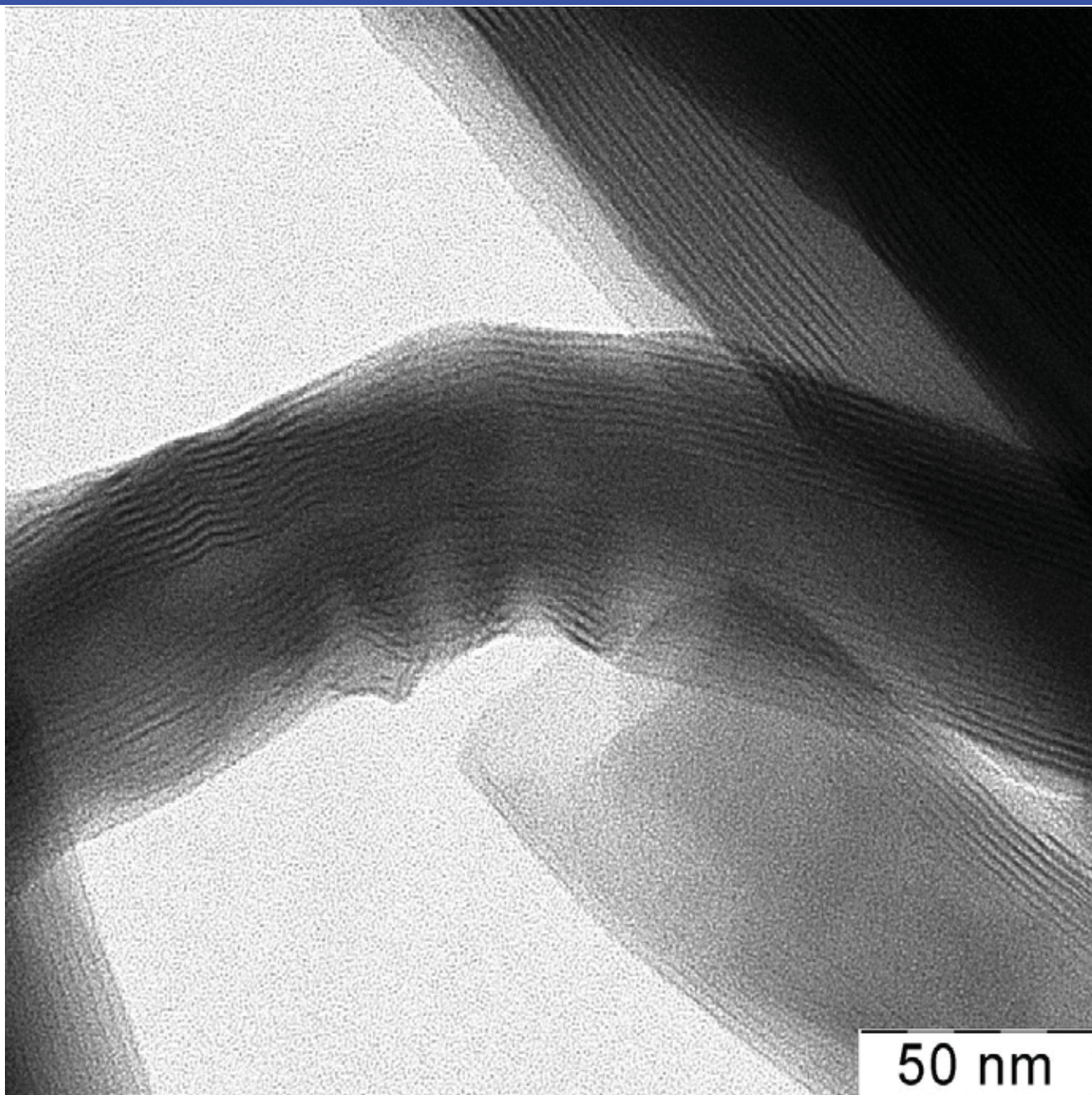
«Нанотрубчатые лапы ванадий - оксидной сороконожки». Исследование нанотрубок оксида ванадия (ВНТ) с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На микрофотографиях ПЭМ ВНТ видна слоистая структура. Темным линиям соответствуют V–O –слои, светлым – межслоевые пространства. В центре нанотрубки имеется узкая полость диаметром около 25 нм.



«Правая» сторона стенки трубки на микрофотографии образована слоями, расположенными на одинаковых расстояниях, соответствующих 2 – 3 нм. Противоположная стенка ВНТ (на рисунке слева) образована слоями V-O, расстояния между которыми в несколько раз больше, чем в первом случае. Толщина «правой» стенки нанотрубки составляет около 400 нм.



Отдельные ВНТ образуют агрегаты («жгуты») большого диаметра. Геометрические размеры (длина, толщина), структура (количество слоев, межплоскостные расстояния, толщина стенок и внутренний диаметр) отдельных ВНТ в такой связке могут быть различны, что связано со сложной природой взаимодействий при гидротермальном синтезе.



Многослойные нанотрубки смешанного оксида ванадия (IV-V), полученного гидротермальной обработкой в присутствии поверхностно - активного вещества (гексадециламина): изогнутая нанотрубка (вверху) и нанотрубка с перемычками после термообработки в области средних температур (слева).