

П. Н. Дьячков

# УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА,  
ПРИМЕНЕНИЯ



Москва  
БИНОМ. Лаборатория знаний  
2006

# Предисловие

---

---

*Оптимистически настроенный автор  
не пишет предисловия, так как он уверен,  
что книга сама говорит за себя.*

*Альфред Реньи*

В последние годы углеродные нанотрубки стали главной знаменитостью в мире материаловедения [1]. Приставка «нано-» происходит от греческого слова «νανος», которое переводится как «карлик» и означает одну миллиардную часть чего-либо. Таким образом, слово нанотрубки можно перевести как карликовые трубки. Фактические же нанотрубки — это своеобразные цилиндрические молекулы диаметром примерно от половины нанометра и длиной до нескольких микрометров. Нанотрубки можно рассматривать как частный случай наноматериалов, под которыми понимают объекты с размерами порядка  $10^{-9}$  м хотя бы вдоль одной координаты. В случае нанотрубок их диаметр отвечает этому требованию. Несколько упрощая историю открытия нанотрубок, можно сказать, что эти полимерные системы обнаружил Ииджима в 1991 году как побочные продукты синтеза фуллеренов [1].

Углеродные нанотрубки были открыты при исследовании продуктов, образующихся при разряде вольтовой дуги в атмосфере гелия. Работа по тому времени рутинная. Угольные электроды в инертной атмосфере выделяют в процессе дугового разряда огромное количество сажи. Ради этой сажи, содержащей молекулы  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и других фуллеренов, и проводилось множество экспериментов такого рода. Ииджима, однако, заинтересовался «бесполезным» отходом реакции, вырастающим на катоде. Электронная микроскопия показала на катоде наличие протяженных полых объектов диаметром несколько десятков ангстрем, это и были первые наблюдавшиеся нанотрубки.

Визуально структуру таких нанотрубок можно представить себе так: берем графитовую плоскость, вырезаем из нее полоску и «склеиваем» из нее цилиндр.

Нанотрубки демонстрируют целый спектр самых неожиданных электрических, магнитных, оптических свойств. Например, в зависимости от конкретной схемы сворачивания графитовой плоскости, нанотрубки могут быть и проводниками, и полуметаллами, и полупроводниками. В них наблюдается и сверхпроводимость. Как известно, проводимость обычного провода обратно пропорциональна его длине и прямо пропорциональна поперечному сечению, а проводимость проводящей нанотрубки не зависит ни от ее длины, ни от ее толщины. Она равна так называемому кванту проводимости — предельному значению проводимости, отвечающему свободному переносу электронов по всей длине проводника. При этом наблюдаемое при обычной температуре значение плотности тока в проводящей нанотрубке на два порядка превосходит достигнутую сейчас плотность тока в объемных сверхпроводниках.

Несмотря на кажущуюся хрупкость и даже ажурность, нанотрубки оказались на редкость прочным материалом как на растяжение, так и на изгиб. Как показывают результаты экспериментов и численного моделирования, модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает величин порядка 1–5 ТПа, что на порядок больше, чем у стали. Более того, под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки также ведут себя экстравагантно: они не рвутся и не ломаются, а перестраивают свою структуру.

Еще в 1992–1993 годах определились основные потенциальные области их применения. Сейчас уже говорят о грядущей революции в материаловедении и электронике. Необычные электрические свойства нанотрубок делают их одним из основных материалов наноэлектроники. На основе углеродных нанотрубок создают электронные устройства нанометрового (молекулярного) размера. Ожидается, что в обозримом будущем они заменят элементы аналогичного назначения в электронных схемах различных приборов, в том числе современных компьютеров. В результате, будет достигнут теоретический предел плотности записи информации (порядка одного бита на молекулу), и вычислительные машины обретут практически неограниченную память и быстродействие, лимитируемое только временем прохождения сигнала через прибор. Уже сейчас созданы опытные образцы полевых транзисторов на основе нанотрубок: прикладывая запирающее напряжение в несколько вольт, можно изменять проводимость однослойных нанотрубок на 5 порядков. Еще одно применение в наноэлектронике — создание гетероструктур, т. е.

структур типа металл/полупроводник на стыке двух разных нанотрубок. Все, что требуется, это в процессе роста нанотрубки создать в ней структурные дефекты, например, заменить некоторые из углеродных шестиугольников на пятиугольники и семиугольники. Тогда одна часть нанотрубки может быть металлической, а другая — полупроводником.

Созданы и опробованы прототипы тонких плоских дисплеев, работающих на матрице из нанотрубок. Под действием напряжения, прикладываемого к одному из концов нанотрубки, с другого конца испускаются электроны, которые попадают на фосфоресцирующий экран и вызывают его свечение. Получающееся при этом зерно изображения может быть фантастически малым: порядка микрона.

Нанотрубка может использоваться как острие сканирующе-го туннельного или атомного силового микроскопа. Обычно такое острие представляет собой остро заточенную вольфрамовую иглу, но по атомным меркам такая заточка все равно достаточно грубая. Нанотрубка же представляет собой идеальную иглу диаметром порядка нескольких атомов. С помощью нанотрубок, прикладывая определенное напряжение, можно подхватывать атомы и целые молекулы, находящиеся на подложке непосредственно под иглой, и переносить их с места на место.

Целый класс возможных применений нанотрубок связан с заполнением их внутренних полостей теми или иными веществами. Так, было продемонстрировано использование нанотрубок в качестве хранилища для газообразного водорода. Промышленная реализация этой разработки поможет созданию экологически безопасного автомобиля на водородном топливе. Известен ряд исследований по применению нанотрубок в качестве пористого материала в фильтрах, в аппаратах химической технологии и т. п.

В нанотрубки можно буквально вливать вещество. Как показали эксперименты, открытая нанотрубка обладает капиллярными свойствами, то есть она как бы втягивает в себя вещество. Таким образом, нанотрубки можно использовать как микроскопические контейнеры для перевозки химически или биологически активных веществ: белков, ядовитых газов, компонентов топлива и даже расплавленных металлов. Концы нанотрубок могут быть надежно запаяны, и в таком виде активные атомы или молекулы можно безопасно транспортировать. В месте назначения нанотрубки раскрывают с одного конца и выпускают их содержимое в строго определенных дозах. Не исключено, что на базе этой технологии будет проводиться лечение заболеваний: скажем, бо-

льному вводят в кровь заранее приготовленные нанотрубки с биологически активными веществами, эти нанотрубки собираются в определенном месте организма некими микроскопическими механизмами и вскрываются в определенный момент времени. Современная технология уже практически готова к реализации такой схемы.

Наконец, возможно применение нанотрубок в качестве очень прочных микроскопических стержней и нитей. Обычно длина нанотрубок составляет десятки и сотни микрон, однако длина нанотрубок, получаемых в лаборатории, постепенно увеличивается и уже описан синтез многослойной нанотрубки длиной в 2 мм. Есть основания надеяться, что в будущем научатся выращивать нанотрубки длиной в сантиметры и более. Безусловно, это сильно повлияет на будущие технологии: трос тоньше человеческого волоса, но способный удерживать груз в сотни килограмм, найдет бесчисленное множество применений.

Отметим, что пока углеродные нанотрубки довольно дорогой материал. Например, в 2003 г. американская компания Carbon Nanotechnologies, производящая нанотрубки для IBM и различных исследовательских институтов, могла получать всего 0,5–1 кг материала в день и продавала их по цене 500 долларов за грамм. В 2004 г. планировалось довести производство одностенных углеродных нанотрубок до 45 кг за смену и приступить к полномасштабному коммерческому производству, чтобы в 2005 году получать до полутонны нанотрубок в смену, что неизбежно приведет к его резкому удешевлению.

Крупнейшие японские фирмы устремились в эту область. Фирма Mitsui & Co строит завод по производству нанотрубок с ежегодным выходом продукции 120 тонн. Фирма рассчитывает продавать свой продукт в автомобилестроительную промышленность, производителям полимеров и изготовителям электрических батарей.

Основной материал книги представлен в двух примерно равных по объему главах. В первой главе в краткой форме описана рассеянная по многочисленным журнальным публикациям информация о строении, свойствах и возможных технических применениях углеродных нанотрубок. Это легкое чтение: для восприятия материала первой главы едва ли потребуются знания, существенно выходящие за рамки школьного курса физики и химии.

Можно полагать, что ценность публикации обзорного характера возрастает, если автор имеет оригинальные результаты в рассматриваемой области. Такие результаты — квантовомеханические расчеты электронного строения нанотрубок с помощью метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн — в полной мере отражены во второй главе, где подразумевается знакомство читателя с нерелятивистской квантовой теорией (впрочем, необходимые минимальные сведения из этой теории в ней приведены). Эти результаты получены в соавторстве с к. ф.-м. н. А. В. Николаевым (ИФХ РАН), сотрудниками и аспирантами лаборатории квантовой химии ИОНХ РАН к. х. н. Н. Н. Бреславской, к. х. н. О. М. Кешпом, к. ф.-м. н. Д. В. Кириным, А. В. Никулкиной, к. х. н. Б. С. Кузнецовым, Д. В. Макаевым, А. Ю. Головачёвой, а также проф. Х. Херманном из Института твердых тел и материалов (Дрезден) — всем им моя искренняя признательность. Идея написания этой книги была подсказана профессорами А. Г. Алексенко и Л. Н. Патрикеевым (МИФИ и МЭИ), и без их стимулирующего влияния она никогда не была бы дописана. Наконец, считаю особенно приятным долгом поблагодарить моего учителя, заведующего лабораторией квантовой химии ИОНХ РАН профессора А. А. Левина, который, начиная с семидесятых годов прошлого века, стимулировал наш интерес к проблемам, лежащим на стыке теории твердых тел и молекул, и, в частности, обратил наше внимание на твердотельный метод присоединенных плоских волн как возможную отправную точку для исследования электронного строения молекул.

Книга предназначена для научных сотрудников, аспирантов, а прежде всего, студентов физико-химических и инженерных специальностей. Хотя по стилю изложения она является не учебником, а скорее рассказом об одном классе наноматериалов, автор надеется, что книга частично восполнит дефицит учебной литературы по наноматериаловедению. Время писать учебники еще не пришло, пока это еще слишком быстро растущая и меняющаяся область знаний.

Работа поддержана РФФИ (грант 04-03-32251а).

E-mail: p\_dyachkov@rambler.ru

# Глава 1

## Строение и свойства нанотрубок

*Выслушай то, что скажу, и ты сам,  
несомненно, признаешь,  
Что существуют тела, которых мы  
видеть не можем.*

*Лукреций*

### 1.1. Аллотропические формы углерода

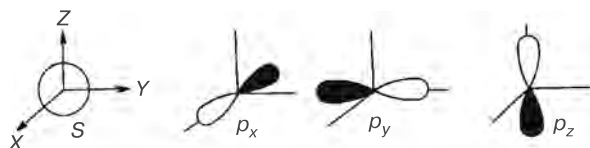
Углерод — химический элемент с атомным номером 6, атомной массой 12 и электронной конфигурацией атома С в основном состоянии  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Уникальная способность атомов углерода соединяться между собой с образованием прочных и длинных цепей и циклов привела к возникновению громадного числа разнообразных органических соединений углерода и возникновению жизни.

#### 1.1.1. Гибридизация

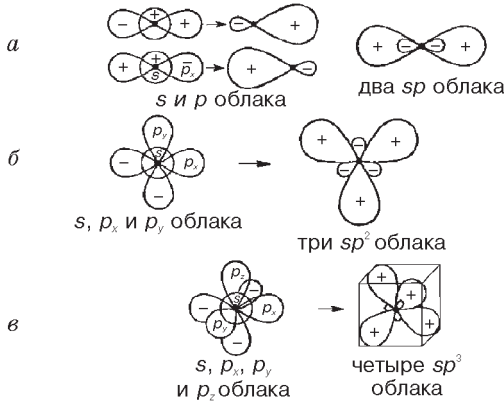
Четыре внешних (валентных) электрона атома углерода не одинаковы — они соответствуют  $2s$ - и  $2p$ -орбиталям (рис. 1); в основном состоянии свободного атома углерода  $2s^2 2p^2$  два электрона не спарены. При образовании химической связи один  $2s$ -электрон переходит на  $2p$ -орбиталь (для этого требуется около 96 ккал/моль) так, что состояние атома может быть выражено как  $2s^1 2p^3$ . В результате получается атом с тремя  $2p$ - и одним  $2s$ -электроном:  $2s 2p_x 2p_y 2p_z$ .

Химическую связь между атомами углерода часто описывают в терминах представлений о гибридных орбиталях углерода. Возможны три вида гибридизации:  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизация.

При гибридизации типа  $sp$  смешиваются две атомные орбитали  $s$  и, например,  $p_x$ . При этом орбитали, например,  $p_y$  и  $p_z$  не меняются, а орбитали  $p_x$  и  $s$  дают гибридную форму. Так как гибридная



**Рис. 1.** Вид  $s$ -,  $p_x$ -,  $p_y$ - и  $p_z$ -АО, закрашены области, где функции принимают отрицательные значения



**Рис. 2.** Схема гибридизации электронных состояний: *a* — образование двух  $sp$ -гибридных облаков, *б* — образование трех  $sp^2$ -гибридных облаков, *в* — образование четырех  $sp^3$ -гибридных облаков

функция может иметь вид  $s + p_x$  или  $s - p_x$ , получаютcя две противоположно направленные орбитали (рис. 2 *a*). Такая гибридизация орбиталей способствует образованию тройных связей  $C \equiv C$  и формированию линейных цепочек из атомов углерода.

Если происходит гибридизация одной  $s$ - и двух  $p$ -функций, например  $p_x$  и  $p_y$  ( $p_z$  остается неизменной), получаютcя три атомные гибридные орбитали типа  $sp^2$ . Эти орбитали на схеме имеют вид клеверного листа (рис. 2 *б*). Этот вид гибридных орбиталей используют для описания двойных связей  $C = C$  и образования разветвленных плоских структур типа сетки связей в графите.

При гибридизации типа  $sp^3$  смешиваются все валентные атомные  $s$ - и  $p$ -орбитали. Эти четыре гибридные орбитали углерода направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого помещается атом углерода. Гибридизация типа  $sp^3$  характерна для ординарных связей  $C - C$ ; она способствует образованию трехмерных (объемных) структур из атомов  $C$  и наблюдается, например, в метане и алмазе.

### 1.1.2. Алмаз

Обычными формами существования углерода в свободном состоянии являются алмаз и графит. Основное отличие в строении алмаза и графита — кристаллическая решетка.

Структура кристаллической решетки алмаза показана на рис. 3. Элементарная ячейка кристалла алмаза представляет собой тет-



раэдр, в центре и четырех вершинах которого расположены атомы углерода. Атомы, расположенные в вершинах тетраэдра, образуют центр нового тетраэдра и, таким образом, также окружены каждый еще четырьмя атомами и т. д. Координационное число углерода в решетке алмаза, следовательно, равно четырем. Все атомы углерода в кристаллической решетке расположены на одинаковом расстоянии ( $1,54 \text{ \AA}$ ) друг от друга. Каждый из них связан с другими атомами С неполярной ковалентной связью и они образуют в кристалле, каких бы размеров он ни был, одну гигантскую молекулу.

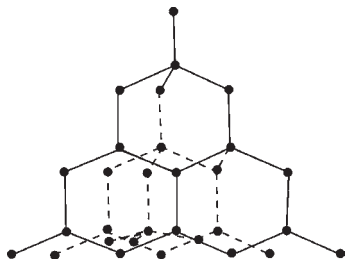


Рис. 3. Структура кристаллической решетки алмаза

### 1.1.3. Графит

Структура кристаллической решетки графита показана на рис. 4. Кристаллы графита построены из параллельных друг другу плоскостей, в которых атомы углерода расположены по углам правильных шестиугольников. Расстояние между соседними атомами углерода (сторона каждого шестиугольника)  $1,42 \text{ \AA}$ , между соседними плоскостями  $3,35 \text{ \AA}$ . Каждая плоскость несколько смещена по отношению к соседним плоскостям (рис. 4). Каждый атом углерода в плоскостях графита (в графеновых плоскостях) связан с тремя соседними атомами неполярными ковалентными связями. Связь между атомами углерода, расположенными в соседних плоскостях, очень слабая (межмолекулярная, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса). В связи с такими особенностями, кристаллы графита легко расслаиваются на отдельные чешуйки даже при малых нагрузках.

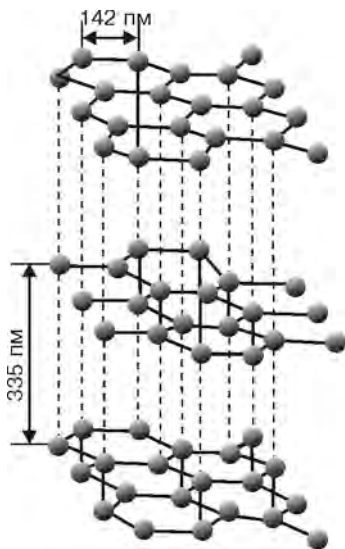


Рис. 4. Структура кристаллической решетки графита

Теплопроводность графита, измеренная в направлении плоскости слоев, в пять раз больше теплопроводности, измеренной в поперечном направлении; электрическая проводимость в плоскостном направлении в десять тысяч раз превышает проводимость в поперечном направлении.

#### 1.1.4. Карбин

Третью форму элементарного углерода — карбин, открыли в 60-х годах XX века [2]. Карбин представляет собой линейную структуру. Это цепочки из атомов углерода, сшитые двойными связями  $(=C=C=)_{\infty}$  или чередующимися одинарными и тройными связями  $(-C\equiv C-)_{\infty}$ . Сверхпрочный конструкционный материал последних лет — углеродные волокна — образован поликристаллическим карбином. Это сверхпрочные нити, обладающие проводящими свойствами.

Совсем недавно линейные цепочки из атомов углерода длиной до 100 нм наблюдали и внутри нанотрубок, причем их присутствие существенно влияет на электрические свойства нанотрубок [3].

#### 1.1.5. Фуллерены

Еще совсем недавно считали, что углерод может существовать лишь в двух формах — в виде графита и в виде алмаза. Но экспериментальные исследования последних лет поколебали эту аксиому. В 1985 году была открыта ранее неизвестная форма углерода — фуллерены. Молекула фуллерена  $C_{60}$  представляет собой замкнутую сферу, составленную из правильных пятиугольников и шестиугольников с атомами углерода в вершинах (рис. 5).

Молекула  $C_{60}$  имеет структуру усеченного икосаэдра. Эта фигура формируется двадцатью шестиугольниками и двенадцатью пятиугольниками. Это высокосимметричная фигура: у нее существуют 6 осей пятого порядка, проходящих через 12 противоположно лежащих пятиугольников, 10 осей третьего порядка, проходящих через 20 противоположно лежащих шестиугольников, 30 осей второго порядка, проходящих через противоположно лежащие шестьдесят

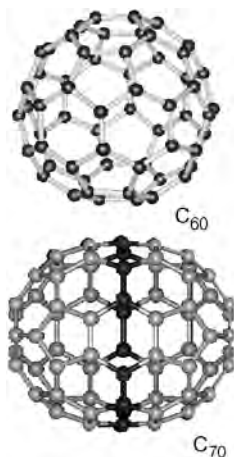


Рис. 5. Структуры фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$

ребер шестиугольник-шестиугольник, 30 осей второго порядка, проходящих через все противоположные шестьдесят вершин фигуры.

Существует также несколько типов плоскостей симметрии пятого, третьего и второго порядков. Происхождение термина фуллерен связано с именем американского архитектора Букминстера Фуллера, который применял такие структуры при конструировании куполообразных зданий еще в конце XIX и начале XX веков.

Надо сказать, что история открытия фуллерена оказалась весьма эффектной и поучительной: в ней пересеклись простые геометрические соображения, квантово-химический расчет и астрономические наблюдения, которые предшествовали лабораторному химическому эксперименту. Еще в 1970 году Осава в Японии предположил высокую стабильность молекулы  $C_{60}$  в виде усеченного икосаэдра [4], а в 1973 году советские химики Д. А. Бочвар и Е. Г. Гальперн [5] провели первые квантово-химические расчеты такой гипотетической структуры — замкнутого полиэдра  $C_{60}$ . Расчет показал, что подобная структура углерода имеет закрытую электронную оболочку и действительно должна обладать высокой энергетической стабильностью. Эти работы были малоизвестны вплоть до второй половины 1980-х годов, пока не получили неожиданного экспериментального подтверждения в астрономии. Мощным стимулом к исследованию и синтезу новых форм углерода стало предположение о том, что источником диффузных полос (известных еще с тридцатых годов двадцатого столетия), испускаемых межзвездной материей в ближнем ИК диапазоне, являются молекулы  $C_{60}$ , имеющие структуру усеченного икосаэдра. В лабораторных условиях впервые подобная молекула была зарегистрирована в масс-спектрах сажи как углеродный кластер с магическим числом 60 [6–9]. Это послужило началом исследования различных свойств данного кластера. В результате была надежно идентифицирована замкнутая сферическая структура молекулы  $C_{60}$ , объясняющая ее повышенную стабильность

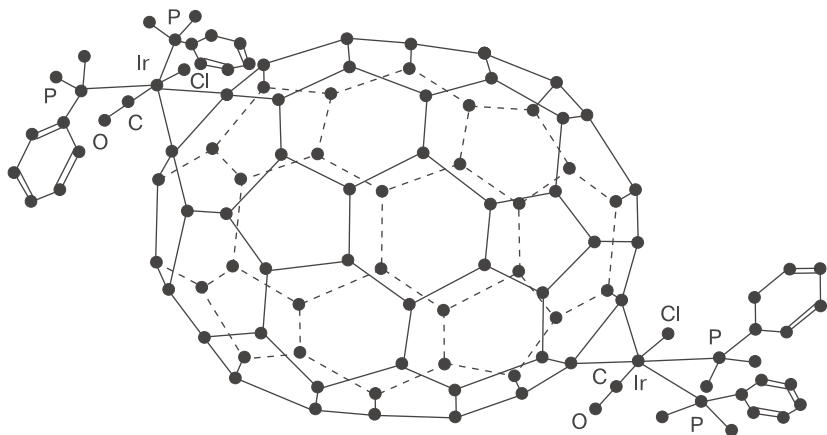
Наряду с этим было показано, что высокой стабильностью обладает также и молекула  $C_{70}$ , имеющая форму замкнутого сфероида. В настоящее время установлено, что элементарный углерод способен образовывать сложные вогнутые поверхности, состоящие из пяти-, шести-, семи- и восьмиугольников. Открыты бесчисленные формы элементарного углерода, от самого низшего фуллерена  $C_{20}$ , обнаруженного совсем недавно [10] и имеющего форму

правильного додекаэдра, состоящего из 12 углеродных пятиугольников, до гигантских фуллеренов, состоящих из сотен атомов, многослойных «матрешек», «луковичных» структур и т. д. [11–19].

Создание к 1990 году эффективной технологии синтеза, выделения и очистки фуллеренов в конечном итоге привело и к открытию многих необычных свойств фуллеренов. Электрические, оптические и механические свойства фуллеренов в конденсированном состоянии указывают как на большое разнообразие физических явлений, происходящих при участии фуллеренов, так и на значительные перспективы использования этих материалов в электронике, оптоэлектронике и других областях техники.

С открытием фуллеренов многие связывают и возможный переворот в органической химии. Молекулы фуллеренов, в которых атомы углерода связаны между собой как одинарными, так и двойными связями, являются трехмерными аналогами ароматических структур. К внешней поверхности фуллеренов могут присоединяться атомы фтора, водорода и др., а также довольно сложные химические группы (рис. 6).

Уникальными соединениями фуллеренов являются эндоэдральные комплексы (рис. 7). В этих соединениях, уже синтезируемых в макроколичествах, один или несколько атомов металлов, неметаллов или даже отдельных молекул помещаются внутри углеродной сферы.



**Рис. 6.** Пример фуллерена  $C_{70}$  со сложными координационными аддендами на поверхности углеродной сетки связей [20]

[ . . . ]