

№3 Лекция

Көміртекті нанобөлшектердің талшықтәрізді формасының морфологиясы

Дәрістің мақсаты: көміртекті нанотүтікшелер құрылымының өзгеруімен (ахиральды "кресло", ахиральды "зигзаг" және хиральды) және оларды алу әдістерімен, құрылғыларымен таныстыру.

КӨМІРТЕКТІ НАНОТҮТІКШЕЛЕР

Жапондық ғалым Сумио Ииджиманың 1991 жылы көміртекті нанотүтікшелердің микрометрлерін көрсететін мақаласынан кейін бүкіл әлем ғалымдарының түтіктерге деген қызығушылығы артты. Ииджима оларды көміртекті молекулалық талшықтар деп атады. CNT графен қабатымен қапталған наноөлшемді көміртекті цилиндрден тұрады.

Ақаулы көміртекті нанотүтікшелер диаметрі 1-ден 120-150 нм-ге дейінгі және ұзындығы жүздеген микрометрге дейінгі цилиндрлерге графиттің жалпақ атомдық торын жіксіз орау нәтижесінде пайда болады. Графен қабатының қабілетіне байланысты үш түрлі цилиндрлік КНТ ажыратуға болады: ахиральды тип "кресло" (әр алтыбұрыштың екі жағы нанотүтікшелер осіне перпендикуляр орналасқан) және ахиральды тип "зигзаг" (әр алтыбұрыштың екі жағы нанотүтікше осіне параллель орналасқан) және хиральды (спиральды алтыбұрыштың жақтарын 0 немесе 90 к-ден басқа бұрышта орналастыру нанотүтікшенің осьтері).

КНТ бетінің екі өлшемді құрылымы қайтару векторымен сипатталады (хиральдылық) Ch және (1.2) теңдеуімен анықталады :

$$Ch = na_1 + ma_2 \quad (1.2)$$

a_1 және a_2 -алтыбұрышты тордың бірлік векторлары, n , m -бүтін сандар (хиральді индексі). Индекстерді енгізу суретте көрсетілген. 1.37.

n және m шамалары d (1.3) нанотүтікшесінің диаметріне байланысты:

$$d = (a/\pi) [3 (n^2 + m^2 + mn)]^{0,5}, \quad (1.3)$$

a - жазық көміртекті және хиральды бұрыштық (θ шамасы 0 мен 300 шамасы арасында орналасқан зигзаг конфигурациясынан (1.4) ауытқу шамасын көрсетеді) тордағы атомаралық қашықтық (0,1421 нм):

$$\theta = \arctg[-3m/(2n+m)] \text{ не } \theta = \arctg[-3m/(2m+n)] \quad (1.4)$$

Орындық түріндегі ахиральды КНТ индексі (n,n) және $\theta=300$, ал зигзаг түріндегі хиральды КНТ индексі $(n,0)$ немесе $(0, m)$ және $\theta=00$, хиральды КНТ индексі (n,m) $0<\theta<300$ шегінде.

КНТ (N,0) радиусы R нм 0,0392 N нм теңдеуімен, ал КНТ (n, n) радиусы r нм 0,0678 N теңдеуімен анықталады.

Осы теңдеулерді қолдана отырып, КНТ диаметрлерінің шамаларын анықтауға болады:

| | | | | | | | |
|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|---------|
| (n, m) | (3,3) | (6,0) | (5,5) | (10,0) | (10,10) | (15,0) | (15,15) |
| d, нм | 0,4068 | 0,4704 | 0,6780 | 0,7830 | 1,356 | 1,176 | 2,034 |

Ең кіші және ең үлкен BCNT диаметрлері сәйкесінше 0,3 және 5 нм құрайды.

Нанотүтікшелер бір немесе көп қабатты болуы мүмкін, теориялық қабаттардың саны шектелмейді, бірақ олар әдетте он немесе бірнеше ондағаннан аспайды. Екінші және одан кейінгі атомдық қабаттардың диаметрі бірінші ішкі қабаттың диаметрімен анықталады. Бұл жағынан нанотүтікшелер құрылымы бойынша сарымсақ фуллерендеріне ұқсайды.

Екі қабатты КНТ тұрақты түтіктердің қатарына жатады. Олар бірнеше құрылымдық нұсқаларды құра алады. Оларды төрт топқа бөлуге болады: зигзаг@ зигзаг, орындық@кресло, зигзаг@ кресло, орындық@ зигзаг. Алғашқы екі түрдің радиустары (1.5) және (1.6:) формулалары бойынша анықталады

$$r = 0,173n_{\text{зигзаг}} + 0,878 \text{ нм} \quad (1.5)$$

$$r = 0,0578n_{\text{орындық}} + 0,507 \text{ нм} \quad (1.6)$$

Екі қабатты CNT сыртқы түтігі көбінесе жартылай өткізгіш болып саналады, ал ішкі түтігі металл тәрізді немесе жартылай өткізгіш болып саналады.

КНТ-ның көп қабатты дизайны әр түрлі болуы мүмкін: олар коаксиалды цилиндрлерден ("орыс қаптамасы") пайда болуы мүмкін, орамдар түрінде немесе "қағаз– маше" түрінде болуы мүмкін.

Нанотүтікшелер қабаттарының құрылымының кеңістіктік сәйкестігі, яғни 0,34 нм-ге жақын қабаттар арасындағы қашықтықты сақтау қабаттан қабатқа өту кезінде хиральды бұрыш өзгерген кезде ғана мүмкін болады. Нанотүтікшелер құрылымының ерекшелігі олардың материал ретінде қолданылуын анықтайды, синтез кезінде құрылымы әртүрлі нанотүтікшелер алынады.

Көп жағдайда нанотүтікшелердің ұштары алтыбұрыштармен бірге конустық және жартылай өткізгіш жабындармен жабылған, көміртек атомдарының конфигурациясының тұрақтылығы төмендеген бесбұрыштары

бар. Бұл "қақпақтардың" қапталындағы жазықтықтарға қарағанда жоғары химиялық белсенділікті көрсетеді. Жарты шар тәрізді "қақпақтар" фуллерен молекулаларының бөліктеріне ұқсайды. Салыстырмалы түрде жиі бөлінетін нанотүтікшелерде (10.10) ұштарында сфералық с240 фуллереннің жартысынан тұратын "қақпақтар" болады.

Көп жағдайда көміртекті нанотүтікшелердің синтезі көміртектің басқа модификацияларының пайда болуымен қатар жүреді: фуллерендер, нанобөлшектер, аморфты көміртек. Қоспалар мен нанотүтіктердің шығу қатынасы синтез шарттарымен анықталады. Сондықтан қоспаларды тазарту нанотүтікшелерді синтездеудің маңызды мәселесі болып табылады. Жаңа функционалды және құрылымдық материалды алудың үлкен саласы- көміртекті нанотүтікшелер арқылы түрлендіру.

Нанотүтікшелерді алу әдістері

Наноөлшемді бөлшектерді алу, бөлу, оқшаулау және белгілі бір құрылымның нанозаттарын тазарту әдістерін әзірлеу, белгілі материалдарға әртүрлі нанобөлшектерді қосудың әсерін зерттеу мақсатындағы міндеттер қазіргі уақытта негізгі ғылыми мәселелердің қатарына жатады. Оларды шешу үшін әлемнің көптеген физика-химиялық, материалтану және минералогиялық зертханалары жұмыс істейді.

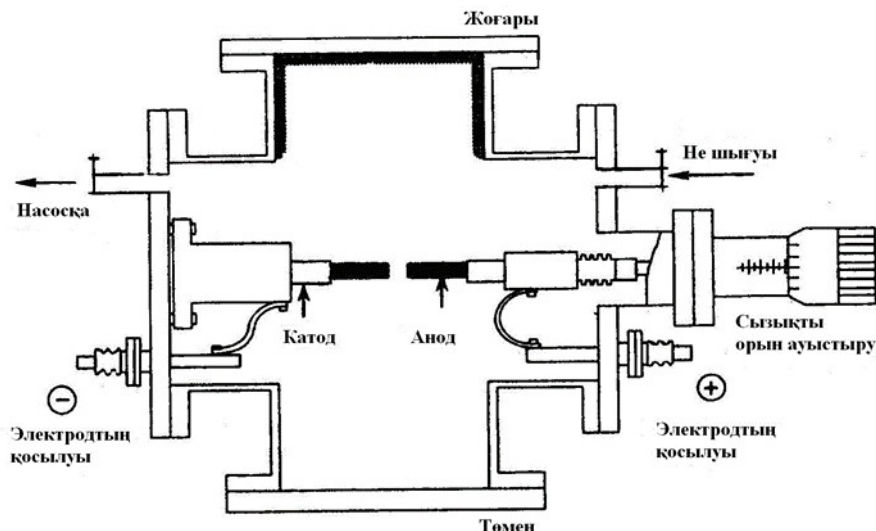
Наноөлшемді құбырлы бөлшектерді алудың кейбір нақты әдістерін қарастырайық.

Доғалық булану техникасы. Нанотүтікшелерді синтездеу үшін әртүрлі реакторлардың көптеген нұсқалары қолданылады, бірақ ең жақсы түрі- вакуумдық камера.

Құрылғы белгілі бір қысымда үздіксіз гелий ағынын жасайтын диффузиялық сорғымен қосылған шыны камерадан тұрады. Электродтардың рөлін екі графит таяқшасы атқарады, оларды мүмкіндігінше салқындату керек. Анод - диаметрі 6 мм ұзын таяқша, катод таяқшасы әлдеқайда қысқа және диаметрі 9 мм. доғалық булану кезінде екі электрод арасындағы қуыс тұрақты болуы керек (шамамен 1 мм). Разряд 20 вольт тұрақты кернеуде жүргізіледі. Ток штанганың диаметріне, олардың арасындағы қашықтыққа, газ қысымына және т.б. байланысты, бірақ қысым әдетте 50-100 а

диапазонында

болады.



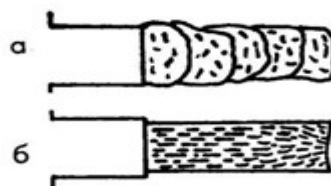
Сурет.3.1. Фуллерендер мен нанотүтіктерді өндіруге арналған доғалық буландырғыш құрылғының схемасы (мұнда жиі қолданылатын электродтарды салқындату көрсетілмеген).

Жоғары сапалы нанотүтікшелерді алу процесінде гелий қысымы маңызды рөл атқарады. Түтіктер санының артуы қысымның 20-дан 500 торрға дейін жоғарылауымен байқалады.

Үлгі ретінде 500 Торрдан жоғары қысым кезінде айқын өзгерістер байқалмады, бірақ жалпы төмендеу байқалды. Осылайша, нанотүтікшелерді алу кезінде 500 торр гелий қысымының оптимумы.

Тағы бір маңызды фактор-ток күші. Үлкен ток жеке нанотүтікшелері бар қатты көбік материалының пайда болуына әкеледі. Сондықтан тұрақты плазманы ұстап тұру үшін ток мүмкіндігінше аз болуы керек.

Үшінші маңызды фактор-электродтарды салқындату. Әлсіз салқындату күріште келтірілген қабатты "көміртектің" пайда болуына әкеледі. 3.2, а. мұндай көміртектерде нанотүтікшелер шағын жолақтарда орналасады және кездейсоқ бағытталады. Ал жылдам салқындату Цилиндрлік және біртекті түтіктердің пайда болуына әкеледі (сурет. 3.2, б).



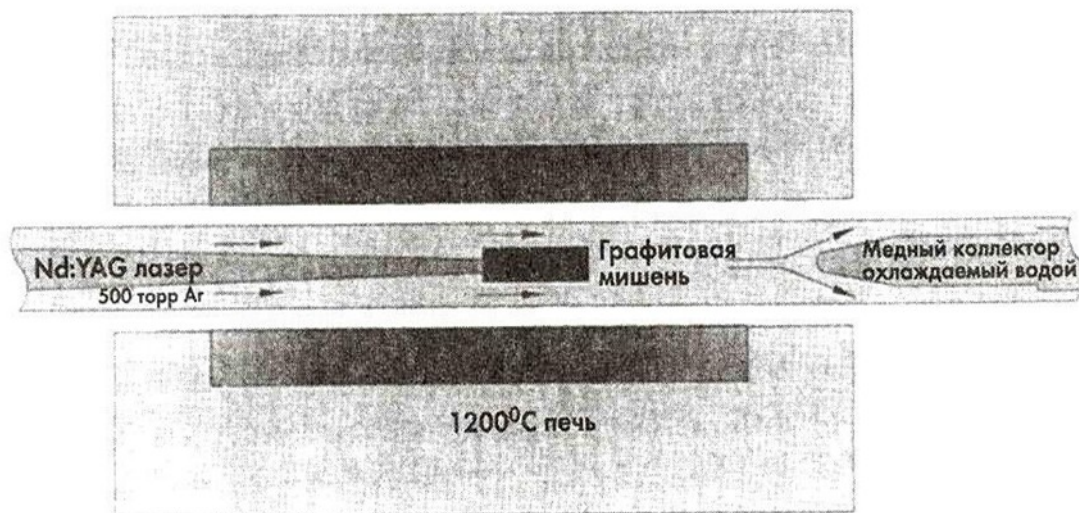
Сурет.3.2. Доғалық булану кезінде катодта пайда болатын "нагар" схемасы. а-бүктелген құрылымы бар пакет, б-материалдың нанотүтікшелерінен тұратын ұзартылған

Көміртектің бұл түрі балқытылған материалдың қатты сыртқы қабығынан және жеке нанотүтікшелер мен нанобөлшектерден тұратын өте жұмсақ талшықты орталықтан тұрады.

Көміртек буының конденсациясы. Нанотүтікшелерді алудың келесі әдісін 1992 жылы Леонид Чернозатонский бастаған Ресей Ғылым академиясының ғалымдар тобы ашты. Бұл зерттеушілер графитті жоғары вакуумда (10-6 торр) буландыру үшін электрондар шоғырын қолданды және кварц сияқты пластинада конденсацияланған материалды жинады. Нәтижесінде, мұндай тұндырылған материал көптеген ұзартылған талшықтардан тұратыны анықталды, авторлардың пікірінше, бұл көміртекті нанотүтікшелер. Жоғары өнімді сканерлейтін электронды микроскопия конденсацияланған пластинада көп мақсатты нанотүтікшелер бар екенін анықтады.

Бу конденсациясы кезінде нанотүтікшелерді алуды Гавайи университетінің ғалымдары Маохуа Ге мен Клаус Саттлер де зерттеді. Олардың жағдайында көміртек фольганы резистивті қыздыру арқылы көміртегі буларын алды және алынған бу 10-8 торр вакуумында жай ғана ыдырап кеткен жоғары бағытталған пиролиз графитіне отырғызылды. Бұл әдіспен көп қабатты және бір қабатты нанотүтікшелерді алуға болады.

1995 жылы Раис университетінің Смолли тобы пеште лазерлік булану арқылы көміртекті нанотүтікшелерді синтездеуге болатынын хабарлады (сурет.3.3).



Сурет.3.3. Смолли тобындағы пеште лазерлік булану арқылы нанотүтікшелер мен нанобөлшектерді алуға арналған орнату схемасы

Тасымалдаушы газдың рөлін гелий немесе аргон атқарды, ал пештің температурасы 1200 °С шамасында болды. конденсацияланған материал сызбада көрсетілгендей сым табанында жиналды және оның құрамында жоғары графиттелген және құрылымы жақсы нанотүтікшелер мен

нанобөлшектердің көп мөлшері бар екені анықталды. Смоллидің одан әрі жұмысының нәтижесінде пештегі лазерлік булану процесінде бір қабатты нанотүтікшелердің шығымы өте үлкен болды.

Пиролитикалық әдіс. Шиншу университетінде жұмыс істейтін Маринобу Эндо мен оның Сассеки ғалымдарымен әріптестерінің жұмысының нәтижесінде сутегі ортасында бензолды пиролиздеу арқылы көп қабатты нанотүтікшелер алуға болатындығы анықталды. Олардың әдісі бойынша бензол мен сутегі буларын орталық графит таяқшасы орналасқан керамикалық реактор құбырына паллет ретінде енгізу жүргізілді. Температура 1000 °C дейін көтерілді және осы жағдайларда бір сағат бойы сақталды. Содан кейін реактор бөлме температурасына дейін салқындатылып, аргонмен тазартылды. Тұндырылған материал кейін