

Э.Г. Раков

Нанотрубки и фуллерены

Учебное пособие

Рекомендовано Ученым советом Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по специальности «наноматериалы»

Издательство «Университетская книга»
Москва
2006

Оглавление

Предисловие	4
Глава 1. Введение	7
1.1. Основные углеродные материалы	7
1.2. Общая классификация углеродных материалов	12
Вопросы и задания к главе 1	14
Глава 2. Фуллерены	15
2.1. Краткая история открытия	15
2.2. Строение, номенклатура	16
2.3. Физические и термодинамические свойства	19
2.4. Химические свойства	25
2.5. Методы получения фуллеренов	42
2.6. Фуллерены в природе	48
2.7. Потенциальные области применения фуллеренов	49
2.8. Фуллереноподобные вещества	53
Вопросы и задания к главе 2	55
Глава 3. Углеродные нанотрубки	55
3.1. История открытия и этапы развития	55
3.2. Строение простейших нанотрубок	58
3.3. Морфологические формы нитевидных углеродных наночастиц	65
3.4. Физические свойства углеродных нанотрубок	76
Вопросы и задания к главе 3	76
Глава 4. Химия углеродных нанотрубок	77
4.1. Раскрытие и разрезание	78
4.2. Функциялизация	86
4.3. Реакции кислотных функциональных групп	89
4.4. Фторирование	93
4.5. Другие способы ковалентной функциялизации	95
4.6. Солюбилизация	98
4.7. Нековалентное связывание	101
4.8. Заполнение внутренних полостей	107
4.9. Замещение атомов углерода	114
4.10. Образование соединений «гость-хозяин»	116
4.11. Сорбция газов и паров	118
4.12. Декорирование углеродных нанотрубок	121
4.13. Самосборка и позиционная сборка нанотрубок	125

4.14. Полимеризация	132
4.15. Присоединение биомолекул	133
Вопросы и задания к главе 4	137
Глава 5. Методы получения углеродных нанотрубок, нановолокон и материалов на их основе	138
5.1. Возгонка-десублимация графита	138
5.2. Пиролиз углеводородов	147
5.3. Другие методы получения углеродных нанотрубок	182
5.4. Очистка углеродных нанотрубок	186
5.5. Получение композитов с углеродными нанотрубками	190
5.6. Получение нанобумаги и макроволокон с углеродными нанотрубками	194
Вопросы и задания к главе 5	202
Глава 6. Области применения углеродных нанотрубок и нановолокон	203
6.1. Композиты	203
6.2. Функциональные устройства	206
6.3. Другие области	216
Вопросы и задания к главе 6	219
Глава 7. Нанотрубки неорганических веществ	219
Вопросы и задания к главе 7	229
Глава 8. Методы характеристики нанотрубок	230
Вопросы и задания к главе 8	233
Заключение	233
Цитированная литература	235

Предисловие

Открытие фуллеренов и идентификация углеродных нанотрубок стимулировали резкий всплеск исследований этих и подобных им веществ, в определенной степени стали этапом в развитии материаловедения, приборостроения и возникающей нанотехнологии.

В 2002 г. в России создано новое направление в образовании: «нанотехнология», в рамках которого имеются две специальности: «наноматериалы» и «нанотехнология в электронике». В Российском химико-технологическом университете (РХТУ) им. Д.И. Менделеева была организована кафедра нанотехнологии и наноматериалов и в 2003 г. на неё осуществлен первый прием студентов. Подобные кафедры сейчас имеются и в ряде других технических университетов страны. На студентов, обучающихся на этих и родственных им кафедрах, в первую очередь ориентировано учебное пособие.

Пособие имеет некоторую предисторию. *Несколько лекций по курсу «Функциональные неорганические материалы», созданного и прочитанного мною в 1990–2001 гг. в РХТУ им. Д.И. Менделеева, были посвящены фуллеренам и нанотрубкам.* В 1999–2000 гг. сотрудникам кафедры технологии кристаллов и заведующему этой кафедрой читался курс лекций по углеродным нанотрубкам. Небольшой факультативный курс лекций «Основы нанотехнологии», который был прочитан в 2000–2002 гг., также содержал сведения о фуллеренах и нанотрубках. В 2005 г. студентам и аспирантам нескольких кафедр РХТУ им. Д.И. Менделеева был прочитан факультативный курс лекций «Фуллерены и нанотрубки». Кроме того, в 1999–2006 гг. я опубликовал несколько обзоров, посвященных нанотрубкам. Эти лекции и публикации послужили основой настоящего пособия, которое в предлагаемом виде включает значительно дополненный и по возможности обобщенный материал.

Основное место в учебном пособии занимают *углеродные нанотрубки и нановолокна*, что связано с моими научными интересами и, как предполагается, отвечает потенциальной роли нанотрубок в развитии современного материаловедения. Фуллеренам отведена сравнительно скромная роль, и сведения о них приводятся главным образом в качестве своеобразного введения, для представления общей картины строения и свойств углеродных наноматериалов.

Нанотехнология – междисциплинарное направление. Поэтому «уложить» сведения о двух важнейших материалах нанотехнологии в рамки какой-либо одной ветви фундаментальной науки невозможно. *Содержание книги основано на положениях неорганической, органической, физической и коллоидной химии, изложение базируется на определенных понятиях химической технологии, материаловедения и*

предполагает знание основ химии твердого тела, кристаллографии и некоторых начал биохимии.

В предлагаемой книге нет готовых рецептов и рекомендаций, ее целью является *общий обзор накопленных сведений*. Она показывает лишь тенденции и раскрывает некоторые возможности, открывающиеся перед материаловедами, химиками, физиками и биологами. При этом, если иметь в виду технологию, далеко не все возможности будут реализованы хотя бы по экономическим причинам.

Учебное пособие на предлагаемую тему может считаться первым, поэтому предполагалось, что основной задачей является собрать факты и расставить их по возможности в таком порядке, чтобы между этими фактами была видна связь. Главной задачей было показать своеобразную иерархию сведений и их соподчиненность. Создав основную структуру ниш, далее можно заполнять эти ниши новой информацией, дробить отдельные ниши, присоединять к ним новые. Такой подход вызван тем, что область знаний, которой посвящено учебное пособие, развивается очень быстро. Так, число статей, посвященных фуллеренам, в 1991 г. превысило 300, а уже в 1993 г. – 1300 в год и держится на этом уровне. Количество оригинальных и обзорных статей по углеродным нанотрубкам еще в 2000 г. перешло рубеж в 1000, а сейчас значительно превосходит число публикаций по фуллеренам.

Большой интерес к предмету обуславливает также и определённую «невылежанность» информации. Это в известной степени также сказалось на построении и содержании учебного пособия, которое, в соответствии с замыслом, содержит значительно больше сведений, чем это необходимо для первого знакомства с нанотрубками. Для облегчения этого знакомства принята двухуровневая схема построения текста: детализация часто дается более мелким шрифтом.

Не устоялась и терминология по нанотрубкам. Видимо, поэтому в научных статьях можно встретить термины, которые скопированы с чужого языка, хотя имеют русские эквиваленты. Примеров много: «тубулен» вместо «трубка», «одностенный» вместо «однослойный», «депозит» вместо «осадок», «прекурсор» вместо «предшественник», «мисфитные структуры» вместо «структуры несоответствия», «сурфактант» вместо «ПАВ», «пипод» вместо «стручок», «онион» вместо «луковица», «субстрат» вместо «подложка», «тест-трубы» вместо «пробирки» и др. Нередко встречаются и вовсе уродливые слова и выражения, в которых русские корни сочетаются с иностранными («мультислойный») или русские слова чередуются с написанными латиницей английскими. Почему-то особенно популярна аббревиатура «CVD» вместо «химическое осаждение из газовой фазы, ХОГФ». Однако русский язык достоин более бережного отношения, специальные

знания не заменяют общей культуры, поэтому в учебном пособии предпринята попытка сдержать бездумное использование чуждых слов и выражений. Насколько это удалось – судить читателю.

Книга основана на многочисленных оригинальных публикациях, вместе с тем ссылки во избежание загромождения текста даны лишь на наиболее важные и оригинальные работы. Значительную часть ссылок можно найти в цитируемых обзорах.

Информационному обеспечению работы над обзорами, лекциями и книгой способствовало многолетнее и плодотворное сотрудничество с редакторами реферативного журнала «Химия» Н.А. Василенко, О.Е. Горчаковой, и Н.И. Кирилловой, которым я глубоко благодарен.

Благодарю редколлегию журнала «Успехи химии», издательства «Элзевир» (Elsevier), «Вилей и сыновья» (John Wiley and Sons Ltd), Америанское химическое общество и Американское физическое общество за разрешения воспроизвести в учебном пособии некоторые опубликованные ранее материалы (заимствования указаны в тексте).

Должен выразить признательность всем, кто передавал или присылал мне оттиски своих обзоров и статей, результаты своих работ, наиболее важные и интересные статьи других авторов, указывал ссылки на такие статьи и книги. Здесь должен подчеркнуть вклад Ю.М. Балаклиенко, Е.И. Гиваргизова, Б.М. Гинзбурга, А. Горбунова, А.В. Елецкого, А.Л. Ивановского, Е. Каца, Н.А. Киселева, А.С. Котосонова, А.В. Крестинина, Г.Г. Кувшинова, Е.Ф. Куковицкого, Х. Лорана, А.Г. Насибулина, А.В. Окотруба, Б.В. Пешнева, Б.В. Спицына, Б.П. Тарасова, Л.А. Чернозатонского, Ю.М. Шульги. Некоторые материалы были любезно предоставлены компаниями «Шова Дэнко» и «Жастеро».

Разделы текста, связанные с биологией, были прочитаны доц. Н.М. Мурашовой, полезные дополнения и замечания которой были с благодарностью приняты.

Некоторые расчеты для книги были выполнены аспирантами С.Н. Блиновым и И.Г. Ивановым. В книге частично использованы экспериментальные данные, полученные этими аспирантами, а также аспирантами Д.А. Гришиным, И.В. Аношкиным, доцентом Ю.В. Гавриловым и студентами-дипломниками. При написании обзоров и книги большую помощь оказал аспирант И.В. Аношкин, взявший на себя значительную часть работы по поиску и подбору необходимой литературы, а также по оформлению иллюстраций. Спасибо им всем.

Не могу не выразить свою признательность Елене Васильевне Раковой, без решающего участия которой книга вообще не могла бы появиться.

Вместе с тем, за все недочеты текста и иллюстраций полную ответственность несу только я. Буду благодарен читателям за указания о таких недочетах и сообщаю свои адреса: rakov@rctu.ru; 125047

Москва, Миусская пл., 9, кафедра нанотехнологии и наноматериалов РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Было бы логично излагать материал в предлагаемой книге по принципу «от простого к сложному», в рассматриваемом случае от графита (плоская структура) к углеродным нанотрубкам (изогнутые в одном направлении графитовые плоскости), наноконусам и далее к фуллеренам (изогнутые в двух направлениях плоскости). Однако это не отвечало бы истории открытия новых форм углерода и последовательности накопления знаний об этих формах. Кроме того, несмотря на то, что многие разделы химии фуллеренов исследованы раньше и более детально, химия нанотрубок значительно разнообразнее химии фуллеренов и дает больше возможностей для создания новых материалов. Поэтому фуллерены рассматриваются первыми.

Глава 1. Введение

1.1. Основные углеродные материалы

На русском языке опубликовано четыре книги, посвященных фуллеренам и нанотрубкам. Это перевод монографии П.Харриса с дополнениями Л.А.Чернозатонского (см. в списке литературы по фамилиям авторов авторов), монографии коллективов авторов во главе с В.И.Трефиловым и с А.Л.Ивановским (см. Захарова, 2005), а также небольшое учебное пособие В.В.Рыбалко.*

Первая из них очень содержательна, всесторонне освещает углеродные нанотрубки и родственные им структуры, богато иллюстрирована, однако написана довольно давно (английский вариант опубликован в 1999 г.), не раскрывает достижений последних лет и испытывает сильное влияние тенденций того времени: удивляться каждому наблюдению, каждому снимку, каждому расчету, если они посвящены нанотрубкам. Основной массив знаний по нанотрубкам был получен после выхода оригинала этой книги в свет. Дополнениям, сделанным редактором, отведено очень мало места.

В книге Трефилова с соавт. нанотрубкам посвящена лишь одна глава, основное внимание в которой уделено методам получения. Учебное пособие Рыбалко невелико по объему. Монография Ивановского освещает рассматриваемую область весьма детально и квалифицированно. Остается лишь сожалеть, что она посвящена главным образом нанотрубкам неорганических веществ, да и то не всех, и поэтому в нее не вошли многие результаты исследований углеродных нанотрубок.

Все эти издания в той или иной степени были использованы при написании предлагаемого курса, однако ни одно из них по

* Учебное пособие «Фуллерены» (Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский, И.В. Трушков, И.Н. Иоффе. – М.: Изд. «Экзамен», 2005. – 688 с.) вышло в серии «Учебное пособие для вузов» после сдачи рукописи пособия «Нанотрубки и фуллерены» в работу.

изложенным выше причинам не стало основой этого курса. Кроме того, в них, как и во многих других публикациях, нет согласования терминологии, что свойственно любой быстро развивающейся отрасли знаний. Поэтому прежде всего необходимо привести принятые в учебном пособии определения основных структур, частиц и материалов.

Графены – плоские сетки из атомов углерода, расположенных в углах правильных шестиугольников* на расстоянии 0,1418 нм (рис. 1). Каждый атом углерода соединен в графенах с тремя соседними атомами. Графены образуют слои в кристаллах графита (рис. 2), а также более сложные формы (см. далее). В распространенном графите с гексагональной кристаллической структурой межслоевые расстояния составляют 0,3354 нм.

Кромки графенов могут иметь одну из двух основных форм: типа **кресла** (рис. 3, а) и **зигзага** (рис. 3, б). Атомы углерода в середине графеновых листов, на кромках типов кресла и зигзага отличаются друг от друга энергетически и могут по-разному вести себя при адсорбции и в химических реакциях.

В 2004 г. путем расщепления графита удалось получить отдельные плоские графеновые листки (Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов в пос. Черноголовка, Россия, и Университет Манчестера, Великобритания) – материал, который обладает двумерной баллистической проводимостью металлического характера и выдерживает токи до 10^8 А/см².

Фуллеренами называют класс молекул, состоящих из атомов С и образующих оболочки с 12 пятиугольными кольцами и двумя или более шестиугольными кольцами. Каждый атом С в фуллеренах соединен с тремя соседними атомами, общее число атомов всегда четное. Каждый фуллерен содержит $2(10 + n)$ атомов углерода, где n – число шестиугольников (n не может быть равно единице). Пятиугольники в классическом фуллерене С₆₀ (рис. 4, а) друг с другом не сочленяются и отделены один от другого не более чем одним шестиугольником (*правило изолированных пятиугольников*). У фуллеренов с числом атомов более 60 пятиугольники могут быть разделены большим числом шестиугольников (рис. 4, б).

Фуллереноподобные вещества – неорганические соединения в форме замкнутых сферических молекул или сферических многослойных частиц.

Луковичные углеродные структуры (многослойные фуллерены, гиперфуллерены) образованы вложенными один в другой фуллеренами (рис. 5) и могут содержать более 10 концентрических слоев. Их форма часто отличается от правильной шарообразной и является переходной к

* Новые термины выделены в разделе полужирным курсивом, определения даны светлым курсивом.

многослойным полиэдрическим наночастицам. Эти частицы (рис. 6) могут иметь в сечении строение, близкое к треугольнику или шестиугольнику со сглаженными углами, величина которых близка к 60° . У некоторых структур такие углы составляют около 120° . Межслоевое расстояние в луковичных и полиэдрических структурах близко к межслоевому расстоянию в графите или несколько превышает его. Встречаются полиэдрические наночастицы, содержащие во внутренней полости другие вещества – металлы, карбиды и др.

Наноконусы (нановоронки, нанорожки) – *конические или цилиндро-конические частицы, образованные свернутыми графеновыми листками*, обычно бесшовными. При этом наиболее устойчивые структуры образуются, когда пятиугольники не сочленяются друг с другом и разделены один от другого не более чем одним шестиугольником, т. е. действует правило изолированных пятиугольников. Угол в вершине конуса α_k в этих случаях определяется числом топологических дефектов – пятиугольных циклов, сосредоточенных в вершине (n):

$$\sin(\alpha_k/2) = 1 - (n/6).$$

Один внедренный в графеновую сетку пятиугольник соответствует углу $112,9^\circ$ (рис. 7), два – $83,6^\circ$, три – $60,0^\circ$, четыре – $38,9^\circ$, пять – $19,2^\circ$. Внедрение шести пятиугольников соответствует значению $\sin(\alpha_k/2) = 1$ и $\alpha_k = 0$, т. е. формированию трубки.

Наноконусы могут быть многослойными и иметь структуру «бумажного куллка», а при нарушении правила изолированных пятиугольников имеют отличные от приведенных выше значения угла конусности. Первый синтез наноконусов проведен в 1994 г. (Харрис, 1994).

Нитевидными в материаловедении условно принято называть образования, длина которых превышает диаметр в 100 раз и более. К ним относятся нанотрубки (НТ), нановолокна (НВ), наностержни, газофазные углеродные волокна, графитовые усы и обычные углеродные волокна.

Согласно общепринятому (хотя также условному) определению **наночастиц** (нанокристаллов) как *частиц, хотя бы одно измерение которых не превышает 100 нм*, к НТ и НВ следует относить нити с диаметром не более этой величины. В отношении наноконусов это означает, что диаметр их основания или высота также не должны быть более 100 нм.

Нанотрубки – *нитевидные наночастицы из атомов углерода или других элементов, содержащие протяженную внутреннюю полость*. По химическому составу НТ могут относиться к простым веществам, бинарным, тройным и более сложным соединениям, а также иметь слоистое строение из двух и более веществ. Наиболее распространенные

и изученные углеродные НТ (УНТ) образуются при сворачивании графеновых плоскостей.

В сечении НТ бывают круглыми, овальными, уплощенными или полиэдрическими.

УНТ могут быть построены не только из графенов, но и из других плоских углеродных сеток – *пентагептита, хэкелитов, графинов*.

Плоская структура сетки сохраняется, если шестиугольные циклы графенов заменить на *пяти- и семиугольные циклы*, но так, чтобы каждые два сочлененных семиугольника соседствовали с двумя пятиугольниками, разделяя пятиугольники, а каждый пятиугольник был окружен шестью семиугольниками. Такая сетка названа *пентагептитом*.

Хэкелитовая сетка строится так, что *содержит пяти-, шести- и семичленные циклы*. Она может содержать повторяющиеся сочетания из трех семиугольников в окружении чередующихся пяти- и шестиугольников, или пяти- и семиугольники, связанные шестиугольниками. Теоретически допустимо существование *графинов* – *шестиугольных циклов, сочлененных линейными карбиновыми цепочками*.

Нановолокна (НВ) также принадлежат к нитевидным наночастицам, но отличаются от многослойных НТ (МНТ) *отсутствием протяженной внутренней полости*. Углеродные НВ (УНВ) весьма разнообразны по структуре и морфологии (см. разд. 3.3), многие из них содержат графеновые плоскости.

В научной литературе нет единого определения УНВ. Одни авторы относят все УНВ к многослойным УНТ, другие считают критерием принадлежности к УНВ коническое расположение графенов в стенках УНТ, третьи и четвертые полагают, что УНВ – это многослойные УНТ диаметром более 20 нм или более 50 нм. Встречается определение УНВ как сильно дефектных многослойных УНТ.

Наностержни (нанопроволоки) – *нитевидные частицы диаметром не более 100 нм, не имеющие внутренней полости и представляющие собой моно- или поликристаллы*.

Различие между НВ и наностержнями часто оказывается размытым.

Фуллерены, луковичные углеродные структуры, углеродные наноконусы, УНТ и УНВ относятся к наноматериалам. **Наноматериал** – *материал, состоящий из наночастиц или включающий в себя наночастицы*. Наноматериалы отличаются от обычных материалов не столько размерами отдельных частиц, сколько свойствами.

Материал – *обычно твердое вещество в форме, пригодной для строительства* (строительные материалы), *создания разнообразных конструкций* (конструкционные материалы), *а также изготовления рабочих элементов приборов* (функциональные материалы). Углеродные наноматериалы входят в группы конструкционных и функциональных материалов. В качестве функциональных материалов их обычно используют в виде тех или иных структур на подложках.

Газофазные углеродные волокна – *материалы, получаемые пиролизом раствора предшественника катализатора в органических растворителях в процессе с летучим катализатором* (см. разд. 5.2). После высокотемпературного отжига их строение напоминает

многослойные УНТ (МУНТ), но они отличаются значительно большим диаметром – до 1–15 мкм.

Графитовые усы состоят из *графеновых листов, свернутых в рулоны с небольшим углом конусности*. Они обнаружены в США (Бэкон, 1960) при электродуговом синтезе с графитовыми электродами в атмосфере Ar при давлении 9,3 МПа (92 атм). Их диаметр достигает 5 мкм, а длина – 3 см.

В последнее время сообщений о полученных таким методом графитовых усах не было.

Сажа (технический углерод) – *продукт пиролиза или термоокислительного разложения углеводородов*. Состоит из сферических частиц, объединенных в гроздевидные агрегаты, содержит углеродные полимерные слои различной степени упорядоченности (от двухмерных полициклических соединений до небольших по размеру графитоподобных кристаллов). В состав сажи помимо углерода (не менее 90%) входит хемосорбированный O₂ (до 5%), H₂ (до 0,8%), S (до 1,1%) и минеральные примеси.

Аморфный углерод представляет собой, по определению ИЮПАК (Международный союз по чистой и прикладной химии), *углеродный материал, не имеющий дальнего порядка*. Ближний порядок укладки атомов здесь существует, однако межатомные расстояния и валентные углы отличаются от присущих графиту более чем на 5%. Структура характеризуется относительно большой долей дефектов, кластеров дефектов и ненасыщенных (висячих) связей. Аморфный углерод образуется в результате интенсивного облучения других форм углерода (в том числе алмаза и фуллеренов) электронами или заряженными частицами, а также химических реакций и сдвиговых напряжений. Он содержит преимущественно углерод со связями типа sp^2 и sp^3 и обладает повышенной химической активностью.

Углеродные волокна – *продукты пиролиза, карбонизации и графитизации химических и природных волокон* (гидратцеллюлозы, сополимеров акрилонитрила, нефтяных и каменноугольных пеков). Пиролиз проводится в несколько стадий, карбонизация – при температурах около 1000 °С, графитизация – при температурах выше 1500–2000 °С. Они содержат до 99,5 мас.% углерода, имеют фибриллярное строение (рис. 8) и диаметр до десятков микрон. Фибриллы (области из ленточных графенов) вытянуты преимущественно вдоль оси волокна и чередуются с аморфными участками.

Сравнение обобщенных размеров некоторых упомянутых выше частиц приведено на рис. 9.

Межслоевое расстояние в МУНТ, УНВ и газофазных волокнах отличается (рис. 10): у МУНТ оно уменьшается с ростом диаметра, у

УНВ принимает различные значения, несколько превышающие расстояния в графите.

Недавно в микрокавернах, содержащихся в стеклоуглероде, были обнаружены новые и неожиданные вещества, родственные графиту: **графитовые полиэдрические кристаллы** (Гогоци, 2000; Роткин, 2002). Эти *ограниченные субмикронные частицы* напоминают ограниченные кристаллы аметиста в жеодах. Они состоят из *непрерывных графеновых слоев* с расстоянием между слоями 0,336 нм, могут иметь форму ограниченных иголок, стержней, колец, бочек и бипирамид (рис. 11), размер до нескольких микрон и обладать необычной осевой симметрией (седьмого и девятого порядка). С УНТ их объединяет то, что из вершин многих стержневидных кристаллов выходят МУНТ диаметром 5–20 нм, которые выглядят как стержень, на котором держится вся структура. «Кромки» графеновых плоскостей, выходящих на поверхность, соединены друг с другом своеобразными петлями, которые замыкают ненасыщенные (висячие) связи. Петли могут состоять из одного, двух, трех или четырех слоев. Такие кристаллы являются промежуточным звеном между графитом и УНТ.

Углеродные НТ, в отличие от фуллеренов, не являются молекулами в полном значении этого термина. Часто встречающееся определение нанотрубок как молекул нельзя признать вполне точным. Они не имеют строго определенной молекулярной массы, каждая трубка содержит свое число атомов С. Их нельзя отнести к обычным полимерам. Неясно, что надо принимать за мономерную молекулу: атом С, шестиугольник C_6 или кольцо из шестиугольников. Индивидуальные УНТ трудно отождествить с отдельной модификацией углерода, поскольку они не являются кристаллами. Это и не классические кластеры (группы близко расположенных, тесно связанных друг с другом атомов, иногда – ультрадисперсные частицы; связанные между собой атомы металла, окруженные лигандами), скорее их можно считать *кластерами особого вида*.

Такие одномерные кластеры могут образовывать кристаллы, но кристаллы тоже особого типа – с двумерным упорядочением (см. разд. 3.2). *Однослойные* УНТ (ОУНТ, ОНТ) напоминают полимерные молекулы простых веществ, *многослойные* УНТ (МУНТ, МНТ) ближе к структурированным частицам.

1.2. Общая классификация углеродных материалов

Для углерода характерно образование связей трех основных типов: sp , sp^2 и sp^3 (рис. 12). Графит имеет плоскую структуру с sp^2 -гибридизацией для σ -связей и p - для π -связей. Для графита, как для бензола, свойственно, что σ -связи локализованы, а π -электроны

образуют делокализованную систему. Каждая связь в графите на $1/3$ является двойной и на $2/3$ одинарной. Фуллерены и УНТ характеризуются наличием гибридных орбиталей, промежуточных между sp^2 и sp^3 , причем у каждого фуллерена своя строго определенная доля sp^3 -связей. Углеродные НТ в этом отношении ближе к графиту.

В научной и популярной литературе фуллерены считают новой аллотропической или полиморфной формой углерода, имея в виду, что старыми формами являются графит и алмаз или графит, алмаз и открытый А.М. Сладковым в 1960 г. карбин (Бульчев, Удод, 1995). Однако такой подход слишком упрощен и противоречив.

Аллотропия – существование одного химического элемента в виде двух или нескольких простых веществ. *Полиморфизм* – существование твердого тела одного состава в двух или нескольких кристаллических структурах.

Во-первых, если считать понятия аллотропии и полиморфизма применительно к кристаллическим телам равнозначными, то надо учитывать, что и графит, и алмаз имеют по меньшей мере по две кристаллические модификации. Во-вторых, карбин также может выделяться в нескольких кристаллических политипных модификациях (одна из которых – чаоит, или «белый углерод», обнаружена в природе в 1968 г.). В 1995 г. синтезированы еще две модификации, содержащие *полииновые цепочки* $-C\equiv C-C\equiv C-$ и названные карболитом (Дресселхауз, 1997). Допускается существование структур с линейными *поликумуленовыми цепочками* $=C=C=C=C=$. В-третьих, лишь алмаз и графит имеют на p - T -диаграмме углерода области термодинамической стабильности (рис. 13), а сама диаграмма не может описываться как однокомпонентная. В-четвертых, фуллерены – это обширный класс соединений, образующих в кристаллическом состоянии множество кристаллических форм. Как будет показано ниже, фуллерит C_{60} кристаллизуется с образованием трех модификаций, а фуллерит C_{70} – по меньшей мере четырех модификаций. Наконец, если все же рассматривать все фуллериты в качестве единой кристаллической модификации (что явно неверно), то неясно, куда отнести УНТ. В соответствующих разделах будет сказано об очень большом разнообразии этих кластерных частиц, их отличиях по числу слоев, величине диаметра, тонкому строению (в частности, хиральности) и о способности образовывать своеобразные гексагональные кристаллические решетки.

К новым кристаллическим модификациям углерода можно отнести интеркалаты на основе графита и фуллеренов (их молекулы внедрены в межслоевые пространства).

Помимо отмеченных веществ, было заявлено об открытии углерода(VI) (1972) и углерода(VIII) – (XII).

Нетрудно сделать вывод, что в действительности существует довольно большое и пока еще неизвестное число аллотропных (полиморфных) модификаций углерода.

Более плодотворной для классификации оказалась идея немецкого ученого Р.Б. Хайманна (Хайманн, 1997; Хайманн, Евсюков, 2003) представить различные формы углерода в виде *треугольной диаграммы*, отражающей возможность атома углерода находиться в одном из трех гибридных состояний: sp^1 , sp^2 и sp^3 (рис. 14). На такой диаграмме могут найти свое место и графит, и тетрауглерод, (подобно карбину, он состоит из атомов углерода, расположенных в линейных цепочках на расстоянии 0,119–0,138 нм), и многие еще не открытые формы.

При этом на сторонах треугольника находятся формы с двумя смешанными типами гибридизации, а в треугольном поле – формы с тремя смешанными типами гибридизации. Фуллерены, имеющие строго определенные доли «графитовых» и «алмазных» связей, занимают позиции на стороне sp^2 – sp^3 . Нанотрубки находятся там же, но гораздо ближе к графиту (место УНТ с открытыми кончиками вообще совпадает с вершиной треугольника sp^2). Треугольная диаграмма постоянно пополняется и модифицируется.

Следует упомянуть еще о двух углеродных материалах, используемых в технике, – стеклоуглероде и алмазоподобном углероде.

Стеклоуглерод – *твердый продукт пиролиза и карбонизации полимерных предшественников в особых условиях* – был впервые получен в начале 1960-х годов. По внешнему виду напоминает черное стекло. Предполагается, что структура стеклоуглерода напоминает сажу из электродуговых генераторов фуллеренов, но с меньшим числом графеновых слоев и состоит из хаотично переплетенных графеновых лент. Он не подвергается графитизации (графитации) до 3000 °С, содержит sp^2 - и sp^3 -связи, химически весьма устойчив, легко полируется, может быть получен в виде пластин, стержней, трубок, чаш и др.

Алмазоподобный углерод – *метастабильный аморфный материал, получаемый в виде пленок быстрым закаливанием продуктов разложения углеводородов*. Может быть полностью аморфным или содержать кристаллиты алмаза и обладать очень высокой твердостью, превышающей твердость кубического нитрида бора. Разложение углеводородов (CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6) проводят в плазме или под действием ионных пучков. Метод синтеза предполагает наличие в нем больших количеств связанного водорода (более 25 ат.%), поэтому упрощенную формулу записывают в виде $a-C:H$. Область существования показана на рис. 15 (Эрдемир, 2004).

Как и тетрагональный аморфный углерод ($ta-C$), алмазоподобный углерод содержит sp^2 - и sp^3 -связи с преобладанием последних (до 88%). Выделен аморфный

углеродный материал с преобладанием sp^2 -связей (a -C), а также гибридные материалы ta -C-полимер.

Вопросы и задания к главе 1

1. Что общего имеет структура углеродных волокон, углеродных нановолокон, углеродных нанотрубок, углеродных наноконусов, полиэдрических графитовых наночастиц со структурой графита? Что отличает эти структуры?
2. Почему углеродные наноконусы имеют строго определенное значение угла в вершине?
3. Чем можно объяснить, что фуллерены летучи, в то время как графит, углеродные нанотрубки и нановолокна нелетучи?
4. Можно ли отнести углеродные нанотрубки к отдельным молекулам или полимерам?
5. Проследите главные отличия химических связей в алмазе, графите, карбине, фуллеренах и углеродных нанотрубках.

Глава 2. Фуллерены

2.1. Краткая история открытия

Возможность существования сферических высокосимметричных молекул углерода была предсказана в 1970 г. японскими учеными Осава и Йошида. Несколько позже российские ученые (Бочвар, Гальперн, 1973) теоретическими расчетами доказали стабильность таких молекул.

Первыми, кто получил экспериментальные свидетельства наличия фуллеренов в продуктах электродуговой возгонки графита, был Д.Р. Хуффман с соавторами. В 1983 г. эта группа опубликовала «двугорбый спектр», происхождение которого не смогла объяснить. Еще через год Ролфинг с сотрудниками обнаружил в масс-спектрах массы C_{60} и C_{70} , но в своей статье не связал их с кластерами углерода.

Авторами открытия фуллеренов (1985) являются англичанин Г.Крото и группа американцев под руководством Р.Е.Смолли, которые пытались определить химическую форму межзвездного углерода, моделируя условия в атмосфере красных гигантов. Они исследовали продукты лазерной возгонки графита и предложили сферическую форму молекулы, назвав её *бакминстерфуллереном* (сокращенное название – «бакибол») в честь архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера. (см. Керл, 1998; Крото, 1985; Крото, 1998; Смолли, 1985; Смолли, 1998).

Интенсивные исследования свойств фуллеренов начались лишь в 1991 г., после того, как В. Кретчмеру, Д.Р. Хуффману и их соавторам удалось разработать сравнительно производительный способ получения

этих веществ. Тогда это была возгонка графита в электрической дуге, омываемой потоком гелия: в собираемой саже обнаруживалось до 15% C_{60} (см. Хуффман, 1990). В 1991 г. было обнаружено, что соединение K_3C_{60} становится сверхпроводником при 18 К. Вскоре после этого был получен $RbCs_2C_{60}$ с критической температурой 35 К.

За открытие фуллеренов Г.Крото, Р.Е.Смолли и Р.Ф.Керл в 1996 г. были удостоены Нобелевской премии.

2.2. Строение, номенклатура

В соответствии с *правилом изолированных пятиугольников*, наиболее устойчивы фуллерены, у которых пятиугольники не соединены друг с другом. Наименьший возможный фуллерен должен содержать 32 атома углерода. Фуллерены, содержащие менее 60 атомов углерода, неустойчивы, в то время как C_{60} (бакминстерфуллерен, бакибол) является самым устойчивым из фуллеренов. Каждый атом в этой молекуле принадлежит двум шестиугольникам и одному пятиугольнику. Это лишь один из 1812 математически вероятных изомеров замкнутой клеточной формы, которую могут образовать 60 атомов углерода.

Оболочечные формы углерода могут содержать меньше 60 и больше 70 атомов. Обнаружены, в частности, фуллерены C_n с $n = 28, 42, 52, 58, 70, 76, 82, 84, 90, 92, 98, 100, 180, 190, 240, 540$ и даже 960 атомов углерода. В макроскопических количествах помимо C_{60} выделены молекулы с 70, 76, 78, 82, 84, 90, 94 и 96 атомами.

Наиболее изучено строение и свойства фуллерена C_{60} , устойчивый изомер которого состоит из 20 шестиугольных и 12 пятиугольных циклов. Молекула содержит 90 ребер. Геометрически она представляет собой усеченный икосаэдр (рис. 16) и по номенклатуре ИЮПАК обозначается символом $(C_{60}-I_h)$ [5,6]. В круглых скобках дается химический состав и группа симметрии, в квадратных – число атомов в кольцах.

Радиус молекулы C_{60} равен 0,3512 нм, длина короткой связи С–С (общей у пятиугольников и шестиугольников) – 0,1391 нм, длина другой связи С–С (общей у шестиугольников) – 0,1455 нм. Пятиугольники между собой не сочленяются.

Фуллерен C_{70} («мяч для регби», «дыня») является следующим после C_{60} фуллереном, один из 8149 изомеров которого соответствует правилу изолированных пятиугольников. Он содержит 25 шестиугольных и те же 12 пятиугольных циклов, его рекомендовано обозначать $(C_{70}-D_{5h})$ [5,6].

Подобно многим истинным молекулам, икосаэдрический 60-атомный углеродный кластер способен образовывать молекулярные кристаллы со слабыми ван-дер-ваальсовыми связями между молекулами.

Фуллерены в кристаллическом состоянии принято называть фуллеритами. При температуре 300 К фуллерит C_{60} образует гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку с параметром решетки около 1,415 нм; число формульных единиц $Z = 4$; симметрия I_h , пространственная группа $Fm\bar{3}m$ (рис. 17). Молекулы C_{60} , расположенные в узлах решетки, при температурах выше 255 К могут свободно вращаться с частотой 10^{-11} с.

Наименьшее расстояние между центрами молекул C_{60} равно 1,002 нм, что меньше ван-дер-ваальсова диаметра молекулы C_{60} с учетом размеров электронного облака. Ван-дер-ваальсов радиус углерода здесь равен 0,294 нм (в графите он составляет 0,335 нм).

Кристаллическая решетка довольно мягкая и может подобно решетке графита сжиматься.

Ниже температуры 260 К происходит ориентационное упорядочение структуры, свободное вращение молекул переходит в ограниченное (утрачивается одна из трех степеней свободы), симметрия понижается до $Ra3^-$ и образуется простая кубическая решетка. При температуре 86 К имеется еще один фазовый переход, вращение полностью затормаживается, кристалл содержит смесь молекул в двух ориентациях, состояние кристалла становится стеклоподобным.

Структуру можно представить как слоистую с чередованием расположения атомов в слоях типа ...АВСАВСАВС... Большие (по сравнению с ионами металлов или атомными группами типа NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-}) размеры молекул определяют значительные параметры кристаллической решетки и пустот (полостей) в ней (Неретин, Словохотов, 2004).

В особых условиях была получена метастабильная модификация C_{60} , в которой молекулы уложены по типу двухслойной плотнейшей упаковки.

Следующий по размеру большой фуллерен C_{70} имеет молекулу в форме эллипсоида вращения, что затрудняет вращение в кристаллической решетке, которое происходит лишь при высоких температурах. Симметрия молекулы – D_{5h} . Сама решетка – гексагональная, параметры $a = 1,063$ нм, $c = 1,739$ нм. После очистки перегонкой образуется высокотемпературная гранецентрированная кубическая решетка с параметром $a = 1,496$ нм.

Фазовые переходы здесь более сложные. При температуре 340 К кубическая фаза переходит в тригональную (ромбодрическую), а при 277 К – в моноклинную (ее параметры близки к параметрам тригональной фазы: $a \approx c$, $\beta \approx 120^\circ$). При комнатной температуре молекулы вращаются изотропно, ниже 340 К их длинные оси фиксированы вдоль кристаллографической оси Z и вращение происходит лишь вокруг них. При образовании моноклинной фазы молекулы окончательно упорядочиваются.

Существует метастабильная фаза с гексагональной плотнейшей упаковкой, которая претерпевает два аналогичных фазовых перехода с упорядочением

вращения, поэтому некоторые исследователи выделяют пять кристаллических модификаций C_{70} .

У многих высших фуллеренов, имеющих сферическую форму молекул, зафиксирована высокотемпературная гранецентрированная кубическая фаза, хотя не исключено наличие фазовых переходов.

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 . Наименьшая оболочка гиперфуллеренов соответствует C_{60} , следующая за ней – C_{240} , например $C_{60}@C_{240}@C_{540}@C_{960}@C_{1500}$. Разница радиусов таких образований примерно соответствует расстоянию между плоскими углеродными слоями графита. Гигантские фуллерены с числом атомов 240, 540, 960 и 1500 имеют икосаэдрическую симметрию. Образование луковичных структур может происходить под действием интенсивного пучка электронов на частицы аморфного углерода, полиэдрические графитизированные частицы углерода или МУНТ.

Еще один класс соединений, на который после открытия фуллеренов стали обращать особое внимание, – это *сферические образования с частично замещенными атомами углерода*. Их называют **гетерофуллеренами**. Таковы, например, $C_{59}B$, $(C_{59}N)_2$ (рис. 18), $C_{58}B_2$, $C_{57}B_3$, $C_{59}B_2N$, $C_{69}B$, $C_{69}N$, получаемые возгонкой графита с добавками бора или в атмосфере, содержащей N_2 , CH_3NH_2 и другие азотсодержащие вещества. Из $(C_{59}N)_2$ получен $C_{59}NH$. Строение одного из гетерофуллеренов показано на рис. 17. Сообщалось о синтезе $C_{60}B_{10}$. Своеобразные димеры $C_{59}B \cdot C_{60}$ и $C_{59}B \cdot C_{59}N$ имеют высокую стабильность.

Получены твердые растворы радикала $C_{59}N$ в C_{60} . В 2002 г. был синтезирован луковичный фуллерен с молекулой азафуллерена $C_{48}N_{12}$ внутри. Атомы азота, как предполагается, расположены по одному в каждом из пятиугольных колец. Выделены продукты замещения атомов C в структуре фуллерена атомами металлов: $C_{59}M$, где $M = Pt, Ir$.

Замещение атомов углерода на другие элементы вызывает искажение икосаэдрической симметрии молекулы фуллерена, изменение электронной структуры и увеление реакционной способности.

Помимо собственно фуллеренов известны **фуллероиды** – *подобные фуллеренам вещества* (квазифуллерены), строение которых не отвечает приведенному выше определению фуллеренов. Они образуются при введении в структурный углеродный каркас «классических» фуллеренов дополнительных атомов, удалении из этого каркаса атомов или разрыве связей в каркасе. Предполагается наличие подобных фуллеренам молекул, в которых шестиугольники отсутствуют. Так, в 1982 г. был синтезирован додекаэдран $C_{20}H_{20}$, который в принципе может быть превращен в замкнутую молекулу фуллероида с 20 атомами углерода.

Подобные фуллеренам молекулы помимо шести- и пятиугольных углеродных колец могут содержать четырех- и восьмиатомные.

При замещении связи C–C метиленовой группой образуются **гомофуллерены**, при удалении атома C без разрыва существовавшей связи – **норфуллерены**.

Под действием гидростатического давления, фотохимического возбуждения и некоторых других факторов молекулы фуллеренов образуют ковалентные связи друг с другом и полимеризуются. Известны димеры $(C_{60})_2$ (рис. 19), $(C_{70})_2$, $C_{60} \cdot C_{70}$, тример $(C_{60})_3$, цепочечные и каркасные полимеры C_{60} и C_{70} . Методы получения и строение некоторых полимеров рассмотрены в разд. 2.4.

Помимо упомянутого выше $(C_{59}N)_2$, выделены димеры гетерофуллеренов $C_{120}O_2$, $C_{122}H_4$ (рис. 20, содержит два метиленовых мостика) и др. Известны также C_{121} , C_{122} , $C_{120}O$, $C_{120}OS$.

2.3. Физические и термодинамические свойства

Наиболее исследованный фуллерен C_{60} имеет черный цвет, устойчив в инертной среде до температур около 1200 К (по другим данным – до 1700 К). Равновесное давление пара C_{60} описывается уравнениями:

$$\ln p \text{ (Па)} = 10,85 - 8738/T \quad (560 < T < 990 \text{ К}),$$

$$\ln p \text{ (кПа)} = 19,07 - 21080/T \quad (730 < T < 990 \text{ К}).$$

Температура плавления фуллерита C_{60} оценивается в 1180 °С. Его плотность при нормальных условиях равна 1,69 г/см³, что существенно меньше плотности графита (2,3 г/см³) и алмаза (3,5 г/см³). Он является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,5 эВ.

Энергия ионизации фуллерена C_{60} составляет 7,58 эВ, сродство к электрону – 2,67 эВ.

Стандартная энтальпия образования C_{60} , определенная калориметрически по теплотам сгорания, равна 2346 ± 5 кДж/моль для кристалла и 2530 ± 13 кДж/моль для газа, или 39,1 и 42,2 кДж/моль C. Энтальпия сублимации при 298,15 К составляет $183,7 \pm 5,1$ кДж/моль.

Теплоемкость C_{60} при 298,15 К равна 525,6 Дж/(моль·К), энтропия 427,1 Дж/(моль·К). (Дикий, Кабо, 2000; Дикий, 2001). Значения термодинамических функций фуллерита C_{60} приведены в табл. 1, газообразного C_{60} – в табл. 2.

Таблица 1. Термодинамические функции кристаллического C_{60} *

$$T, \text{ К} \quad C_p, \quad S, \quad -(G - H_0)/T, \quad H - H_0,$$

	Дж/(моль·К)	Дж/(моль·К)	кДж/моль	кДж/моль
<i>Стеклоподобный кристалл II</i>				
0	0	4,9	4,9	0
5	2,37	5,7	5,1	0,0030
10	13,78	10,4	6,4	0,0399
20	33,41	26,9	12,4	0,2887
50	49,72	65,5	33,8	1,586
86,0	76,62	97,4	53,8	3,744
<i>Кристалл II</i>				
86,0	76,62	97,4	53,8	3,744
100	96,60	110,6	60,8	4,974
150	185,5	165,4	86,2	11,88
200	303,3	234,5	114,3	24,04
250	423,1	315,1	146,3	42,20
260,7	446,8	333,3	153,6	46,85
<i>Кристалл I</i>				
260,7	446,8	361,9	153,6	54,31
298,15	525,6	427,1	183,8	72,52
300	529,6	430,3	185,3	73,50
350	633,6	520,1	226,7	102,7
400	720,5	610,4	269,0	136,6
450	801,9	700,0	311,9	174,6
500	877,7	788,5	355,2	216,6
550	947,8	875,5	398,5	262,3
600	1009	960,6	441,8	311,3
650	1062	1044	485,0	363,1
700	1107	1124	527,7	417,3
750	1147	1202	570,1	473,7
800	1180	1277	611,9	531,9
850	1210	1349	653,2	591,6
860	1215	1363	661,4	603,8
900	1236	1419	693,8	652,8
950	1259	1487	733,8	715,2
1000	1281	1552	773,0	778,7

* Воспроизводится с разрешения редколлегии журнала «Успехи химии».

Без учета фазового перехода при 99,66–309,98 К теплоемкость теплоемкость выражается уравнением

$$C_p = -250,64 + 3,16 T - 0,0190 T^2 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}).$$

Энтальпия фазового перехода равна 5,9 кДж/моль.

Таблица 2. Термодинамические свойства C_{60} в состоянии идеального газа*

T, K	$S,$ Дж/(моль·К) кДж/моль	$C_p,$ Дж/(моль·К)	$(H - H_0)/T,$ Дж/(моль·К)	$-(G - H_0)/T,$ Дж/(моль·К)	$\Delta_f H_0,$	$\Delta_f G_0,$ кДж/моль
0	0	0	0	0	2534,6	2538,6
50	254,7	34,8	33,4	221,2	2535,8	2527,8
100	286,9	72,3	41,0	245,9	2535,2	2516,2
150	331,6	160,2	65,1	266,6	2533,6	2505,0
200	392,7	272,0	102,6	290,2	2532,0	2494,4
273,15	502,8	442,3	170,8	331,9	2530,4	2479,5
298,15	543,9	498,5	196,0	348,0	2530,0	2474,5
300	547,0	502,6	197,8	349,2	2530,0	2474,2
400	720,4	706,3	300,3	420,1	2529,4	2454,3
500	896,4	870,2	398,6	497,8	2528,9	2434,6
600	1066,7	996,1	488,1	587,6	2527,8	2415,0
700	1227,8	1091,3	567,8	659,9	2526,1	2395,7
800	1378,4	1163,3	638,0	740,4	2523,7	2376,6
860	1463,8	1198,0	675,9	787,9	2522,0	2365,3
900	1518,7	1218,3	699,5	819,2	2520,8	2357,9
1000	1649,4	1260,9	753,6	895,8	2517,5	2339,6
1100	1771,2	1294,3	801,3	959,9	2513,7	2321,6
1200	1885,0	1320,9	843,6	1041,5	2509,4	2305,0
1300	1991,6	1342,3	881,1	1110,5	2505,0	2287,0
1400	2091,7	1359,8	914,7	1177,0	2499,4	2269,5
1500	2186,1	1374,2	944,9	1241,2	2493,5	2252,8
1750	2400,0	1400,9	1008,3	1391,8	2477,1	2214,0
2000	2588,4	1418,9	1058,5	1529,8	2456,7	2176,9
2500	2907,6	1441,5	1133,1	1774,6	2406,5	2110,7
3000	3171,8	1456,2	1185,8	1986,1	2350,4	2058,1
3500	3397,2	1468,8	1225,3	2171,9	2266,0	2008,3
4000	3594,2	1481,3	1256,5	2337,7	2172,9	1968,1
4500	3769,4	1493,6	1282,2	2487,2	2086,0	1964,7
5000	3927,3	1504,2	1303,9	2623,4	1970,0	1943,1

* Воспроизводится с разрешения редколлегии журнала «Успехи химии».

Электропроводность C_{60} близка к электропроводности графита вдоль оси c , т. е. перпендикулярно графитовым плоскостям. Электросопротивление равно $1014 \text{ Ом} \cdot \text{м}^{-1}$.

Фуллерит C_{60} является полупроводником с шириной запрещенной зоны $1,5 \text{ эВ}$. Он обладает свойствами фотопроводника. Показатель преломления составляет $2,2$ (длина волны 600 нм). Удельная поверхность невелика ($10\text{--}20 \text{ м}^2/\text{г}$). Теплопроводность при температуре 300 К очень мала и равна $0,4 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

Фуллерены нерастворимы в воде. Вместе с тем при контакте органических растворов с водой в условиях УЗ-воздействия они способны образовывать устойчивые в воде агрегаты, концентрация которых доходит до 100 м. д. (100 мг/л , или $\sim 10^{-2}\%$).

Предполагается, что молекула C_{60} геометрически идеально укладывается в икосаэдрический кластер воды, из которого удален додекаэдр. На внутренней поверхности кластера 20 молекул воды расположены так, что образуют водородные связи $\text{--ОН} \dots \text{л}$ с каждым из шестиугольных колец молекулы C_{60} ; каждая из молекул располагается точно над кольцом. Именно эти 20 молекул воды оказываются связанными со следующим слоем икосаэдрического кластера. Показано также, что в водном растворе 13 молекул C_{60} могут образовывать икосаэдрические кластеры диаметром $3,4 \text{ нм}$, в которых каждая молекула C_{60} отделена от других водной оболочкой.

Отношение числа молекул воды во внутренней оболочке к числу молекул воды во внешней оболочке для одиночной молекулы C_{60} составляет $1:3$, для кластеров C_{60} – $2:3$. Энергия молекулярного взаимодействия в водных растворах возрастает с повышением давления от $0,1$ до 103 МПа , температуры от 295 до 360 К и концентрации C_{60} от $0,05$ до $0,28 \text{ мг/мл}$.

Все атомы C в фуллерене C_{60} эквивалентны, поэтому спектр ЯМР ^{13}C имеет единственный сигнал при $142,7 \text{ м.д.}$ (рис. 21), как и следовало ожидать для высокосимметричного усеченного икосаэдра. В ИК-спектре C_{60} содержатся четыре полосы.

Вертикальное сродство фуллерена C_{70} к электрону равно $2,68 \text{ эВ}$. Стандартная энтальпия образования фуллерита C_{70} равна $2555 \pm 22 \text{ кДж/моль}$, фуллерена C_{70} в газовой фазе $2755 \pm 23 \text{ кДж/моль}$. В расчете на атом C ($36,5$ и $39,3 \text{ кДж/моль}$) это меньше, чем для C_{60} . Энтальпия сублимации при $298,15 \text{ К}$ составляет $200,3 \pm 6,1 \text{ кДж/моль}$. Термодинамические функции фуллерита C_{70} даны в табл. 3.

Таблица 3. Термодинамические функции кристаллического C_{70} *

$T, \text{ К}$	$C_p,$ Дж/(моль·К)	$S,$ Дж/(моль·К)	$-(G - H_0)/T,$ кДж/моль	$H - H_0,$ кДж/моль
		<i>Кристалл III</i>		
0	0	0	0	0
5	3,71	1,17	0,274	0,00448
10	16,46	7,44	2,109	0,0533

20	34,38	25,08	9,175	0,318
50	52,77	65,74	31,92	1,691
100	105,7	114,5	60,95	5,351
150	207,1	175,4	88,52	13,04
200	337,7	252,4	119,6	26,56
250	485,4	343,4	155,0	47,10
277,40	566,9	398,1	176,3	61,52
<i>Кристалл II</i>				
277,40	566,9	409,7	176,3	64,74
298,15	625,6	452,7	194,0	77,12
300	630,7	456,6	195,6	78,28
340	727,0	541,7	231,3	105,5
<i>Кристалл I</i>				
340	727,0	549,6	231,3	108,2
350	746,2	571,0	240,7	115,6
400	813,0	675,0	288,6	154,6
450	940,5	777,6	337,2	198,2
500	1040	882,3	386,5	247,9
550	1116	985,0	436,3	301,8
600	1186	1085	486,2	359,4
650	1247	1183	536,0	420,2
700	1300	1277	585,6	483,9
750	1346	1368	634,7	550,1
800	1386	1456	683,4	618,5
843,5	1417	1531	752,2	679,5
850	1421	1542	731,4	688,7
900	1451	1624	778,7	760,5
950	1478	1703	825,2	833,8
1000	1502	1779	871,0	908,3

* Воспроизводится с разрешения редколлегии журнала «Успехи химии».

Если исключить области фазовых переходов, то в интервале температур 100 – 1000 К теплоемкость C_{70} (как и теплоемкость C_{60}) в расчете на 1 атом углерода близка к теплоемкости графита.

Равновесное давление пара C_{70} выражается уравнениями:

$$\lg p \text{ (Па)} = 11,23 - 9768/T \quad (650 < T < 904 \text{ К}),$$

$$\ln p \text{ (кПа)} = 19,30 - 22835/T \quad (783 < T < 904 \text{ К}).$$

Термодинамические функции газообразного C_{70} приведены в табл.

4*.

Таблица 4. Термодинамические свойства C_{70} в состоянии идеального газа*.

T, K	$S,$ Дж/(моль·К) кДж/моль	$C_p,$ Дж/(моль·К)	$(H - H_0)/T,$ Дж/(моль·К)	$-(G - H_0)/T,$ Дж/(моль·К)	$\Delta_f H_0,$	$\Delta_f G_0,$ кДж/моль
0	0	0	0	0	2760,4	2760,4
50	275,6	36,4	33,7	241,9	2761,5	2748,6
100	312,5	86,2	44,9	267,6	2760,8	2736,2
150	365,4	188,3	74,5	290,8	2759,0	2724,3
200	436,9	317,7	118,8	318,1	2757,2	2712,9
273,15	565,6	518,3	199,0	366,6	2755,3	2697,1
298,15	613,9	585,1	228,5	385,3	2755,0	2691,8
300	617,5	589,9	230,8	386,7	2755,0	2691,4
400	821,4	831,9	351,7	469,7	2754,9	2670,3
500	1028,7	1025,4	467,9	560,8	2755,3	2649,1
600	1229,4	1172,8	573,7	655,7	2755,0	2627,8
700	1418,9	1283,5	667,6	751,3	2754,0	2606,7
800	1596,0	1366,9	750,0	845,9	2752,3	2585,8
843,5	1669,1	1396,6	782,6	886,5	2751,3	2576,8
900	1760,8	1430,4	822,3	938,5	2749,8	2565,1
1000	1914,1	1479,3	885,6	1028,5	2746,8	2544,8
1100	2057,0	1517,7	941,4	1115,6	2743,2	2524,7
1200	2190,4	1548,1	990,7	1199,7	2739,0	2505,1
1300	2315,3	1572,6	1034,6	1280,7	2734,4	2486,2
1400	2432,6	1592,6	1073,8	1358,9	2728,6	2466,5
1500	2543,1	1609,1	1108,9	1434,2	2722,3	2447,8
1750	2793,6	1639,4	1182,7	1610,9	2704,5	2404,2
2000	3013,9	1659,7	1241,1	1772,8	2681,8	2362,5
2500	3387,2	1682,4	1327,6	2059,6	2625,1	2287,9
3000	3695,5	1697,8	1388,2	2307,3	2560,0	2229,0
3500	3957,9	1706,1	1433,1	2534,8	2459,5	2173,6
4000	4186,1	1711,5	1467,6	2718,5	2344,9	2129,7
4500	4387,9	1715,2	1494,9	2893,0	2232,6	2130,0
5000	4568,8	1717,9	1517,1	3051,7	2081,1	2110,4

* Воспроизводится с разрешения редколлегии журнала «Успехи химии».

Тенденция к уменьшению величины энтальпии образования в расчете на атом С при увеличении числа атомов по сравнению с C_{60} , видимо, свойственна всему семейству фуллеренов.

В спектре ЯМР ^{13}C фуллерена C_{70} содержится пять сигналов, интенсивность которых подчиняется соотношению 10:10:20:20:10 (рис.

21). Это соотношение характеризует долю энергетически различных атомов С.

Равновесное давление пара фуллерита С₇₆ описано уравнениями:

$$\ln p \text{ (Па)} = 24,5 - 22800/T \text{ (} 637 < T < 911 \text{ К)},$$

$$\lg p \text{ (Па)} = 10,94 - 10027/T \text{ (} 637 < T < 1069 \text{ К)},$$

что соответствует средней энтальпии сублимации 192 кДж/моль.

Для С₈₄ уравнения записываются в виде:

$$\ln p \text{ (Па)} = 25,1 - 24300/T \text{ (} 658 < T < 980 \text{ К)},$$

$$\lg p \text{ (Па)} = 10,92 - 10760/T \text{ (} 658 < T < 1190 \text{ К)},$$

что отвечает средней энтальпии сублимации 206 кДж/моль.

Сравнение зависимостей давления пара от температуры (рис. 22) показывает, что увеличение размера молекул фуллеренов приводит к заметному снижению давления пара и росту средней энтальпии возгонки от 167 кДж/моль для С₆₀ до 206 кДж/моль для С₈₄.

Результаты расчета зависимостей энтальпий возгонки различных фуллеренов от температуры приведены на рис. 23.

Фуллерен С₆₀ имеет четыре активных в ИК-спектре колебательных полосы. Магнитная восприимчивость С₆₀ невелика ($0,35 \cdot 10^{-9}$ А·м²). Фуллерены обладают нелинейно-оптическими свойствами.

Мнение о том, что фуллерены являются идеальной твердой смазкой экспериментально не подтвердилось. Коэффициенты трения пленки С₆₀ на кремнии оказались довольно большими (0,55 – 0,80). Меньшие значения коэффициента (0,25) свойственны сольвату С₆₀·4С₆Н₆ и аналогичным соединениям.

Для сравнения: коэффициент трения дуба по дубу близок к 0,4, железа по латуни – 0,2.

2.4. Химические свойства

Семейство фуллереновых материалов проявляет химические свойства, которые заметно выделяют его из ряда других углеродных материалов, что связано с неплоской формой поверхности фуллеренов и углеродных нанотрубок. Реакционная способность искривленных углеродных поверхностей меняется в зависимости от *угла пирамидализации* (рис. 24), который *определяется разницей в направлении π- (p) и σ-связей (sp²)*. Угол пирамидализации находят по формуле

$$\theta_{\pi} = (\theta_{\sigma\pi} - 90)^{\circ},$$

где $\theta_{\sigma\pi}$ – угол между направлениями π- и σ-связей.

У графита, имеющего слоистую структуру с плоскими графеновыми слоями, этот угол равен нулю ($\theta_{\pi} = 0$), при тетрагональной

конфигурации связей в алмазе он имеет наибольшее значение ($\theta_{\text{п}} = 19,47^\circ$). У фуллеренов связи гибридизованы (у C_{60} $\theta_{\text{п}} = 0,202$ рад., или $11,6^\circ$) и имеют промежуточный между sp^2 и sp^3 характер. Такая гибридизация и определяет повышенную реакционную способность фуллеренов.

Установлено, например, что энтальпия гомолитической реакции атомов Н и радикалов СН_3 с атомами на искривленной углеродной сетке линейно зависит от угла пирамидализации и может с изменением этого угла меняться на 1 эВ.

Следует оговорить, что все сказанное выше относится к *внешним поверхностям* фуллеренов, поскольку *внутренние поверхности* обладают значительно меньшей реакционной способностью. Далее также будут рассматриваться реакции, протекающие на внешних поверхностях.

При взаимодействии атомов С с внешними химическими реагентами одновременно протекают несколько процессов: гибридизованные связи превращаются в sp^3 , π -связи разрываются, свободные π -связи используются внешним реагентом.

Молекулы фуллеренов обладают окислительной способностью и проявляют свойства ароматических соединений. Однако в отличие от бензола, где электроны полностью делокализованы, в фуллеренах C_{60} имеются локализованные двойные (общие стороны двух шестиугольников) и одинарные (общие стороны пяти- и шестиугольников) связи. Число разных связей можно увидеть на *диаграмме Шлегеля* (рис. 25). Наличие большого числа двойных связей определяет возможность образования весьма значительного количества разнообразных производных.

В молекуле C_{70} (см. рис. 4, б), где часть шестиугольников соседствует только с шестиугольниками, имеются связи восьми различных типов.

Фуллерены в известной степени подобны электронодефицитным алкенам или полиолефинам и легко вступают во взаимодействие с богатыми электронами веществами.

Фуллерены способны образовывать химические соединения двух типов: *экзоэдрические* (атомы, ионы или молекулы находятся *снаружи* углеродной оболочки) и *эндоэдрические* (атомы или атомные группы находятся *внутри* углеродной оболочки). Кроме того, возможно частичное замещение атомов С на атомы других элементов. *Образование экзоэдрических соединений* часто называют *функционализацией* фуллеренов.

Термины «экзоэдральный» и «эндоэдральный», встречающиеся в литературе и взятые из английского языка, в меньшей степени соответствуют русской речи, чем употребляемые здесь. Аналогами сделанного выбора служат широко распространенные привычные термины «тетраэдрический» и «октаэдрический». Это же относится к термину «функционализация», образованному от английского слова

«function». От русского термина «функция» происходит правильное слово «функционализация».

Диаграммы Шлегеля, в которых атомы углерода пронумерованы по часовой стрелке, начиная с одного из шестиугольников или пятиугольников в центре диаграммы, удобнее трехмерного представления молекулы и часто используются для изображения структуры экзоэдрических производных фуллеренов.

Химические реакции фуллерена C_{60} можно объединить в несколько групп (см. Хирш и Бреттрайх, 2004):

- восстановление,
- нуклеофильное присоединение,
- циклоприсоединение,
- галогенирование,
- региохимическое множественное присоединение,
- модифицирование фуллеренов кластерами,
- гидрирование,
- присоединение радикалов,
- образование комплексов переходных металлов,
- окисление и реакции с электрофильными реагентами.

К этому следует добавить полимеризацию, раскрытие колец, химические реакции высших фуллеренов, синтез и реакции гетерофуллеренов, а также реакции эндофуллеренов. Наибольшее число реакций относятся к реакциям присоединения.

Присоединение может протекать по связям $C=C$ одного из двух видов: [6,6] и [5,6], соответствующих границам двух шестиугольников и общему ребру пяти- и шестиугольника. Кроме того, в реакции присоединения могут участвовать соседние атомы C одного цикла (1,2-присоединение), а также удаленные друг от друга атомы одного цикла (1,3- и 1,4-присоединение).

Восстановление. Фуллерен способен принимать до 12 электронов, превращаясь в анионы C_{60}^{n-} . Восстановление может быть проведено при взаимодействии с донорами электронов (щелочные и щелочноземельные металлы, комплексные соединения переходных металлов), а также электрохимически и фотохимически. Восстановителями фуллеренов могут выступать многие органические вещества, в том числе простейшие.

В растворе получены соли C_{60}^- и C_{60}^{2-} , а также анионы $C_{60(70)}^{3-}$ и C_{60}^{4-} .

Восстановление до C_{60}^- и C_{60}^{2-} протекает при использовании порошка Zn в водном растворе щелочи или в тетрагидрофуране. Восстановление до C_{60}^{3-} или C_{70}^- проведено Zn или Mg в диметилформамиде и бензонитриле в присутствии KOH . Электрохимическое восстановление C_{60} может быть осуществлено, например, в бензонитрильном растворе перхлората тетра-*n*-бутиламмония. Добавление к этому

раствору иодметила позволяет получить темно-коричневый раствор изомеров $C_{60}(CH_3)_2$.

Полианионы, полученные восстановлением растворами щелочных металлов в NH_3 , взаимодействуют с алкилиодидами, образуя в пределе $C_{60}(CH_3)_{24}$.

Соединения фуллеренов с металлами называют фуллеридами. Известны соединения со щелочными металлами MC_{60} и M_3C_{60} , а также полученные при высоких давлениях M_4C_{60} и M_6C_{60} , образование которых происходит при полной перестройке структуры. В соединениях MC_{60} атомы щелочных металлов занимают в кристаллической решетке фуллерита октаэдрические пустоты (рис. 26). Соединения M_3C_{60} , например K_3C_{60} , Na_2CsC_{60} , $Na_2Rb_{0.5}Cs_{0.5}C_{60}$, обладают свойствами сверхпроводников. В них атомы щелочных металлов занимают оба типа пустот – октаэдрические и тетраэдрические (последние показаны на рис. 27). Насыщенный атомами K или Cs фуллерит образует объемцентрированную кубическую решетку (рис. 28).

При образовании экзоэдрических соединений кристаллическая решетка фуллерита расширяется, ее параметр увеличивается. Ориентационный фазовый переход, свойственный чистому C_{60} , здесь сохраняется, но происходит при более высоких температурах (например, при 299 K у Na_2CsC_{60} и 313 K у Na_2RbC_{60}).

Величина критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние пропорциональна параметру кристаллической решетки: для K_3C_{60} (параметр решетки $a_0 = 1,424$ нм) $T_c = 18$ K, для Rb_3C_{60} ($a_0 = 1,4384$ нм) $T_c = 30$ K, для Cs_3C_{60} $T_c = 40$ K. Внедрение в пустоты молекул, размер которых превышает размер атомов щелочных металлов, приводит к еще большему увеличению параметров решетки и к повышению T_c . Так, в системе $CHCl_3-C_{60}$ $T_c = 80$ K, в системе $CHBr_3-C_{60}$ ($a_0 = 1,445$ нм) $T_c = 117$ K, в системе CHI_3-C_{60} ($a_0 = 1,454$ нм) $T_c = 146$ K.

Фуллериды, образованные щелочными металлами, чувствительны к атмосферному воздуху и парам влаги.

Известны соединения $(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$ и $(NH_3)_xNaK_2C_{60}$ ($0,5 < x < 2,2$), которые образуются при интеркалировании молекул NH_3 в соответствующие экзофуллерены щелочных металлов.

В некоторых таких соединениях октаэдрические пустоты занимают кластеры $Na-NH_3$, причем ион Na смещен на 0,04–0,06 нм от центра пустоты. Ионы Cs или Rb находятся в тетраэдрических пустотах.

Получены фуллериды Ca_5C_{60} и Ba_6C_{60} , структура которых аналогична MC_{60} (у Ca_5C_{60} часть позиций M вакантна). В решетку Na_2C_{60} может быть интеркалирована ртуть, причем ее атомы сохраняют свой нулевой заряд. Азафуллерид $K_6C_{59}N$ изоструктурен K_6C_{60} . Известны фуллериды редкоземельных элементов, например $Yb_{2.75}C_{60}$, имеющий структуру M_3C_{60} , но с вакансиями. Косвенным путем выделены фуллериды типа $NaCoC_{60}$ и комплексные соединения, например $[Mn(C_{60})(CO)_4]^-$. В кристаллическом состоянии получен Fe_2C_{60} .

Присоединение щелочных металлов может быть проведено в жидком NH_3 . С использованием твердофазной электрохимической ячейки получены соединения $\text{Li}_{12}\text{C}_{60}$ и K_6C_{60} . Фуллерен C_{70} образует со щелочными металлами фуллериды M_nC_{70} , с $n = 1, 4$ и 6 . Производные щелочных металлов должны быть и у других фуллеренов. Синтез фуллеридов щелочных металлов может быть проведен из органических растворов с использованием, например, монометиламина.

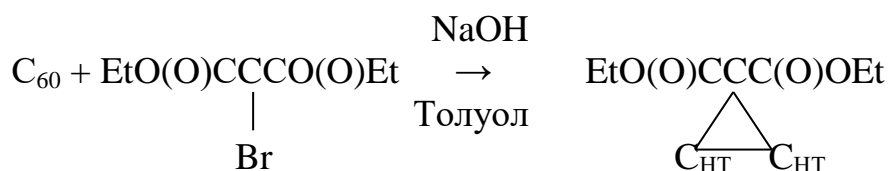
Повышение давления увеличивает число присоединенных атомов щелочных металлов, особенно при нагревании.

Так, при давлении 2,3 ГПа и комнатной температуре получен $\text{Li}_{12}\text{C}_{60}$, при 456,5 К – $\text{Li}_{30}\text{C}_{60}$.

Нуклеофильное присоединение. К таким процессам принадлежат реакции присоединения нескольких групп веществ: углеродсодержащих нуклеофилов (гидроалкилирование и гидроарилрование, циклопропанирование, присоединение цианидов), аминов, гидроксидов и алкоксидов, фосфорсодержащих нуклеофилов, кремниевых и германиевых нуклеофилов, макромолекулярных нуклеофилов. При нуклеофильном взаимодействии происходит 1,2-присоединение.

Распространенным углеродсодержащим нуклеофилом является реактив Гриньяра RMgX (X – галоген), который позволяет выделять $\text{C}_{60}\text{R}_n\text{M}_n$, $\text{C}_{60}\text{R}_n\text{H}_n$ и другие производные.

Часто применяется реакция **циклопропанирования**, которая была открыта в 1993 г. и называется **реакцией Бингеля**. Она состоит в присоединении галогенопроизводных α -малонатов, протекает в присутствии оснований и принадлежит к типу $\text{S}_{\text{N}}2$.



При взаимодействии C_{120} образуется смесь «моноаддукта» и «бисаддукта», при взаимодействии $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ – продукты нуклеофильного замещения группами $\text{CBr}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ одного, двух или трех наиболее доступных атомов фтора. Реакции C_{60} и C_{70} с диэтилбромомалонатом проведены в присутствии различных неорганических оснований и в отсутствие растворителя в условиях вибропомола.

К **циклоприсоединению** относят реакции двух молекул, протекающие с образованием нового цикла без отщепления каких-либо атомов или групп и сопровождающиеся общим уменьшением кратности связи. По числу атомов, участвующих в образовании цикла со стороны одного и другого компонента, реакции обозначают цифрами (2+1), (2+2), (3+2) и т.п. При (2+1)-циклоприсоединении к кратной связи образуется

новый трехчленный цикл, при (2+2)-циклоприсоединении – новый четырехчленный цикл. Реакции (3+3)-циклоприсоединения называют также 1,3-диполярным циклоприсоединением.

Для фуллеренов широко распространены реакции ($m+2$)-циклоприсоединения (Караулова, Багрий, 1999), причем особо выделяются реакции (4+2)-циклоприсоединения (диазометанов и других диазоалканов, диазоацетатов и диазоамидов; азидов; триметиленметанов; азометинилидов; оксинитрилов и нитрилиминов; сульфинимидов и тиокарбонилилидов; карбонилилидов; нитрилилидов и изонитрилов; дисилиранов), а также (2+2)-циклоприсоединение (бензоина; енолов; электроноизбыточных алкинов, алкенови арилалкенов; кетонов и кетенацеталей; квадрицикланов; димеризация C_{60}). При 1,3-диполярном циклоприсоединении азосоединений выделяется N_2 и образуются метано- и азафуллерены, у которых занята одна из 6–5-связей.

При циклоприсоединении к фуллеренам образуются преимущественно продукты со связями в 1,2-положении, причем по ребру [6,6].

Полимеризация. Молекулы C_{60} связываются друг с другом по механизму (2+2)-циклоприсоединения, образуя между собой четырехчленный цикл. Димеры могут быть получены различными методами: быстрым охлаждением до 0 °С соединений со щелочными металлами AC_{60} , УФ-облучением или интенсивным ИК-облучением C_{60} , воздействием высокого давления на C_{60} или AC_{60} , по твердофазной реакции C_{60} с KCN в вибрмельнице и др. Они нерастворимы в бензоле, толуоле и иных жидкостях и имеют несколько меньшие параметры кубической гранецентрированной решетки.

Необычный, неустойчивый на воздухе димер C_{119} , который содержит три четырехвалентных атома углерода, образуется при термическом разложении димера $C_{120}O$ или при нагревании смеси C_{60} с эпоксидом фуллерена $C_{60}O$.

Реакции (2+2)-циклоприсоединения протекают по *механизму Стоуна–Уэльса* (см. Стоун, Уэльс, 1986). Этот гипотетический механизм является общим для фуллеренов и УНТ и состоит в том, что *перезгруппировки связей происходят без их разрыва*, требующего преодоления высоких энергетических барьеров, а за счет вращения связей (рис. 29). Такое вращение оказывается энергетически выгоднее других путей превращения.

Механизм был уточнен во многих работах, показан его многоступенчатый характер, однако сохраняет свое универсальное значение и позволяет объяснить многие экспериментально наблюдаемые факты.

Полимеризация и слияние фуллеренов усиливаются, если они находятся внутри УНТ (см. разд. 3.3 и 4.14).

Воздействие высоких температур и давлений приводит к образованию нескольких одно- и двумерных полимеров. Одномерный (цепочечный) полимер в виде орторомбической фазы получен при давлениях до 8 ГПа

начиная с температуры 370 К. Цепочки направлены вдоль (111) первоначальной гранцентрированной кубической решетки и образуют орторомбическую фазу. При более высоких температурах образуются два различных двумерных (слоистых) полимера: при низком давлении в виде тетрагональной фазы, при высоком – в виде орторомбической фазы (рис. 30). Тетрагональная фаза имеет параметры: $a = 0,9064$ нм, $c = 1,5039$ нм, $Z = 2$, федоровская группа $P4_2/mmc$, плотность $1,937$ г/см³. Взаимные превращения фаз при нагревании и охлаждении приведены на рис. 31. Видно, что переходы фаз зависят от того, ведется ли нагревание или охлаждение образцов.

В Технологическом институте сверхтвердых и новых углеродных материалов (г. Троицк Московской обл.) под давлением 9,5–13,0 ГПа и температуре до 2100 К из фуллерена C_{60} были получены сверхтвердые трехмерные полимерные фуллериты. Установлено, что полимеризация протекает за счет необычного (3+3)-циклоприсоединения. Модуль объемной деформации полученного материала (530 ГПа) превышает таковой для монокристаллического алмаза (441 ГПа).

Фазовая диаграмма, полученная при исследовании закаленных образцов (т. е. *ex situ*), представлена на рис. 32. Несколько иной вид имеет диаграмма, полученная при исследованиях непосредственно в аппарате высокого давления, *in situ* (рис. 33). Она показывает, что последовательность превращений может быть выражена схемой:

мономер → димер → цепочечный полимер → тетраполимер → гексаполимер,

по которой число межмолекулярных связей увеличивается.

Нагревание полимеров при атмосферном давлении до 200 – 300 °С ведет к деполимеризации. Деполимеризация протекает в обратном направлении (см. рис. 31).

Эксперименты по воздействию давления и температуры на фазовые изменения фуллерена C_{60} воспроизводятся довольно плохо, поэтому приведенные выше данные предстоит уточнить.

Полимеризация сильно сказывается на электронном строении и оптических свойствах материала. Сильное ковалентное связывание и уменьшение числа π -электронов меняют электронные свойства фуллерита. Фуллерены в полимерах сохраняют некоторые индивидуальные черты, в то же время сам полимер приобретает новые свойства.

Димеризация C_{70} под давлением примечательна тем, что ведет к образованию лишь одного из пяти близких по энергии изомера C_{140} , образующегося при (2 + 2)-циклоприсоединении.

Образование полимеризованных фуллеренов рассматривается также как нуклеофильное присоединение.

Реакция **(2+1)-циклоприсоединения** протекает с участием карбенов, нитренов и аналогичных им силиленов.

Карбены представляют собой неустойчивые *радикалы двухвалентного углерода* и имеют общую формулу $:CR^1R^2$, где $R^1, R^2 = H$, галоген, органическая группа и др. Распространенным реагентом является дихлоркарбен, $:CCl_2$ – электрофильное вещество, которое легко вступает в реакции с соединениями, содержащими кратные связи (но не обобществленные электроны, как у бензола и других ароматических соединений). Для реакций карбенов свойственно 1,2-присоединение.

Нитрены – аналоги карбенов – являются неустойчивыми соединениями *одновалентного азота*, по составу отвечают общей формуле $R-N$: ($R =$ алкил, арил, гетарил, $NR^{1,2}$, CN и др.) и получаются при термическом или фотохимическом разложении алкил- или арилазидов, а также в реакциях *N*-галогенимидов или *N*-галогенаминов со щелочами, нитрозо- или нитросоединений с сильными восстановителями.

1,3-Диполярное циклоприсоединение может быть проведено с помощью азометинилидов (реакция Прато). Илиды содержат группировку $\equiv Z^+ - C^-$ ($Z = N, P, As, S$ и др.), образуются при действии оснований на катионы R_4Z^+ . Азот-илиды ($Z = N$) разлагаются с образованием карбенов. Так, хиральные азометинилиды при взаимодействии с C_{60} образуют диастереомерные фуллеропирролидины. Высокореакционноспособные 1,3-диполи образуются из альдегидов (реже из кетонов) и аминокислот, в частности *N*-метилглицина.

Фуллерены способны присоединять водород, кислород, галогены и органические реагенты. *Полностью насыщенные фуллерены* называют **фуллеранами**. Таковы, например, $C_{60}H_n, C_{60}F_n$.

Галогениды. Галогенирование. Фуллерен C_{60} взаимодействует со фтором, образуя набор бесцветных или желтых продуктов присоединения с составом $C_{60}F_n$, причем в твердом состоянии наиболее устойчивы производные с четным числом атомов фтора. Очень медленная реакция C_{60} с разбавленным фтором протекает уже при комнатной температуре, для более глубокого фторирования температуру повышают до 200–300 °С. Наиболее насыщенные фтором образцы соответствовали формуле $C_{60}F_{48}$, для их получения температуру повышали до 355 °С (см. Болталиня, Галева, 2000). Высшие фториды фуллеренов в чистом виде не выделены.

Примерно так же ведет себя и C_{70} . Здесь наиболее насыщенное фтором соединение – $C_{70}F_{56}$, состав которого, как и $C_{60}F_{48}$, соответствует 80%-ной степени фторирования. Фторирование начинается с 1,4-присоединения.

Помимо фтора для фторирования фуллеренов были использованы более мягкие ($K_2PtF_6, MnF_3, CoF_3, CeF_4$) и более сильные (TbF_4, KrF_2)

фторирующие реагенты. Последние позволяют получать *гиперфуллерены* $C_{60}F_{60+n}$, которые также выделены только в виде смесей.

При фторировании кристаллическая структура C_{60} и C_{70} сохраняется, но параметры кубической кристаллической решетки увеличиваются соответственно от 1,417 до 1,698 нм ($C_{60}F_{30}$), 1,724 нм ($C_{60}F_{46}$) и от 1,496 до 1,76 нм ($C_{70}F_{44}$). Изученные образцы содержали, видимо, молекулы различного состава и радиуса. Структура $C_{60}F_{48}$ – тетрагональная с параметрами $a = 1,1852$ и $c = 1,791$ нм.

Фториды фуллеренов могут образовывать многочисленные изомеры, отличающиеся по устойчивости и выходу в продуктах фторирования. Так, дифторид $C_{60}F_2$ образует две наиболее устойчивых формы: 1,4-изомер и 1,2-изомер. Интересное строение имеют устойчивые изомеры $C_{60}F_{16}$, $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{20}$, у которых большая часть атомов фтора связана с атомами углерода, образующими кольца. При этом молекула становится сильно полярной. Строение молекулы $C_{60}F_{18}$ показано на рис. 34. Более сложным является строение устойчивых изомеров $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$.

Стандартная энтальпия образования кристаллического $C_{60}F_{48}$ составляет -7560 ± 170 кДж/моль, его теплоемкость 1365,2 Дж/(моль·К), энтропия 1137,2 Дж/(моль·К). Вещество устойчиво в газовой фазе и легко возгоняется, энтальпия образования газообразного $C_{60}F_{48}$ составляет -7454 ± 170 кДж/моль.

Давление паров некоторых фторфуллеренов может быть вычислено по данным, приведенным в табл. 5 (Сидоров, Болтали́на, 2000).

Таблица 5. Уравнения температурной зависимости равновесного давления пара и значения энтальпии возгонки фторфуллеренов*

Фуллерен	T, K	$\ln p \text{ (Па)} = A - B/T$		$T_{ср}, K$	$\Delta_{суб}H^0_{T_{ср}}, \text{ кДж/моль}$
		A	B		
$C_{60}F_{18}$	591–671	33,2	23740	627	197
$C_{60}F_{36}$	408–539	30,9	16290	466	135
$C_{60}F_{48}$	395–528	24,3	13150	476	109

* Воспроизводится с разрешения редколлегии журнала «Успехи химии».

Сопоставление этих данных с приведенными в разд. 2.3, показывает, что летучесть C_{60} по мере увеличения степени фторирования меняется неоднозначно: она понижается при переходе к $C_{60}F_{18}$, но затем повышается при образовании $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$. Это связано с большим дипольным моментом у $C_{60}F_{18}$ и отсутствием такового у сравниваемых с ним молекул.

Фториды фуллеренов сравнительно хорошо растворимы в гексане, хлороформе и ацетоне. Их можно применять в органическом синтезе. Фторированные фуллерены обладают свойствами твердых смазок. Они, однако, склонны к гидролизу и могут взаимодействовать с уксусной кислотой, образуя эфиры. При нагревании в вакууме начинают разлагаться уже при 80 °С.

Обнаружено существование многочисленных оксифторидов фуллеренов $C_{60}O_mF_{2n}$, где $n = 0-10$ и $m = 0-4, 8, 10, 12$ или $n = 13-24$ и $m = 0-11$. Кислород может занимать два координационных центра, а высшими оксифторидами являются $C_{60}O_9F_{10}$, $C_{60}O_5F_{16}$, $C_{60}O_5F_{18}$, $C_{60}O_{11}F_{32}$, $C_{60}O_8F_{38}$ и $C_{60}O_5F_{48}$. Синтезированы и исследованы оксифториды фуллерена C_{60} с одним атомом кислорода: $C_{60}OF_4$, $C_{60}OF_6$ и $C_{60}OF_8$, которые предположительно являются внутримолекулярными эфирами. Можно предполагать, что существуют и другие оксифториды.

Многие фториды фуллеренов синтезированы и изучены в МГУ им. М.В. Ломоносова.

Хлориды фуллеренов получают взаимодействием с газообразным хлором или с избытком ICl в бензольном растворе. Охарактеризованы $C_{60}Cl_6$, $C_{60}Cl_8$, $C_{60}Cl_{12}$, $C_{60}Cl_{14}$, $C_{60}Cl_{26}$ и $C_{70}Cl_{10}$, предполагается существование $C_{60}Cl_{24}$ и $C_{60}Cl_{60}$. Реакции C_{60} с Cl_2 в значительной степени обратимы.

Известны четыре бромпроизводных фуллерена C_{60} : $C_{60}Br_6$, $C_{60}Br_8$, $C_{60}Br_{14}$ и $C_{60}Br_{24}$. Кроме того, получен и исследован $C_{70}Br_{10}$. Соединения $C_{60}Br_8$ и $C_{60}Br_{24}$ разлагаются при нагревании до 150 °С с выделением практически всего присоединенного брома.

Путем замещения атомов брома в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса бромпроизводные C_{60} могут быть превращены в арилпроизводные. В присутствии $AlCl_3$ протекают также реакции типа $C_{60}Br_{24} + C_6H_6 \rightarrow C_{60}(C_6H_5)_nBr_{24-n}$.

Взаимодействие паров иода с C_{60} дает аддукт $C_{60}I_4$, структура которого представляет собой соединение включения, близкое к соединениям 1-й стадии интеркаляции в графит. Молекулы I_2 (межъядерное расстояние равно 0,253 нм, что несколько меньше такового в молекулах I_2 , образующих собственную кристаллическую решетку) находятся между слоями шаров C_{60} , а оси молекул I_2 образуют угол $\sim 11^\circ$ к плоскости слоев. Предельное насыщение иодом в соединении $C_{60}I_4$ подтверждается тем, что расстояние между соседними молекулами иода (0,378 и 0,502 нм) в интеркалате близки к таковым в структуре кристаллического I_2 (0,350; 0,397 и 0,427 нм). Получено молекулярное соединение $C_{60} \cdot I_2$, а также смешанные галогенопроизводные: $C_{60}Cl_xF_y$ (в частности, $C_{60}Cl_{18}F_{14}$) и $C_{60}Br_xCl_y$.

К реакциям **региохимического множественного присоединения** отнесено присоединение отдельных аддендов, последовательное циклоприсоединение к двойным связям, в частности присоединение аддуктов с хиральным строением, виниламина и циклопентадиена.

Региохимическое присоединение подчиняется правилу минимизации образования в молекуле двойных 5,6-связей.

Среди путей регио- и стереоселективной множественной функционализации C_{60} выделяют матричный подход, проведение топахимических твердофазных реакций, «дистанционную» функционализацию C_{60} . В последнем случае используют соединения, содержащие *спейсер* («жесткая» часть молекулы), присоединенную ковалентно к спейсеру *якорную группу* и одну или несколько функциональных групп (рис. 35). Геометрию образующегося соединения определяют длина спейсера и положение якорной группы. Региоселективное бис-циклоприсоединение может быть проведено по схемам, показанным на рис. 36. Здесь якорная и функциональная группы одинаковы.

Гидриды. Гидрирование. Устойчивые гидриды, как и галогениды, содержат только четное число атомов H на молекулу фуллерена. Гидрирование под давлением приводит к образованию $C_{60}H_2$ – $C_{60}H_{18}$ и $C_{70}H_4$ – $C_{70}H_{30}$, а также продуктов, содержащих предположительно $C_{60}H_{42}$ – $C_{60}H_{46}$. До настоящего времени наиболее насыщенный по водороду гидрид $C_{60}H_{60}$ не получен, а высшим гидридом является $C_{60}H_{44}$ (см. Гольдшлегер, Моравский, 1997).

Имеются свидетельства существования $C_{60}H_{48}$, при электрохимическом гидрировании получены образцы брутто-формулы $C_{60}H_{56}$, однако лишь часть водорода была связана с углеродным остовом ковалентными связями и легко удалялась.

Для каждого гидрида свойственно образование большого числа изомеров, заметно различающихся по термической устойчивости и химическим свойствам. Так, $C_{60}H_{36}$ имеет три наиболее устойчивых изомера.

При гидрировании цвет C_{60} меняется от черного к серому, темнокрасному, коричневому, оранжевому, желтому и бледножелтому. Насыщение водородом ведет к повышению летучести продуктов. Гранецентрированная кубическая кристаллическая решетка фуллерита сохраняется, но ее параметры закономерно увеличиваются.

Термическое разложение гидридов начинается в интервале температур 170–350 °С, причем самые устойчивые образцы были получены гидрированием при высоком давлении в отсутствие растворителей.

В 2004 г. было установлено, что при термическом разложении глубоко гидрированных образцов C_{60} сначала выделяются различные полициклические ароматические соединения; это открывает возможность синтеза малых фуллеренов и других продуктов.

Термическое разложение сопровождается также образованием циклобутановых мостиков между молекулами фуллеренов, причем при

повторении циклов «гидрирование–дегидрирование» количество полимеризованных форм возрастает.

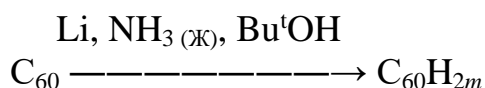
Для $C_{60}H_{36}$ (синтезирован косвенным путем) определена энтальпия образования при температуре 298 К: -1013 кДж/моль для кристалла и -1188 кДж/моль для газа. Его энтропия оценена величиной $506,8$ Дж/(моль·К).

Высшие гидридофуллераны нестойчивы. При нагревании они выделяют водород и в принципе могут использоваться как аккумуляторы водорода. $C_{60}H_{36}$.

По расчету фуллерены могут обратимо сорбировать до 7,7 мас.% H_2 , образуя $C_{60}H_{60}$. Однако для эффективного поглощения и выделения H_2 требуются высокие температуры. При температуре около 450 °С и давлении $H_2 \sim 3$ МПа содержание H_2 в гидриде достигает 6,1%. Применение катализаторов, например Pd, позволяет снизить температуру и давление гидрирования. Эффект более выражен при использовании жидких катализаторов, таких как $Ti(OPr)_4$, $Ti(OBu)_4$, однако добавки снижают удельную емкость по водороду. Исследования в этом направлении ведутся в Институте проблем химической физики РАН.

Соединения $C_{60}H_n$ и $C_{70}H_n$ с $n = 2-12$ помимо прямого гидрирования получают путем гидроборирования и гидроциркониования (взаимодействие с гидридами бора или циркония), восстановления металлами, а также гидрированием органическими восстановителями. Гидрирование может быть проведено с помощью гидразина, органических растворов калия или гидрида бора B_2H_6 , а также антрацена, [7H]бензантрена, мезитилена и других гидроароматических соединений. Некоторые органические соединения гидрируют C_{60} при фотолизе.

Полигидрофуллерены $C_{60}H_n$ и $C_{70}H_n$ с $n \geq 14$ синтезируют с помощью реакции Бёрча–Хюккеля, восстановления цинковой пылью, гидрирования с переносом водорода и восстановления молекулярным водородом. Реакция Бёрча–Хюккеля впервые была описана в 1950 г. для ароматических соединений и записывается в виде:



В случае фуллерена она приводит к образованию соединений с $m = 9-18$ (преимущественно $C_{60}H_{32}$). В тех же условиях C_{70} переходит в $C_{70}H_{30}$.

Взаимодействием фуллеренов с Zn в концентрированной HCl или DCl получены смеси $C_{60}H_2$, $C_{60}H_4$, $C_{60}H_6$; $C_{60}H_{36}$, $C_{60}H_{38}$, $C_{60}H_{40}$ или $C_{60}D_{36}-C_{60}H_{44}$; $C_{70}H_{36}-C_{70}H_{44}$; $C_{70}D_{36}$, $C_{70}D_{42}-C_{70}D_{48}$.

Гидрирование при повышенном давлении в присутствии Ru ведет к образованию $C_{60}H_{36}-C_{60}H_{46}$ (0,2 МПа, 180 °С), $C_{70}H_2-C_{70}H_{18}$ (0,2 МПа, 100 °С), $C_{60}H_{18}$ и $C_{70}H_{36}$ (2 МПа, 180 °С) или $C_{60}H_{42}$, $C_{60}H_{44}$ (12 МПа, 280 °С).

Гидрофуллерены (преимущественно $C_{60}H_{18}$) могут быть получены при активировании реакции с водородом с помощью горячей проволоки.

Присоединение гидроксогрупп к фуллеренам – важнейшая реакция присоединения радикалов. Полигидроксилированные фуллерены называют **фуллеролами** (фуллеренолами). Обычные методы синтеза таких соединений дают фуллеролы, содержащие не менее 12 ОН-групп на молекулу.

Для получения менее насыщенных фуллеролов используют реакцию с *терт*-бутилпероксидом, протекающую в растворе толуола при нагревании или УФ-облучении. Последующее удаление бутиловых групп действием трифторуксусной кислоты или других сильных кислот позволяет выделить $C_{60}(OH)_x$, растворимые в толуоле, тетрахлориде углерода, тетрагидрофуране и диоксане, но нерастворимые в воде.

Осаждение фуллеролов, протекающее на первой стадии, предотвращает глубокое протекание реакции, что дает возможность синтезировать фуллерол с $x = 2, 3$ и 4 .

Получены водорастворимые функционализированные фуллеролы, например $C_{60}(OH)_x$ с x , достигающим 24. Растворимость некоторых из полигидрокси- C_{60} достигает 100 г/л. Фуллеролы могут применяться как сферические ядра полимеров звездчатой формы или как ловушки свободных радикалов в медицине.

Образование комплексов переходных металлов. Добавление к раствору C_{60} в толуоле комплексного соединения ди(трифенилфосфин)-платины с этиленом $(Ph_3P)_2Pt(h^2-C_2H_4)$ приводит к образованию изумрудно-зеленого $(Ph_3P)_2Pt(h^2-C_{60})$ (h^2 здесь обозначает число перешедших электронов). Фотохимические реакции C_{60} с солями $[Mn(CO)_5]^-$, $[Co(CO)_4]^-$ и $[CrM(CO)_3]^-$ дают с хорошим выходом соответственно $[Mn(C_{60})(CO)_4]^-$, $[Co(C_{60})(CO)_3]^-$ и $[CrM(C_{60})(CO)_2]^-$.

Проведены синтезы соединений C_{60} с порфиринами и металлоценами.

К рассматриваемой группе относятся реакции образования многоядерных комплексов C_{60} , гидрометаллирования и образования металлорганических полимеров C_{60} .

Окисление и реакции с электрофильными реагентами. При УФ-облучении или нагревании до температур выше 200 °С фуллерены реагируют с кислородом, выделяя CO и CO₂. При озоноллизе (взаимодействие с озоном) C_{60} образуются продукты, содержащие до 5 атомов O. Прямым окислением фуллеренов или косвенным путем получены $C_{60}O_n$ ($n = 1, 5$ и 9), $C_{70}O_n$, димерный $C_{120}O$.

В инертной атмосфере при 440 °С оксид $C_{120}O$ диспропорционирует с выделением C_{60} , $C_{120}O_2$ и смеси олигомерных оксидов $(C_{60})_nO_m$ ($n = 3, 5$; $m = 3-9$).

Фуллерены медленно окисляются на воздухе, начиная с 200–250 °С. При этом кристаллическая структура нарушается и образуется вещество, содержащее кислород и имеющее атомное отношение C:O = 5:1. На

свету окисление происходит быстрее, чем в темноте. Оно может быть проведено электрохимическим методом. Последующее активирование действием CO_2 позволяет увеличить удельную поверхность фуллеритов от ~ 4 до почти $3000 \text{ м}^2/\text{г}$ за счет образования пор. Полученные таким образом материалы имеют плотность $0,9\text{--}1,2 \text{ г}/\text{см}^3$ и заметно более высокую адсорбционную емкость.

При взаимодействии с OsO_4 в присутствии пиридина образуется осмиевый эфир, а строение фуллерена сохраняется. Осмилирование используется для выращивания монокристаллов C_{60} .

Фуллерены вступают в реакции с сильными окислителями и кислотами. В результате окисления фуллеренов образуются катионы C_{60}^+ и C_{60}^{2+} (известны соли $\text{C}_{60}(\text{SbF}_6)_2$ и $\text{C}_{60}(\text{AsF}_6)_2$). Осуществлены реакции с кислотами Льюиса, фуриллирования ароматических соединений и хлоралконов.

При функционализации, образовании экзоэдрических соединений фуллерены могут участвовать в *реакциях с переносом электронов (заряда)* к углеродной оболочке или от неё, при этом степень переноса заряда меняется от 0 до величин, близких к 1. В предельных случаях при нулевой степени переноса заряда образуются молекулярные комплексы, при полном переносе заряда с донора на акцептор или при реакциях ионного обмена – ион-радикальные соли. Перенос заряда может быть обратимым.

Так, комплекс с тетра-(N,N-диметиламино)этиленом в толуоле разлагается в толуоле на фуллерен и молекулу – донор электронов.

Фуллерены образуют *супрамолекулярные соединения*, которые определяют как *высокоорганизованные ассоциации координационно насыщенных химических частиц*. В частности, синтезированы термотропные жидкие кристаллы, содержащие мезоморфные производные циклотривератрилена и фуллерена C_{60} . Получены довольно многочисленные супрамолекулярные структуры, содержащие молекулы фуллеренов и организованные с использованием принципов бионики.

Бионика (биомиметика) – направление науки, целью которого является создание машин, приборов, механизмов и технологических процессов по аналогии с действующими в живых системах.

Для иммобилизации на подложке и получения тонких пленок фуллерены функционализируют аминными группами, алкоксосиланами или другими реагентами.

Функциялизация фуллеренов позволяет получать молекулы, способные образовывать *пленки Ленгмюра–Блоджетт* и самособирающиеся слои.

Метод Ленгмюра–Блоджетт основан на способности жирных кислот и их солей образовывать тонкие пленки на поверхности воды. Эти вещества содержат гидрофильную (проявляющую сродство к воде) и гидрофобную (отталкивающуюся от воды) части и при уменьшении поверхности (сжатии) пленки с помощью специального гребка упорядоченно выстраиваются перпендикулярно поверхности

воды. Толщина пленок может составлять один или несколько молекулярных слоев. Пленки можно вытянуть из жидкости и перенести на подложки, из них удастся создавать многослойные покрытия, в них можно встроить молекулы других веществ.

Пленки Ленгмюра–Блоджетт на поверхности раздела воздух–вода получены, в частности, с использованием донорно-акцепторного комплекса трис(2,2'-бипиридил)рутения(II) с фуллереном C_{60} , который был выделен связыванием гидрофобного фуллеропирролидина с гидрофильным Ru-содержащим хромофором через триэтоксиэтилен. Из SnO_2 и ленгмюровских пленок фуллеропирролидиновых производных созданы фотоэлектроды.

Растворимость фуллеритов. Сольватные и клатратные соединения. Фуллериты, в отличие от алмаза, графита и сажи, слегка растворимы в неполярных растворителях, образуя соединения донорно-акцепторного типа. Это свойство используют для выделения, разделения и очистки фуллеренов. Растворимость фуллеренов падает с ростом молекулярной массы изомера и убывает в ряду $CS_2 > C_6H_5CH_3 > C_6H_6 > CCl_4 > C_{10}H_{22} > C_6H_{14} > C_5H_{12}$ (растворимость C_{60} в CS_2 составляет 7,9 г/л, в хлорбензоле – 5,7 г/л, в толуоле – 2,8 г/л, в бензоле – 1,440 г/л, в мезитиле – 0,997 г/л). Растворимость C_{60} в 1,2-дихлорбензоле равна 27 г/л, в декалине – 4,6 г/л (Елецкий, 1996). Энтальпия растворения C_{60} меняется в широком диапазоне: для бензола она равна $-0,5$ кДж/моль, для 1,2-дихлорбензола $-14,4$ кДж/моль (процессы экзотермичны).

Характерным свойством фуллеренов является экстремальная зависимость их растворимости от температуры, причем во многих случаях максимум приходится на температуру, близкую к комнатной (рис. 37). При этой же температуре наблюдается максимум на кривой зависимости теплоемкости раствора. Предполагается, что в растворе сосуществуют две фазы с разным по знаку температурным коэффициентом растворимости и разной по знаку энтальпией растворения.

В случае растворов в бензоле предполагается сосуществование C_{60} и $C_{60} \cdot 4C_6H_6$, последний из которых устойчив лишь до температуры 313 К. Таким же образом, как известно, ведут себя некоторые соли, например Na_2SO_4 , образующий термически неустойчивый декагидрат.

В то же время для некоторых растворителей (CS_2) свойственно плавное изменение растворимости при изменении температуры, хотя из растворов были выделены кристаллы $C_{60} \cdot 1,5CS_2$. Поведение C_{70} отличается от C_{60} : на кривых его растворимости в бензоле и других жидкостях максимумов не отмечено, а сольваты при выделении из раствора разлагаются труднее.

Парциальный молярный объем C_{60} в органических растворителях (350–440 $см^3/моль$) оказался значительно ниже значения, рассчитанного для гипотетического жидкого C_{60} .

Предполагается, что молекулы C_{60} при растворении в ароматических растворителях способствуют структурированию растворителя, это структурирование проявляется при определенной

концентрации фуллерена и его степень зависит от природы растворителя (Гинзбург, 2005).

Для растворов фуллеренов характерно явление *сольватохромии* – изменения цвета или спектров их поглощения при изменении сольватирующей способности растворителя. Явление связывают также с изменением размера кластеров фуллеренов при изменении концентрации.

Кристаллизованные из растворов фуллерены часто содержат молекулы растворителей в междоузлиях. Предполагается образование, например, $C_{60} \cdot X$, где $X = C_6H_6, C_6H_5CH_3, CS_2$. Такие продукты можно отнести к клатратам, молекулярным комплексам или сольватам, в которых реализуются ван-дер-ваальсовы связи (см. Конарев, Любовская, 1999). Клатраты имеют более низкую симметрию, чем в кристаллах C_{60} . Свободное вращение молекул C_{60} в клатратах заторможено. Многие подобные соединения после выделения их из раствора разлагаются уже при комнатной температуре.

Мотивы строения этих веществ могут быть нескольких типов (рис. 38). Так, $C_{60} \cdot 6C_6H_6 \cdot CH_2I_2$, $C_{60} \cdot 2C_6H_{12}$ и $C_{60} \cdot 2(1,2-Me_2C_6H_4)$ имеют слоистую структуру, $C_{60} \cdot 4C_6H_6$ – каркасную с гексагональными каналами. Сокристаллизация с каликсареном ведет к образованию столбчатой структуры, в которой столбики из тесно присоединенных молекул C_{60} отделены друг от друга (рис. 39). Расстояния между центрами соседних молекул в столбиках равны 0,992 нм, расстояния между центрами соседних столбиков – 1,281 нм. Нагревание такого соединения под давлением приводит к реакции (2+2)-циклоприсоединения и образованию линейных полимеров C_{60} .

Из растворов выделены соединения $C_{60}S_{16}$, $C_{70}S_{48}$ и $C_{76}S_{48}$, которые предположительно содержат кольцообразные (в форме короны) молекулы S_8 и должны записываться в виде $C_n(S_8)_m$. Синтезирован $C_{60}S_8 \cdot CS_2$. Из раствора в толуоле выделены $C_{60} \cdot (S_4N_4)$, $C_{60} \cdot (S_4N_4)_2$, а также $C_{60} \cdot (S_4N_4)_{2-x}(C_6H_6)_x$. Продукт сокристаллизации C_{60} с бифенилом, содержащий упорядоченно расположенные молекулы бифенила в кристаллической решетке C_{60} , при взаимодействии с калием при 80 °С дает тройной продукт интеркаляции $K_x[(C_{60})][(C_6H_5)_2]$. Ультразвуковое воздействие позволяет растворить некоторое количество фуллерита C_{60} в минеральных кислотах.

Присоединением мезоморфных малонатов к C_{60} по реакции Бингеля получены фуллеренсодержащие термотропные жидкие кристаллы.

Жидкие кристаллы – особое состояние некоторых органических веществ, в котором сохраняются свойства жидкости (текучесть) и твердого тела (упорядоченная структура, анизотропия свойств).

Полимеры и композиты, содержащие C_{60} и его производные, весьма разнообразны (см. Чжу, 2004). Существуют полимеры

нескольких видов: с фуллеренами в основной и боковой цепочках, с концевыми фуллеренами, с поперечно-связанными фуллеренами, дендритные полимеры (фуллеродендримеры), звездообразные полимеры. Полимеризацию проводят путем функционализации фуллеренов. Она может быть анионной, радикальной и электрохимической.

Так, растворимый полимер получен фуллеренированием полистиролов по реакции Фриделя–Крафтса, а также сополимеризацией. Фуллерен C_{60} введен в этилен-пропиленовый сополимер с помощью реакции присоединения радикалов. Анион C_{60}^- позволяет провести анионную полимеризацию метилметакрилата.

Фуллерены служат наполнителями в композитах с полимерной матрицей. Особый интерес как функциональные материалы представляют композиты с конъюгированными полимерами.

Эндоэдрические фуллерены (эндофуллерены) обозначают символами $M_n@C_m$ или iM_nC_m . Таковы, например, $iLaC_{82}$ ($La@C_{82}$), iSc_2C_{84} ($Sc_2@C_{84}$), iSc_3C_{82} ($Sc_3@C_{82}$) и iSc_3C_{86} ($Sc_3@C_{86}$). По терминологии ИЮПАК их следует называть фуллерен-инкар-лантан и фуллерен-инкар-скандий. Такие соединения были получены также с рядом других химических элементов (см. рис. 39). Один и тот же химический элемент может образовывать довольно большое число эндофуллеренов. Примером служит $Ln@C_n$, у которого $n = 74, 82, 84, 88, 90, 92$ или 94 . К экзотическим эндоэдрическим соединениям можно отнести $Ti_2@C_{80}$, $Ti_2@C_{84}$, $^{99}Tc@C_{60}$ и $Sc_2@C_{66}$.

Димеры C_{120} также способны образовывать эндофуллерены, например $Li@C_{120}$, в котором одна из сферических оболочек остается пустой.

Особенность эндосоединений фуллеренов – наличие положительного заряда на атомах металлов, а также дипольного момента (атомы металлов находятся не в центре сферы). Таким образом, эндофуллерены, как и часть описанных выше экзофуллеренов, являются комплексами с переносом заряда. Наличие дипольного момента позволяет управлять движением таких эндофуллеренов с помощью внешнего магнитного поля. Атомы La в $La_2@C_{80}$ циркулируют внутри углеродной оболочки даже при комнатной температуре.

Заряд на атомах металла может отличаться от типичной для металла степени окисления. Например, в $Tm@C_{82}$ находится Tm^{2+} .

Эндофуллерены щелочных металлов, даже $Li@C_{60}$, устойчивы на воздухе, не разлагаются при возгонке и способны растворяться в органических растворителях (в частности, в CS_2).

Методом вольтамперии было установлено, что для $Sc_3@C_{82}$ свойственно наличие двух обратимых пиков окисления и двух обратимых пиков восстановления. Соединение отличается переносом к углеродной оболочке большего числа электронов, чем в случае, например, $La@C_{60}$.

Синтез эндофуллеренов, как правило, ведут дуговым способом (см. разд. 2.5), вводя в анод металлы или их соединения. Иногда дополнительно прибегают к активированию процесса: при совместном испарении графита и Va под действием ВЧ-излучения выделены

фуллерены от $\text{Ba}@C_{74}$ до $\text{Ba}@C_{136}$. Получить подобные соединения также можно облучением тонких пленок C_{60} пучками ионов определенной энергии (от 6 эВ для Li^+ до 40 эВ для K^+).

Существуют эндоэдрические фуллерены с атомами азота, инертных газов и простейшими молекулами – CO , CN , N_2 – и др., а также фантастическое соединение $\text{CH}_2@C_{70}$. Эндофуллерены с атомами благородных газов с небольшим выходом получают нагреванием обычных фуллеренов до относительно высоких температур под давлением газов до 0,3 ГПа (3000 атм) или облучением ускоренными ионами. В случае C_{60} образуются соединения с одним атомом в полости и $\text{He}_2@C_{60}$, в случае C_{70} – также соединения с двумя атомами He или Ne. Все подобные соединения с легкими благородными газами быстро разлагаются при обычных условиях.

Для внедрения трития высокоэнергетические атомы получают с помощью ядерных реакций. Инкапсулированные атомы T оказались весьма устойчивыми, что отличает их от свободных атомов, склонных к рекомбинации.

Для синтеза эндофуллеренов с атомами водорода, азота и благородных газов можно использовать своеобразный химический путь, сущность которого состоит в «раскрытии» молекул фуллерена, создании в них «отверстий», стабилизированных органическими аддендами. После заполнения отверстия могут быть закрыты путем удаления аддендов при облучении лазером.

Так, специально синтезированное соединение с отверстием в виде 14-членного цикла позволяет получать фуллерены, заполненные He или H_2 с выходом соответственно 1,5 и 5%, а соединение, имеющее отверстие в виде 13-членного цикла, но с присоединенными к кромке атомами S, – с выходом 100%. Правда, заполнение и здесь требует особых условий. Так, в случае H_2 – давления 80 МПа при температуре 200 °С. При понижении давления до атмосферного H_2 удаляется уже при 160 °С. Путем химических превращений получены молекулы с отверстиями из 8-членных циклов, которые закрываются при 340 °С. Таким способом с большим выходом был выделен $\text{H}_2@C_{60}$, который оказался устойчивым при нагревании до 500 °С.

Состав простых эндоэдрических соединений фуллеренов показан на рис. 40.

Экзотические соединения $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$, $\text{Y}_3\text{N}@C_{80}$, $\text{Ho}_3@C_{80}$ и $\text{Gd}_2\text{ScN}@C_{80}$ с треугольными молекулами в полости C_{80} также образуют изомеры: получены два изомера $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$. Не менее интересное соединение – $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{84}$. К молекулам $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ с помощью реакции (4+2)-циклоприсоединения удалось привить органические радикалы. Это открыло возможности создания водорастворимых металлофуллеренов и их практического использования в биологии и медицине.

Эндоэдрические соединения фуллеренов являются летучими, однако давление их паров обычно ниже, чем у незаполненных молекул. По

химическим свойствам такие фуллерены отличаются от «хозяев», что связано с переходом валентных электронов инкапсулированного атома на фуллереновую оболочку. Эндофуллерены в результате этого приобретают свойства сильных восстановителей и легко образуют аддукты, обладающие сродством к электрону. В то же время атомы в фуллереновой оболочке теряют свою химическую индивидуальность. Вместе с тем многие реакции, свойственные фуллеренам, протекают и с их эндоэдрическими производными, что значительно расширяет возможности химии фуллеренов (Сидоров, Иоффе, 2001).

Термическая устойчивость эндофуллеренов ниже, чем незаполненных фуллеренов. Так, $N@C_{60}$ начинает разлагаться уже при температуре около 200 °С.

Гибридные материалы, содержащие фуллерены, свободны от ряда свойственных последним недостатков.

К таким материалам относятся, например, композиты с кремнеземом, получаемые методом золь-гель с использованием этоксисиланов. Предварительно проводится функционализация фуллеренов.

2.5. Методы получения фуллеренов

Известны две группы методов получения фуллеренов: *возгонка графита* с последующей *десублимацией* и *пиролиз углеводородов*.

При **возгонке графита**, требующей температур выше 2000 К, используют несколько способов нагревания:

- с помощью электрической дуги (дуговой),
- резистивное (за счет джоулева тепла),
- лучевое (с помощью лазерного излучения, солнечных концентраторов или электронного пучка),
- плазменное,
- индукционное (токами высокой частоты).

Для перевода графита в газовую фазу применяют также магнетронное распыление.

Первые эксперименты, приведшие к открытию фуллеренов, были проведены с возгонкой графита импульсным *лазерным лучом* сравнительно большой мощности в импульсе. Метод позволял синтезировать фуллерены в миллиграммовых количествах и не был масштабирован.

Наиболее распространенным и относительно простым методом получения фуллеренов в лаборатории является возгонка и десублимация графита в *электрической дуге*, горящей между графитовыми электродами в потоке инертного газа (чаще всего – гелия). Лабораторный вариант процесса был описан В. Кретчмером и Д.Р. Хуффманом (Кретчмер, 1990) с соавторами. Позднее он был

воспроизведен с видоизменениями в десятках лабораторий мира. Схема одной из первых дуговых установок показана на рис. 41, более совершенная установка – на рис. 42.

В процессе расходуется анод и образуются два продукта – фуллеренсодержащая сажа, которая осаждается на стенках реакционной камеры, и плотно спеченный катодный осадок. В сажу переходит лишь 30–40% возгоняемого углерода. Температура в дуге достигает 4000 К.

При диаметре графитового анода 6 мм наибольший выход фуллеренов (10–15%) достигается при токе 80 А, давлении гелия 106 кПа (800 мм рт. ст.) и расстоянии до катода 3–5 мм. Поскольку определяющим параметром является не величина тока, а его плотность, изменение геометрии анода меняет оптимальную для образования фуллеренов величину тока. Большое значение имеет также давление в реакционной камере.

Дуговые установки созданы в нескольких вариантах. Помимо описанной выше двухэлектродной испытаны трехэлектродные с полым катодом, с псевдооживленным слоем, с дугой, погруженной в циркулирующий органический растворитель и др. Испытана двухэлектродная установка с подачей порошкообразного графита в дугу и трехэлектродная установка с подачей порошкообразного графита через отверстие в катоде. Для модифицирования фуллеренов другими веществами их вводят в электроды, например покрывая последние снаружи тонкой металлической пленкой.

Существует несколько точек зрения на *механизм образования фуллеренов в дуге*. Наиболее популярен механизм образования фуллеренов, названный *пентагонным путем*. Он весьма прост и предполагает, что при конденсации простейших молекул углерода из паровой фазы образуются кластеры, которые сначала формируют графены. По достижении некоторого размера графенов к шестиугольным кольцам присоединяются димеры C_2 , происходит перемещение связей, вместо одного шестиугольника образуются два пятиугольника, плоские кластеры искривляются. При этом действует механизм Стоуна-Уэльса, упомянутый в разделе 2.4 на с. 25). Случайное перераспределение пятиугольных колец приводит к полному закрытию каркаса и образованию молекулы C_{60} . При этом необходимо, чтобы растущие кластеры находились в зоне высоких температур достаточное для образования замкнутых структур время. Предполагается, что механизм Стоуна-Уэльса является автокаталитическим.

Димеры C_2 являются одним из основных компонентов паровой фазы над любыми углеродными материалами.

На рис. 43 представлен механизм, согласно которому усложнение углеродных кластеров происходит так, что число свободных связей

остается минимальным (рис. 43). На заключительных стадиях процесса ведущую роль играют полициклические ароматические углеводороды.

УФ-излучение, возникающее при горении дуги, снижает выход фуллеренов.

Фуллерены производятся в относительно крупных масштабах. Первая производственная установка для получения фуллеренов дуговым способом была создана в 1991 г. американской корпорацией «МЕР» (MER, Materials & Electrochemical Research). Она была снабжена компьютером, работала по заданной программе и позволяла получать в сутки 0,5 кг сажи, содержащей 5–40% (в среднем 10%) фуллеренов. В 1995 г. производительность была повышена до 30 кг/сут. Совершенствование и увеличение производительности дуговых установок привело в 2001 г. к снижению цены на фуллерен C_{60} до 25 долларов США за грамм.

В России производство фуллеренов ведется несколькими организациями. Петербургская компания «Астрин» производит дуговым способом до 300 г фуллеренов в месяц. В Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе создана дуговая установка, позволяющая в непрерывном режиме получать 100 г/ч сажи, содержащей 12–15% смеси C_{60} и C_{70} . Себестоимость получения 1 г фуллеренсодержащей сажи не превышает 0,2 доллара США.

В Петербургском институте ядерной физики РАН создана автоматизированная установка с производительностью до 4 кг сажи в год. В качестве сырья используется сравнительно дешевый коллоидный графит. Установка (рис. 44) имеет герметичную камеру диаметром 1000 мм и высотой 500 мм с приспособлениями для отвода тепла, контролируемой подачи электродов и отвода образовавшейся сажи циркулирующим потоком гелия. Установка снабжена бункером, вмещающим 150 кг (6000 штук) графитовых электродов. Зарядку бункера проводят один раз в неделю. Технологическая схема производства показана на рис. 45.

Дуговая установка со сменными электродами создана в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН в Нижнем Новгороде. Разовая загрузка составляет 80 графитовых стержней общей массой 2 кг.

Возгонка различных углеродных материалов может быть проведена под действием интенсивного электромагнитного (и лазерного) излучения. Образующаяся вблизи поверхности мишени плазма оказывает на мишень двойное действие: превращает поверхностные слои в графитизированный разупорядоченный материал и способствует появлению в газовой фазе C_2 , полииновых цепочек и колец, которые при конденсации дают фуллерены, луковичные структуры, нанотрубки и др.

Возгонка графита и других углеродных материалов в инертной среде с помощью лазерного излучения позволяет получать различные продукты, причем их выход зависит от условий проведения процесса, и прежде всего – от давления. Так, при облучении сажи, содержащей фуллерены, при давлении гелия 0,1 Па (0,001 мм рт. ст.) образуются преимущественно МУНТ (выход ~ 70%), при давлении 1 Па (0,01 мм рт. ст.) – графит (40%) и аморфный углерод (30%), при давлениях 13 – 1330 Па (0,1 – 10 мм рт. ст.) – луковичные структуры (более 80%) (Мордкович, 2004).

Высокий выход луковичных структур связан с наличием в исходной саже фуллеренов, которые покрываются дополнительными оболочками. Изменение давления меняет время пребывания в горячей зоне и концентрацию углеродных частиц в лазерной плазме. При этом сильное влияние оказывает и геометрия реакционной камеры (форма камеры, расстояние от мишени до сборника продукта и др.).

Для возгонки можно использовать сажу, вводя ее в плазменную струю.

Плазмотроны, работающие на переменном токе при атмосферном давлении, были разработаны в Бельгии (Timcal Belgium S.A.) для непрерывного получения сажи и затем модифицированы для синтеза фуллеренов.

Фуллерены можно получить из определенным образом обработанных углеродных нанотрубок. Этот способ, а также синтез фуллеренов с использованием возгонки концентрированным солнечным светом, при нагревании джоулевым теплом, электронным пучком и токами высокой частоты развития не получил.

Установка для генерирования фуллеренов возгонкой графита с помощью излучения непрерывного CO₂-лазера создана в НИИ электрофизической аппаратуры им. Д.В. Ефремова в Санкт-Петербурге.

Пиролиз углеводородов с образованием фуллеренов реализован в двух основных вариантах:

- при нагревании углеводородов без окислителей (в частности, с использованием микроволновой плазмы, индуктивно-связанной плазмы или лазерного излучения);
- при частичном сжигании углеводородов.

Частичное сжигание в последнее время получило наибольшее развитие и постепенно вытесняет все остальные. Как правило, пиролизу подвергают ароматические углеводороды. Так, из нафталина при 1000 °С были получены C₆₀ и C₇₀.

С небольшим выходом C₆₀ был получен пиролизом кораннулена, циклопентадиена, трииндана, трифенилена, декацикленена, бифенилена, перилена и пирена.

Пиролиз в пламени является одним из промышленных способов производства технического углерода (сажи). Впервые фуллерены в

продуктах горения бензола и ацетилена были обнаружены в очень малых количествах в 1987 г. в Германии.

В 1991–1992 гг. было изучено горение нафталина и других углеводородов и показано, что сажа, выделяемая при сжигании бензола при низких давлениях, может содержать до 15–20% фуллеренов (Массачусетский институт технологии, США), причем при изменении условий удастся менять отношение C_{70} к C_{60} от 0,26 до 8,8 и получать изомеры, отсутствующие в продуктах десублимации «паров» графита. Наряду с обычными фуллеренами в пламени образуются окисленные ($C_{60}O$ и $C_{70}O$) и гидрогенизованные фуллерены.

Главным недостатком метода первоначально представлялся очень низкий выход фуллеренов от общего количества углерода, используемого для сжигания (около 1%). Необходимость поддержания высокой температуры обуславливает сжигание большей части исходного углеводорода и, следовательно, низкий выход сажи. Повышение выхода сажи возможно при снижении температуры, но тогда и концентрация фуллеренов в саже понижается.

Расчеты и эксперименты показали, что на выход фуллеренов влияют соотношение углеводорода (горючее) и окислителя, а также общее давление в системе. Выход, кроме того, растет пропорционально скорости газов. Он может быть увеличен повышением температуры сверх адиабатической температуры горения за счет дополнительных источников нагревания.

Механизм процесса образования сажи определяется встраиванием молекул C_2 в структуры молекул полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), а также реакционной коагуляцией самих ПАУ. При образовании фуллеренов дополнительно действует *механизм сжатия бензольных колец*, приводящий к миграции пятичленных циклов в ароматических молекулах.

В 1991 г. профессор Массачусетского института технологии Говард запатентовал метод получения фуллеренов неполным сжиганием бензола при пониженном давлении. Одна из первых экспериментальных установок показана на рис. 46. Пары бензола, разбавленного аргоном, подавали по центральному соплу диаметром 10 мм, а кислород – через пористую пластинку диаметром 30,5 см. Без учета термического расширения газов линейная скорость подачи смеси C_6H_6 -Ar составляла 433–840 см/с, O_2 – 3,65 см/с, общее давление в реакторе поддерживалось в пределах 1,6–5,3 кПа (12–40 мм рт. ст.). Нелетучие продукты (сажа и смолистые вещества) собирали на разных расстояниях от сопла на охлаждаемом пробоотборнике, заменяемом через 1–5 мин. Наибольшее содержание фуллеренов в конденсате было достигнуто при концентрации Ar в смеси с C_6H_6 71% на расстоянии, соответствующем наиболее горячей зоне пламени. Понижение общего давления до 1,6 кПа

(12 мм рт. ст.) приводило к увеличению содержания фуллеренов в конденсате до 12% и более (концентрация Ar 65 – 67%).

В 2001 г. Говард организовал компанию «Нано-С» (Nano-C). Компания создала установку с производительностью около 1 т фуллеренов в год. Камера сжигания этой установки имеет высоту около 3 м, бензольно-ацетиленовое пламя горит в ее нижней части, а фуллерены собираются в верхней. Изменение условий процесса позволяет менять соотношение получаемых фуллеренов.

Схема укрупненной установки для получения фуллеренов в пламени с разделенными зонами горения и выделения фуллеренов из газового потока показана на рис. 47.

Пилотная установка, созданная в Японии по этой технологии корпорацией «Фронтьер Карбон» (Frontier Carbon, организована корпорацией Mitsubishi), в 2002 г. выпустила 400 кг фуллеренов, в 2003 г. её производительность достигала примерно 40 т фуллеренов по цене 4 доллара США за грамм. Корпорация планирует к 2005 г. увеличить производство до 300, а к 2007 г. – до 1500 т в год. Планируется также организовать производство килограммовых количеств металлофуллеренов и наностручков. Предполагается, что при этом цена фуллеренов снизится до 0,8 – 1,0 доллара США за грамм.

В конце 2003 г. Массачусетский институт технологии и компания «Нано-С» объявили о разработке более совершенного процесса (второго поколения), основанного на неполном сжигании углеводородов в специально подобранной атмосфере и позволяющего получать фуллерены почти без примесей других форм углерода. Вклад стадии очистки в себестоимость фуллеренов, синтезируемых обычным путем, составляет до 85%. В получаемой по новому процессу саже содержание фуллеренов превышает 90 или даже 95%, что позволяет исключить использование органических растворителей и снизить себестоимость фуллеренов не менее чем в 10 раз, вплоть до 0,1 доллара США за грамм.

Сжигание, как можно предполагать, проводится в двух зонах, в одной из которых углеводород сжигается полностью и развивается высокая температура, а во второй протекает собственно пиролиз при введении углеродсодержащего сырья в ультразвуковую струю горячих продуктов сгорания. Повышенная в 10 раз по сравнению с прежней технологией скорость подачи топлива позволяет значительно снизить капитальные затраты на производство. Многоступенчатый процесс сжигания кратко описан японскими исследователями из Исследовательского института наноуглерода (NanoCarbon Research Institute; Чиба, Япония).

Для выделения фуллеренов из первичной сажи используют экстракцию органическими растворителями, а для их разделения – жидкостную хроматографию. Низкая растворимость фуллеренов обуславливает использование для этих целей больших объемов растворителей. Для повышения растворимости проводят функционализацию фуллеренов.

В литературе описан, в частности, эффективный процесс выделения фуллерена C₆₀ из сажи путем его комплексования с помощью 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена. Процесс проверен в сравнительно крупных масштабах: из 3,30 кг смеси фуллеренов выделен 1,35 кг чистого C₆₀.

В 1995 г. поставки фуллеренов осуществляли фирмы США, Германии, Японии и Швейцарии. Японская компания «Мицуи» (Mitsui) объявила о создании в 2002 г. мощностей по годовому производству несколько десятков килограмм фуллеренов и функционализированных фуллеренов, а также нескольких килограмм металлофуллеренов в год.

К двум основным группам методов получения луковичных структур относятся возгонка и десублимация графита и трансформация других форм углерода под действием интенсивного облучения электронами и другими высокоэнергетическими частицами (см. Кузнецов, Бутенко, 2002). Луковичные структуры являются примесью при синтезе фуллеренов и могут быть также получены при высокотемпературном отжиге ультрадисперсных алмазов (с размером частиц 2–6 нм) или сажи.

2.6. Фуллерены в природе

Фуллерены в небольших количествах обнаружены в природных минералах (шунгитовые породы), метеоритах и межзвездных газах (см. Бусек, 1992; Чибанте, Хейманн, 1993; Беккер, 1994; Хейманн, Дженнескинс, 2003). Шунгиты сформировались около 2 млрд лет назад и получили название от поселка Шуньга. Содержание углерода в шунгитовых породах меняется от 1 до 70%, в отдельных жилах и вкраплениях – до 98%. Углерод находится в виде глобул размером около 10 нм, не имеет кристаллической структуры и, как считается, не способен к графитизации.

Крупнейшее в мире разведанное месторождение шунгита – Зажогинское – находится вблизи поселка Толвуй и содержит 150 млн т. Суммарные прогнозные ресурсы шунгитовых пород в Карелии превышают 2 млрд т. В 2004 г. добывалось 80 тыс. т породы в год, карьер на залежи Максовская (утвержденные запасы 30 млн т) имеет мощность 300 тыс. т.

В земных условиях под действием атмосферного озона и УФ-излучения фуллерены деградируют, однако могут сохраняться очень длительное время, если защищены какой-либо породой. Сообщение, появившееся в 1992 г., об обнаружении фуллеренов в карельских шунгитах поначалу вызвало сенсацию. Однако тщательные исследования показали, что концентрация фуллеренов в шунгитах составляет всего $(1-10) \cdot 10^{-4}\%$, что исключает возможность экономичного извлечения фуллеренов.

С наличием в шунгитах фуллеренов некоторые энтузиасты связывают целебное действие открытых в 1714 г. Кончезерских марциальных вод, которыми лечился Петр Великий в 1719–1724 гг. Имеются предположения, что к молекулам фуллеренов в шунгитах присоединены какие-то органические радикалы, которые позволяют фуллеренам образовывать водные растворы с концентрацией до 30–50 мг/л. Правда, более тщательные исследования показали, что одни месторождения шунгитов действительно содержат фуллерены, в то время как другие – лишь

сажистые вещества. А кончезерские воды – что реально установлено еще в XVIII в. – содержат сульфат натрия и соли железа.

Шунгитовые породы с фуллеренами обнаружены и в других областях России.

Условия образования фуллеренов на Земле могут быть жесткими (плутон, т. е. изверженные породы, Бени-Бушера в Марокко) или мягкими (шунгиты Карелии, Бельтауский плутон в Узбекистане). Жесткие, шоковые условия возникают при извержениях вулканов, ударах молнии и падении астероидов. Для образования фуллеренов из углеродсодержащих песчаников необходимо, чтобы развиваемое при встрече астероида с поверхностью Земли давление составляло не менее 27 – 30 МПа, а температура составляла не ниже 2500 – 3000 °С.

В ничтожных количествах фуллерены содержатся даже в саже керосиновых ламп.

Поиск фуллеренов в метеоритах обусловлен интересом астрономов и астрофизиков к возможности их образования в атмосфере звезд. Предполагается, что некоторые диффузные полосы, обнаруженные в спектрах межзвездных облаков, могут быть обязаны своим происхождением ионам C_{60}^+ и фуллеранам. Результаты исследований метеоритов типа углеродистых хондритов (в частности, метеорита Альенде) противоречивы. Ясно только, что если фуллерены и содержатся в метеоритах, то их концентрация весьма мала и не превышает 10^{-5} мас.%, а распределены они в массе метеоритов крайне неравномерно.

Некоторые фуллерены космического происхождения содержат благородные газы, в частности гелий, и могли образоваться в так называемых углеродных звездах. Предполагается даже, что газонаполненные фуллерены сыграли определенную роль в эволюции атмосферы Земли.

Появились свидетельства того, что в «метеоритных» фуллеренах содержится в основном изотоп ^3He , имеющий космическое происхождение (выделяющийся из земной коры гелий представлен изотопом ^4He). В работах сотрудников Калифорнийского университета (Санта-Барбара, США) и других исследовательских центров США, которые первыми измерили соотношение изотопов гелия в метеоритах, развиваются очень интересные идеи относительно истории Земли. Возраст метеорита Альенде оценивается в 4,6 млрд лет, что значительно больше возраста самой Земли. «Метеоритные» фуллерены были обнаружены в отложениях, возникших на границе Пермского и Триасового периодов. Предполагается, что падение в тот период космического тела вызвало катастрофические последствия и гибели большинства представителей тогдашней флоры и фауны (в частности, динозавров).

Фуллерены космического происхождения были обнаружены в России (Сибирь), Китае (Мейшань), Японии (Сасаяма) и на других территориях.

В образцах лунного грунта обнаружить фуллерены не удалось. Предполагается, что образование фуллеренов из лунного углерода протекает крайне медленно либо что образующиеся фуллерены разлагаются очень быстро и не могут накапливаться.

2.7. Потенциальные области применения фуллеренов

Еще в 1997 г. было названо 20 областей применения фуллеренов в таких отраслях, как энергетика (источники тока, сверхпроводники, добавки в топливо), материаловедение (оптические, магнитные, фотоэлектрические и изоляционные материалы, тонеры, композиты, мембраны), сенсорика, биология и медицина.

Глава японской корпорации «Фронтьер Карбон», производящей фуллерены, объявил о том, что в 2003 г. общее число потребителей продукции составляло 300. Фуллерены используют как компоненты смазок, фармацевтических и косметических средств (кремы против морщин, для лечения ожогов кожи и др.) и даже для изготовления шаров для боулинга и головок клюшек для гольфа.

Фуллерены, по данным Центра научно-исследовательских работ Института ядерной физики в Санкт-Петербурге, могут применяться в качестве антифрикционных, противоизносных и антизадирных добавок к промышленным смазочным маслам, смазкам, резине для шин автомобилей и др.

Правда, имеются исследования, не подтверждающие усиление смазочного действия моторных масел при введении в них фуллеренов.

Фуллерены имеют перспективы применения *в катализе* (см. Гольдшлегер, Моравский, 2000). Здесь возможны три варианта их использования: 1) как активных компонентов; 2) в качестве лигандов (в гомогенном катализе); 3) как носителей (в гетерогенном катализе).

Фуллеренсодержащая сажа катализирует реакции гидрогенизации и дегидрогенизации, например при получении моторных топлив из тяжелых нефтяных фракций и высших углеводородов из метана. Луковичные фуллерены оказались эффективными катализаторами превращения этилбензола в стирол.

Фуллериты предполагалось использовать в качестве *аккумуляторов водорода*. Содержание водорода в $C_{60}H_{60}$ составляет около 7,7 мас.%, и если бы образование этого соединения протекало в относительно мягких условиях и было полностью обратимо, оно вполне отвечало бы современным требованиям к аккумуляторам водорода.

Интересной особенностью C_{60} является его переход в алмаз при комнатной температуре и давлении 15–25 ГПа. Степень превращения составляет 100%, однако алмаз получается в виде порошка с размером частиц 2–100 нм. Фуллерены являются сокатализаторами синтеза алмаза при высоких температурах и давлениях.

Фуллериды щелочных металлов являются *сверхпроводниками* (см. разд. 2.4). Причина проявления сверхпроводимости не выяснена.

Полимеры на основе фуллеренов могут быть значительно устойчивее обычных полимеров. Фторированные фуллерены фирма «Дюпон» предполагает использовать для создания фторполимеров, в частности для модифицирования известного политетрафторэтилена

(тефлон). Функционализированные фуллерены могут использоваться в производстве гибких фотодиодов, солнечных батарей и полимерных стекол с защитными функциями.

Органические производные фуллеренов имеют потенциально широкие области применения *в биологии*, в частности для фоторасщепления ДНК, ингибирования протеазы СПИДа, нейропротективного действия и апоптоза (естественная смерть клетки). Планируется их применение для лечения болезней Альцгеймера и Паркинсона, паралича, атеросклероза. Перспективны, в частности, соединения с привитыми к фуллеренам аминокислотами. Фуллерены могут использоваться для модифицирования белков. По своему диаметру молекула C_{60} близка к стероидным гормонам или белковым альфа-спиралям, поэтому производные фуллерена являются идеальными лигандами энзимов и рецепторов.

Фуллерен C_{60} проявил себя как хороший антиоксидант, который в 10 – 100 раз более эффективен, чем витамин Е.

Окислительное поражение свободными радикалами относится к главным факторам, вызывающим гибель клеток и заболевания органов, является причиной многих болезней (дегенерация центральной нервной системы, диабет, атеросклероз, ишемическая болезнь сердца) и физического старения организма. Свободные радикалы возникают в процессе нормального поглощения кислорода и за счет цепных реакций могут нарушать химические связи в десятках и сотнях энзимов, клеточных мембранах, молекулах ДНК. Здоровый организм вырабатывает эндогенные антиоксиданты – энзимы (дисмутаза, каталаза) и небольшие молекулы (глутатион, витамины С и Е), которые дезактивируют свободные радикалы. Однако с возрастом и при некоторых заболеваниях концентрация антиоксидантов, вырабатываемых организмом, снижается.

Фуллерен C_{60} уникален тем, что содержит 30 конъюгированных двойных связей, каждая из которых способна нейтрализовать свободные радикалы, причем делает это с очень высокой скоростью. При взаимодействии свободных радикалов с C_{60} образуются очень прочные соединения. Предполагается, что это взаимодействие носит каталитический характер. Попадая в организм, молекулы фуллеренов накапливаются в клеточных митохондриях, где при заболеваниях создается наибольшая концентрация свободных радикалов.

Эффективными антиоксидантами *in vivo* (в живом организме) и *in vitro* (в искусственных средах) проявили себя фуллереновые производные трималоновой кислоты.

Большое значение могут приобрести водорастворимые производные фуллеренов. Как правило, чем больше полярных групп содержат присоединенные к фуллерену цепи, тем выше растворимость в воде. Установлено, что цитотоксичность водорастворимых фуллеренов может меняться в очень широких пределах (более чем на 7 порядков) при функционализации. В некоторых случаях проявляется фототоксичность. Свойства фуллеренов можно использовать при создании антираковых и бактерицидных препаратов. Уже появились сообщения о терапевтическом применении производных фуллерена в

качестве противовирусных средств, противораковых препаратов, успокоительных лекарств и др.

Карбоксифуллерены эффективны при подавлении грамположительных и грамотрицательных бактерий. Ингибирование первых достигается при концентрации 50 мг/л, вторых – 500 мг/л.

Необходимо отметить, что высшие фуллерены, например C_{82} , имеют тенденцию накапливаться в легких, печени и костях, в то время как C_{60} имеет очень низкую токсичность даже при высоких концентрациях в организме, молекулы функционализованного C_{60} выводятся из организма сравнительно легко.

Агрегаты C_{60} , образующиеся при контакте органических растворов с водой, обладают цитотоксичностью: половина клеток погибает в течение 48 ч. при концентрации 20 частей на миллиард (около $2 \cdot 10^{-7}\%$). Действие проявляется в разрушении клеточных мембран и окислении липидов, причем действующим веществом являются анионы супероксида. Токсичность водорастворимых фуллеренов сильно зависит от привитых к поверхности групп. Чем больше степень функционализации, тем ниже токсичность. Так, $C_{60}(OH)_{24}$ на семь порядков менее токсичен, чем C_{60} .

Фуллерен C_{60} ингибирует репликацию вируса иммунодефицита обезьян и активность обратной транскриптазы вируса лейкемии мышей.

Интенсивные исследования в области биологического применения фуллеренов проводятся в Университете Триеста под руководством М. Прато (см. Да Рос, 2001; Боси, 2003). В частности, используется реакция образования фуллеропирролидинов с помощью азометинилидов (их получают в ходе взаимодействия α -аминокислот с альдегидами или кетонами). Для получения водорастворимых фуллеренов используют их инкапсулирование циклодекстринами, дендримерами или каликсаренами, а также стабилизированные водные взвеси.

На одном из ЗАО в Нижнем Новгороде фуллерены использованы для создания новых лекарственных средств – «фуллера» (для лечения СПИДа и герпеса), «киллера» и «ацикловира».

Фуллерены обладают нелинейными оптическими свойствами, т. е. их оптические характеристики меняются в зависимости от интенсивности падающего излучения. Растворы некоторых производных фуллерена C_{60} , а также композиты и стекла на основе соединений C_{60} могут использоваться как эффективные *оптические ограничители* (фильтры). Например, с увеличением концентрации (c) аминированных фуллеренов граничная длина волны света возрастает в соответствии с уравнением $\lambda_c = \alpha \lg bc + k$, где b – толщина поглощающего слоя, α и k – постоянные (см. Пен, 2004). Спектры хорошо воспроизводимы и устойчивы во времени.

Зависимость оптических характеристик от концентрации связана со склонностью C_{60} и его производных к ассоциации в растворах. Сольватохромический эффект, проявляемый растворами производных

фуллерена C_{60} , вызывает заметное изменение постоянных α и k при смене растворителя.

Из фуллеренов и композитов с ними можно делать электроды суперконденсаторов, акцепторы электронов в гибких солнечных батареях на основе полимерных пленок, фотодетекторы рентгеновских лучей, носители катализаторов в топливных элементах. Рассматривается возможность создания фотонных устройств на основе фуллеренов.

Композиты на основе полимеров с наполнителями из фуллеренов предполагается использовать при создании фотодетекторов и транзисторов, для защиты от электромагнитного излучения, антикоррозионных покрытий.

Эндофуллерены (содержащие, например, ^3He или ^{129}Xe) могут использоваться как метки для исследования биологических процессов в живом теле методом ЯМР-спектроскопии. Эндоэдрические фуллерены, содержащие Gd (например, водорастворимые полигидроксилированные $\text{Gd}@C_{82}$ или $\text{Gd}@C_{60}$, а также $\text{Gd}@C_{60}[\text{C}(\text{COONa})_2]_{10}$) также перспективны для магниторезонансных исследований человеческого тела.

Уникальность иона Gd^{3+} состоит в том, что у него 7 неспаренных электронов. Хелаты с ионом Gd^{3+} и диэтилтетраминпентауксусной кислотой имеют коммерческое название «магневист» и уже применяются в медицинской практике. При введении внутрь соединение усиливает сигналы протонов воды и позволяет получать более контрастные изображения внутренних органов.

Подсчитано, что широкое применение фуллеренов в полимерах для электроники станет возможным, если цена фуллеренов или их производных упадет до 100 долларов США, в фармацевтике – до 10, в косметике – до 1, а в композитах – до 0,3 доллара США за грамм.

2.8. Фуллереноподобные вещества

Маккей и Терронес ввели для периодических графитовых структур одной формы понятие отрицательной кривизны (см. Маккей, Терронес, 1991; Терронес, Терронес, 2003). Ими было установлено, что подобные структуры энергетически устойчивы и могут быть синтезированы. Используя концепции дифференциальной геометрии и топологии, они показали, что и другие слоистые вещества могут образовывать структуры с разной кривизной поверхности, что позволяет создавать материалы с новыми свойствами. Более того, они ввели термин «флексикристаллография», относящийся к искривленным атомным структурам.

Кривизна двух- и трехмерных поверхностей характеризуется соответственно величинами C_1 и C_2 . Результирующая кривизна K называется гауссовой кривизной и определяется как $K = C_1 \cdot C_2$; средняя

кривизна H может быть выражена как $H = (C_1 + C_2)/2$. В трехмерном пространстве в зависимости от значения K существует три типа геометрии:

1) *евклидова* ($K = 0$, $C_1 = 0$ и $C_2 = 0$, сумма углов треугольника равна 180°);

2) *сферическая*, или эллиптическая ($K > 0$, поверхность искривляется одинаково с обеих сторон, сумма углов треугольника больше 180°);

3) *гиперболическая* ($K < 0$, общая кривизна меняет знак, поверхность имеет седловидный характер, сумма углов треугольника меньше 180°).

Очевидно, что структура графита может быть описана в рамках евклидовой геометрии, а фуллерен – эллиптической. Ясно также, что могут существовать еще не открытые структуры с гиперболической геометрией. Применяв теорему Гаусса-Бонне к замкнутым поверхностям и закон Эйлера для графитовых плоскостей, в которых каждый атом связан с тремя другими, авторы вывели уравнение:

$$2N_4 + N_5 - N_7 - 2N_8 = 12(1 - g),$$

где N_4 , N_5 , N_7 и N_8 – число четырех-, пяти-, семи- и восьмичленных углеродных циклов структуры; g – характеристика сложности структуры ($g = 0$ для сфер, $g = 1$ для бубликов, $g > 1$ для дырчатых структур и структур с «отростками»). Заметим, что в уравнении не учитываются шестичленные циклы, поскольку они не влияют на кривизну поверхности.

Из общего уравнения следует, что сферические структуры ($g = 0$) образуются, когда $N_5 = 12$, а $N_4 = N_7 = N_8 = 0$.

В литературе довольно широко обсуждается строение гипотетических углеродных *шварцитов* – веществ сложной структуры (гораздо более сложной, чем фуллерен) с $g = 3$ или 4. Они содержат семи- или восьмичленные углеродные циклы, которые должны быть менее напряженными и более устойчивыми, чем шестиугольные.

Молекулы, подобные фуллеренам, могут образовывать некоторые простые вещества, а также бинарные соединения. Теоретически исследованы, например, кластеры кремния и фосфора, первые из которых могут быть устойчивыми, в то время как вторые (с числом атомов от 14 до 60) проявляют тенденцию к разложению на P_4 .

Неорганические фуллереноподобные вещества были впервые получены в 1992 г. Это были $\Phi\text{-MoS}_2$ и $\Phi\text{-WS}_2$ (буква Φ означает, что вещества образуют подобную фуллерену сферическую молекулу), а также аналогичные селениды. Для образования замкнутых сферических

молекул вместо 12 пятиугольных циклов (как в фуллеренах) здесь необходимы 4 треугольных цикла или 6 ромбических циклов.

Для синтеза $\Phi\text{-MoS}_2$ и $\Phi\text{-WS}_2$ применяли такие методы, как реакция триоксидов с H_2S , УЗ-воздействие на порошки, лазерная абляция, дуговой разряд в деионизованной воде с анодом из смеси металла с дисульфидом, распылительный пиролиз растворов $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_2$ или $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_2$ и др.

Синтезированы $\Phi\text{-NbS}_2$, $\Phi\text{-ReS}_2$, $\Phi\text{-HfS}_2$, $\Phi\text{-NiCl}_2$, $\Phi\text{-CdCl}_2$, $\Phi\text{-Ti}_2\text{O}$, $\Phi\text{-LnF}_3$ и $\Phi\text{-Ln(OH)}_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$ или лантаноиды). Некоторые из них могут применяться в составе твердых смазок и антифрикционных покрытий.

Образование неорганических фуллереноподобных веществ, как правило, не требует участия катализаторов, но протекает при высоких температурах. Помимо указанных выше способов (разд. 2.5), для синтеза используют электронные и ионные пучки, нагревание с помощью зонда сканирующего туннельного микроскопа. $\Phi\text{-LnF}_3$ и $\Phi\text{-Ln(OH)}_3$ были синтезированы гидротермальным методом при температурах 80 – 180 °С.

Неорганические фуллереноподобные вещества (в частности, содержащие поверхностные ОН-группы) могут подвергаться функционализации.

Получены луковичные частицы BN нанометрических размеров. Образование BC-НТ, BN-НТ и $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{-НТ}$ (см. гл. 4) позволяет предполагать, что могут существовать фуллереноподобные вещества с такими составами. Расчеты показывают, что наиболее устойчивое из них $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ должно содержать 4 квадрата $(\text{BN})_2$ и 6 шестиугольников $(\text{BN})_3$.

К фуллереноподобным веществам близки *металлокарбораны* (*меткары*) – стабильные кластеры металлов и углерода. Молекулы M_8C_{12} ($\text{M} = \text{Y}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}$) имеют структуру пентагонального додекаэдра с 12 пятиугольными гранями, $\text{Zr}_{13}\text{C}_{22}$ и $\text{Zr}_{14}\text{C}_{21}$ – двух таких додекаэдров с общей гранью, а $\text{Zr}_{22}\text{C}_{35}$ – трех додекаэдров с двумя общими гранями. Намечается практическое применение меткаров: Ti_8C_{12} предполагается использовать в системах электронной памяти.

Вопросы и задания к главе 2

1. Поясните происхождение термина «фуллерен».
2. Каковы состав и строение фуллеренов?
3. Опишите основные особенности структуры фуллерита C_{60} .
4. Какие химические элементы входят в состав гетерофуллеренов? Какие, элементы могут входить в состав подобных веществ?
5. В чем отличие электропроводности фуллерита и графита?
6. Какой величиной измеряют кривизну поверхности углеродных наноматериалов? В каких пределах может изменяться эта величина?

7. Приведите примеры экзо- и эндоэдрических соединений фуллеренов.
8. Перечислите основные группы химических реакций фуллеренов.
9. Какие соединения называют фуллеридами, какими химическими свойствами обладают фуллериды, как их получают?
10. Каковы основные виды циклоприсоединения к фуллеренам?
11. Поясните сущность механизма Стоуна–Уэльса.
12. Расскажите о галогенировании фуллеренов; о составе и основных чертах строения фторидов фуллеренов.
13. Каковы состав, строение и основные свойства гидридов фуллеренов?
14. В чем состоят особенности растворов фуллеренов?
15. Опишите основные виды эндоэдрических фуллеренов и их свойства.
16. Как получают фуллерены в электрической дуге?
17. Каковы принципы пиролитического синтеза фуллеренов?
18. Назовите основные потенциальные области применения фуллеренов и их производных.
19. Какие вещества называют фуллереноподобными?

3. Углеродные нанотрубки

3.1. История открытия и этапы развития

История нитевидных микро- и наноразмерных частиц углерода насчитывает более сотни лет. В 1889 г. был выдан американский патент на получение трубчатых форм углерода, образующихся при пиролизе смеси CH_4 и H_2 в железном тигле. Последующая история прослежена в монографии Фенелонова.

«Первая научная публикация, – говорится в монографии, – принадлежит, по видимому, Шульцзенбергеру (1890 г.), затем Фишер (1928 г.) и Гофман (1931 г.) описали образование каталитического волокнистого углерода (КВУ) в реакции диспропорционирования CO на Fe при 673–973 К, сопровождаемой интенсивным диспергированием катализатора и образованием углерода, подобного графиту. Илей и Райли в 1948 г. обнаружили углеродные волокна при пиролизе CH_4 , C_2H_6 и C_2H_4 на кварцевой подложке при 1473 К, а Шей, Дэвис и др. объяснили механизм разрушения дымоходов диспергированием железа при образовании КВУ из CO » (см. Фенелонов, 1995).

В конце 1940-х – начале 1950-х гг. в московском Институте физической химии АН СССР была проведена серия работ по получению и изучению продуктов термического разложения монооксида углерода на железных катализаторах. Для исследования образующихся частиц впервые использовалась просвечивающая электронная микроскопия (Радужкевич, Лукьянович, 1952). Разрешающая сила микроскопа была, по современным меркам, невысокой и достигала лишь 5–6 нм, однако позволила сделать важные наблюдения.

Авторы отметили, что «большинство частиц имеет характерную червеобразную форму», диаметр наиболее тонких из них был близок к 30 нм, в то время как длина достигала 7 мкм. На растущих кончиках УНТ и УНВ* были видны частицы катализатора – «избыток железа,

* Эти термины в оригинале не использованы. – Прим. авт.

перенесенный вперед в процессе роста». На снимках обнаружено «наличие светлой полосы, проходящей обычно по всей длине частицы и напоминающей тонкий канал». «Создается впечатление, – осторожно писали авторы исследования, – что внутри частицы проходит канал и что сама частица является пустотелой». Действительно, изображенную в статье на рис. 7 частицу сегодня можно уверенно отнести к УНТ.

Показано, что «более широкие частицы снабжены клешнеобразными окончаниями», которые появляются после удаления остатков катализатора. Помимо прямых УНТ и искривленных УНВ были обнаружены (еще более полувека назад!) спиралевидные УНВ и двойные спирали («переплетенные двойные частицы»). Это также нашло позднее свое подтверждение (см. разд. 3.3).

В этой же работе было впервые проведено «разрезание» УНВ под действием смеси серной и азотной кислот (такой способ, как показано в разд. 4.1, сегодня весьма популярен). Впервые была измерена удельная поверхность нитевидного наноматериала, которая оказалась близкой к $100 \text{ м}^2/\text{г}$ и соответствует результатам более поздних измерений для УНВ.

Продолжим цитирование Фенелона:

“Далее Ройен с соавт. (1957 г.) методом электронной микроскопии высокого разрешения дополнительно выявил ориентацию графитоподобных слоев относительно оси волокна (под углом $\sim 45^\circ$ для КВУ из СО на Fe) и канал, расположенный по оси волокна. Уотсон с соавт. (1950 г.) описал многообразие морфологии продуктов разложения ацетилена, результаты подобных ранних работ обобщены Бэйкером и Харрисом в 1978 г.”

Интересно, что в 1958 г. в статье с описанием морфологии МУНТ диаметром 10–80 нм написано: «Нитевидные образования графита...недавно были открыты снова» (см. Гиллерт, Ланге, 1958).

Вскоре была опубликована статья с описанием синтеза в электрической дуге под высоким (9,3 МПа) давлением аргона «полых углеродных наноразмерных усов», имеющих рулонную структуру (Бэкон, 1960).

В 1970-х гг. М. Эндо методом пиролиза с летучим катализатором (об этом методе в разд. 5.2) синтезировал УНВ диаметром около 7 нм,

однако лишь значительно позже связал их строение с углеродными УНТ. Первая публикация о продукте появилась после его электронно-микроскопического исследования (см. Оберлен, 1976).

В 1982 г. появилось сообщение, в котором строение УНТ представлено в виде свернутых в цилиндр моноатомных двумерных сеток графита (Нестеренко, 1982). Как видно из рис. 48, заимствованного из этого сообщения, авторы пошли дальше и предположили вероятность образования ахиральных и хиральных УНТ (см. разд. 3.2). Судя по приведенным электронно-микроскопическим снимкам, путем термического разложения СО на Ni-катализаторе при 550 °С были получены МУНТ.

Лишь девять лет спустя в лаборатории японской фирмы «NEC» в продуктах дугового синтеза фуллеренов были обнаружены МУНТ, вызвавшие необычайно большой интерес (Иидзима, 1991).

В подавляющей части статей на русском языке фамилия японского специалиста по электронной микроскопии пишется в передаче с английского языка (Iijima), хотя японское звучание значительно мягче английского и в русской речи соответствует принятому названию горы Фудзияма (по-английски Fujiyama), городов Водзима, Канадзава, Нумадзу, Увадзима, Химедзи и др., написанию фамилий известных японских деятелей Одзу, Сигэдзи, Симидзу, Такидзи, Тэдзиро и др. Известное слово «ниндзя» по-английски пишется ninjia. См. русские словари иностранных имен, словари географических названий, географические карты, энциклопедии, книги и статьи о Японии.

Почти в то же время в московском Институте химической физики РАН были получены «баррелены» – МУНТ, которые, однако, имели значительно меньшее отношение длины к диаметру, чем наблюдаемые Иидзимой.

Открытие фуллеренов, публикация Иидзимы и последующие расчетные работы по свойствам УНТ позволили пересмотреть отношение к ним и к УНВ, которые до этого считались продуктом отравления катализаторов. Если в течение длительного времени образование нитевидных углеродных наночастиц стремились подавить, то затем их стали целенаправленно получать и изучать.

Уже вскоре МУНТ были получены в России электронно-лучевым испарением графита (Косаковская, 1992), а электродуговым методом были выделены граммовые количества МУНТ (см. Эббесен и Аджаян, 1992).

1993 г. ознаменовался новым достижением: открытием ОУНТ. Публикации об этом появились в одном номере журнала «Nature», одна за подписями японских исследователей (Иидзима, Ичихаши, 1993) вторая – специалистов из компании «ИБМ» (см. Бетьюне, 1993). Именно эти статьи вызвали беспрецедентный рост числа исследований УНТ.

В первые годы после открытия ОУНТ их называли фуллереновыми трубками (тубуленами), графитовыми (графеновыми) трубками, трубками на основе C₆₀.

В 1994 г. синтезированы углеродные наноконусы (Харрис, 1994).

В 1995 и 1996 г. были опубликованы результаты использования лазерно-термического способа получения ОУНТ, впервые позволившего синтезировать до 10 г сравнительно чистого материала за эксперимент. Еще через некоторое время была опубликована первая статья Р.Е. Смолли, посвященная процессу получения ОУНТ из СО с катализатором в виде паров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (см. Даи, 1996). Процесс, названный HiPco (high pressure CO – CO при высоком давлении), интенсивно развивается и, по утверждениям разработчиков, вскоре станет основой первого крупномасштабного производства ОУНТ.

В конце 2002 г. в России (РХТУ им. Д.И. Менделеева) заработала первая лабораторная непрерывнодействующая установка по синтезу МУНТ.

3.2. Строение простейших нанотрубок и наноконусов

Бездефектные углеродные нанотрубки представляют собой цилиндрические частицы из свернутых графенов – листов из атомов углерода, расположенных по углам сочлененных шестиугольников (см. введение). Они могут быть бесшовными, в идеальном случае строго цилиндрическими или представлять собой рулон. В зависимости от способа свертывания графенов существуют три формы цилиндрических УНТ: *ахиральные типа кресла* (две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси УНТ), *ахиральные типа зигзага* (две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси УНТ) и *хиральные* (любая пара сторон каждого шестиугольника расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 или 90°). Различия видны на рис. 49 – 51.

Двумерная структура поверхности УНТ передается вектором свертки (хиральности) C_h , который определяется уравнением:

$$C_h = na_1 + ma_2,$$

где a_1 и a_2 – единичные векторы гексагональной сетки, n и m – целые числа (хиральные индексы). Обозначения индексов иллюстрирует рис. 52.

Индексы n и m однозначно связаны с диаметром нанотрубки d :

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

в котором a – межатомное расстояние в плоской углеродной сетке (0,1421 нм), и хиральным углом (θ , характеризует отклонение от конфигурации зигзага и меняется в пределах от 0 до 30°:

$$\theta = \arctan \left[-\sqrt{3m/(2n+m)} \right] \text{ или } \theta = \arctan \left[-\sqrt{3n/(2m+n)} \right].$$

Ахиральные УНТ типа кресла имеют индексы (n,n) и $\theta = 30^\circ$, типа зигзага – $(n,0)$ или, что полностью эквивалентно, $(0,m)$ и $\theta = 0^\circ$, хиральные УНТ – (n,m) , $0 > m > 30^\circ$.

Радиус УНТ $(n,0)$ определяется уравнением $r = 0,0392n$ нм, радиус УНТ (n,n) – уравнением $r = 0,0678n$ нм.

Используя эти уравнения, можно определить значения диаметра УНТ:

(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

Наименьший и наибольший диаметры ОУНТ составляют соответственно около 0,3 и 5 нм. Самая тонкая ОУНТ имеет, скорее всего, конфигурацию кресла и может существовать только внутри МУНТ. Трубки с различным строением могут иметь близкие значения диаметра.

Измерение диаметра и хирального угла проводят с помощью туннельных и просвечивающих электронных микроскопов высокого разрешения.

Синтезированные обычными методами (см. разд. 3.6) ОУНТ являются закрытыми и по меньшей мере на одном конце содержат «шапочку». «Шапочки» могут иметь сферическую, коническую или более сложную форму. Сферические «шапочки» представляют собой как бы разрезанные пополам молекулы фуллеренов с пятиугольными циклами, не соприкасающимися друг с другом. Так, УНТ (10,10) могут иметь «шапочки» из половинок C_{240} .

Диаметр 0,5 нм соответствует молекуле фуллерена C_{36} , диаметр 0,4 нм – молекуле наименьшего фуллерена C_{20} . Очевидно, что ОНТ диаметром $\sim 0,3$ нм либо не имеют шапочек, либо оканчиваются конической «шапочкой».

Поскольку сферические «шапочки» у ОУНТ являются скорее исключением, чем правилом, было бы некорректным называть все ОУНТ «продолговатыми фуллеренами».

Конические «шапочки» образуются при введении того или иного числа пятиугольных циклов в сетку из шестиугольников. Угол конусности определяется числом введенных пятиугольников (см. во введении).

Двухслойные УНТ (ДУНТ) также относятся к числу устойчивых нитевидных образований. Они образуют значительно больше структурных вариантов и могут быть подразделены на четыре основных типа: зигзаг@зигзаг, кресло@кресло, зигзаг@кресло и кресло@зигзаг. По расчетам, радиусы трубок первых двух типов определяются выражениями:

$$r_{\text{зигзаг}} = 0,173n_{\text{кресло}} + 0,878 \text{ нм},$$

$$r_{\text{кресло}} = 0,0578n_{\text{зигзаг}} + 0,507 \text{ нм}.$$

Предполагается, что внешние слои ДУНТ представлены преимущественно полупроводниковыми трубками, а внутренние – металлическими или полупроводниковыми.

Строение МУНТ более разнообразно: они могут быть составлены из коаксиальных цилиндров («русская матрешка»), иметь вид рулонов или «папье-маше» (рис. 53). В любом случае межслоевое расстояние (ван-дер-ваальсова щель) в МУНТ близко к расстоянию между слоями графита (0,34 нм), а у дефектных МУНТ может достигать 0,4–0,5 нм. В этом отношении МУНТ напоминают фуллерены с луковичной структурой. Число слоев МУНТ может достигать нескольких десятков. Межслоевое расстояние в бездефектных МУНТ зависит от диаметра трубок D и уменьшается с ростом D от 0,39 до 0,34 нм, подчиняясь уравнению:

$$d_{002} = 0,344 + 0,1e^{-D/2}.$$

Эффект наиболее выражен при $D < 10$ нм и хорошо прослеживается также на ДУНТ (см. также рис. 10). Повышение давления до 8–10 ГПа приводит к линейному уменьшению величины d_{002} .

Отдельные УНТ, составляющие одну МУНТ, обычно отличаются по хиральности, иначе было бы трудно выдержать одинаковой величину межслоевого расстояния.

Как правило, МУНТ также являются закрытыми и на конце имеют «шапочки». Форма «шапочек» здесь более сложная, чем у ОУНТ, и может напоминать ростр белемнита («чертова пальца»), как показано на рис. 54.

Расчеты показывают, что МУНТ, содержащие вставленные одна в другую трубки с разным характером проводимости, стабильны. Это открывает еще одну возможность создания нанометровых электронных устройств.

Внутренние трубки могут перемещаться внутри внешних. Сопротивление скольжению внутренней УНТ диаметром 5 нм, вытягиваемой из раскрытой внешней УНТ, не зависит от их взаимного расположения, постоянно на всем пути скольжения и близко к ~ 4 нН.

Переходной формой между ОУНТ и МУНТ являются ДУНТ. Их геометрию можно передать индексами $(n,m)_{\text{внут}}@(n,m)_{\text{внеш}}$. Внешний диаметр ДУНТ варьирует от 1,8 до 7,1 нм с преобладанием трубок диаметром $4,5 \pm 0,5$ нм. От большинства ОУНТ они отличаются увеличенным внутренним диаметром (от 1 до 6 нм).

Удельная поверхность внешней стороны индивидуальных ДУНТ, рассчитанная при предположении, что межслоевое расстояние равно 0,34 нм, меняется от ~ 800 м²/г при внешнем диаметре 2 нм до ~ 700 м²/г при диаметре 6 нм и ~ 680 м²/г при диаметре 10 нм (рис. 55). Еще более резко падает суммарная удельная поверхность (внешней и внутренней сторон) МУНТ, которая для десятислойных УНТ на порядок меньше, чем для ОУНТ. Все эти величины получены расчетным путем и могут меняться в обе стороны в зависимости от количества и размеров сростков НТ, а также от дефектности УНТ. Для УНВ удельная поверхность близка к таковой для многослойных УНТ и также сильно зависит от дефектности (характера и степени активирования).

Доля поверхностных атомов С с ростом числа слоев УНТ заметно уменьшается: для ДУНТ она равна 66,7%, для десятислойных УНТ – всего 18,2% (рис. 56).

В 1994 г. сначала расчетным, а затем и экспериментальным путем было показано существование углеродных наноконусов (нановоронок). Пятью годами позже были получены «нанорожки», которые представляют собой конические или цилиндрико-конические частицы. Кончик типичных нанорожек показан на рис. 57. Средний угол конусности нанорожек близок к 20°.

Углеродные нанорожки, в отличие от ОУНТ, получают лазерным методом без катализаторов с выходом более 90% и не нуждаются в очистке.

Дефекты углеродных нанотрубок. В УНТ отмечено три класса дефектов: *топологические*; связанные с *регибридизацией* и связанные с *ненасыщенными связями*.

Первые из них возникают при введении в стенки УНТ 5- или 7-членных циклов вместо 6-членных циклов. Часто наблюдается появление спаренных 5- и 7-членных циклов, что ведет к изменению диаметра, искривлению и изгибу УНТ. Сдвоенные дефекты типа 5-7 и 7-5 называют *дефектами Стоуна–Уэльса* (см. разд. 2.4). Считается, что во многих процессах синтеза УНТ возникновение таких дефектов является неизбежным из-за высоких скоростей образования трубок, а концентрация дефектов составляет несколько атомных процентов.

Действительно, если проводить аналогию с выращиванием монокристаллов, то наиболее совершенные, бездефектные монокристаллы могут быть получены лишь при очень малой скорости их роста, а при десублимации паров (см. разд. 5.1) образование УНТ идет очень быстро.

Образование изогнутых, разветвленных, кольцеобразных, змеевидных, спиральных ОУНТ, а также трубок переменного диаметра (сочлененных УНТ с различными индексами) может происходить только при наличии топологических дефектов. Конические частицы также

образуются вследствие внедрения топологических дефектов, в частности – пятиугольников (см. введение).

Дефекты других классов проявляются в появлении вакансий, замещенных атомов углерода, дислокаций и др., они могут быть точечными и протяженными (рис. 58). Концентрация атомов углерода, замещенных атомами других элементов, обычно редко превышает долей процента. Концентрация вакансий, судя по данным ЭПР-спектроскопии, тоже чаще всего невелика и находится на уровне $10^{-4}\%$. Дислокации возникают при образовании структур типа рулона или папье-маше и изменении числа слоев цилиндрических МУНТ. Дефектами можно считать и атомы С, к которым привиты функциональные группы. Дефекты возникают при облучении электронами.

Чем выше температура синтеза, тем, как правило, меньше дефектность УНТ. Топологические дефекты могут «залечиваться» при нагревании УНТ до 2500 °С и выше в инертной среде.

Углеродные НТ (ОУНТ и МУНТ с небольшим числом слоев) склонны к образованию *сростков*, содержащих от нескольких до нескольких сотен УНТ (рис. 59 и 60). Отдельные УНТ в сростках довольно прочно удерживаются ван-дер-ваальсовыми силами, образуя двумерную кристаллическую решетку. Эти межмолекулярные силы, как предполагается значительным большинством авторов публикаций (но некоторыми отвергается), основаны на механизме π - π -взаимодействия. Вероятно также электростатическое взаимодействие. Поскольку на примыкающих друг к другу УНТ могут быть по меньшей мере тысячи центров такого взаимодействия, межмолекулярные силы здесь вносят более значительный вклад, чем, например, у двух относительно небольших молекул углеводородов.

Ван-дер-ваальсовы силы являются слабыми: энергия связи не превышает 5 кДж/моль. В случае ОУНТ, у которых отношение длины к диаметру может достигать 10^4 – 10^5 , энергия ван-дер-ваальсова связывания составляет 500 эВ на каждый микрон контакта трубка-трубка. По другим данным для УНТ (10,10) она равна даже 950 эВ. Вместе с тем, сопротивление скольжению трубок относительно друг друга вдоль оси сростка гораздо меньше, чем у спутанных молекул линейных полимеров.

Постоянная гексагональной (треугольной) решетки сростков равна стороне треугольника и определяется выражением $a_0 = d + \delta$, где d – диаметр отдельных УНТ; δ – минимальное межтрубное расстояние. Величина δ (~0,31 нм) у УНТ малого диаметра заметно ниже межслоевого расстояния в кристаллах графита (0,335 нм) из-за искривленного характера поверхности УНТ и приближается к расстоянию в графите по мере увеличения диаметра УНТ.

Величина постоянной решетки сростков УНТ (10,10) равна 1,678 нм, их плотность – 1,33 г/см³; у сростков (17,0) эти величины составляют соответственно 1,652 нм и 1,34 г/см³, а у сростков (12,6) – 1,652 нм и 1,40 г/см³. Свойства близких по диаметру УНТ (около 1,07 нм) различаются, но незначительно. Постоянная решетки ОУНТ диаметром 1,1 нм равна 1,42 нм.

Постоянная решетки меняется при изменении температуры. С повышением температуры от комнатной до 673 К межатомное расстояние в графеновой сетке уменьшается (только благодаря этому диаметр УНТ должен стать меньше на 0,2%), с дальнейшим ростом увеличивается. Однако благодаря действию дополнительных факторов общий коэффициент термического расширения в интервале температур 290–1600 К сростков УНТ отрицателен.

При возрастании гидростатического давления сростки ОУНТ сжимаются, а составляющие их трубки изменяют свою форму (см. разд. 3.4).

Модуль изгиба сростков УНТ (величина его для однородных стержней совпадает с модулем Юнга) уменьшается с увеличением диаметра сростка. Это связано с тем, что трубки в сростках могут смещаться относительно друг друга, проскальзывая вдоль своих осей, но сохраняя структуру сростков. Подобное наблюдается и у макроскопических волокон, образованных УНТ. Облучение электронами или ионами определенной энергии вызывает «сшивание» отдельных УНТ в сростках и повышение механических свойств сростков. Высокие дозы облучения вызывают аморфизацию индивидуальных УНТ, но упрочняют сростки.

Сростки могут образовываться как непосредственно при синтезе, так и при дальнейших операциях с УНТ (очистка, разделение и др.). При этом диаметр сростков может меняться. Кроме того, переведенные в коллоидный раствор с помощью диметилформамида ОУНТ при фильтрации образуют довольно однородные по диаметру агрегаты, которые в сканирующем микроскопе выглядят как вареные спагетти.

Обычно ОУНТ в сростках параллельны друг другу, но могут быть и согласованно закрученными относительно оси сростка.

Расчеты показывают, что сростки с трубками, оси которых параллельны оси сростка, устойчивы, если они невелики по размеру. Сравнительно большие сростки всегда содержат закрученные трубки. Равновесный угол закручивания зависит от диаметра сростка (числа трубок в сростке) и для НТ диаметром 7,0 нм изменяется от 0 град./нм при диаметре сростка 84 нм до 2,5 град./нм при диаметре сростка 108 нм. Увеличение диаметра индивидуальных НТ в сростке повышает значения граничной толщины и увеличивает диапазон диаметров, в которых закрученные сростки устойчивы. Превышение размеров сростка сверх граничных приводит к отщеплению от «толстого» сростка «тонких» вторичных сростков.

Сростки могут быть цилиндрическими и лентообразными. Диаметр цилиндрических сростков обычно находится в пределах от 10 до 20 нм, однако может существенно отличаться от этих значений. Длина сростков превышает длину самих УНТ и достигает десятков и сотен микрон, а в отдельных случаях – миллиметров и сантиметров. В то же время сростки неоднородны и состоят из вытянутых зерен

(кристаллитов) размером от 10 до 100 нм. Типичное отношение ширины и высоты лентообразных сростков, получаемых лазерно-термическим методом, составляет около 3, хотя может достигать 20.

«Первичные» сростки с правильной укладкой отдельных УНТ часто объединяются в более крупные нити: из дисперсий в полярных растворителях выделены «суперсростки» диаметром 0,4–1,0 мкм, у которых большая часть осей УНТ ориентирована параллельно с отклонениями лишь до 10°. При фильтрации коллоидных дисперсий ОУНТ в магнитном поле выделены ленты из сростков шириной в сотни микрон.

«Пропуски» в двумерной треугольной кристаллической решетке сростков УНТ – тоже дефекты.

При определенных условиях сростки самопроизвольно замыкаются в кольца, не являющиеся правильными (бесшовными) пузырьками. Диаметр таких колец составляет 250–550 нм, толщина сростков в кольцах – обычно 5–15 нм.

Группе ученых из Швейцарии и Англии удалось синтезировать ОУНТ в виде стержневидных монокристаллов диаметром 40–900 нм и длиной до 2 мкм (Шлиттер, 2001). Каждый такой стержень содержал бездефектные трубки одного диаметра, хотя в разных стержнях диаметр менялся от 1,4 до 2,3 нм.

Синтез вели послойным напылением Ni и C₆₀ (толщина слоя 10–20 нм) в виде «столбика монет» через отверстие диаметром 300 нм и последующим отжигом столбика в глубоком вакууме при 950 °С.

Можно говорить о первичной (собственно ОУНТ), вторичной (сростки ОУНТ с двумерной гексагональной или треугольной кристаллической решеткой) и третичной (нити, ленты и кольца из сростков) структурой УНТ. При этом чем сложнее структура сростков, тем она менее упорядочена.

О том, что связывание в сростки протекает после образования самих УНТ, свидетельствует строение некоторых сростков: УНТ бóльшего диаметра, у которых слабее проявляются силы ван-дер-Ваальса, часто сосредотачиваются на периферии сростка. В то же время ван-дер-ваальсовы силы настолько велики, что разделение сростков механическим путем затруднительно; для этого требуется либо функционализация УНТ, либо действие расклинивающих поверхностно-активных веществ или обволакивающих трубки линейных полимеров.

Иерархическое строение УНТ кратко рассматривается в следующем разделе.

Образование сростков отмечено для ДУНТ. Здесь также происходит концентрирование УНТ бóльшего диаметра на периферии сростков, однако наблюдались небольшие сростки с УНТ одинакового диаметра и одинаковой хиральности.

Хотя сростки, содержащие только трех- или только четырехслойные УНТ не выделены, они также могут существовать, во всяком случае УНТ такого строения входят в состав «смешанных» сростков, образованных преимущественно ДУНТ.

3.3. Морфологические формы нитевидных углеродных наночастиц

Открытие фуллеренов позволило по-новому взглянуть на углеродные нитевидные наночастицы и как бы заново их открыть. Заслуга Иидзимы состоит прежде всего в том, что он связал строение ОУНТ не только с графитом, но и с фуллеренами. Однако первые представления об УНТ как об удлинённых фуллеренах вскоре были оставлены из-за широчайшего многообразия их морфологических форм.

«Архитектура» УНВ весьма разнообразна (см. Бучаченко, 2003). Графеновые слои в них могут быть расположены перпендикулярно оси волокна или под углом к ней («елочная структура», «рыбья кость»). Типичная бамбукообразная структура, представляющая собой полые трубки с периодическими внутренними перегородками, изображена на рис. 61, б.

Одной из форм нитевидных углеродных наночастиц, полученных при испарении графита под высоким давлением газа, являются УНВ со сферическими фрагментами (Бланк, 2000). Схематически эти многослойные УНВ показаны на рис. 61, е.

Известны переходные структуры (вставленные друг в друга усеченные конусы или несколько более сложные тела, так называемые «ламповые абажуры»), булавообразные УНВ, а также аморфные УНВ. Последние проявляют повышенную адсорбционную способность, легче диспергируются в полимерах и образуют более устойчивые дисперсии. Отдельную нишу занимают углеродные нановоронки или наноконусы (нанорожки), которые также могут быть одно- или многослойными.

Своеобразную структуру имеют нитевидные структуры «скелетного» типа, полученные при отжиге смеси графита и нитрида бора после шарового помола.

Описаны многочисленные структуры второго и третьего порядков, образованные из первичных УНТ и УНВ: сростки (жгуты), кольца из сростков, агломераты из отдельных УНТ или их сростков, H-, T-, Y-образные, ленточные, спиральные, древовидные, спрутообразные, бусообразные и др. (рис. 62). Образование углеродных микро- и наночастиц спиральной формы было замечено еще в 1950-х гг., их получали из CO, C₂H₂, CH₄, C₂H₄, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₆, C₄H₈. К материалам макромасштабных размеров относятся уже упомянутые волокна и «нанобумага» из УНТ.

Различные по форме УНТ и УНВ отличаются по устойчивости. Так, Y-образные трубки при нагревании выше 400 °С коалесцируют: расходящиеся ветви «сшиваются».

Насколько многообразна морфология и структура нитевидных углеродных наноматериалов, можно судить по данным, приведенным в табл. 6. Следует иметь в виду, что таблица содержит далеко не все известные сегодня разновидности (не учтены, например, многослойные конические образования, «нанопипетки», «наноколокольчики», имеющие один открытый конец; а также такие третичные образования, как «птичье гнездо», «открытая сетка», «чесаная пряжа» и др.). Известны нитевидные частицы, внутренние стенки которых имеют упорядоченный характер, а внешние слои состоят из аморфного углерода. Подавляющая часть разновидностей получена пиролитическим методом.

К УНТ и УНВ близки углеродные волокна, получаемые из газовой фазы, хотя японские исследователи предпочитают выделять их в отдельную группу углеродных нитевидных материалов

Таблица 6. Некоторые морфологические виды нитевидных углеродных наночастиц

Порядок структуры	ОУНТ	Вид частицы Однослойные наноконусы	МУНТ	УНВ
Первичные бамбукообразные,	Ахиральные: «кресло», «зигзаг», хиральные, полигонизир., сплюснутые.	Нанорожки	«Русская матрешка», «папье-маше»	«Стопка монет», рулон, «рыбья кость», бусообразные, булавообразные, змеевидные, спиральные, «ламповые стекла», аморфные.
Вторичные спирали,	Упорядоченные сrostки, разветвленные, сочлененные, нанобумага	Сrostки: типа «почки», «цветок хризантемы».	Упорядоченные сrostки, разветвленные, сочлененные, древовидные, спрутообразные, «трубка в трубке», нанобумага, гранулы.	Ленты, двойные нанобумага, «рыбья чешуя», «клубок червей», «вареные спагетти», гранулы.
Третичные частиц	Жгуты, кольца и нанобумага из		Жгуты, кольца и нанобумага из	нанобумага из вторичных

упорядоченных
сростков и других
вторичных частиц,
«бакижемчуг»

упорядоченных
сростков и других
вторичных частиц

Ко вторичным УНТ можно отнести ОУНТ и МУНТ, покрытые слоем аморфного углерода.

Кольца (торы, «бублики») из сростков ОУНТ имеют диаметр около 270 нм, а из МУНТ – около 500 нм. Своим происхождением при ультразвуковом диспергировании они обязаны ван-дер-ваальсовым силам, но механизм образования может быть различным. Кольца довольно устойчивы к действию химических реагентов и механическим воздействиям.

Сечение УНТ в сростках может отличаться от цилиндрического. Полигонизация трубок наблюдается при приложении внешнего давления в сростках МУНТ (рис. 63), а также в трубках, полученных в каналах пористого оксида алюминия.

Спиральные УНТ представляют собой регулярные структуры с диаметром и шагом винта от 10 нм до 1 мкм. Они полигонизированы, закручены «вправо» и «влево» и состоят из коротких линейных сегментов. Образование спиралей связано с периодическим внедрением пар дефектов.

Одной из вероятных причин регулярного распределения этих пар может быть различная активность двух сторон (граней) частицы катализатора, что приводит к разной скорости роста двух участков свернутых графеновых сеток.

«Бакижемчуг» – материал, состоящий из ОУНТ и представляющий собой гранулы диаметром 2–4 мм с насыпной плотностью, в 40 раз превышающей насыпную плотность других форм ОУНТ.

Гидротермальным методом были получены МУНТ и УНВ диаметром 50–200 нм с графеновыми слоями, расположенными под углом 4–8 ° к оси частицы. Они имеют своеобразное строение типа «свернутого бумажного кулька» (рис. 64).

Синтезированы МУНТ, содержащие во внутренней полости ОУНТ с диаметром, в несколько раз меньшим диаметра внутренней полости МУНТ. Получены также МУНТ, содержащие «углеродные нанопроволоки» – длинные углеродные цепочки.

Морфология и структура УНТ могут меняться под действием внешних условий. Так, отжиг аморфных УНТ диаметром 10–60 нм в инертной среде при 1700–2000 °С приводит к их кристаллизации с образованием графеновых слоев. Процесс протекает в две стадии (рис. 65): на первой образуются небольшие графитовые кристаллиты, а на второй кристаллиты реориентируются, укрупняются и образуют частично упорядоченную трехмерную структуру, подобную турбостратическому графиту.

Высокотемпературный отжиг УНВ, имеющих структуру вложенных друг в друга конусов или вложенных усеченных конусов, приводит к отразованию МУНТ с цилиндрическими стеками. На промежуточной стадии образуется структура, имеющая внешние цилиндрические стенки и внутренние слои с цилиндрическим расположением графенов (рис. 66).

На определенных стадиях отжига УНВ происходит образование петель между соседними кромками слоев как внутри, так и снаружи УНВ (рис. 67).

Увеличение диаметра ОУНТ при отжиге, наблюдаемое экспериментально (рис. 68), происходит при относительно низких температурах и может быть связано с механизмом «застежки-молнии». Этот механизм «сплавления» двух ОУНТ основан на обобщенном механизме Стоуна–Уэльса (см. разд. 2.4).

Пористый углеродный материал, описанный в книге Фенелона, является также структурой третьего порядка.

В 1998 г. была обнаружена одна из интересных форм нитевидного трубчатого углерода – «наностручки» (Луцци, Смит, 2000). Схема строения наностручка показана на рис. 69. Молекулы C_{60} способны адсорбироваться на внешней поверхности нанотрубки, мигрировать по поверхности и заполнять ее внутреннюю полость, попадая туда через дефекты. Предполагается, что при таком механизме процесс заполнения протекает при температурах, имеющих нижнюю и верхнюю границу. Эти границы определяются соответственно необходимостью обеспечения достаточной скорости диффузии и достаточного времени пребывания на поверхности. Кроме того, есть границы диаметров УНТ. Нижняя граница диаметров при заполнении УНТ молекулами C_{60} составляет около 1,37 нм, молекулами C_{76} и C_{78} – 1,45 нм, а молекулами C_{84} – 1,54 нм.

Расположение молекул C_{60} в полости ОУНТ может быть различным. Кроме правильных цепочек, молекулы могут образовывать небольшие группы, пары и находиться в изолированном состоянии, причем группы и пары способны перемещаться внутри трубок. Облучение электронами усиливает образование пар, а продолжительное или интенсивное облучение ведет к слиянию молекул фуллеренов. Отжиг при 1200 °С приводит к полному слиянию и образованию ДУНТ, межслоевое расстояние у которых находится в диапазоне 0,35–0,38 нм.

Строение наностручков с молекулами C_{70} сложнее стручков с C_{60} из-за вытянутой формы молекул, которые могут по-разному ориентироваться во внутренней полости УНТ. Так, расчетным путем показано, что в ОУНТ (11,11), имеющих диаметр 1,49 нм или более, длинные оси C_{70} ориентированы перпендикулярно оси трубки, а в ОУНТ

(10,10) с диаметром 1,36 нм – параллельно этой оси. Экспериментальные исследования подтвердили такое строение наностручков.

Синтезированы димерные наностручки $(C_{60}, C_{70})@DUHT$, $(C_{60}-O-C_{70})@OUHT$, $(N@C_{60})@OUHT$, а также $(Sc@C_{82})@OUHT$, $(Er_3N@C_{80})@OUHT$ и подобные им соединения.

Молекулы фуллеренов в полости нанотрубки под действием нагревания полимеризуются и сливаются (по механизму Стоуна–Уэльса), образуя сначала димеры, «нанобаллоны» C_{120} , затем более длинные «нанобаллоны» и, наконец, внутренние трубки. Температура начала полимеризации относительно невысока и составляет 1100 °С, процесс протекает с выделением тепла. В этом процессе нанотрубка выступает как *нанореактор*.

Сращивание «нанобаллонов» показывает, что механизм Стоуна–Уэльса может приводить к соединению отдельных ОУНТ по типу «голова к хвосту», а также двух ОУНТ по типу «голова к голове», хотя экспериментально такие процессы не наблюдались.

Однослойные наноконусы, как и ОУНТ, способны образовывать сrostки, хотя в некоторых работах их малая склонность к этому считается достоинством. Расчетным путем показана вероятность образования из наноконусов протяженных двумерных структур, имеющих оси симметрии 5-го порядка.

К цилиндро-коническим однослойным наночастицам относятся нанорожки. Они имеют коническую «шапочку» с углом раскрытия конуса $\sim 19^\circ$ и цилиндрическую часть диаметром 2–4 нм. Непосредственно после синтеза (облучение графита с помощью CO_2 -лазера при комнатной температуре) цилиндрический конец бывает закрыт, однако при окислении O_2 в мягких условиях они раскрываются.

Нанорожки могут быть не только однослойными: в определенных условиях лазерным облучением графита получают цилиндро-конические частицы, содержащие 3–6 графеновых слоев, длину 50–100 нм, диаметр в основании 2–10 нм и угол конусности около 20° .

Нанорожки образуют вторичную структуру, которая напоминает цветок хризантемы (рис. 70). Межслоевое расстояние в сrostках гораздо больше, чем у графита и сrostков ОУНТ. После контролируемого окисления удельная поверхность сrostков увеличивается от 300–400 до 1000 m^2/g , что делает сrostки уникальным материалом для адсорбции газов. Объем микропор в сrostках равен 0,1 мл/г, а кажущаяся плотность – 1,25 g/cm^3 , после окислительного активирования объем микропор увеличивается до 0,45 мл/г.

Структурой третьего порядка можно считать гранулы, состоящие из частиц со средним диаметром около 80 нм, которые содержат «цветки хризантемы» и аморфный углерод.

Еще одна вторичная форма нанорожек – почкообразные агрегаты. Если «цветки хризантемы» образуются при атмосферном давлении, то «почки» – в потоке гелия или аргона при различных давлениях. Средний размер пор в «почках» близок к 1,0 нм.

Двухслойные УНТ также образуют сростки. При этом небольшие по размеру сростки состоят из ДУНТ одинакового строения.

Описаны гибридные третичные образования, содержащие одиночную наночастицу катализатора (Ni) диаметром 5–20 нм, окруженную плотной графеновой оболочкой и поверх оболочки – сростком из нанорожек. Они имеют сферическую форму диаметром 50–100 нм.

По морфологии МУНТ значительно разнообразнее ОУНТ. Выделены сплюснутые по всей длине МУНТ. Измерения, проведенные на пяти образцах, показали, что ширина таких трубок составляет 20–22 нм, высота – от 4 до 6 нм, а ширина внутренней полости – от 15 до 16 нм. Теоретическими расчетами установлено, что для наблюдаемых размеров полностью сплюснутые трубки энергетически устойчивее цилиндрических.

Образование сростков с параллельной укладкой отдельных МУНТ менее характерно, чем для ОУНТ и ДУНТ, зато разветвленные структуры весьма разнообразны. Распространенными структурами третьего порядка здесь являются гранулы из спутанных нанотрубок, размер таких гранул может достигать 2–3 мм.

МУНТ с коническим расположением графеновых слоев и полостью в центре («ламповые абажуры») следует отличать от УНВ, построенных из конусов и не имеющих центральной полости («елочная структура», «рыбий скелет»). Строение МУНТ типа «ламповых абажуров» может быть охарактеризовано тремя параметрами: внешним радиусом, радиусом внутренней полости и углом между графеновыми слоями и осью трубки. На промежуточных стадиях высокотемпературного отжига таких МУНТ образуются структуры из вложенных друг в друга усеченных конусов, «стопка» которых находится внутри трубки.

Разветвление МУНТ может происходить с образованием не только двумерных, но и трехмерных структур.

Пиролизом CH_4 в смеси с H_2 (объемное отношение 1:4) на катализаторе Co-MgO при 1000 °С получены древовидные частицы со «стволом» диаметром 30–40 нм и более тонкими «ветвями». Предполагается, что такие частицы лучше подходят для создания композитов, чем обычные МУНТ.

Строение сростков МУНТ, полученных пиролизом смеси CH_4 (5%)– H_2 с помощью горячей проволоки на Ni–Mo-катализаторе и названных «кедровый лес», показан на рис. 71. При замещении части атомов С атомами N получены структуры типа «кактус» с «колючками» на внешней поверхности.

Морфология МУНТ заметно изменяется при некоторых видах механического воздействия. Так, длительный помол в шаровых мельницах вызывает укорочение, искривление и раскрытие трубок (удаление «шапочек»), что приводит к увеличению удельной поверхности и сорбционной емкости по газам. Внешние слои МУНТ могут отшелушиваться, а размер агрегатов уменьшаться.

3.4. Физические свойства углеродных нанотрубок

Механические и термические свойства идеальных ОУНТ являются выдающимися и определяются несколькими факторами:

- необычно высокой прочностью sp^2 -связей С–С;
- 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).

По механическим свойствам нанотрубки превосходят большинство других материалов. Модуль Юнга (модуль упругости) ОУНТ зависит от их диаметра, хиральности и дефектности и достигает 1,25 ТПа; для трубок (10,10) измеренная и рассчитанная величина близка к 640 ГПа. У сростков ОУНТ модуль Юнга может быть значительно ниже (при диаметре сростков от 15 до 20 нм всего около 100 ГПа).

Сростки ОУНТ имеют предел прочности при растяжении 15–52 ГПа (что соответствует деформации при растяжении до 5,3%), МУНТ – от 11 до 63 ГПа (12%). Растяжение может сопровождаться образованием дефектов Стоуна–Уэльса, во всяком случае при деформации на 4% энергетический барьер для образования таких дефектов снижается от 10,4 до 7,6 эВ, а при деформации на 11% – до 4,1 эВ.

Расчеты для МУНТ показали, что модуль Юнга достигает значения 1,8 ТПа, измеренная величина составляет около 1,3 ТПа (у обычных углеродных волокон она близка к 800 ГПа) (Треси, 1996).

Слабое взаимодействие между трубками в сростках определяет низкое значение модуля сдвига, который близок к характерному для графита. Облучение электронами, вызывающее образование поперечных связей между отдельными УНТ в сростках, резко повышает модуль сдвига и некоторые другие механические характеристики (модуль изгиба сростков увеличивается в 30 раз).

При определении некоторых физических свойств необходимо принимать то или иное значение толщины стенок ОНТ, что представляет немалые трудности.

Наиболее вероятное значение толщины, рекомендованное в 2003 г., близко к 0,06 нм (составляет 0,0617 нм, или 43,8% теоретического диаметра атома С). Если

это так, то значение модуля Юнга, вычисленное при предположении, что толщина составляет 0,34 нм, должно быть значительно больше.

Объемная сжимаемость ОУНТ довольно велика и составляет $0,024 \text{ ГПа}^{-1}$. При сжатии ОУНТ в сростках полигонизируются или сплющиваются, но при снятии нагрузки восстанавливают свою форму. Отношение длинной и короткой диагоналей в сечении ОУНТ меняется от 0,991 при нулевом давлении до 0,982 при давлении 1,5 ГПа. Существует определенное критическое давление, при котором происходит структурный фазовый переход. Это давление для ОУНТ (10,10) составляет $\sim 2,1 \text{ ГПа}$. Характер изменений геометрии показан на рис. 72. Величина критического давления зависит от диаметра ОУНТ и увеличивается с уменьшением диаметра (рис. 73). Поведение ОУНТ с относительно большим диаметром несколько отличается от поведения «малых» ОУНТ: уже при обычном давлении они или полигонизированы, или даже частично сплющены.

Сростки наностручков при нагревании под давлением превращаются в гексагональный алмаз. Заметные изменения происходят при увеличении гидростатического давления и у МУНТ.

Изменение формы отдельных УНТ в сростках меняет их электронные свойства.

Нити диаметром 3–20 нм и длиной $\sim 10 \text{ мкм}$ из упорядоченно уложенных двухслойных УНТ имеют лучшие механические свойства, чем нити из ОУНТ: их предел прочности на растяжение равен 1,2 ГПа, а модуль Юнга – 16 ГПа.

При изгибании УНТ также проявляют исключительную эластичность, образуют своеобразные узлы, которые способны распрямляться. Это свойство отличает НТ от большинства других материалов, имеющих сопоставимую прочность, но являющихся весьма хрупкими.

Выстроенные перпендикулярно поверхности подложки УНТ («лес») под нагрузкой вдоль осей складываются, как меха гармошки, причем предельная величина сжатия составляет 85%. При снятии нагрузки нанотрубки быстро выпрямляются и возвращаются к своей начальной длине. Лишь после сотен циклов нагружения и снятия нагрузки выпрямление происходит не до начальной длины трубок. Такое поведение делает «лес» самым упругим из известных сегодня материалов.

Экспериментально показано, что МУНТ диаметром 20 нм могут упруго изгибаться с радиусом изгиба до 80 нм.

Сравнение некоторых характеристик НТ со свойствами других материалов приведено в табл. 7.

Таблица 7. Механические свойства 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

Особое значение имеет то, что для УНТ характерна низкая плотность: 1,4 г/см³ для ОУНТ, 1,8 г/см³ для МУНТ и ~ 1,2 г/см³ для однослойных нанорожек. По удельной, отнесенной к плотности, прочности нанотрубки далеко превосходят все остальные материалы. Применение композитов с НТ позволит, как ожидается, снизить массу космических кораблей вдвое при сохранении их прочности.

Механические свойства МУНТ, как видно из данных таблицы, отличаются от свойств ОУНТ. Разрушение при растяжении МУНТ начинается с внешнего слоя. Механические свойства (в частности, модуль Юнга) МУНТ типа «ламповых абажуров» при их малой длине и малой величине угла конусности по расчетам могут превосходить таковые для ОУНТ и МУНТ с цилиндрическими стенками. При увеличении длины и угла конусности ситуация становится обратной.

Термические свойства УНТ отличаются от свойств двухмерных графеновых листков и трехмерного графита, однако отличия проявляются при низких температурах, когда имеет место одномерное квантование фононной структуры (рис. 74). Измерения удельной теплоемкости показали слабое межтрубное взаимодействие в сростках.

Теплопроводность индивидуальных ОУНТ очень высока (см. Бербер, 2000). Расчетная величина коэффициента теплопроводности однослойных нанотрубок максимальна при 100 К и достигает 37 кВт/(м·К), что близко к абсолютному максимуму, найденному для алмаза и составляющему 41 кВт/(м·К) при 104 К. При комнатной температуре теплопроводность нанотрубок ниже этих величин, но зато превышает показатели алмаза и составляет 6,6 кВт/(м·К). Прямые измерения теплопроводности многослойных углеродных нанотрубок при комнатной температуре дали величину, превышающую 3 кВт/(м·К). Эти значения соответствуют теплопроводности алмаза или превосходят ее, но отличаются тем, что проявляются лишь в направлении вдоль оси УНТ.

Поэтому если выделить макроскопический кристалл с параллельной укладкой отдельных НТ, то на ощупь одни поверхности этого кристалла будут напоминать дерево, а другие – металл.

Измеренные значения теплопроводности массивов УНТ заметно ниже рассчитанных значений и при комнатной температуре вдоль оси

параллельно уложенных ОНТ превышают 200 Вт/(м·К), что сопоставимо с теплопроводностью металлов. У хаотично уложенных УНТ теплопроводность на порядок ниже. Тем не менее введение УНТ в полимеры заметно увеличивает их теплопроводность и теплостойкость. Получены композиты, содержащие УНТ и имеющие теплопроводность более 1000 Вт/(м·К).

Графеновые плоскости являются полупроводниками с нулевой шириной запрещенной зоны; энергетические уровни π -электронов пересекают уровень Ферми на концах зоны Бриллюэна, создавая поверхность Ферми из шести точек. Графены имеют металлический характер при комнатной температуре, поскольку электроны могут легко переходить из валентной зоны в зону проводимости. Однако они ведут себя как полуметаллы из-за низкой электронной плотности на уровне Ферми (на три порядка ниже свойственной металлам). Сворачивание графенов в бесшовные цилиндры создает периодические граничные условия вдоль окружности, позволяя иметь ограниченное число волновых векторов в радиальном направлении (перпендикулярно оси УНТ). Если эти векторы пересекают край зоны Бриллюэна и, следовательно, поверхность Ферми, УНТ являются «металлическими».

Сворачивание двумерных графенов в квазиодномерные ОУНТ вызывает образование *особенностей (сингулярностей) Ван Хофа* – энергетических уровней со значительно повышенной плотностью состояний. Особенности электронного строения ОУНТ определяются тем, что электроны могут перемещаться только вдоль оси трубки, поэтому их волновые векторы ориентированы вдоль этой оси. Электронное строение УНТ определяется их хиральностью (рис. 75). Уже первые расчеты показали, что примерно одна треть УНТ разного строения имеет *металлический*, в то время как остальные – *полупроводниковый характер проводимости*.

«Металлические» УНТ характеризуются индексами $(n - m) = 3q$, где q – ноль или целое число. Все УНТ с конфигурацией кресла ($q = 0$; $n = m$) имеют металлический характер (см. рис. 52). У обычных металлов зависимость плотности состояний плавная, в то время как для «металлических» УНТ свойственно наличие ряда сингулярностей, каждый пик отвечает определенному квантовому состоянию. Ширина запрещенной зоны обратно пропорциональна диаметру УНТ d и приближается по мере увеличения d к нулю (нулевое значение свойственно графиту): $E_g = 0,9/d$ (нм) эВ. Принято считать, что значения E_g находятся в пределах 0,4–1,0 эВ.

Уже при $d \approx 3$ нм ширина запрещенной зоны становится сопоставимой с термальной энергией при комнатной температуре.

Впервые теоретические расчеты электронных свойств УНТ были экспериментально подтверждены только в 1994 г. Однако многие предсказания еще предстоит подтвердить.

Сочленение двух ОУНТ с разным характером проводимости или трех таких чередующихся ОУНТ открывает возможность создания простейших электронных приборов – диодов и транзисторов (Дьячков, 2000).

Еще одна особенность УНТ – сохранение одинакового характера химических связей у «металлических» и «полупроводниковых» ОУНТ.

В 1998 г. при измерении электрической проводимости МУНТ было установлено, что проводимость квантована и носит баллистический характер. При низких температурах на металлических УНТ наблюдается ступенчатое увеличение тока (квантование проводимости) при росте приложенного напряжения. Квант проводимости определяется уравнением: $G_0 = 4e^2/\hbar$, где e – заряд электрона, \hbar – постоянная Планка. При этом коэффициент квантовой проводимости может быть целочисленным и нецелочисленным, например $0,5 G_0$. Электрическое сопротивление ОНТ не зависит от ее длины и равно $6,5$ кОм. При комнатной температуре баллистический транспорт электронов в ОУНТ наблюдался на расстояниях, превышающих 1 мкм.

Функции плотности состояний для МУНТ с 20 и более слоями и графита практически совпадают (Котосонов, Атражев, 2000)

Электрические свойства полупроводниковых ОУНТ, в отличие от металлических, сильно меняются за счет переноса заряда при взаимодействии с адсорбированными молекулами. Акцепторы (например, NO_2 , O_2) и доноры электронов (NH_3 , R-NH_2) повышают или понижают плотность дырок и таким образом влияют на транспортные свойства. Это свойство используется для создания газовых сенсоров (см. разд. 6.2). Адсорбция на трубках с металлической проводимостью не влияет на их электропроводность.

Плотность тока у ОУНТ теоретически может достигать 10^9 (по некоторым данным – даже 10^{13}) A/cm^2 , что на много порядков выше, чем у известных проводников и сверхпроводников. Бездефектные МУНТ, как показано экспериментально, допускают плотность тока до 10^7 A/cm^2 , а при использовании контактов из Au и Ga до $2 \cdot 10^8$ A/cm^2 . Электропроводность МУНТ, даже если они имеют малодфектную структуру, определяется в основном свойствами их внешнего слоя.

Медный проводник диаметром около 3 мм проводит 2 млн электронов в секунду, в то время как УНТ диаметром ~ 3 нм – на 6 порядков больше.

Интересной особенностью МУНТ является нелинейная зависимость электрического сопротивления трубки, телескопически удлиняемой путем вытягивания ее внутренних частей. Схема измерений, проведенных в США (Камингс, Зеттл, 2002), и полученные результаты приведены на рис. 76 и 77.

Вытягивание внутренней трубки из внешней полностью обратимо: ван-дер-ваальсовы силы, которыми она удерживается внутри, уменьшаются по мере вытягивания из-за уменьшения поверхности контакта внешней и внутренней трубок, поэтому внутренняя трубка самопроизвольно стремится втянуться в полость внешней. Система может рассматриваться как пружина с постоянной упругой силой. Статический и динамический коэффициент трения между трубками в расчете на атом C оцениваются величинами, не превышающими соответственно $2,3 \cdot 10^{-14}$ Н и $1,5 \cdot 10^{-14}$ Н.

Углеродные нанотрубки отличаются сильно выраженным магнитосопротивлением: их электропроводность зависит от индукции магнитного поля. При направлении поля параллельно оси трубки происходят осцилляции электропроводности, что объясняется проявлением квантовомеханического эффекта Ааронова–Бома.

Подвижность носителей у ОУНТ полупроводникового типа может достигать 10000 и даже 20000 $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, что заметно выше, чем у приборов с кремнием. Измерения, проведенные в 2004 г., показали, что в транзисторах с УНТ, имеющих длину канала более 300 мкм, подвижность при комнатной температуре в условиях полевого эффекта достигает 79000 $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Трубчатая форма УНТ обеспечивает также баллистический характер проводимости фононов.

Магнитные свойства УНТ заметно отличаются от свойств алмаза и графита. Уже первые измерения магнитной восприимчивости (1994 г.) показали, что она сильно падает с уменьшением температуры от 300 К. УНТ проявляют анизотропность магнитных свойств. Диамагнитная восприимчивость МУНТ вдоль осей практически совпадает с атомной восприимчивостью углерода, а их большой средний диамагнетизм связан с нормальной к углеродным слоям составляющей восприимчивости (Котосонов, 1999).

По оптическим свойствам нанотрубки отличаются проявлением нелинейности. Эти свойства зависят от диаметра и строения УНТ. Оптическая активность хиральных УНТ исчезает при увеличении их диаметра.

Имеется сообщение о переходе индивидуальных ОУНТ диаметром 0,4 нм при 15 К в сверхпроводящее состояние. Если эффект окажется воспроизводимым, появляется возможность путем легирования повышать температуру.

Свойства наностручков $C_{60}@УНТ$, т. е. трубок, заполненных молекулами фуллеренов, заметно отличаются от свойств обычных «пустых» нанотрубок. Так, электрическое сопротивление наностручков в виде нанобумаги меньше примерно в семь раз при 1,5 К и в 1,5 раза при 300 К, что предполагает минимальный перенос заряда от C_{60} к УНТ. Теплопроводность наностручков, напротив, на ~20% выше, чем

незаполненных контрольных УНТ, поскольку молекулы C_{60} вносят в систему дополнительные фононы. Более сложным образом меняется термоЭДС и коэффициент Зеебека, который ниже, чем для контрольных образцов. Результаты измерений других авторов не согласуются с приведенными выше.

Вопросы и задания к главе 3

1. Расскажите о вкладе русских и советских ученых в открытие и исследование углеродных нанотрубок.
2. В чем выражается роль С.Иидзимы в истории углеродных нанотрубок?
3. Каково строение простейших углеродных нанотрубок?
4. О чем можно судить по величине удельной поверхности нитевидных углеродных наноматериалов?
5. Дайте классификацию дефектов углеродных нанотрубок.
6. Что такое сrostки углеродных нанотрубок, за счет чего они образуются?
7. Перечислите основные морфологические формы нитевидных углеродных наночастиц.
8. Что такое углеродные «наностручки»?
9. Каковы основные механические свойства углеродных нанотрубок?
10. Сравните теплопроводность углеродных нанотрубок и других материалов.
11. Охарактеризуйте электрические и электрофизические свойства углеродных нанотрубок.

4. Химия углеродных нанотрубок

Величина угла пирамидализации у боковой поверхности углеродных нанотрубок меньше, чем у фуллеренов, и составляет 0,059 рад для (15,0), 0,075 рад для (12,0) и 0,090 рад для (10,0). Даже у маленькой УНТ (8,0), $\theta_{\pi} = 0,113$ рад. В отличие от фуллеренов, углеродные нанотрубки содержат графены, изогнутые только в одном направлении. Однако отличие угла пирамидализации от нуля определяет повышенную реакционную способность УНТ по сравнению с графитом.

Угол пирамидализации у «шапочек» УНТ всегда больше, чем у боковых стенок, поэтому атомы углерода на «шапочках» проявляют большую реакционную способность, чем атомы боковых поверхностей.

Под химией углеродных УНТ принято понимать процессы их *синтеза, очистки, модифицирования, солюбилизации, самосборки и полимеризации*, а также морфологию и структуру модифицированных,

солюбилизованных, супрамолекулярных и полимеризованных (Раков, 2001; Раков, 2006).

Синтез и очистка УНТ рассмотрены в разд. 5.4.

Модифицирование их может быть проведено несколькими путями, которые включают:

- *раскрытие* закрытых трубок путем их частичного окисления;
- *функционализацию* (присоединение к ним функциональных групп);
- *реакции функциональных групп*, присоединенных к углеродным нанотрубкам;
- *заполнение внутренних полостей* трубок различными веществами;
- *химические реакции в их полости*;
- *замещение* атомов углерода атомами других химических элементов;
- *интеркалирование* атомов и молекул «гостей» в ван-дер-ваальсовы полости трубок;
- *адсорбция и хемосорбция* газов и паров;
- *декорирование* внешних поверхностей трубок другими веществами и использование их в качестве матриц.

4.1. Раскрытие и разрезание нанотрубок

Большая часть методов получения УНТ приводит к тому, что кончики трубок закрыты «шапочками». В то же время для заполнения УНТ и использования их в качестве сорбентов, нанокапилляров, нанореакторов или матриц необходимы открытые трубки, не содержащие «шапочек». Для раскрытия УНТ эти «шапочки» необходимо удалить.

Солюбилизация УНТ (см. разд. 4.6) протекает легче с укороченными трубками, поэтому последние разрезают, проводя эту операцию чаще всего одновременно с их раскрытием. При проведении операций солюбилизации, очистки и разделения УНТ важно, чтобы после разрезания они имели одинаковую длину, хотя ни один метод не позволяет этого добиться.

Раскрытие и разрезание могут проводиться двумя группами способов, включающих *химические, электрохимические* или *механические* воздействия. Обычно используют химические способы, которые включают реакции газификации и растворения (деструкции). Раскрытие и разрезание УНТ неизбежно сопровождаются их функционализацией.

Выбор способа зависит от структуры и чистоты исходных трубок, а также от характера и свойств примесей. Трубки, полученные пиролизом углеводородов, содержат довольно большое количество связанного водорода (см. разд. 5.2) и окисляются легче полученных разложением СО или возгонкой графита.

Для раскрытия трубок методом газификации используют окисление такими реагентами, как кислород и его смеси (в частности, воздух, смеси с инертными газами, парами воды, H_2S , OsO_4), озон, CO_2 , влажный Cl_2 , радикалы и ионы, образующиеся в кислородной или водяной плазме.

Скорость окисления в *кислороде* и *на воздухе* сильно зависит от температуры и концентрации O_2 и может быть очень высокой, поэтому температуру процесса и концентрацию реагента ограничивают. Так, температуру редко повышают сверх 350–500 °С, давление воздуха понижают, а концентрацию O_2 в смеси с инертными газами удерживают на низком уровне (обычно 1–3 об.%). Это позволяет увеличивать длительность процесса и обеспечивает более четкое управление им.

Реакция окисления многих углеродных материалов имеет порядок по O_2 от 0,5 до 1,0 и энергию активации 100–300 кДж/моль. Окисление МУНТ при 200–900 °С на воздухе протекает с энергией активации от 122 до 225 кДж/моль, а окисление УНВ при 400–450 °С в токе воздуха – с энергией активации 150 кДж/моль.

Механизм окисления ОУНТ, как показано с помощью классического динамического моделирования, включает процессы хемосорбции O_2 с 1,2- и 1,4-циклоприсоединением и разложение подобного пероксиду циклического продукта с выделением СО.

При окислении на воздухе более тонкие ОУНТ взаимодействуют быстрее трубок большего диаметра, поэтому смесь обогащается крупными трубками. Более высокая реакционная способность тонких ОУНТ проявляется и в том, что при окислении дефекты на них образуются с большей вероятностью. В то же время чем мягче условия окисления на воздухе, тем меньше образуется дефектов на стенках ОУНТ.

Окисление ОУНТ, полученных в процессе NiPco , на воздухе при температуре 400–450 °С приводит к полному исчезновению трубок диаметром 0,7–1,0 нм. При окислении на воздухе (300 °С, 6 ч) ОУНТ диаметром ~1 нм оказываются сильно искаженными, в то время как ОУНТ диаметром 4 нм – практически неповрежденными, но раскрытыми.

Устойчивость к окислению ОУНТ выше, чем аморфного углерода, но ниже, чем графитизированного углерода. Однако полное удаление аморфного углерода достигается при потере значительной части ОУНТ и понижении их выхода. Скорость процесса зависит от наличия, состава и концентрации примесей металлов, в частности остатков катализаторов образования УНТ, которые могут выступать также и в качестве катализаторов окисления. Установлено, кроме того, что введение

ультратонких частиц некоторых металлов (Au) при окислении на воздухе способствует повышению селективности удаления аморфного углерода из ОУНТ. Для расщепления сростков ОУНТ с положительным результатом испытано одновременное введение небольших количеств бензалконхлорида, обладающего свойствами поверхностно-активного вещества.

Скорость окисления МУНТ меняется при их предварительном легировании (например, CuCl_2) или функционализации, а также при введении в воздух или O_2 добавок (Br_2 , OsO_4).

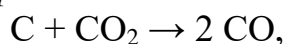
Интересен прием окисления ОУНТ воздухом с использованием микроволновой печи бытового назначения. При включении излучения навеска трубок начинает светиться, свечение затухает и полностью прекращается через 5 с. Свечение вновь появляется после перемешивания навески и продолжает воспроизводиться при общей длительности облучения 5 мин. Окисление на воздухе может проводиться также при нагревании образца ИК-излучением.

При газификации средний диаметр МУНТ, в отличие от ОУНТ, уменьшается из-за стравливания внешних слоев трубок. Реакционная способность МУНТ по отношению к воздуху изменяется при их отжиге ($2200\text{--}2800\text{ }^\circ\text{C}$) в инертной среде: происходящее при этом «залечивание» дефектов повышает устойчивость МУНТ к окислению. Если исходные МУНТ начинают окисляться при $\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$, то отожженные – лишь при $625\text{ }^\circ\text{C}$, приближаясь по температуре окисления к отожженному графиту.

Частичное окисление заметно не изменяет строение и текстуру УНВ.

Газообразный озон действует активнее кислорода, реакция протекает на активных центрах (дефектах) и сопровождается циклоприсоединением с вероятным образованием озонидов, прививкой эфирных и хинонных функциональных групп, а при повышении температуры – удалением в газовую фазу CO_2 и CO .

Реакция взаимодействия углеродных материалов с диоксидом углерода

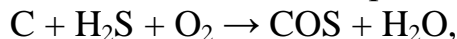


в отличие от реакции с O_2 или O_3 , довольно сильно эндотермична (стандартная энтальпия реакции графита равна $173,3\text{ кДж/моль}$). Окисление УНТ с помощью CO_2 протекает при более высоких температурах, чем на воздухе, а в случае ОУНТ медленно начинается при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Окисление и раскрытие углеродных нанорожек, собранных в сростки типа «почки», начинаются при температурах выше $800\text{ }^\circ\text{C}$ и медленно происходят при $900\text{ }^\circ\text{C}$, требуя для полного раскрытия нанорожек не менее 10 ч.

Действие CO_2 более селективно, чем O_2 или воздуха, и может сопровождаться не только окислением, но и «залечиванием» дефектов трубок.

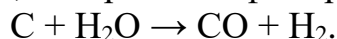
Расчеты методом плотности функционала свидетельствуют, что окисление CO_2 позволяет разделять УНТ по их электронным свойствам.

В случае использования смеси O_2 с H_2S (объемное отношение газов 2:1, температура 500 °С, длительность 1 ч) очистка обусловлена протеканием сильно экзотермичной реакции



в результате которой удаляется аморфный углерод.

Для раскрытия и разрезания нанотрубок можно использовать пары воды, которые газифицируют углерод по уравнению



По сравнению с кислородом они являются слабым окислителем. Вместе с тем пары воды, если их активировать ВЧ-разрядом в мягких условиях (парциальное давление паров 82 Па, частота 250 кГц, мощность 30 Вт), позволяют удалять аморфный углерод с поверхности массивов МУНТ, выстроенных перпендикулярно подложке и покрытых тонким (0,1–0,5 мкм) аморфным слоем. Полное удаление достигается за 20–30 мин. окисления.

Испытано раскрытие нанотрубок с помощью влажного хлора, а также смесей хлора и водорода. Влажный хлор, как предполагается, на первой стадии взаимодействия образует на кончиках УНТ функциональные группы $\equiv\text{C}-\text{Cl}$ и $\equiv\text{C}-\text{OH}$. Для эффективного разрезания УНТ можно использовать их взаимодействие с разбавленным элементарным фтором.

Для раскрытия и очистки УНТ помимо окисления можно использовать восстановление углерода с помощью водорода, его смесей с инертными газами и водородной плазмы. Температура восстановления H_2 выше, чем окисления, и достигает 800–1200 °С. Процесс позволяет также эффективно удалять аморфный углерод. Плазменное активирование может проводиться при температурах, которые существенно ниже, чем в обычном процессе. Водородная плазма селективно действует на ОУНТ с металлическим типом проводимости и позволяет обогащать смесь полупроводниковыми трубками.

Не менее широко, чем окисление на воздухе, для раскрытия и разрезания УНТ используют водные растворы, и прежде всего растворы кислот – азотной, соляной, серной, пероксодисерной, хлорной, периодной, трифторуксусной, пероксиуксусной, смеси азотной и серной, азотной и фтористоводородной кислот, соляной кислоты и пероксида водорода, некоторые сверхкислоты ($\text{HF}-\text{BF}_3$). Кроме того, возможно применение растворов H_2O_2 , O_3 , Br_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , OsO_4 , RuO_4 , CrO_3 , MnO_2 , хлоридов Ru , Os и других реагентов.

Результаты, полученные при обработке УНТ различного происхождения и состава, близки, хотя рекомендуемые разными авторами значения концентрации кислоты, длительности и температуры

обработки заметно отличаются. Вместе с тем несомненно, что более тонкие ОУНТ могут удаляться селективно. Отмечено также, что поверхности отдельных УНТ или их сростков покрываются неким «липким» материалом, представляющим собой продукт разложения аморфного углерода. Кислотная обработка является причиной появления дефектов в стенках УНТ.

Азотная кислота – наиболее часто применяемое средство для раскрытия УНТ. Она имеет сравнительно низкую температуру кипения (82,6 °С), с водой образует азеотроп (68%, точка кипения 121,9 °С). Это сильный окислитель, однако из-за самоионизации в растворе действует медленно, плохо реагирует с металлами (Ni, Co) и при нагревании выделяет NO и NO₂.

Кислоту с концентрацией 60–70 мас.% используют для длительного, в течение нескольких часов или суток, кипячения образцов УНТ с обратным холодильником. Озвучивание или микроволновое воздействие сокращает длительность кипячения. Отношение массы навески (г) к объему кислоты (мл) составляет от 1:10 до 1:100, но может увеличиваться до 1:5 и уменьшаться до 1:1000.

Для ускорения процесса рекомендуется прерывать кипячение и подвергать суспензию озвучиванию (36 ч кипячение в 2,5 М HNO₃, озвучивание 0,5 ч и повторное кипячение 36 ч).

При контактировании со сростками ОУНТ кислота интеркалируется в межтрубные пространства и может быть удалена при нагревании. После кислотной обработки ОУНТ образуют сростки, диаметр которых больше диаметра первоначальных сростков.

Соляная кислота (раствор HCl с концентрацией до 38,0 мас.%) образует с водой азеотроп, содержащий ~20 мас.% HCl и имеющий температуру кипения 108,6 °С. Она значительно лучше растворяет частицы металлов, выделяя при этом H₂, интенсивно взаимодействует также с оксидами и гидроксидами, которые могут использоваться в качестве носителей катализаторов. Концентрированная соляная кислота раскрывает УНТ.

Обычно соляную кислоту используют после предварительного окисления УНТ на воздухе, при котором удаляется углеродная оболочка с частиц Fe или Co.

Серная кислота может быть 100 %-ной и имеет высокую температуру кипения (296,2 °С). Она является сильной кислотой, но в разбавленном состоянии проявляет слабое окислительное действие. В концентрированном виде кислота пассивирует металлы. Обладая водоотнимающим действием, концентрированная кислота позволяет получать УНТ, не содержащие гидроксильных групп. К недостаткам H₂SO₄ относится ее высокая вязкость и трудности отмывки от

получаемых углеродных продуктов. Для отмывки от самой кислоты используют метанол.

Окисление УНТ серной кислотой может быть проведено электрохимически, причем масса сростков ОУНТ за счет прививки оксидных групп и интеркалирования (см. разд. 4.10) может увеличиться более чем вдвое.

Как правило, серная кислота используется в смеси с азотной.

Смеси азотной и серной кислот во многих случаях действуют лучше индивидуальных кислот. Чаще всего применяют смесь H_2SO_4 (98%-ная) с HNO_3 (65%-ная) в объемном отношении 3:1 при температуре 35–50 °С. Процесс, как и при взаимодействии с одной HNO_3 , сопровождается селективным окислением тонких ОУНТ. Для получения МУНТ чистотой 99,9% исходный материал, синтезированный каталитическим пиролизом, отжигали 5 ч при 2000 °С и затем кипятили 0,5 ч в смеси H_2SO_4 и HNO_3 с отношением 3:1.

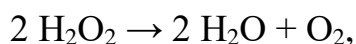
Выдерживание неочищенной сажи, полученной методом NiPco (см. разд. 5.2), в смеси кислот при их соотношении 3:1 и отношении массы сажи (мг) к объему (мл) 1:4 при 35–50 °С в течение 2 ч приводит к убыли массы на 30%, 6 ч – на 45%, 9 ч – на 75%.

Процесс сопровождается выделением на поверхности УНТ аморфного углерода, а в случае сростков ОУНТ – уменьшением их диаметра вблизи кончиков (своеобразным заострением сростков).

Окисление УНВ смесью кислот приводит к уменьшению удельной поверхности (хотя одна HNO_3 несколько увеличивает удельную поверхность).

Пероксодисерная (надсерная) кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при обычных условиях является твердым веществом и плавится лишь при 65 °С. Она проявляет по отношению к органическим соединениям очень сильные окислительные свойства, уже при комнатной температуре полностью разлагая эти соединения. Однако она очень вязкая, что создает проблемы при отмывке.

Пероксид (перекись) водорода может вести себя как восстановитель и как окислитель с преобладанием окислительных свойств. В отличие от других растворов окислителей пероксид не вносит посторонних примесей в УНТ. В водных растворах пероксид медленно разлагается по уравнению:



причем реакция имеет цепной характер и катализируется металлическими частицами и поверхностями металлов.

При взаимодействии с углеродными материалами уже при 35 °С выделяется СО и образуется небольшое количество аморфного углерода. Десорбция кислорода с УНВ после его взаимодействия с H_2O_2 (доза 0,4 ленгмюр, скорость повышения температуры 1 К/с) с максимальной скоростью протекает в широком интервале температур – от 280 до 380 °С. Увеличение дозы адсорбированного H_2O_2 приводит к расширению температурной области и ее сдвигу в сторону меньших температур. Выделению СО и CO_2 соответствуют две близко расположенные температурные

области. Кривые десорбции не воспроизводятся при повторном насыщении десорбированного образца. Десорбция с ОУНТ протекает при значительно меньших температурах, что говорит о более высокой реакционной способности УНВ.

Вообще же пероксид удаляет примеси аморфного углерода лучше, чем HNO_3 , полная очистка требует выдерживания при $90\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 40 ч при перемешивании.

Смесь H_2SO_4 с H_2O_2 (2:1 или 7:3 по объему), называемая *раствором пиранья*, действует во многих случаях активнее не только кислоты, но и H_2O_2 .

Хлорная кислота кипит при $110\text{ }^\circ\text{C}$, склонна к медленному термическому разложению, обладает свойствами сильной кислоты и сильного окислителя, с сильными восстановителями взрывается.

Периодная (мезоиодная) кислота H_3IO_5 – довольно сильный окислитель, который был испытан для раскрытия УНТ, но не нашел широкого применения.

Пероксиуксусная (надуксусная) кислота CH_3COOOH также принадлежит к сильным окислителям органических веществ и бурно, иногда со взрывом реагирует с ними, выделяя CO . Она кипит с разложением при $105\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$, может взрываться при механическом воздействии, поэтому используется в виде относительно разбавленных водных растворов.

Трифторуксусная кислота CF_3COOH (температура кипения $72,4\text{ }^\circ\text{C}$) принадлежит к сильным кислотам и относительно сильным окислителям. Она способна удалять аморфные частицы с поверхности УНТ и делать трубки при их наблюдении в электронный микроскоп более гладкими.

Для очистки МУНТ испытана *бромная вода*, которая при длительной выдержке (3 ч. при $90\text{ }^\circ\text{C}$) позволяет удалять аморфный углерод, многослойные полиэдрические наночастицы и отчасти частицы железного катализатора. Рекомендовано использование бромной воды перед окислением на воздухе и последующей отмывки соляной кислотой.

Такие окислители, как $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в кислом растворе оказались значительно менее селективными и эффективными, чем HNO_3 . Растворы KMnO_4 , MnO_2 и CrO_3 проявляли среднюю активность. При этом в случае KMnO_4 выделяется осадок MnO_2 , удаление которого требует специальной операции. Более оправдано применение раствора KMnO_4 в $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$. Для ускорения окисления KMnO_4 переводят в органический раствор. Растворы хлоридов Os и Ru имеют очень высокую активность и позволяют достигать при $100\text{ }^\circ\text{C}$ раскрытия УНТ на $80\text{--}90\%$.

Тетраоксид осмия (температура плавления $41\text{ }^\circ\text{C}$, кипения $131\text{ }^\circ\text{C}$) – реагент для превращения олефинов в диолы – используют в виде растворов в этаноле, толуоле и других органических веществах, а также в виде паров. Он позволяет раскрывать МУНТ, ковалентно присоединяется к стенкам с образованием гипотетического осмиевого эфира. УФ-облучение сильно ускоряет реакцию тетраоксида, но ведет к выделению на поверхности УНТ нанокристаллов OsO_2 . Процесс может быть использован для разделения ОУНТ по их электронным свойствам, поскольку трубки с металлическими свойствами активнее взаимодействуют с возбужденным OsO_4 , чем полупроводниковые трубки.

Осмилирование УНТ – значительно более сложный процесс, чем осмилирование фуллеренов. Расчетным путем показано, что осмиевый эфир образуется по реакции, катализируемой основаниями.

При кислотной обработке на поверхности УНТ может образоваться гидрофильное покрытие из полиароматических углеводородов, которые

удаляются селективным окислением на воздухе. В результате длительного взаимодействия с кислотами-окислителями поверхность УНТ покрывается мелкими остатками («обломками») углеродных наночастиц или внешних слоев трубок. Эти остатки рекомендовано удалять растворами щелочей.

Раскрытие и утоньшение МУНТ может проводиться в сверхкритической воде, содержащей O_2 или свободной от него, при 400 – 600 °С. Уменьшение диаметра и расслоение МУНТ в присутствии O_2 усиливаются.

Критическая точка воды лежит при температуре 374,15 °С и давлении 22,06 МПа. В сверхкритических условиях диэлектрическая постоянная понижается от 80 до величины, меньшей 5, что делает ее эффективным неполярным растворителем.

Для раскрытия УНТ можно использовать *электрохимическое травление*. Многослойные УНТ, покрытые аморфным углеродом, в 0,1 М растворе KCl подвергаются травлению при потенциале, более положительном, чем 1,7 В (относительно Ag/AgCl в растворе 3 М NaCl). Травление начинается на кончике трубки и распространяется вдоль ее оси, причем аморфный углерод стравливается быстрее графеновых слоев. Такой процесс был реализован и для контролируемого утоньшения (заострения) МУНТ с помощью перемещаемого электрода из другой трубки.

При электрохимическом активировании в растворе УНТ, полученные дуговым способом, чувствительны, а выделенные пиролизом газообразных углеводородов – не чувствительны к анодированию в мягких условиях.

В первые годы исследования УНТ для их раскрытия были испытаны некоторые *расплавы*: свинца, который действует на воздухе при 400–450 °С (окислителем УНТ является оксид свинца), Bi_2O_3 , V_2O_5 , а также легкоплавких нитратов таких металлов, как Ag, Cu и Co.

При использовании растворов в лабораторной практике часто используют озвучивание. Под *озвучиванием* (УЗ-обработкой) понимают *использование звуковых колебаний с частотой 20 кГц – 10 МГц (иногда до 1 ГГц)*. Озвучивание вызывает локальную *кавитацию*, т. е. *нарушение сплошности жидкости и образование кавитационных пузырьков, заполненных газом*.

При схлопывании кавитационных пузырьков возникают высокие локальные температуры и давления, достигающие соответственно 2000–5000 К и 150–180 МПа. Появление и схлопывание кавитационных пузырьков вблизи поверхности твердых частиц приводит к соударению струи жидкости, генерируемой на противоположной стороне пузырька, с поверхностью частицы. Уже одно это может способствовать проникновению жидкости в межтрубное пространство сростков УНТ и разделению сростков. Озвучивание в органических растворителях приводит к образованию свободных радикалов, способных взаимодействовать с УНТ. Твердые частицы под действием кавитации измельчаются. В среде полимеров кавитация способствует обволакиванию твердых частиц. При этом обволакиваться и солубилизоваться могут как отдельные УНТ, так и их сростки.

При озвучивании происходит распухание, а затем утоньшение МУНТ, внедрение в ОУНТ и МУНТ дефектов (о чем говорит, например, понижение температуры окисления на воздухе).

Лабораторные установки обычно работают при частоте 20–50 кГц, их мощность не превышает 200–300 Вт. Установки могут быть двух типов: ванны и рожки. Озвучивание в ваннах является более мягким и часто не вызывает кавитации. Тем не менее МУНТ диаметром 25 нм и длиной 50 мкм при их концентрации в воде 0,1% в озвучивателе ванного типа уже через 5 мин укорачиваются до 16 нм (см. Хилдинг, 2003 г.). Далее процесс замедляется, при длительности озвучивания 20 и 25 мин длина уменьшается до 6,5 нм.

Для интенсификации разрезания в суспензию УНТ вводят алмазную пасту.

Раскрытие и разрезание УНТ может быть проведено также механическим путем, например с помощью той же алмазной пасты из тонкодисперсных частиц (около 0,1 мкм диаметром) в этаноле. Однослойные УНТ разрезаются на фрагменты длиной 300–700 нм, средний размер пор материала повышается и находится в пределах от 5 до 10 нм. При этом трубки остаются собранными в сростки, а материал загрязняется частицами абразива.

Для раскрытия и разрезания используют также интенсивный помол, а в случае относительно больших МУНТ – сфокусированное лазерное излучение, электронные или ионные пучки.

Самопроизвольное закрытие (коалесценция) открытых ОУНТ происходит в ультравысоком вакууме при температурах около 1300 °С. В присутствии аморфного углерода температура может опуститься до 800 °С. Понижение температуры может быть также достигнуто при облучении электронным пучком.

4.2. Функциялизация

При взаимодействии УНТ и УНВ, как и других углеродных материалов, с кислородом, фтором, озоном, воздухом, кислородсодержащими кислотами и некоторыми кислородсодержащими солями помимо раскрытия и окисления с образованием адсорбированных или газообразных СО и СО₂ происходит присоединение поверхностных функциональных групп. Кислородсодержащие группы, равно как хлоро- и фторо-группы могут реагировать с различными реагентами и присоединять к нанотрубкам множество других функциональных групп.

Степень функциялизации может быть выражена отношением углеродных атомов, связанных с функциональными группами, к общему числу атомов углерода в функциализованных УНТ. Эта доля может

составлять 0,5 в случае фторирования, 0,2 при присоединении радикалов и 0,08–0,12 при замене атомов фтора на диамины.

Функциализация позволяет разделить спутанные УНТ и даже сростки ОУНТ, что способствует переводению трубок в водные или органические растворы. Она играет важную роль при получении композитов, поскольку обеспечивает более сильное взаимодействие наполнителя с матрицей и таким образом улучшает механические свойства материала.

Различают два вида функционализации – с присоединением функциональных групп либо *к открытым кончикам трубки*, либо *к ее боковым поверхностям*. Понятно, что к открытым кончикам, где имеются свободные связи, или к «шапочкам» трубок присоединение происходит легче. Зато к боковой поверхности присоединяется намного больше групп.

По прочности связи процессы присоединения к УНТ делят на две группы: *с образованием прочных ковалентных связей* и *без образования таких связей* (за счет гидрофобного взаимодействия, образования водородных связей).

Ковалентное связывание происходит при химических и электрохимических реакциях. Используя УНТ как катод или анод электрохимической ячейки, можно провести восстановление или окисление молекул на поверхности трубки и обеспечить ковалентную связь образовавшихся радикалов с поверхностью.

Основными видами химической ковалентной функционализации являются реакции *окисления, фторирования и амидирования*, хотя существуют и другие виды.

Кислородсодержащие группы имеют различную природу (рис. 78). В результате взаимодействия с кислотами к УНТ присоединяются главным образом $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $>\text{C}=\text{O}$ и $\equiv\text{C}-\text{OH}$, соотношение которых близко к 4:2:1, а общая концентрация может составлять до 7 мол.%, или до 10^{21} на 1 г. При одинаковых условиях окисления концентрация зависит от диаметра, длины и начальной степени дефектности ОУНТ, а также от продолжительности окисления. Взаимодействие со смесью $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HNO}_3$ обеспечивает при одинаковых условиях бóльшую плотность функциональных групп, чем с HNO_3 .

Так, методом кислотно-основного титрования установлено, что при 20-минутной обработке МУНТ, полученных пиролитическим методом, в смеси кислот концентрация функциональных групп на 15% выше, чем при 4-часовом кипячении в HNO_3 .

Эти группы за счет частичной ионизации создают небольшой поверхностный отрицательный заряд, вызывающий отталкивание трубок друг от друга и стабилизирующий их дисперсию.

О присутствии группы $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ можно судить по наличию в ИК-спектре характеристических полос $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1614\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ ($-\text{COO}^-$) и $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1710\text{--}1735\text{ см}^{-1}$ ($-\text{COOH}$), а также полос при $1585\text{--}1590$, $1200\text{--}1205$ и 1080 см^{-1} . Колебаниям эфирных групп $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ соответствуют полосы 1207 см^{-1} (асим.) и 1040 см^{-1} (сим.), колебаниям эпоксидных групп – полосы 1267 и 822 см^{-1} , колебаниям групп $-\text{OH}$ – полосы $3350\text{--}3500\text{ см}^{-1}$. При наличии CH -групп проявляются полосы $2820\text{--}2950$ (2850 и 2922) см^{-1} , а также $1450\text{--}1470\text{ см}^{-1}$. Спектр МУНТ, полученных каталитическим пиролизом и функционализированных кипячением в HNO_3 , приведен на рис. 79.

Природа функциональных групп может быть выявлена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Основной пик при $284,6\text{ эВ}$ относится к $\text{C}1\text{s}$ атомов углерода в графите. Плечо основного пика при $286,3\text{ эВ}$ появляется при наличии гидроксильных групп $\equiv\text{C}-\text{OH}$, плечо при $287,6\text{ эВ}$ – карбонильных групп $>\text{C}=\text{O}$, а при $288,8\text{ эВ}$ – карбоксильных групп $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$. В спектре $\text{O}1\text{s}$ проявляются три компоненты: при $531,6$, $533,3$ и $534,7\text{ эВ}$, соответствующих связям $\text{O}=\text{C}$, $\text{O}-\text{C}$ и $\text{H}-\text{O}-\text{H}$.

Глубокая функционализация может привести к изменению цвета трубок. Так, длительное кипячение ОУНТ в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$ ведет к образованию прозрачного бесцветного раствора, который после выпаривания и отмывки от избытка кислот переходит в белый осадок, содержащий функционализированные однослойные трубки. Укороченные функционализированные ОУНТ могут быть диспергированы в полярных растворителях без использования дополнительных стабилизаторов (добавок поверхностно-активных веществ или полимеров). Нейтрализация кислотного раствора щелочами вызывает образование коричневого осадка УНТ.

Отмечено, что после нескольких циклов отмывки и центрифугирования для удаления избытка кислоты получается темный маточный раствор, предположительно содержащий карбоксилированные углеродистые вещества из примесей к УНТ.

Для прививки большого числа кислотных групп ОУНТ контактируют с концентрированной H_2SO_4 , содержащей $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ и P_2O_5 , а затем с раствором KMnO_4 в H_2SO_4 .

После короткого периода образования осадка остается дисперсия из окисленных ОУНТ с атомным отношением $\text{C}:\text{O}:\text{H} = 2.7:1.0:1.2$. При концентрации выше $0,3\text{ мас.}\%$ такие трубки связываются между собой и образуют гидрогель.

Сильным окислителем является озон, который не только вводит функциональные группы, но способен окислять УНТ до газообразных CO и CO_2 . Обычно используют газовый поток из озонатора, направляя его в коллоидный раствор УНТ (например, в уксусной кислоте). На ОУНТ, функционализированных раствором O_3 в метаноле при $-8\text{ }^\circ\text{C}$, относительное количество групп $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (вместе с $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$), $>\text{C}=\text{O}$ и

$\equiv\text{C}-\text{OH}$ составляет 35,9; 50,8 и 13,3%. Использование простых реакций позволяет далее регулировать соотношение групп.

Последующее взаимодействие с H_2O_2 меняет распределение групп до 53,6; 9,4 и 37%. Взаимодействие озонированных ОУНТ с диметилформамидом приводит к распределению 30,2; 41,1 и 28,7%, а с NaNH_4 – к 34,6; 36,3 и 29,1%.

Кислотная обработка способствует также присоединению протонов и образованию групп CH_x . Наиболее высокая концентрация протонов достигается при взаимодействии с концентрированной H_2SO_4 и особенно – с олеумом (см. разд. 5.6).

Кипячение в HNO_3 приводит к появлению групп $\text{N}-\text{C}(=\text{O})-$, а в H_2SO_4 – к появлению групп $\equiv\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$.

Облучение лазером усиливает взаимодействие УНТ с H_2O_2 и приводит к селективному удалению некоторых трубок.

Высокой концентрации гидроксогрупп на поверхности УНТ можно добиться при механохимическом взаимодействии с расплавом KOH . При этом главным фактором, определяющим эффективность функционализации, является соотношение реагентов, в то время как длительность и температура процесса имеют меньшее значение. Поэтому реакцию проводят с 10–20-кратным избытком KOH . Плотность OH -групп достигает 1 на 10 атомов C . Функционализированные таким путем трубки хорошо растворимы в воде (до 3 г/л), но не растворимы в обычных органических растворителях (дихлорбензол, хлороформ и др.). Высушенные функционализированные ОУНТ склонны к самосборке (см. разд. 4.13).

Аналогичный процесс использован для активирования УНВ и установлено, что он приводит к увеличению пористости и удельной поверхности волокон. При длительном интенсивном активировании происходит разрушение структуры УНВ.

Нагревание функционализированных УНТ вызывает разложение функциональных групп (дефункционализацию), которое начинается при температуре 350 °С. Удаление кислотных групп может проводиться отжигом в вакууме, при этом карбоксильные группы выделяют CO_2 , а карбонильные – CO . Считается, что хиноновые и эфирные группы удаляются труднее карбоксильных. Группы CH_x выделяют CH_4 и H_2 . Дефункционализация вызывает образование и разблокирование дефектов в УНТ, повышает измеряемую величину удельной поверхности и сорбционную емкость трубок.

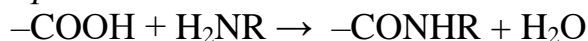
Сравнительно крупные группы $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ находятся на атомах углерода топологических дефектов УНТ и экранируют (блокируют) эти дефекты, не позволяя атомам или молекулам газов проникать во внутренние полости. Удаление таких групп устраняет стерические затруднения.

4.3. Реакции кислотных функциональных групп

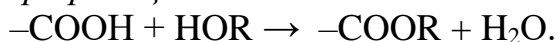
В разд. 4.2 уже говорилось о перераспределении кислородсодержащих групп, привитых при озонировании, в результате последующего действия других реагентов. Так, кипячение с избытком NaBH_4 в абсолютном этаноле приводит к восстановлению карбоксильных групп до гидроксильных.

Карбоксильные группы активны и в других реакциях. При небольшом нагревании они могут взаимодействовать друг с другом, выделяя воду и соединяя карбоксилированные УНТ между собой. Вероятно также образование водородных связей. При взаимодействии находящихся на кончиках трубки карбоксильных групп могут образоваться кольца, средний диаметр которых близок к 540 нм. Такое же взаимодействие приводит к тому, что после функционализации в кислотах количество ОУНТ в сростках увеличивается в несколько раз (от 3 до 10).

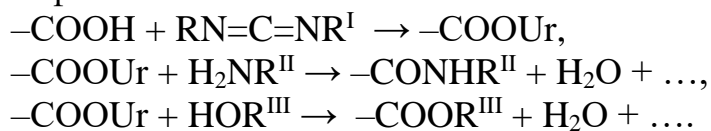
При определенных условиях протекают реакции прямого *амидирования*



и *этерификации*

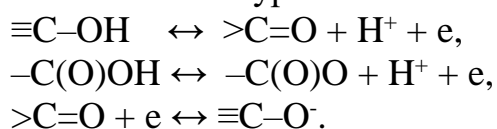


Эти реакции могут активироваться карбодиимидами $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}^{\text{I}}$. При реакции с карбоксильными группами карбодиимиды образуют нестабильные О-ацилизоамочевины (OUr), реагирующие со многими нуклеофилами:



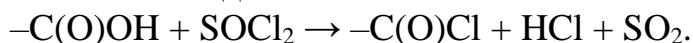
Так, для получения композитов с поливиниловым спиртом ОУНТ или МУНТ функционализировали этим спиртом в растворе диметилсульфоксида с добавками *N,N*-дициклогексилкарбодиимида, 4-диметиламинопиридина и 1-гидроксibenзотриазола. Из раствора после центрифугирования выпаривали растворитель. Раствор функционализированных ОУНТ в горячей воде (100 г/л) вводили в водный раствор поливинилового спирта и после тщательного перемешивания использовали для получения пленок композита.

Электрохимическое окисление и восстановление оксидных групп протекает согласно уравнениям



Важной и часто используемой реакцией является введение хлорид-иона с помощью тионилхлорида (SOCl_2). Для этого укороченные ОУНТ диспергируют в органическом (диметилформамид) растворе SOCl_2 при нагревании (70 °С), затем длительное время (24 ч) перемешивают, после чего центрифугируют, декантируют, промывают и сушат. Реакция

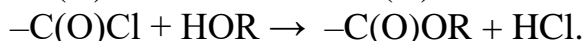
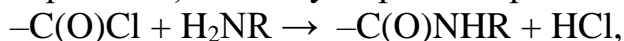
образования ацилхлоридных групп, присоединенных к УНТ, записывается в виде



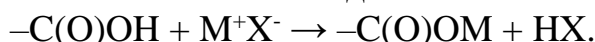
Она может проводиться в инертной атмосфере кипячением в чистом SOCl_2 , хотя и в этом случае протекает очень медленно и ускоряется лишь под действием γ -облучения или механохимического активирования. О наличии групп $-\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ можно судить по полосе поглощения в ИК-спектре при 1785 см^{-1} .

Присоединение хлора может проводиться также с помощью оксалилхлорида $\text{Cl}(\text{O})\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ при низких температурах или его неводных растворов и при механохимическом активировании в среде SOCl_2 .

Далее хлор ацилхлоридных групп может быть замещен при взаимодействии с органическими аминами на амидную группировку (амидирование) или на углеродный радикал (этерификация):



Протон карбоксильных групп, присоединенных к УНТ, способен обмениваться с катионами металлов. В простейшем случае реакция обмена записывается в виде:



Достигнутая экспериментально предельная емкость по ионам Pb^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} составила 97, 28 и 11 мг/г (что нельзя считать абсолютными значениями для любых УНТ при любых степенях функционализации). Сорбция ионов Hg^{2+} протекает с замещением протонов не только карбоксильных групп, но и гидроксильных групп, причем преобладает вторая реакция.

Присоединяться к нанотрубкам могут довольно крупные ионы, в частности комплекс Вaska – *транс*- $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ и комплекс Вилкинсона – $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, причем иридий координируется двумя различными способами.

Реакция комплекса Вaska специфична для УНТ малого диаметра, что позволяет проводить разделение трубок по диаметру.

Амидирование с использованием длинноцепочечных аминов является хорошо изученной и широко применяемой реакцией. Как средство функционализации УНТ наиболее популярен октадециламин $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{NH}_2$, смесь которого с УНТ, содержащими группы $-\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, необходимо длительное время (от 12 ч до нескольких суток) перемешивать при нагревании ($95\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$). В результате такой обработки ОУНТ и МУНТ могут содержать до нескольких десятков процентов амина. Озвучивание сокращает длительность взаимодействия. Нагревание может осуществляться с помощью микроволнового излучения (которое во избежание перегрева

необходимо проводить с периодическим отключением), что также позволяет значительно сократить длительность процесса.

Изучено присоединение к УНТ других аминов – дидециламина, дидодециламина, глюкозамина, нескольких ароматических аминов, анилина (фениламина) и некоторых его производных, цистамина, 2-аминоэтансульфоновой кислоты, дендримеров полиамидоамина, различных аминополимеров, в частности поли-*m*-аминобензолсульфоновой кислоты, полипропионилэтиленимин-*ко*-этиленимина (реакция катализируется 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимидом).

В первых сообщениях о взаимодействии нефункциализованных ОУНТ и МУНТ с анилином был сделан вывод, что кипячение в темноте приводит к образованию сначала коричневого, а затем темнокрасного раствора трубок, причем растворимость ОУНТ в анилине достигает 8 г/л. Позднее было установлено, что цвет обусловлен продуктами разложения анилина, а УНТ в анилине нерастворимы. Кипячение в темноте было, однако, использовано для получения трубок, покрытых полианилиновой пленкой. Полимеризация анилина на ОУНТ проведена также электрохимическим методом.

Функциализованные оксидными группами ОУНТ ведут себя иначе и реагируют с анилином при кипячении в темноте. Отношение общего числа атомов углерода УНТ к числу присоединенных функциональных групп может достигать 360:1. Получающееся соединение можно использовать для дальнейшего модифицирования.

N,N-диметиланилин также способен сольбилизировать ОУНТ, но механизм реакции здесь отличается от свойственного анилину.

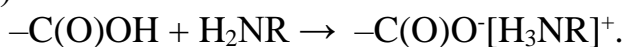
Следует упомянуть прививку к МУНТ полиамидоамина методом, состоящим в разветвлении уже привитых к трубкам групп. Сначала на МУНТ, содержащие ацилхлоридные группы, действовали диэтилентриамином, затем добавляли спиртовой раствор метилметакрилата и диэтилентриамина (молярное отношение 1:1) и выдерживали 12 ч при 40 °С. Масса привитого таким образом полимера втрое превышала массу трубок, к которым он был привит. Трубки с полимером оказались хорошо растворимыми в полярных жидкостях.

Возможно присоединение других полимеров, содержащих концевые аминные группы, в частности полиэтиленгликоля.

Амидирование вызывает сильное увеличение объема ОУНТ.

Взаимодействие с диаминами позволяет связывать УНТ между собой, причем связывание проведено «кончик к кончику» и «кончик к боку». Молекула диамина может привязаться и к одной трубке.

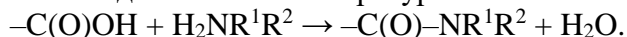
Амины могут взаимодействовать и непосредственно с группами –С(О)ОН, привязанными к УНТ, по реакции кислотно-основного взаимодействия с образованием цвиттер-иона (биполярного иона):



Реакция протекает медленно, и в случае октадециламина требует выдерживания смеси реагентов при 120–130 °С в течение 4–8 суток.

Цвиттер-ионы легко обмениваются на другие ионы.

Предпринята попытка присоединить к УНТ парообразные амины (нониламин, дипентиламин, этилендиамин, пропилендиамин), для чего процессы проводили при пониженном давлении и температурах 160–170 °С:



Однако в случае длинноцепочечных аминов помимо присоединения происходила физическая адсорбция, а количество адсорбированных аминов на порядок превышало количество присоединенных.

Этерификация УНТ после прививки к ним карбоксильных групп отличается от других методов функционализации простотой удаления функциональных групп, что может быть проведено гидролизом в присутствии кислот или оснований. Гидролиз проводят, например, кипячением в сильных кислотах (трифторуксусной и др.). Термическая дефункционализация менее специфична.

Кислородсодержащие группы УНТ взаимодействуют с 3-меркаптопропилтриметоксисиланом и олигомерами амидных кислот с алкоксисиланами, при этом группы на кончиках УНТ могут конденсироваться с алкоксисилановыми группами, образуя полимеры.

Для функционализации тиоловыми группами проводят восстановление карбоксильных групп, хлорирование и тиолирование, однако чаще используют амидирование соединениями, содержащими концевые тиоловые группы.

Для привязывания бутилдиметилсилиловых групп $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9$ функционализированные кислотами УНТ, диспергированные в *N*-метилпирролидоне, перемешивали при комнатной температуре с *N*-(терт-бутилдиметилсилил)-*N*-метилтрифторацетамидом или 1-(терт-бутилдиметилсилил)имидазолом.

Взаимодействие функционализированных МУНТ со спиртовым раствором 3-меркаптопропилтриметоксисилана (массовое отношение трубок и силана 1:1, 65–70 °С) позволяет силанизировать трубки.

К функционализированным оксидными группами УНТ удается присоединять с образованием ковалентных связей наночастицы и получать новые функциональные материалы для оптоэлектронных устройств.

Например, обладающие полупроводниковыми свойствами частицы CdSe (квантовые точки) со средним размером 3,2 нм функционализировали триоктилфосфиноксидом, затем по обменной реакции – тиоловыми группами и, используя этилендиамин в качестве связующей молекулы и 1-этил-3-(3-диметиламинопропил) карбодиимид в качестве катализатора, синтезировали аддукт ОУНТ–CONH(CH₂)₂CRS–CdSe. Массовое отношение CdSe:ОУНТ достигало 9:1. Наночастицы TiO₂ для привязывания к ОУНТ функционализировали аминокетонами. При подобном декорировании укороченных ОУНТ происходит перенос заряда: в случае CdSe – к трубке, в случае TiO₂ – от нее (см. также разд. 4.12).

Функционализированные УНТ удается присоединять к подложкам, которые предварительно также подвергали функционализации. Таким путем получают самособирающиеся слои, пленки и различные структуры (фигуры) на поверхности из УНТ (см. разд. 4.13).

Самособирающиеся слои образуются в процессах депротонирования карбоксильных групп при взаимодействии с оксидами Ag, Cu, Al и удерживаются за счет электростатического (кулоновского) взаимодействия. Для осаждения на золотых подложках чаще используют тиолированные УНТ (см. раздел 4.13).

Карбоксильные группы на кончике УНТ, используемой в качестве зонда сканирующего туннельного микроскопа, позволяют определять химическую природу поверхности пробы. Если поверхность покрыта ОН-группами, при низком значении рН происходит их взаимодействие с группами –СООН. При повышении рН карбоксильные группы депротонируются и покрываются молекулами воды, что сильно ослабляет взаимодействие этих групп с поверхностными ОН-группами. При рН около 4,5 силы сцепления зонда с поверхностью резко ослабевают. Таким образом, с помощью СТМ происходит своеобразное силовое «титрование» поверхности с определением ее кислотности.

Замещение протона или гидроксила карбоксильной группы на другие функциональные группировки открывает возможности для создания «химического микроскопа» с широким набором зондов, селективных к тем или иным химическим группам на исследуемой поверхности.

4.4. Фторирование

При фторировании легко достигается высокая степень функционализации УНТ, отсутствуют большие объемы отходов, процессы фторирования легко масштабируются, фторированные трубки (фторотрубки) обладают высокой устойчивостью на воздухе, фторид-ион без труда замещается на другие функциональные группы. По всем этим причинам фторирование УНТ занимает особое положение среди других методов функционализации УНТ.

В качестве *фторирующих реагентов* могут выступать различные вещества: галогенфториды (ClF_3 , BrF_3 , IF_5), растворы фторидов благородных газов в жидком безводном HF или жидком Br_2 , фториды благородных газов (XeF_2), фториды некоторых металлов в высших степенях окисления, однако наибольшее применение находит разбавленный элементный фтор или его смеси с безводным газообразным HF.

Реакция УНТ и УНВ с F_2 начинается уже при комнатной температуре, при повышении температуры степень фторирования повышается и при 400–600 °С (температура зависит от степени разбавления F_2 инертным газом, степени кристалличности и дефектности трубок, длительности фторирования) состав УНТ достигает стехиометрии $\text{CF}_{1,0}$. При такой высокой степени функционализации первоначальная структура УНТ нарушается: МУНТ частично раскрываются, а ОУНТ аморфизируются, трубки и УНВ обесцвечиваются. Часть углерода удаляется в виде летучих фторидов углерода (CF_4 , C_2F_6 и др.).

В то же время при составе, отвечающем формуле $\text{CF}_{0,5}$, трубчатая структура сохраняется (хотя цилиндрическая поверхность трубок «сморщивается»), а фторотрубки действием сильных восстановителей (например, N_2H_4 , LiBH_4 или LiAlH_4) могут быть возвращены в исходное состояние. Поэтому функционализацию УНТ фтором принято вести именно до такого состава.

«Сморщивание» УНТ при фторировании в известной степени аналогично изменению структуры графита при фторировании, когда плоские углеродные слои становятся похожими на стиральную доску.

Фторирование УНТ, полученных пиролизическим методом и содержащих значительное количество связанного водорода, сопровождается полным удалением водорода в виде HF .

Фторированные трубки в инертной среде термически устойчивы лишь до низких температур, уже при 100–300 °С в зависимости от степени фторирования они начинают медленно разлагаться с выделением газообразных CF_4 и CO_2F (кислород в виде тех или иных групп появляется в результате кислотной очистки трубок).

Первоначально взаимодействие УНТ с F_2 и другими фторирующими реагентами пытались объяснить по аналогии с реакцией графита – протеканием интеркаляции. Однако хотя определенные аналогии реакций графита и реакций УНТ существуют, различий оказалось немало. В случае УНТ и сростков ОУНТ нельзя говорить, например, о стадиях интеркаляции (закономерном и последовательном заполнении межслоевых пространств графита через определенное число слоев: ... 4, 3, 2, 1, 0, см. разд. 4.10).

При фторировании УНТ образуются группы $\equiv\text{CF}$, $>\text{CF}_2$ и $-\text{CF}_3$, имеющие различную степень ионности связи и поэтому легко различимые спектральными методами. Трубки приобретают свойства диэлектриков, становятся полярными и теряют способность образовывать сростки.

Уже при частичном фторировании размер сростков ОУНТ заметно уменьшается.

Функционализировать УНТ фторсодержащими группами удастся и другими путями. Так, шаровой помол в атмосфере трифторметана позволяет привить до 3,5 мас.% фтора. Фотолиз перфторооктана в присутствии ОУНТ ведет к присоединению перфтороктиловых групп. Для функционализации используется также плазма CF_4 .

Очень важным свойством фторированных УНТ является их способность к образованию многих производных, значительная часть которых может образовывать устойчивые коллоидные дисперсии. Так, взаимодействие с алкилбромидом магния в реакции Гриньяра или с алкиллитием приводит к образованию алкилированных ОУНТ. Растворимость таких ОУНТ в хлороформе достигает 0,6 г/л. Озвучивание в растворе $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{ONa}$ позволяет ковалентно

присоединить группы $-\text{OCH}_3$. Трубки после фторирования взаимодействуют с пероксидом водорода, Li_2O_2 , органическими пероксидами (лаурил-, бензоил-, *терт*-бутил-), а также с такими твердыми неорганическими веществами, как галогены щелочных металлов, Li_2S , ZnS , AlP .

4.5. Другие способы ковалентной функционализации

Непосредственная функционализация УНТ с образованием ковалентных связей осуществляется помимо реагентов, описанных в разд. 4.1–4.4, также с помощью карбенов, аналогов карбенов (силилены, гермилены и соединения других металлов IV группы), нитренов, (аналогов нитренов, содержащих одновалентные фосфор, бор и др.), 1,3-диполей, арильных катионов и радикалов. Ионы и радикалы, способные взаимодействовать непосредственно с УНТ, образуются при озвучивании взвесей трубок в органических растворах, УФ-облучении, воздействии плазмы или пучков высокой энергии. Реакции во многом подобны тем, что протекают с участием фуллеренов.

Карбены (см. разд. 2.4). Присоединение дихлоркарбена к УНТ с образованием мостиков $>\text{C}=\text{Cl}_2$ проводят кипячением с обратным холодильником раствора хлороформ–вода или хлороформ–раствор NaOH , УФ-облучением дисперсии УНТ в хлороформе, а также с помощью раствора $\text{PhCCl}_2\text{HgBr}$ в дихлорбензоле (реакцию проводят при $85\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 ч в инертной атмосфере; твердый продукт получают выпариванием). В зависимости от условий проведения процесса трубки содержат до 14% хлора. Мостики $>\text{C}=\text{Cl}_2$ могут быть удалены при нагревании выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ или при облучении.

Нитрены (см. разд. 2.4). Реакции ОУНТ, диспергированных в 1,2-дихлорбензоле, при $160\text{ }^\circ\text{C}$ с (R)-оксикарбонилнитренами $\text{RO}-\text{C}(\text{O})-\text{N}::$ позволяют получить соединения с различными радикалами, включая алкилы, ароматические группы, дендримеры, молекулы олигоэтилена и краун-эфиры. Последние хорошо растворимы в диметилсульфоксиде, 1,2-дихлорбензоле и других растворителях (наивысшая растворимость – 1,2 г/л), способны комплексовать ионы Cu^{2+} и Cd^{2+} . Предшественниками (R)-оксикарбонилнитренов в этих реакциях служили азидокарбонаты $\text{RO}-\text{C}(\text{O})-\text{N}_3$.

При термическом или радиационном отщеплении N_2 от азидов образующиеся нитрены могут находиться в синглетном или триплетном состоянии и способны либо участвовать в реакции (2+1)-циклоприсоединения, либо реакции сшивки.

Нитрены можно использовать для сшивки отдельных трубок в сростках, а также сростков между собой. Таким образом была получена

нанобумага из ОУНТ, которая по прочности значительно превосходила бумагу, формируемую обычными методами (см. разд. 5.6).

Расчетами показано, что термическая устойчивость полученных по реакциям (2+1)-циклоприсоединения к стенкам ОУНТ кольцевых групп падает в ряду: оксикарбонитрен \gg дихлоркарбен $>$ силилен $>$ гермилен.

Активными силилирующими реагентами по отношению к МУНТ оказались *N*-(*терт*-бутилдиметилсилил)-*N*-метилтрифторацетамид и 1-(*терт*-бутилдиметилсилил)имидазол.

АзOMETИНИЛИДЫ (см. разд. 2.4). являются очень активными промежуточными веществами и легко взаимодействуют с π -электронной системой УНТ.

Для функционализации можно использовать длинные очищенные или укороченные окисленные ОУНТ, а также очищенные МУНТ. Трубки диспергируют в диметилформамиде, содержащем избыток модифицированного глицина $R_1-NHCH_2C(O)OH$ и альдегида $R_2-C(O)H$, смесь кипятят с обратным холодильником в течение 120 ч. При этом образуются коричневые твердые вещества, которые очень хорошо растворимы в трихлорэтаноле, дихлорэтаноле, ацетоне, метаноле, этаноле и воде, хуже растворимы в толуоле и тетрагидрофуране, плохо растворимы в менее полярных растворителях. Так, растворимость функционализированных ОУНТ при $R_1 = -CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$, $R_2 = H$ в трихлорметане близка к 50 г/л без озвучивания. Диаметр сростков ОУНТ после функционализации заметно (примерно на порядок) увеличивается.

Радикалы образуются, например, при озвучивании дисперсий УНТ в органических средах. Молекулы органических веществ разлагаются в горячих точках, а образующиеся неустойчивые частицы взаимодействуют с трубками. При этом выбор органических веществ довольно широк и включает, в частности, моно- и 1,2-дихлорбензол.

Источниками радикалов являются также такие неустойчивые химические вещества, как органические пероксиды, соли диазония. Так, пероксид бензоила $(C_6H_5CO-O-)_2$ в присутствии алкилиодидов образует иодбензол и алкильные радикалы (включая метильные, которые дают УНТ, плохо растворимые в органических средах). Подобным образом можно присоединять длинноцепочечные алканы, алкилгалогениды, амиды, нитрилы и эфиры.

Неустойчивые соли диазония $[ArN\equiv N]^+X^-$ (Ar – ароматический или гетероциклический радикал, X – остаток сильной кислоты) используют для химического или электрохимического (окислительного или восстановительного) присоединения. Эти соли взаимодействуют с олефинами и способны арилировать ароматические соединения. Разложение солей в растворах с выделением N_2 и образованием радикала катализируют соединения металлов, например $CuCl$. Этот

очень активный радикал образуется и при электрохимическом восстановлении.

Для функционализации ОУНТ используют соли $R-ArN_2^+BF_4^-$ с $R = F, Cl, Br, NO_2, COOH, C_3H_9, CO_2CH_3$ и др. В результате образуются группы $R-Ar-UHT$.

Электрохимический способ восстановления дает несколько более высокую степень функционализации по сравнению с термическим (в случае $R = NO_2$ доля связанных атомов С составила 1/34). При электрохимическом окислении присоединение идет с образованием групп $R-Ar-NH-UHT$.

Разработан метод функционализации с образованием групп $R-Ar-UHT$, исключающий использование растворов. Для этого к смеси 4-замещенного производного анилина с ОУНТ медленно добавляют изоамиловый нитрит и нагревают полученную пасту при 60 °С и интенсивном перемешивании. В конце процесса пасту разбавляют диметилформамидом и фильтруют. Еще один «безрастворный» вариант функционализации состоит в использовании добавок $NaNO_2$ в кислой среде.

Фотолиз перфторазооктана в присутствии ОУНТ ведет к присоединению перфтороктильных групп.

Для присоединения к УНТ радикалов и ионов используют **плазму и пучки частиц высокой энергии**. При облучении УНТ ионами инертных газов возникают дефекты, характер и плотность которых можно контролировать изменением дозы и мощности дозы (Крашенинников, Нордлунд, 2004). Интенсивное облучение вызывает связывание трубок между собой, их коалесценцию, изменение морфологии, а в пределе – полную аморфизацию. Облучение приводит к упрочнению композитов на основе полимеров благодаря образованию связей трубок с матрицей.

Отжиг радиационных дефектов протекает уже при температуре 300 °С, при этом одиночные вакансии превращаются в дефекты Стоуна–Уэльса, а двойные вакансии – в отличные от шестиугольных циклы.

Плазма *тлеющего разряда* в сухом и особенно влажном воздухе позволяет прививать к УНТ кислородсодержащие функциональные группы. Кислородная плазма также дает возможность быстро ввести в УНТ большое количество гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп (общая концентрация кислорода достигает 14%), а водородная плазма – насыщать УНТ водородом.

Плазма CO_2 при функционализации имеет преимущества перед кислородной плазмой благодаря меньшему «выгоранию» трубок. Водную плазму применяют для селективного раскрытия трубок в «лесу» УНТ, выращенном перпендикулярно подложке. Очень высокая степень насыщения УНТ кислородсодержащими группами (до атомного

отношения $O:C = 1:5$) достигается при взаимодействии с аммиачной плазмой низкого давления и последующем окислении раствором $NaClO_3$.

При взаимодействии с водородной плазмой в определенных условиях ОУНТ с металлическим характером проводимости интенсивно травятся с образованием дефектов, в то время как полупроводниковые ОУНТ оказываются более устойчивыми и не повреждаются.

Плазма тлеющего разряда в парах ацетальдегида позволяет затем иммобилизовать аминокислотные цепочки, которые стабилизируются цианоборогидридом. Использование этилендиаминовой плазмы также открывает возможность присоединять декстрановые цепочки. В этих случаях плазменная обработка используется для полимеризации и образования на трубках, выстроенных перпендикулярно поверхности подложки, тонкого (20–30 нм) полимерного покрытия с функциональными группами. Эти группы и позволяют производить дальнейшую функционализацию.

В плазме CF_4 к ОУНТ прививаются группы $C-F_n$, а в плазме SF_6 , кроме них, – группы $CF_2=CF_2$.

Функционализацию кончиков УНТ, используемых в качестве зондов атомно-силовых микроскопов, осуществляли путем сканирования колеблющегося зонда по электропроводной подложке в атмосфере O_2 , H_2 , N_2 и их смесей и созданием разряда между зондом и подложкой.

При функционализации атомарным Н может измениться электронное строение УНТ и произойти превращение трубок с металлической проводимостью в трубки с полупроводниковыми свойствами. Это позволяет простым путем создавать гетеропереходы.

Для модифицирования применяют ионные пучки CH_3^+ , CF_3^+ и $C_2F_5^+$.

Высокоинтенсивный помол УНТ в шаровой мельнице в присутствии алкилгалогенидов вызывает образование радикалов и их присоединение. Таким способом с помощью трихлорметана, тетрахлорэтилена или гексахлорпропена удалось внедрить 5,5–17,5 мас.% хлора. Различные функциональные группы могут быть привиты к нефункциализованным МУНТ при шаровом помолу в газовой атмосфере. Для этого используют атмосферу H_2S (прививаются группы $-SH$), NH_3 ($-NH_2$ и $-CONH_2$), Cl_2 ($-Cl$), $>CO$ ($>C=O$), CH_3SH ($-SCH_3$), $COCl_2$ ($-COCl$).

4.6. Солюбилизация

Солюбилизация – это функционализация, ведущая к образованию растворимых УНТ. Трубки, молекулярная масса которых велика, не могут образовывать истинных растворов, и под солюбилизацией в этом случае понимается образование устойчивых коллоидных растворов. Такие растворы могут быть водными и органическими.

Растворимость, как известно, определяется величиной изменения энергии Гиббса ΔG , которая у раствора должна быть более отрицательной, чем алгебраическая сумма энергии Гиббса растворяемого вещества и растворителя. Поскольку $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, важно обеспечить изменения энтальпии ΔH и энтропии ΔS системы по сравнению с термодинамическими функциями компонентов. Величина ΔH должна уменьшаться (что достигается при взаимодействии других молекул с УНТ), а ΔS – увеличиваться (образующаяся структура должна быть более упорядоченной).

Отсюда понятно, что простые углеводороды не могут диспергировать УНТ, поскольку их взаимодействие протекает за счет либо слабых дисперсионных сил, либо слабого электростатического взаимодействия (дипольного и квадрупольного) и не может превзойти более сильное взаимодействие между УНТ в сростках. Простые углеводороды не образуют устойчивых ассоциатов или сольватированных структур, способных взаимодействовать с УНТ.

Дисперсии УНТ в воде также не могут образовываться, так как вода не взаимодействует со стенками трубок, хотя благодаря водородным связям выстраивается в виде ансамблей вокруг нанотрубок.

С УНТ могут физически взаимодействовать молекулы, содержащие набор π -связей или способные к образованию молекулярных комплексов (π -комплексов) с обогащенной электронами поверхностью трубок. Так, пиреновое производное сукцинимидилового эфира (рис. 80) присоединяется к УНТ за счет взаимодействия между плоскостью пирена и поверхностью трубки. Такой же механизм действует в случае полифениленвинилена, содержащего ароматические группы и легко обволакивающего УНТ.

Функциялизация кислотами позволяет перевести ОУНТ в водорастворимую форму. Например, в результате обработки смесью H_2SO_4 (98%) и HNO_3 (70%) в соотношении 3:1 растворимость «дуговых» УНТ при $pH = 3$ составила 1,77 г/л. Использование смеси H_2SO_4 (98%): H_2O_2 (30%) в соотношении 9:1 при pH 3–12 позволило добиться образования растворов «лазерных» УНТ с концентрацией более 0,15 г/л. Растворимость тех же УНТ после окисления в растворе H_2SO_4 (98%) и $(NH_4)_2S_2O_8$, а затем в растворе H_2SO_4 , $KMnO_4$, P_2O_5 при $pH = 3$ превысила 0,65 мас.%. (О «дуговых», «лазерных» и др. видах УНТ см. в гл. 5).

Данных по зависимости растворимости функционализированных УНТ от температуры немного. Растворимость ОУНТ, содержащих глюкозаминные группы (массовое отношение глюкозамин:УНТ составляло 5:1 и 15:1), в воде меняется от ~0,09 г/л при 20 °С до ~0,2 г/л при 90 °С в пересчете на массу самих трубок.

Функциализованные кислотами УНТ образуют дисперсии в диметилформамиде с концентрацией 5 г/л, а при продолжительном озвучивании – даже 25 г/л.

Наиболее высокая растворимость в воде была достигнута при функционализации ОУНТ с помощью полиэтиленгликоля, содержащего две концевые группы амина. Испытание нескольких вариантов функционализации показало, что рекордная растворимость (более 87 г/л) достигается при термической функционализации, когда содержание ОУНТ в функционализованном образце составляет около 29 мас. %.

Функциализация с помощью КОН позволяет получать дисперсии ОУНТ, синтезированных лазерно-термическим способом, с концентрацией не более 3 г/л.

Алкилированные ОУНТ, полученные из фторированных трубок, способны растворяться в таких органических растворителях, как хлороформ, метиленхлорид и тетрагидрофуран. Например, растворимость трубок с привитыми гексильными радикалами в хлороформе достигает ~0,6 г/л, в тетрагидрофуране – около 0,4 г/л, в метиленхлориде – около 0,3 г/л.

При кратковременном (примерно 5 мин) УЗ-облучении глубоко фторированные УНТ селективно растворяются в изопропанол, а частично фторированные – в диметилформамиде. Фторированные трубки растворяются в спиртах, причем концентрация в 2-пропанол и 2-бутанол достигает 1 г/л. Предполагается, что между поверхностными атомами фтора и протонами спиртовых групп образуются водородные связи. В спиртовых растворах трубки реагируют с алкоксидами и диаминами $H_2N(CH_2)_nNH_2$ ($n = 2, 3, 4, 6$).

Не подвергнутые кислотной функционализации ОУНТ образуют растворы в некоторых органических жидкостях при озвучивании. Первую группу – *лучшие растворители* – составляют основания Льюиса, не образующие водородные связи: *N*-метилпирролидон, диметилформамид, гексаметилфосфортриамид, циклопентанон, тетраметилсульфоксид и ϵ -капролактон.

При продолжительном озвучивании в диметилформамиде могут быть получены дисперсии с концентрацией УНТ до 25 г/л.

Вторая группа – *хорошие растворители* – содержит диметилсульфоксид, акрилонитрил, 4-хлороанизол и этилизотиоцианат. В третью группу – *плохие растворители* – включены 1,2-дихлорбензол, 1,2-диметилбензол, бромбензол, иодбензол и толуол.

Экспериментально установлено, что для стабилизации ОУНТ в 1,2-дихлорбензоле необходимым условием является его разложение и полимеризация под действием ультразвука (сонолиз). Поскольку степень разложения зависит от мощности и частоты излучения, а также от длительности озвучивания, на степень функционализации и растворимость трубок эти факторы также влияют.

Полимеризацию дихлорбензола можно ингибировать добавками, например этанолом, что также влияет на растворимость.

Следует отметить, что включение растворителей во вторую и третью группу условно и проведено различными авторами по-разному, а значения растворимости в одном и том же веществе могут сильно отличаться, что связано с различной структурой и размерами УНТ, а также с отличиями условий растворения. Так, в группу хороших растворителей относят в порядке убывания их способности растворять такие вещества, как толуол, 1,2-дихлорбензол, сероуглерод, 1-метилнафталин, иодбензол, хлороформ, бромбензол и о-дихлорбензол. Совсем плохие растворители – *n*-гексан, этилизотиоцианат, акрилонитрил, диметилсульфоксид, вода и 4-хлоранизол.

Длительное (5 ч) озвучивание ОУНТ в растворе в монохлорбензоле, содержащем полиметилметакрилат, приводит к функционализации трубок и переходу их в раствор. В некоторых работах сообщается о высокой растворимости окисленных ОУНТ в ароматических аминах, в частности в анилине (~ 8 г/л).

Солубилизирующим действием обладают некоторые биополимеры и биологические молекулы, например ДНК и амилаза (см. в следующем разделе). В случае амилазы необходима предварительная структуризация, перевод из линейной формы в спиральную, что достигается добавлением иода.

В 2004 г. исследовано образование необычных растворов ОУНТ, которые авторами работы отнесены к истинным. Для этого сначала получали «соли» ОУНТ путем их восстановления с помощью Li или Na в среде тетрагидрофурана. Эти соли чувствительны к воздуху, ведут себя как полиэлектролиты и в инертной атмосфере спонтанно растворяются в полярных апротонных растворителях – сульфолане (4,2 г/л), диметилсульфоксиде (2,0 г/л), диметилформамиде и др. Предполагается, что ОУНТ в солях заряжены отрицательно и окружены катионами щелочного металла, а катионы связаны с молекулами тетрагидрофурана, поэтому состав солей отвечает формуле $M(TGF)C_{10}$.

4.7. Нековалентное связывание

Этот вид связывания используется исключительно для солубилизации УНТ, проводится в растворах и основан на гидрофобном и электростатическом взаимодействиях, а также на образовании супрамолекулярных структур.

Основные виды нековалентного связывания основаны на использовании *поверхностно-активных веществ* (ПАВ) и *растворимых полимеров определенного строения*.

Для образования стабильных водных дисперсий УНТ чаще всего используют ПАВ. Эти вещества содержат гидрофильную и гидрофобную группы, связываются с поверхностью трубок и

способствуют разрушению их сростков. Процесс протекает медленно и ускоряется при озвучивании, характеристики которого (частота и интенсивность излучения) влияют также на свойства получаемого коллоидного раствора.

Механизм растворения УНТ в простейшем представлении определяется гидрофобными силами связи между «хвостом» адсорбирующейся молекулы и поверхностью трубки. При этом «головы» формируют внешнюю компактную цилиндрическую оболочку мицеллы и обеспечивают растворение всей супрамолекулярной структуры в воде.

Формулы некоторых ПАВ, используемых для создания устойчивых дисперсий УНТ, растворах приведены в табл. 8.

Таблица 8. Реагенты для диспергирования УНТ

Вещество	Формула	Сокращение
Бензоат натрия	$C_6H_5CO_2Na$	
Бутилбензосульфат натрия	$CH_3(CH_2)_3C_6H_4SO_3Na$	
Додецилбензосульфат натрия	$CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3Na$	ДДБСН
Додецилсульфат лития	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Li$	ДДСЛ
Додецилсульфат натрия	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$	ДДСН
Додецилтриаммоний-бромид	$CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3Br$	ДТАБ
Додецилтриаммоний-хлорид	$CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3Cl$	
Октилбензосульфат натрия	$CH_3(CH_2)_7C_6H_4SO_3Na$	ОБСН
Тритон X-100 ($n \sim 9$)	$CH_3(CH_2)_7C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	ТХ-100
Цетилтриметиламмоний-бромид	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2N(CH_3)_3Br$	ЦТАБ
Цетилтриметиламмоний-хлорид	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2N(CH_3)_3Cl$	

Способность к образованию дисперсий с УНТ зависит от строения. Показано, например, что ДДБСН и ТХ-100 (октилфенолэтоксилат) диспергируют УНТ лучше ДДСН благодаря наличию бензольных колец, а ДДБСН действует лучше ТХ-100 из-за несколько большей длины алкильных цепочек. В отличие от длинноцепочечных веществ, ТХ-100 не образует упорядоченно организованных структур с цепочками, уложенными параллельно поверхности УНТ.

Наиболее эффективные ПАВ содержат фенильные группы в гидрофобном хвосте. Примером амфифильного вещества с ароматической частью, которая прочно привязывается к поверхности УНТ, является также *N*-сукцинимидил-1-пиренбутаноат (см. рис. 80). Действительная структура большинства супрамолекулярных комплексов УНТ–ПАВ неизвестна.

Для достижения эффективной солюбилизации ПАВ должен образовывать очень стабильные мицеллярные структуры вокруг УНТ и преодолеть силы, связывающие УНТ друг с другом, а также иметь длинный, предпочтительно разветвленный полярный «хвост», способствующий образованию протяженной сольватационной оболочки. Последнее особенно важно для неионогенных ПАВ. Чем больше молекулярная масса гидрофильного «хвоста», тем выше склонность к солюбилизации УНТ.

Например, относительная способность Плуороника F с различной молекулярной массой солюбилизировать ОУНТ выражается данными:

общая молекулярная масса	4620	4950	6600	7700	8400	12600	13000	14600
молекулярная масса ПЭО.....	2310	1485	4620	5390	6720	8820	10400	11680
солюбилизирующая способность...	0	1,9	2,5	8,8	5,8	7,1	9,4	8,7

При озвучивании УНТ в присутствии ДДСН устанавливается своего рода равновесие между индивидуальными трубками и их сростками, причем положение равновесия определяется концентрацией ДДСН.

На солюбилизацию влияет характер предварительной обработки УНТ: остаточные коонцентрации воды и кислоты после кислотной очистки играют существенную роль.

Лучшие ПАВ позволяют достигать высоких концентраций индивидуальных ОУНТ (до 10 г/л) без образования нематических жидких кристаллов или подобных им структур. Однако в каждой системе существует определенная оптимальная концентрация ПАВ и УНТ, при которой ОУНТ не образуют сростков или образуют их в небольшом количестве, а мицеллы индивидуальных ОУНТ не образуют нематическую фазу. Так, в системе ДДБСН–ОУНТ–вода область гомогенно диспергированных трубок является ограниченной, а оптимальные концентрации неходятся возле 0,35 мас.% по ОУНТ и 1,0 мас.% по ДДБСН. В виде смесей индивидуальных и собранных в небольшие сростки ОУНТ могут образовывать устойчивые дисперсии с концентрацией до ~10 г/л. Изотерма адсорбции ДДБСН на ОУНТ (0,17 г/л) переходит в область насыщения при концентрации ДДБСН ~ 10мМ. Предварительная обработка ОУНТ растворами HF или NaOH меняет ход изотермы. Предполагается, что адсорбция протекает в две стадии и завершается образованием цилиндрической мицеллы с трубкой в ее центре.

Концентрация ОУНТ в растворе зависит также от количества добавленных к раствору трубок и от длительности озвучивания

(насыщение достигается за 30–120 мин и определяется концентрацией ДДБСН).

Следует оговорить, что значения растворимости УНТ весьма условны, поскольку они зависят от распределения трубок по длине и диаметру, а такое распределение в большинстве экспериментальных работ не охарактеризовано. Большое влияние на поведение трубок имеет также степень их функционализации.

Плотноупакованные цилиндрические мицеллы из индивидуальных ОУНТ с оболочкой из молекул ДДБСН имеют плотность около $1,0 \text{ г/см}^3$, в то время как мицеллы из сростков трубок – не менее $1,2 \text{ г/см}^3$. Эту особенность можно использовать для разделения агрегированных и индивидуальных ОУНТ.

Озвучивание взвеси МУНТ в воде в присутствии 5 об.% ТХ-100 и последующее центрифугирование позволяет получать дисперсии с концентрацией трубок $0,1 \text{ г/л}$.

Для разделения укороченных ОУНТ по длине методом высокоэффективной жидкостной хроматографии использован водный раствор, содержащий 3,5 об.% ТХ-100 и $0,4 \text{ г/л}$ трубок.

Отмечено, что в некоторых системах решающее значение имеет концентрация ТХ-100, а не соотношение ТХ-100:УНТ. Оптимальной считается концентрация между 0.5 и 1.0 мас.%.

В некоторых работах ТХ-100 вводят для диспергирования ОУНТ в щелочной среде ($\text{pH} = 10$).

Для солюбилизации ОУНТ и МУНТ используют перфторсульфированный полимер нафион, который имеет полярные боковые цепочки и гидрофобный остов. Гидрофобная часть присоединяется к УНТ, в то время как полярные ветви способствуют растворению в полярных растворителях типа буферных водных растворов.

Испытание различных ПАВ на ОУНТ, полученных в процессе NiPco , показало, что растворимость трубок может достигать 20 (ДДБСН), 8 (ОБСН), 0,5 (ТХ-100) и $0,1$ (ДДСН, ДТАБ) г/л .

Относительная эффективность действия большой серии различных ПАВ при растворении изолированных ОУНТ со средним диаметром $\sim 1,5 \text{ нм}$ в воде в мягких условиях (без применения сильных химических реагентов и интенсивной механической обработки) изучена в работе российско-голландской группы (Боувен, 2004). Растворы ПАВ в H_2O (D_2O) с концентрацией 1 мас.% добавляли непосредственно к саже, полученной дуговым способом и содержащей $\sim 20\%$ ОУНТ диаметром около $1,5 \text{ нм}$, мягко перемешивали в течение 3 суток и отстаивали еще 3 суток. Результаты испытаний показаны на рис. 81. Следует обратить внимание на различие цены деления шкалы ординат. Как видно, при концентрации сажи 2 г/л наибольшую эффективность проявил цвиттер-ионный ПАВ (обозначен СХ), в то время как при концентрации 10 г/л –

анионные ПАВ (ДОХН и ТДОХН). В случае последнего вещества даже при концентрации сажи 20 г/л насыщение коллоидного раствора не достигалось.

Интересно закономерное изменение солубилизирующей способности Тв с изменением длины его цепочки и молекулярной массы.

В этой работе также показано, что ДДСН предпочтительно солубилизует примеси к УНТ (частицы катализатора, графитизированные частицы), тогда как другие ПАВ селективно переводят ОУНТ в раствор.

Диспергирование описанным способом связано с трудностью удаления ПАВ после их использования для диспергирования УНТ и проведения тех или иных операций с трубками в растворе.

Подкисление стабилизированных ПАВ водных растворов ОУНТ ведет к обратимой протонизации трубок и изменению их электронных свойств. При этом константа равновесия зависит от электронного строения исходных ОУНТ: трубки с металлическим характером проводимости более чувствительны к изменению величины рН ($\ln K_p = -37,7$), чем трубки с полупроводниковыми свойствами ($\ln K_p = -34,0$). Величина сдвига рН зависит от природы ПАВ.

Полноту диспергирования УНТ в растворах можно контролировать с помощью оптического микроскопа, особенно в режиме фазового контраста. Агрегаты, образуемые УНТ, имеют микронные размеры, а в некоторых растворителях (этанол) достигают сотен микрон. Наблюдения растворов различной концентрации позволяют определить или оценить критическую концентрацию мицеллообразования.

Нанотрубки могут быть диспергированы в воде в концентрациях порядка нескольких граммов в 1 л путем нековалентного обволакивания водорастворимыми *линейными полимерами*. К таким полимерам относятся полипиррол, поливинилпирролидол, полистиролсульфонат натрия, полифенилацетилен, полиметакриловая кислота, полидиаллилметиламмонийхлорид, поли-*m*-фениленвинилен, поли-*n*-фениленбензобисоксазол, поли-*m*-аминобензосульфоновая кислота и др.

Строение одного из таких полимеров (поли-*m*-фенилен-*ко*-2,5-диоктокси-*n*-фениленвинилен) показано на рис. 82. Следует отметить, что проводимость супрамолекулярной системы ОУНТ–полимер в 8 раз выше, чем самого полимера, и при этом сохраняются флуоресцентные свойства полимера.

Исследования показали, что длина молекул полимеров, обволакивающих УНТ, всегда меньше длины самих трубок, а степень покрытия УНТ полимерами меньше, чем требуется для образования мономолекулярного слоя.

Солубилизация УНТ протекает и при взаимодействии с короткими жесткими полимерами, не способными к обволакиванию, например с

полиарилэтиленами. Здесь растворимость обусловлена «подвешенными» алкильными группами, а ароматическая часть полимера привязывается к УНТ, как это происходит с пиреновой группой. Такие полимеры могут переводить ОУНТ в хлороформ при простом перемешивании с полимером.

Центрифугирование коллоидного раствора ОУНТ, стабилизированного поливинилпирролидом, при ускорении силы тяжести 200000 g в течение длительного времени дает желатинообразный осадок, проявляющий свойства нематических жидких кристаллов.

Для получения коллоидных растворов с полимерами обычно сначала используют ПАВ, которые затем вытесняют молекулами полимера. После этого проводят удаление ПАВ и избытка полимера в повторяющихся циклах центрифугирования, декантации и повторного диспергирования в чистой воде. Только после этого можно получить раствор, устойчивый в течение месяцев и способный проходить через поликарбонатные трековые фильтры с порами диаметром 1 мкм. В некоторых случаях устойчивые дисперсии УНТ в водных и органических растворах сополимеров получены при озвучивании.

Трубки могут быть переведены в водный раствор с помощью биосовместимых полимеров, в частности *полимеров природного происхождения* – циклодекстринами, полисахаридами и смесями полисахаридов (желатина, гуммиарабик, крахмал). *Желатина* – смесь полипептидов и их агрегатов – может стабилизировать дисперсии ОУНТ при их концентрации 0,25 г/л (концентрация желатины 1,0 г/л). Для удаления желатину гидролизуют 6М раствором КОН, что требует нескольких суток.

Пептиды – органические вещества из остатков аминокислот, имеют линейное строение и содержат на одном конце цепочки группы – NH₂, на другом – C(O)OH.

Гуммиарабик (камедь) – смесь полисахаридов, выделяемая сенегальской акацией – образует водные растворы с концентрацией до 15 мас.% и позволяет переводить в раствор 3 мас.% индивидуальных ОУНТ. Выделение таких трубок из раствора, высушивание и повторное диспергирование в дистиллированной воде позволяет получить коллоидные растворы с концентрацией до 15 мас.% в пересчете на трубки.

В водных растворах *крахмала*, который содержит линейный полисахарид амилозу, УНТ нерастворимы, но переходят в раствор при добавлении иода. К достоинствам процесса относится его обратимость, что позволяет выделять УНТ при повышении температуры или добавлении фермента глюкозидазы.

При введении амфифильных блочных сополимеров полистирола и полиакриловой кислоты в диметилформамид с диспергированными ОУНТ и последующем добавлении воды происходит образование

мицелл, которые могут быть упрочнены за счет образования поперечных связей (Кан, Татон, 2003). Для этого вводят водорастворимый диамин, а в качестве активатора – карбодииимид (см. выше). Полученные упрочненные мицеллы содержат индивидуальные ОУНТ, а не сростки, после очистки они могут быть высушены и затем легко растворены в воде (растворимость может превысить 0,5 г/л), гидрофильных и гидрофобных растворителях (рис. 83). Их можно использовать для получения композиционных гелей, резин, твердых композитов.

Имеются экспериментальные свидетельства того, что нековалентная солубилизация ОУНТ может проводиться органическими растворами длинноцепочечных алкиламинов, причем связывание аминов происходит за счет физической адсорбции. Предпочтительно связываются ОУНТ с полупроводниковыми свойствами, что открывает возможность разделения трубок по их электронной структуре.

4.8. Заполнение внутренних полостей

Заполнение внутренних полостей УНТ (инкапсулирование) представляет интерес как матричный метод синтеза наноструктурированных веществ и материалов с определенной формой и размером, а также как средство изменения электронных свойств трубок. Заполнение УНТ значительно расширяет набор гибридных наноматериалов, которые представляют интерес для создания нанокompозитов и приборов различного назначения. Заполненные УНТ могут стать уникальными катализаторами и сорбентами (см. Монтье, 2002).

Получаемые при заполнении вещества представляют собой уникальные объекты для изучения размерных эффектов. Эти вещества могут быть выделены в свободном виде после удаления углеродной оболочки и использованы для создания функциональных материалов или приборов, а также в качестве «строительных блоков» в нанотехнологических процессах.

Для записи состава заполненных УНТ используют формулы типа Ag@УНТ , $\text{C}_{60}\text{@УНТ}$.

Заполнители могут находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии. Твердые вещества образуют *монокристаллические*, *поликристаллические* или *аморфные наностержни* (нанопроволоки), а также отдельные *наночастицы*.

Перечень твердых веществ, введенных во внутреннюю полость УНТ, включает *металлы* (Cs, Cu, Ag, Au, Sn, Re, Fe, Co, Ni, Pd, Ru, Rh, Os, Ir, Pt), *сплавы* (Sn-Pb, Fe-Ni, Fe-Pt, Ni-Pt, Pt-Ru, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), *неметаллы* (Ge, S, Se, Te, I_2), *оксиды* (SnO , CdO , Ln_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , Sb_2O_3 , MoO_2 , MoO_3 , NiO, UO_{2-x}), *гидроксиды* [$\text{Ni}(\text{OH})_2$], *галогениды* (KI, CsCl, AgCl, AgBr, AuCl, CdCl_2 , CdI_2 , LnCl_3 , SnCl_2 , ZrCl_4 , NbI_4 , MoCl_5 ,

FeCl₃), карбиды (B₄C, LnC_x, YB₂C₂, TiC, HfC, NbC_x, TaC, MnC_x, Fe₃C, Co₃C, Ni₃C, UC₂, ThC₂), халькогениды (AuS_x, CdS, CdSe, CoS_x), нитриды (BN, GaN), соли [AgNO₃, Cu(NO₃)₂, ZrO(NO₃)₂·xH₂O, Co(NO₃)₃, UO₂(NO₃)₂·6H₂O], комплексные неорганические соединения (FeBiO₃, KReO₄, CoFe₂O₄, NH₄IrCl₆), металлоорганические соединения (циклопентадиенилы металлов), карбоэдраны (M₈C₁₂, где M = Sc, Ti или V), эвтектические смеси (AgCl-AgBr, AgCl-AgI, KCl-UCl₄), фуллерены (C₆₀, C₇₀, Gd@C₈₂, N@C₆₀), гибридные материалы (FeCl₃-C₆₀, K-C₆₀, Pt-WO₃), полимеры (полистирол), биомолекулы (ДНК).

Жидкие вещества внутри УНТ представлены водой, водными растворами, органическими растворами (CHCl₃), расплавленными солями, расплавленными металлами.

Заполнение может протекать двояко: непосредственно при синтезе, либо обработкой УНТ после синтеза. Второй способ является более гибким и управляемым.

Почти любой из описанных в гл. 5 методов синтеза может сопровождаться заполнением УНТ. Так, при электродуговом синтезе в среде инертных газов введение добавок в анод приводит к заполнению получаемых трубок веществами, содержащими эти добавки. Добавками могут быть металлы, сплавы, оксиды, сульфиды или соли, однако заполняющими веществами чаще всего являются карбиды. Лишь Co, Cu, Ni, Ge, благородные металлы, а также некоторые неметаллы (S, Se, Te) инкапсулируются в виде простых веществ.

Заполнение может быть полным (по всей длине внутренней полости) и частичным, причем полнота заполнения зависит от условий процесса и выбора заполнителя. Полностью, на длину до нескольких микрон, УНТ заполняются S, Se, Ge и Sb. Добавки S (до 1% от массы вводимого в анод металла) способствуют полному заполнению некоторыми металлами.

При электродуговом синтезе в воде добавки вводят в виде раствора солей.

Каталитический пиролиз углеводородов или разложение CO также неизбежно сопровождаются инкапсулированием части катализатора (Fe, Co или Ni) получаемыми УНТ или УНВ. Кроме металлов, проведено заполнение Ge, BN, GaN, TiC и TaC. Метод нередко модифицируют специально для получения нанопроволок металлов или их сплавов.

Пиролиз CH₄ в смеси с H₂ в микроволновой плазме на подложке, покрытой слоем Ni или сплава Ni-Pt, приводит к образованию МУНТ, заполненных наностержнями Ni диаметром ~40 нм.

Активированный плазмой пиролиз углеводородов позволяет при определенных условиях получить УНТ, содержащие во внутренней полости N₂. Синтез УНТ в гидротермальных условиях связан с захватом во внутреннюю полость H₂O, CO₂ и CH₄.

Для заполнения после синтеза требуется раскрытие УНТ (см. разд. 4.1). Такое заполнение проводится из *жидких* или *газовых* сред. Жидкости входят в полость УНТ за счет *капиллярных сил*, при этом определяющее значение имеет величина поверхностного натяжения жидкости, которая не должна превышать 100–200 мН/м. Капиллярные силы возникают при наличии смачивания, когда контактный угол на границе жидкости и твердого вещества $\theta_c < 90^\circ$. Этот угол при отсутствии химического взаимодействия зависит от диэлектрической поляризуемости: $\cos \theta_c = 2(\alpha_{\text{ТВ}}/\alpha_{\text{Ж}}) - 1$, где $\alpha_{\text{ТВ}}$ и $\alpha_{\text{Ж}}$ – поляризуемость твердой и жидкой фаз.

Следовательно, смачивание будет происходить при условии, что $\alpha_{\text{Ж}} < 2 \alpha_{\text{ТВ}}$. Поскольку величина $\alpha_{\text{ТВ}}$ зависит от угла пирамидальности (см. разд. 2.4), для трубок с полостью меньшего диаметра граничная величина поверхностного натяжения меньше, и такие трубки заполняются труднее или вообще не заполняются.

Величина поверхностного натяжения HNO_3 , расплавленных S, Cs, Rb, V_2O_5 , Se, PbO, Bi_2O_3 равна соответственно 43, 61, 67, 77, 80, 97, ~132 и ~200 мН/м, что позволяет заполнять УНТ среднего диаметра. Напротив, Te, Pb, Hg и Ga, у которых поверхностное натяжение равно 190, 470, 490 и 710 мН/м, не должны заполнять УНТ.

Заполнение проводят с помощью *водных растворов* при обычном давлении, *гидротермальных растворов*, *органических жидкостей*, *сверхкритических растворов*, а также *расплавленных металлов*, *солей* и *эвтектических смесей*.

Во многих случаях заполнение проводят в одну стадию и сочетают его с раскрытием УНТ, для чего применяют кипячение в HNO_3 , содержащей растворенные нитраты металлов (Ag, Cu, Bi, Mn, Fe). Если инкапсулируемые вещества неустойчивы или нерастворимы в HNO_3 , процесс проводят в две стадии, предварительно проводят раскрытие трубок и используют такие водные растворы, как, например, HAuCl_4 , RuCl_3 , PdCl_2 , H_2PtCl_6 , $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. Описан также трехстадийный способ заполнения, предусматривающий введение высокотемпературного вакуумного отжига между операциями раскрытия трубок и их заполнения.

Одностадийное заполнение ОУНТ проведено также длительным выдерживанием в растворе CrO_3 в HCl при комнатной температуре. Считается, что раскрытие УНТ происходит под действием выделяющегося Cl_2 . В полости трубок образуются цепочки из сочлененных тетраэдров CrO_4 .

Еще один способ одностадийного заполнения – длительное УФ-облучение растворов галогенидов в CHCl_3 . Образующиеся при разложении под действием облучения дихлоркарбены присоединяются к УНТ (см. разд. 4.5), а при удалении, происходящем при интенсивном

облучении, раскрывают трубки. Таким путем удалось в полость ОУНТ ввести FeCl_3 и MoCl_5 .

Быстрое заполнение достигается из гидротермальных и сверхкритических растворов. При пиролизе или каталитическом пиролизе гидротермальных растворов углеводородов во внутренней полости образующихся МУНТ содержатся CO , CO_2 , H_2O , H_2 и CH_4 , небольшие количества более сложных углеводородов, муравьиной кислоты и других веществ, причем после закрытия трубок все компоненты могут находиться под давлением до 100 МПа и входить в состав жидкой или газовой фаз.

Сверхкритический CO_2 отличается тем, что имеет очень низкое поверхностное натяжение. Из растворов в сверхкритическом CO_2 при температуре 30–50 °С получены, в частности, $\text{C}_{60}@\text{ОУНТ}$, $\text{C}_{60}\text{O}@\text{ОУНТ}$ и $\text{C}_{61}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2@\text{ОУНТ}$. Такие молекулы нельзя ввести в УНТ обычным способом – из газовой фазы, поскольку они разлагаются при нагревании.

Кипячением суспензии фуллеренов и ОУНТ в *n*-гексане получены с большим выходом $\text{C}_{60}@\text{ОУНТ}$, $\text{C}_{70}@\text{ОУНТ}$, $\text{N}@\text{C}_{60}\cdot\text{C}_{60}@\text{ОУНТ}$. С той же целью могут быть использованы этанол и толуол.

Из растворов в полость МУНТ довольно большого диаметра были введены олигонуклеотиды ДНК, разделенные на нити (спирали) молекулы ДНК, а также небольшие молекулы белков (цитохром С). После удаления воды белки сохраняли свою активность.

С помощью флуоресцентной микроскопии прослежен транспорт меченой ДНК в полости МУНТ.

Капиллярные свойства используют для заполнения УНТ расплавленными халькогенами, легкоплавкими металлами, а также оксидами, хлоридами и нитратами металлов. При этом более легкоплавкие вещества не всегда заполняли УНТ полнее, чем тугоплавкие. Так, HoCl_3 и GdCl_3 при использовании ампульного метода заполняли ОУНТ гораздо лучше (примерно на 60%), чем имеющие близкие температуры плавления FeCl_2 и CoCl_2 . Жидкий Ga, температура плавления которого равна 29.75 °С, в МУНТ диаметром 75 нм ведет себя как столбик ртути в термометре: высота столбика линейно зависит от температуры в диапазоне между 50 и 500 °С. Обнаружено также, что Ga внутри УНТ меняет термические свойства и не кристаллизуется до температуры –80 °С.

Поверхностное натяжение ртути превышает указанное выше пороговое значение, поэтому ртуть не способна самопроизвольно заполнять полости УНТ при обычном давлении.

При заполнении УНТ жидким иодом образуются продукты, отличающиеся от полученных при использовании паров иода и состоящие из полииодидных цепочек, что связано с протеканием

диссоциации в расплаве. Атомные цепочки при заполнении УНТ образует Se.

Заполнение МУНТ наностержнями поликристаллического гидрофталоцианата эрбия $\text{HEr}(\text{Pc})_2$ проведено из раствора в CHCl_3 (Pc – фталоцианин).

Из газовой фазы ведут заполнение полостей УНТ парами халькогенов (Se), гидридов (SiH_4), галогенидов металлов (ZrCl_4), металлоценов [$\text{Fe}(\text{Cp})_2$ и аналогичные соединения Co, Ni, Cr, Ru, V, W; Cp – циклопентадиенил], фуллеренов и их производных (C_{60} , $\text{Sc}_2@C_{84}$, $\text{La}@C_{82}$) и даже таких крупных молекул, как Zn-дифенилпорфирин.

Заполненные газами закрытые УНТ могут использоваться как «нанобаллоны».

Так, при горячем изостатическом прессовании в полость УНТ был введен Ag, который удерживался в трубках при снятии внешнего давления в течение нескольких месяцев. Внутреннее давление составляло при этом 60 МПа.

Некоторые вещества заполняют УНТ селективно. В частности, бисциклопентадиенил кобальта $\text{Co}(\text{Cp})_2$ внедряется в полость трубок, имеющих строго определенный диаметр. В то же время бисэтилциклопентадиенил кобальта, молекула которого имеет больший размер, входит в ОУНТ с диаметром выше порогового значения.

Однослойные углеродные нанорожки, производство которых создано в Японии, удалось раскрыть окислением на воздухе и из раствора $\text{Gd}(\text{OAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в метаноле ввести в их внутреннюю полость ионы Gd^{3+} .

В очень многих случаях заполнение сопровождается последующими химическими превращениями. Нанотрубки оказались удобными *нанореакторами*, позволяющими проводить и изучать многие химические реакции. Существует несколько групп таких реакций:

- термическое разложение летучих соединений;
- термическое и радиационное разложение солей;
- химическое и фотолитическое восстановление;
- окисление;
- осаждение нерастворимых соединений;
- гидролиз и пиролиз;
- комплексообразование;
- полимеризация под действием тепла, облучения или химических реагентов;
- сорбция паров;
- образование сплавов;
- взаимодействие заполняющих веществ с УНТ.

В качестве примеров можно привести получение кремния термическим разложением силана и квантовых магнитных проволок Fe, Co и Ni термическим разложением металлоценов, разложение AgNO_3 до

Ag под действием электронного пучка, получение оксидов термическим разложением нитратов металлов или пирогидролитом галогенидов металлов, получение металлов (Cu, Ag, Au, Ho, Gd, Fe, Ni, Pd, Rh) восстановлением галогенидов водородом (трихлориды гольмия и гадолия восстанавливали при 550 °C), осаждение CdS при взаимодействии $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с раствором Na_2S , разделение одномерных цепочек ZrCl_4 на кластеры с выделением Cl_2 при облучении электронами.

Наночастицы Pt внутри УНТ получали восстановлением раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ действием NaBH_4 . Проведены реакции сульфидирования CdO и AuCl_3 под действием газообразного H_2S .

Хорошо изучена реакция полимеризации молекул C_{60} , входящих в состав «наностручков»: сначала образуются димеры C_{120} , затем короткие нанокапсулы, а в пределе – двухслойные УНТ. Внутренняя трубка полученных таким путем ДУНТ отличается очень малым количеством дефектов. Выдерживанием при 260 °C в течение нескольких суток внутри ОУНТ проведена полимеризация C_{60}O «голова к хвосту». Интересной реакцией является абсорбция паров Cu и образование сплавов Cu–Ga внутри МУНТ, предварительно заполненных Ga.

При нагревании закрытых МУНТ, полученных в гидротермальных условиях и содержащих во внутренней полости водные растворы, они проникают между слоями трубок, вызывая их набухание, отделение внутренних слоев от внешних, разрыв и изгибание внутренних слоев, при прогрессировании процесса – уменьшение изнутри числа слоев трубки, увеличение ее внутреннего диаметра.

Под действием электронного пучка включения из аморфного Fe внутри УНТ становятся кристаллическими.

Если в полости УНТ образуются монокристаллы, их кристаллическая структура может отличаться от структуры массивных кристаллов. Это связано с повышенной долей поверхностных атомов у наноразмерных кристаллов (фейнмановские кристаллы) и, следовательно, с большой долей ненасыщенных связей и высоким вкладом поверхностной энергии.

Так, монокристаллический Co внутри МУНТ имеет гранецентрированную кубическую, а не свойственную ему при температурах ниже 427 °C гексагональную кристаллическую решетку. Инкапсулированный в УНТ Ga образует β - или γ -фазу, а не обычную α -фазу, причем температуры плавления β - и γ -фаз отличаются от свойственных массивному кристаллу.

При сохранении кристаллической структуры меняются параметры кристаллической решетки.

Параметр кубической кристаллической решетки кристаллов Ni, находящихся внутри УНТ, составляет 0,347 нм, в то время как для массивного кристалла он равен 0,352 нм.

Выдающиеся исследования были проведены совместно сотрудниками Кембриджского и Оксфордского университетов (Мейер, 2000; Слоун, 2002). С помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения были исследованы простые по структуре монокристаллы KI, инкапсулированные в ОУНТ диаметром 1,6 нм, и показано, что межатомные расстояния в этих кристаллах существенно отличаются от свойств массивному веществу. Кристаллы в ОУНТ содержали в сечении всего девять атомов и были сильно сжаты вдоль оси $\langle 001 \rangle$ (на 0,695–0,795 нм). В то же время сечение их заметно отклонялось от квадратного. Один из типичных микроснимков кристалла KI в УНТ показан на рис. 84.

Внутри ОУНТ диаметром 1,4 нм были выращены монокристаллы KI, имеющие в поперечном сечении только четыре атома. Здесь параметр решетки вдоль оси составлял всего $4/9$ табличной величины для массивного кристалла.

При заполнении полости трубки Sb_2O_3 образует монокристалл в форме высокотемпературной орторомбической модификации (валентинит) из бесконечных цепочек Sb_2O_3 , хотя при обычных условиях массивный кристалл существует в виде кубического сенарморита, образованного молекулами Sb_4O_6 . При этом нанокристалл валентинита отличается от массивного кристалла тем, что по одной из осей он сжат на ~13%.

Кристаллы $TbCl_3$ в сростках ОУНТ вместо обычных сочлененных полиэдров $TbCl_9$, образующих трехмерный каркас (структура типа UCl_3), формируют цепочки из сочлененных октаэдров (структура типа $CdCl_2$). Структура одномерного монокристалла BaI_2 (октаэдры BaI_6 , связанные двумя рядами квадратных пирамид BaI_5) вообще имеет мало общего со структурой трехмерного кубического иодида (координационный полиэдр – трехшапочная тригональная призма). Этот факт имеет важное значение для кристаллографии неорганических соединений.

В полости ОУНТ образуются необычные формы: низкоразмерные «закрученные» кристаллы. Иод образует двойные спирали с шагом ~5 нм и стехиометрией, соответствующей формуле IC_{20} . «Закрученная» форма $CdCl_2$ напоминает спиральные цепочки иода. Анализ накопленной структурной информации позволил предположить, что некоторые ионные неорганические вещества (тот же KI) внутри УНТ могут образовывать необычные кристаллические формы в виде закрученных нанотрубок.

Между диаметром УНТ, полученных дуговым методом, и диаметром введенных в них фуллеренов существует определенная корреляция. Узкие трубки могут содержать молекулы диаметром между 0,4 и 1,0 нм, более широкие – между 0,6 и 1,1 нм. Межмолекулярные расстояния между фуллеренами и эндофуллеренами в полости УНТ

обычно меньше, чем в массивных молекулярных кристаллах. Так, у C_{60} они равны соответственно 0,97 и 1,00 нм, у C_{70} – 1,02 и 1,04 нм, у C_{84} – 1,10 и 1,12 нм. У полимеризованного C_{60} эти расстояния составляют 0,91 нм. Поэтому можно говорить о приближении изолированных молекул C_{60} в полости УНТ к полимеризованному состоянию. Молекулы C_{70} , сечение которых имеет форму эллипса, внутри УНТ могут ориентироваться по-разному: с расположением длинных осей параллельно оси трубки и перпендикулярно ей. Ориентационное упорядочение в полости УНТ свойственно и молекулам C_{80} .

Даже молекулы воды ведут себя внутри УНТ необычно: при нормальных условиях они формируют льдообразные плоские частицы, которые повернуты относительно друг друга. В полостях нанометровых размеров существует несколько фаз льда, не обнаруживаемых в массивных образцах. Кроме того, найдена своеобразная критическая точка, в которой различие между твердой и жидкой фазами исчезает.

При охлаждении заполненных молекулами воды нанотрубок у внутренних стенок образуется нанотрубка из полимеризованной льдообразной воды, внутри которой вода остается жидкой до очень низких, близких к абсолютному нулю температур.

Поведение МУНТ, заполненных α -Fe и Fe_3C , под давлением весьма своеобразно. Межслоевое расстояние в трубках резко уменьшается при давлении 9 ГПа, чего не происходит с незаполненными трубками и связано с высокой сжимаемостью заполняющих фаз. Более того, при этом давлении Fe_3C внутри МУНТ испытывает фазовый переход, хотя такого перехода у массивного Fe_3C не происходит до давления 70 ГПа.

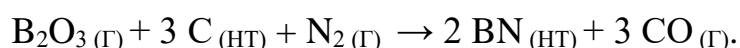
4.9. Замещение атомов углерода

Трубчатая структура может сохраняться при замещении атомов углерода атомами некоторых других элементов, в частности бором и азотом. Замещение может происходить атомами одного сорта или одновременно атомами двух сортов. Такое замещение позволяет создавать новые наноматериалы с измененными свойствами и открывает возможности для использования замещенных УНТ в электронных устройствах. Действительно, если при легировании меняются электронные свойства УНТ, то путем локального легирования можно в одиночной трубке создать гетеропереход. Так, введение атомов бора в МУНТ приводит к повышению концентраций акцепторных состояний вблизи края валентной зоны. Замещение атомами азота ведет к введению донорных состояний вблизи уровня Ферми.

Пары атомов B–N и C–C являются изоэлектронными. Поэтому BN кристаллизуется с образованием либо графитоподобной, либо алмазоподобной кристаллической решетки. В гексагональном BN

каждый атом бора связан с тремя атомами азота, расстояние В–N равно 0,144 нм (рис. 85). Расстояние между слоями равно 0,333 нм, слои связаны между собой ван-дер-ваальсовыми силами.

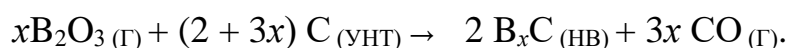
Расчеты показали, что нанотрубчатый BN (далее обозначен как BN–НТ) является изолятором с шириной запрещенной зоны 5,5 эВ, причем в отличие от углеродных НТ, его электронные свойства не зависят от диаметра. Трубочатый BN был получен взаимодействием углеродных НТ с парами В₂О₃ в атмосфере азота при 1300–1500 °С (температура кипения В₂О₃ равна 2250 °С). При этом протекает реакция:



Для повышения выхода замещенных УНТ предложено использовать добавки МоО₃ в массовом соотношении В₂О₃:МоО₃:УНТ = 5:2:1. Роль МоО₃ предположительно состоит в окислении кончиков УНТ и каталитическом действии образовавшегося металла. Вместо МоО₃ можно применять РbО.

Взаимодействие МУНТ с порошкообразным MgВ₂ при 1100–1150 °С приводит к образованию на поверхности трубок наночастиц В_хС в виде глобул неправильной формы (нанобугорки) диаметром около 80 нм. Предполагается, что такой материал идеально подходит для получения нанокомпозитов.

УНТ, частично замещенных бором, при температурах 1150–1500 °С можно получить в результате реакции



При этом в присутствии NH₃ степень замещения может достигать 15%, а локальная концентрация бора – даже 20 ат.%. Трубочатая структура УНТ в этом случае должна нарушиться, поскольку растворимость бора в графите не превышает 2 мас.%. Введение небольших количеств бора в УНТ приводит к повышению их устойчивости к окислению.

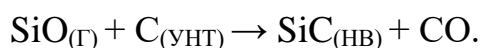
Другие методы получения и некоторые свойства CN_х-НТ, СВ_х-НТ, а также СВ_хN_у-НТ описаны в разд. 4.12 и гл. 7.

Исследованы близкие по методике проведения реакции, не относящиеся к замещению. С помощью УНТ удалось получить нановолокна из GeO₂:



а также нановолокна SiC:





При этом летучий SiO получали нагреванием смеси Si и SiO₂.

Реакции образования карбида рассмотрены также в разд. 4.12.

Используя летучие иодиды переходных металлов, матричным методом из УНТ можно получить карбиды Ti, Nb в виде НВ или НТ. Описаны процессы получения матричным методом Fe₃C, Si₃N₄, GaN, NbC.

4.10. Образование соединений «гость–хозяин»

Соединения «гость–хозяин» относятся к супрамолекулярным веществам, образованным «хозяевами» определенного строения – слоистыми, канальными или каркасными. Внедрение атомов или молекул «гостя» между слоями «хозяина» называют *интеркалированием*, а образующиеся вещества – *интеркалатами*. Каркасные соединения «гость-хозяин» именуются *клатратами*, канальные – *тубулатоклатратами*.

В случае УНТ возможно образование соединений «гость–хозяин» нескольких типов. Внедрение посторонних соединений между слоями МУНТ подобно интеркалированию, внедрение в межтрубное пространство сростков УНТ и во внутренние полости УНТ – образованию тубулатоклатратов. Правда, во всех случаях процесс образования таких соединений с УНТ называют *интеркалированием*, *легированием* или *допированием* (Дукло, 2002). Геометрия УНТ позволяет достигать более высокой концентрации внедряемых веществ, чем в случае графита.

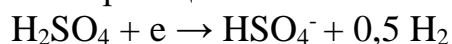
Подобно графиту и фуллеренам, УНТ могут обратимо образовывать соединения типа «гость–хозяин» с *акцепторами электронов* (например, бром, иод, FeCl₃, HNO₃) и *донорами электронов* (щелочные металлы). В отличие от графита, здесь не наблюдается стадий интеркалирования: соблюдения целочисленных соотношений между заполненными и незаполненными межслоевыми пространствами. Наличие этих стадий позволяет приписать промежуточным веществам определенные стехиометрические формулы. Напротив, интеркалирование УНТ сопровождается плавным изменением состава вплоть до достижения насыщения и состав лишь насыщенных соединений можно выразить химической формулой.

При интеркалировании происходит перенос заряда, изменение электронных свойств и транспортных характеристик (в частности, электропроводности и характера проводимости) УНТ. Интеркалирование в межтрубное пространство сростков УНТ сопровождается увеличением объема и повышением параметра

двумерной гексагональной кристаллической решетки сростков. Оно может проводиться двумя путями: при непосредственном контакте газов, паров или жидкостей с УНТ или при электрохимическом внедрении ионов.

При внедрении 70%-ной HNO_3 в сростки ОУНТ при комнатной температуре уже через 2 ч межтрубное расстояние увеличивается на 0,185 нм. Масса сростков возрастает на 26%. При этом лишь меньшая часть кислоты расходуется на окисление УНТ, а большая остается в молекулярном виде в межтрубном пространстве. Кипячение ОУНТ в 30%-ной кислоте приводит к разупорядочению трубок, частичному разрушению их стенок и образованию МУНТ.

Внедрение H_2SO_4 проводят электрохимическим путем. Однако еще до наложения разницы потенциалов происходит самопроизвольная реакция с переносом заряда. Под действием электрического тока протекает реакция



и возможен режим «переокисления» с необратимым образованием ковалентных связей $>\text{C}=\text{O}$.

Кислоты можно интеркалировать в нанобумагу.

При этом H_2SO_4 , HNO_3 и HCl проявляют свойства акцепторов электронов, смещая уровень $\text{C}1s$ в сторону меньшей энергии связи соответственно на 0,5, 0,2 и 0,1 эВ.

Интеркалирование Br_2 в сростки ОУНТ быстро протекает уже при комнатной температуре, в то время как реакция с I_2 требует нагревания и длительной выдержки. При насыщении бромом образуется соединение, отвечающее формуле C_{26}Br , обладающее высокой электропроводностью и металлическим характером проводимости. При насыщении из газовой фазы достигнуто более глубокое насыщение: до C_7Br . Атомы брома располагаются упорядоченно, причем упорядочение происходит в направлении, перпендикулярном поверхности УНТ. При этом углеродный скелет УНТ становится менее упорядоченным. Бром может вымываться из образованных соединений действием CCl_4 .

Взаимодействие брома с МУНТ протекает медленнее. Примеси к МУНТ, в частности графитовые наночастицы, с Br_2 взаимодействуют, напротив, довольно быстро, что может использоваться для их селективного удаления при последующем окислении на воздухе.

Жидкий иод в сростках ОУНТ обратимо образует заряженные полийодидные цепочки. Состав соединений, образующихся при легировании спутанных сростков ОУНТ, отвечает C_{12}I . Дальнейшее насыщение приводит к разупорядочению структуры. В результате взаимодействия с расплавленным и парообразным иодом образуются разные по строению продукты: из газовой фазы в межтрубное пространство внедряются молекулы I_2 , из расплавов – полийодидные

цепочки (см. разд. 4.8). Легированные иодом УНТ устойчивы на воздухе.

Интеркалирование доноров электронов в сростки ОУНТ протекает также с расширением двумерной кристаллической решетки сростков и образованием при насыщении соединений KC_8 , RbC_8 и CsC_8 (расширение составляет 0,2, 0,2 и 0,3 нм). В случае калия предполагается образование еще одного стабильного промежуточного состояния: $\text{KC}_{\sim 27}$ и ряда нестабильных промежуточных фаз.

Литий, имеющий меньший атомный радиус, в пределе образует более насыщенное соединение – LiC_6 . При этом атомы щелочных металлов располагаются в новой кристаллической решетке упорядоченно. Атомы легирующего металла, как предполагают, сначала адсорбируются на кончиках трубок, а затем диффундируют внутрь сростков.

Теоретическое исследование характера диффузии лития в УНТ показало, что его атомы не могут проникать внутрь через стенки бездефектных УНТ. Проникновение возможно или через открытые кончики УНТ, или через большие топологические дефекты, например девятичленные углеродные кольца. Гораздо большую емкость по литию должны иметь сростки УНТ. Диффузия атомов и ионов Li внутри коротких УНТ протекает быстрее, чем внутри длинных.

Введение в ОУНТ дефектов (например, путем химического травления) позволяет повысить емкость по литию до $\text{Li}_{1,2}\text{C}_6$ и $\text{Li}_{1,7}\text{C}_6$, а после шарового помола – до $\text{Li}_{2,7}\text{C}_6$. Это означает, что при использовании в качестве электродов литий-ионных источников тока УНТ могут хранить вдвое больше энергии, чем графит. Обратимая и необратимая емкости материала достигают соответственно 200 и 500 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$. Эти же характеристики материала из ОУНТ с большей удельной поверхностью ($350 \text{ м}^2/\text{г}$) составляли 460 и 1200 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$.

Обратимая емкость может быть увеличена при обработке УНТ соединениями лития, в частности LiNO_2 . Коэффициент диффузии лития уменьшается с ростом напряжения в открытой цепи. Такое явление предположительно связано с изменением состава и свойств тонкой неорганической пленки, покрывающей УНТ. Близкая к соответствующей стехиометрии LiC_6 емкость была достигнута при насыщении УНВ, полученных каталитическим пиролизом CH_4 при 700°C .

Некоторый перенос электронов к ОУНТ предполагается при интеркалировании сростков трубок наночастицами ZnSe , CdS и CdSe , имеющими полупроводниковые свойства. Для интеркалирования сростков их кипятили несколько часов в растворе ацетатов металлов, затем сульфидировали нагреванием в щелочном растворе тиацетамида

или кипятили в растворе NaHSe . В случае наиболее крупных молекул CdSe межслоевое расстояние увеличивалось до $\sim 0,36$ нм.

«Гостевые» вещества способны заполнять межслоевые пространства МУНТ, но это может происходить лишь в случаях, когда МУНТ имеют рулонную структуру или очень высокую плотность топологических дефектов. Соединения такого типа были получены при внедрении жидких или парообразных FeCl_3 , ZnCl_2 , CdCl_2 , AlCl_3 и YCl_3 . Увеличение массы составляло до 110–260%. Трубки при этом неравномерно набухали, разворачивались и распадались на фрагменты.

Интеркалирование CuCl_2 с последующим восстановлением до Cu использовано для очистки УНТ методом частичного окисления.

4.11. Сорбция газов и паров

Своеобразие взаимодействия газов и паров со сростками открытых УНТ связано с тем, что даже идеальные, бездефектные сростки имеют несколько участков с различными энергетическими характеристиками. Таких участков четыре: *внутренние полости* открытых УНТ, *межтрубные пространства* в сростках УНТ, *канавки* на внешней поверхности сростков, удаленные от соседних УНТ *поверхности* каждой из *трубок* в сростках (рис. 86). Геометрия сростков такова, что в межтрубных пространствах и в канавках сростков газы могут адсорбироваться сильнее, чем внутри трубок или на удаленных поверхностях трубок (на внешних поверхностях индивидуальных трубок).

Сорбционная емкость МУНТ существенно ниже, чем ОУНТ и снижается с увеличением числа слоев, что связано с уменьшением доступной для адсорбции поверхности (см. разд. 3.2). Сорбция газов на УНТ рулонной структуры отличается от сорбции на цилиндрических трубках благодаря возможности заполнения межслоевого пространства.

Топологические дефекты (семи- и пятиугольные кольца вместо шестиугольных), функциональные группы, легирующие и интеркалированные вещества, примеси остатков катализатора и углеродных нетрубчатых примесей, образование структур второго и третьего порядков еще больше осложняют картину.

Адсорбционные свойства материалов, содержащих УНТ, и очищенных УНТ в литературе охарактеризованы довольно хорошо. Экспериментально и с использованием расчетных методов изучена, в частности, адсорбция благородных газов, H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , паров H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , NO , NO_2 , CF_4 , CCl_4 , SF_6 , WF_6 , таких органических производных, как ацетон, метанол, этанол, линейно-цепочечные алканы, жирные кислоты, бензол и циклические углеводороды, некоторые амины. Во многих случаях отмечено, что энергия связи адсорбируемых

молекул на УНТ на 40–50% выше, чем на графите. Еще выше энергия связи молекул со сростками УНТ. В то же время изостерическая теплота адсорбции на УНТ ниже, чем на графите.

Например, для CH_4 , Xe , CF_4 и SF_6 она составляет соответственно 11,1 против 14,9, 15,7 против 21,5, 15,3 против 19,0 и 17,2 против 22,6 кДж/моль.

Как малые, так и сравнительно большие по размерам атомы и молекулы адсорбируются внутри УНТ сильнее, чем частицы промежуточных размеров (такие, как CH_4 , Kr и Xe), что связано с конкуренцией сил притяжения и отталкивания, действующих между молекулами и атомами газов, с одной стороны, и атомами С, с другой. Скорость переноса легких газов в УНТ на порядок выше, чем в равных по размеру порах цеолитов.

Газы способны при достижении насыщения сжиматься внутри УНТ, а при больших плотностях – образовывать кристаллоподобные фазы. Адсорбция в межтрубных пространствах сростков трубок приводит к образованию одномерной системы.

Начиная с 1997 г. большое внимание уделялось исследованиям по сорбции на УНТ и УНВ водорода. Углеродные материалы, обладающие малой плотностью и высокой удельной поверхностью, считались чуть ли не идеальным средством для создания «водородных баков» автомобилей, работающих на топливных элементах. Однако несмотря на сообщения о высокой обратимой емкости УНТ по водороду (20 и даже 50 мас.% H_2), действительная картина оказалась неблагоприятной для непосредственного использования УНТ и УНВ.

Равновесное давление H_2 над различными углеродными материалами, включая ОУНТ, активированный уголь и углеродные волокна, описывается уравнением:

$$P = C T^{0.5} \exp(-\Delta H_{\text{адс}}/kT),$$

где C – постоянная, T – температура, $\Delta H_{\text{адс}}$ – теплота адсорбции ($5,0 \pm 0,5$ кДж/моль), k – постоянная Планка. Емкость по H_2 , как показано, линейно зависит от удельной поверхности углеродного материала и при криогенных температурах (77 К) составляет лишь 1,5 мас.% на 1000 м²/г. Удельная поверхность идеальных ОУНТ равна всего 1315 м²/г (см. разд. 3.2). Даже если трубки являются открытыми, их удельная поверхность составляет 2630 м²/г, а рассчитанная предельная емкость – менее 4 мас.% при 77 К. При комнатной температуре эта величина во много раз ниже.

Эксперименты, проведенные с относительно большими навесками МУНТ диаметром 10–30 нм (до 85 г) подтвердили низкую адсорбционную емкость: при давлении 12 МПа и комнатной температуре емкость не превысила 0,30 мас.%.

В то же время начальная величина емкости при комнатной температуре, которая поставлена в качестве цели перед разработчиками аккумуляторов водорода, составляет 6,5 мас.%.

При взаимодействии H_2 с УНТ и другими углеродными материалами помимо физической адсорбции протекает хемосорбция (сопровождается диссоциацией H_2 и образованием ковалентных связей C–H), вклад которой значительно меньше. Рассчитано, что емкость по хемосорбированному H_2 может составлять $\sim 7,7$ мас.%, однако достигается с трудом из-за малой скорости насыщения. Хемосорбированный H_2 находится преимущественно на внешней поверхности УНТ и выделяется при более высоких температурах, чем адсорбированный физически.

Существуют нитевидные углеродные материалы, сорбционная емкость которых не отвечает отмеченным выше закономерностям. Так, емкость по H_2 волокнистого углерода, полученного каталитическим пиролизом и имеющего удельную поверхность до $300 \text{ м}^2/\text{г}$, оказалась выше, чем активированного углерода с удельной поверхностью $3000 \text{ м}^2/\text{г}$ (Исмаилов, 2003). В то же время поведение материалов при адсорбции CH_4 соответствовало ожидаемому. Предполагается, что усиленная адсорбция H_2 связана с его интеркалированием в межслоевое пространство волокнистого углерода.

Для повышения сорбционной емкости по H_2 трубки легируют щелочными или щелочноземельными металлами, вводят в них MgO , KNO_3 , $LiNO_3$ и другие неорганические соединения, используют МУНТ большого диаметра или УНВ, развивая в них пористость путем химического активирования или механохимическими методами. Добавки металлов, как предполагается, могут действовать двояко: самостоятельно поглощать H_2 или ускорять поглощение за счет разделения сростков на отдельные УНТ.

Эксперименты с трубками, легированными щелочными металлами, часто дают невоспроизводимые результаты из-за поглощения металлами остаточной влаги. Это же затрудняет практическое использование композиций со щелочными металлами в аккумуляторах H_2 .

В качестве альтернативы исследованным путям аккумуляирования H_2 рассматривается использование для этих целей УНТ с частично замещенными атомами С. Внедрение небольшой доли таких гетероатомов, как N, P и S, согласно расчетам, может заметно повысить сорбционную емкость, однако для этого необходимо синтезировать трубки определенного строения, а их эффективность как адсорбентов требуется доказать экспериментально.

Заметное повышение емкости УНТ по H_2 может быть достигнуто при закаливании насыщенных образцов. При термодесорбции эти образцы сначала выделяют углеводороды и лишь при температурах выше $400 \text{ }^\circ\text{C}$ водород (исследования проведены с D_2 , см. Шульга, 2004).

Электрохимическое насыщение УНТ, предполагающее применение их в качестве обратимого электрода электрохимической ячейки, также позволяет повысить емкость. Однако для практического использования в качестве аккумуляторов водорода электрохимические устройства вряд ли будут конкурентоспособны с высокоемкими аккумуляторами.

Нанотрубки как адсорбенты можно использовать для улавливания и аккумуляции газов с относительно большой молекулярной массой, для поглощения сравнительно более тяжелых компонентов из растворов, а также для создания миниатюрных химических газовых сенсоров (см. разд. 6.2).

Расчеты методом плотности функционала показали, что молекулы CO, NO, CO₂ и NO₂ предпочтительно адсорбируются трубками с конфигурацией зигзага; это может быть использовано для селективного химического травления этих трубок и обогащения смеси трубками с конфигурацией кресла.

Углеродные НТ могут использоваться как адсорбенты органических примесей из водных растворов. Так, показано, что МУНТ с удельной поверхностью 134 м²/г способны поглощать 1,2-дихлорбензол из растворов, содержащих 20 мг/л, и за 40 мин достигать емкости в 30,8 мг/г. Сорбент действует в широком диапазоне pH (3–10).

4.12. Декорирование углеродных нанотрубок

Модифицированные с поверхности УНТ, НТ и наностержни неорганических веществ могут играть важную роль в таких областях, как катализ, электрокатализ, фотокатализа, ионообменная сорбция и сорбция газов, производство полевых эмиттеров, композитов и наноустройств. Такое модифицирование может быть проведено с помощью декорирования нитевидных наноматериалов.

Под *декорированием* обычно понимают *покрытие веществами, которые не образуют прочных химических связей с поверхностными атомами матрицы*. В то же время некоторые процессы декорирования приводят к покрытию веществами, связанными с УНТ слабыми химическими или электростатическими силами.

Декорирование близко к нековалентной функционализации линейными полимерами и подобными веществами (см. разд. 4.7), однако отличается тем, что декорированные трубки обычно получают или используют не в жидких средах.

Декорирование УНТ может быть проведено металлами (Cu, Ag, Au, Al, Ti, Ni, Pt, Pd), сплавами (Co–B, Ni–P, Mo–Ge), неметаллами (Se), оксидами металлов (ZnO, CdO, Al₂O₃, CeO₂, SnO₂, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, Sb₂O₅, MoO₂, MoO₃, WO₃, RuO₂, IrO₂), халькогенидами металлов (Ag₂S, ZnS, CdS, CdSe, CdTe, HgS), карбидами металлов (SiC, TiC, NbC, WC), нитридами металлов (SiN_x, AlN) и полимерами (полианилин, полипиррол). Список подобных веществ может быть продолжен.

Описано покрытие УНТ квантовыми точками – наночастицами веществ с полупроводниковыми свойствами. Структура поверхности трубок, метод и характер осадка сильно влияют на морфологию покрытия.

Так, показано, что при нанесении Fe, Co или Ni на различные углеродные материалы полностью смачивается только активированный уголь и частично – МУНТ, в то время как бездефектные ОУНТ и графит не смачиваются совсем.

Методы декорирования УНТ включают *физическое напыление, химическое осаждение* из растворов и из газовой фазы, *электроосаждение, золь-гель процесс, химическое присоединение* (обмен) ионов или комплексов металлов с последующим восстановлением или термическим разложением, *реакции в твердой фазе*, реакции типа *твердое тело – газ* и некоторые другие химические процессы.

Декорирование УНТ никелем обычно проводят химическим осаждением из раствора, электрохимическим осаждением, восстановлением солей никеля (NiCl_2) водородом или напылением металла с помощью электронного пучка.

Описан также способ декорирования УНТ никелем путем функционализации трубок HNO_3 и последующей обработки электролитом для никелирования без приложения потенциала.

Медь осаждают из раствора химически и электрохимически или при восстановлении солей (CuCl_2) водородом. Различные нитевидные углеродные наноматериалы, покрытые медью, могут вводиться в осаждаемое на электропроводных подложках покрытие обычным гальваническим методом.

Обработанные и необработанные ультразвуком МУНТ ведут себя при напылении меди по-разному и вызывают образование различных по размеру кластеров на поверхности трубок.

Кобальт осаждают из раствора, содержащего CoSO_4 , восстановитель и комплексообразующий реагент, или восстановлением $\text{Na}_2\text{Co}(\text{OH})_4$ раствором KBH_4 . При химическом осаждении Ni, Cu и Co трубки подвергают функционализации путем окисления и затем сенсibiliзируют действием разбавленных растворов SnCl_2 и PdCl_2 . Исходные УНТ должны быть тщательно очищены, поскольку примеси могут служить центрами образования зародышей металлов.

Для декорирования обработанных в кислоте УНТ кластерами Ag, Au, Pt и Pd применяют кипячение трубок в растворе HAuCl_4 и HNO_3 или тетрааксигидроксиметилфосфонийхлорида, в растворе H_2PtCl_6 и HNO_3 или этиленгликоля, в растворе AgNO_3 и HNO_3 . Композит Pt–УНТ, полученный восстановлением H_2PtCl_6 раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ в водно-спиртовой среде, проявил хорошие каталитические свойства. Можно проводить сорбцию ионов Pd^{2+} из раствора с последующим восстановлением водородом. Взаимодействие раствора H_2PtCl_6 в ацетоне с УНТ позволяет получать трубки, декорированные платиновыми кластерами, без функционализации поверхности. Разложение и восстановление H_2PtCl_6 , HPdCl_3 , HAuCl_4 или AgNO_3 , диспергированных на УНТ, при температурах от 300 до 700 °C

позволяет получать наночастицы металлов со средним размером 7–17 нм.

Восстановление Pd(II)- β -дикетоната водородом в сверхкритическом CO₂ позволяет получать наночастицы Pd на МУНТ. Как аноды прямых топливных элементов хорошо себя зарекомендовали трубки, покрытые наночастицами Pt–Sn.

Для нанесения на УНТ наночастиц Au и Ag можно использовать образование тиоловых связей. Создан метод получения нанопроволок Au с использованием УНТ как положительно заряженной матрицы. Сначала на трубки осаждают нанокристаллы Au, которые при термической обработке превращаются в непрерывные поликристаллические нанопроволоки.

Наконец, нанесение наночастиц Au и Pt из растворов HAuCl₄ и Na₂PtCl₄ на ОУНТ может происходить самопроизвольно за счет самовосстановления.

Декорирование ОУНТ наночастицами OsO₂ может быть реализовано при УФ-облучении дисперсии трубок в органическом растворителе (см. разд. 4.1). Для нанесения RuO₂ к дисперсии функционализированных карбоксильными группами УНТ в смеси изопропанол–вода добавляют при озвучивании RuCl₃·3H₂O и осадок после промывки нагревают на воздухе при 110 °С.

Многие исследователи для нанесения на УНТ покрытий из SiO₂ или SiO_x, для синтеза нанотрубок и наностержней из SiO₂, а также композитов SiO₂–УНТ применяли метод золь-гель. Обычно исходным веществом для этого служит тетраэтоксисилан, Si(OC₂H₅)₄ (тетраэтоксид кремния, тетраэтилортосиликат). Покрытые SiO₂ трубки получали также добавлением раствора SiO₂ в H₂SiF₆ к стабилизированной ПАВ дисперсии ОУНТ или гидролизом 3-аминопропилтриэтоксисилана.

Для покрытия УНТ оксидом титана используют бис-аммонийлактатагидроксид, тетраэтоксид (тетраэтилортотитанат), тетраизопропоксид титана, окисульфат титана или тетрахлорид титана. Метод золь-гель оказался удобным для изолирования кончиков УНТ, используемых как полевые эмиттеры электронов. Морфология покрытия зависит от состава исходного соединения и метода осаждения.

Покрытие УНТ оксидом алюминия или Al(OH)₃ протекает при термическом или химическом разложении таких веществ, как изопропоксид алюминия, трихлорид алюминия или нитрат алюминия. Окисление порошкообразного алюминия в смеси с МУНТ кислородом или воздухом ведет к образованию нанотрубок или наностержней Al₂O₃. Если эту же смесь выдержать в атмосфере NH₃ при 300–500 °С, можно получить наностержни или наночастицы AlN.

На ОУНТ и МУНТ могут быть нанесены тонкие или толстые пленки SnO₂. Нагревание смеси МУНТ с цинком при различных

температурах приводит к образованию на трубках ультратонких пленок, квантовых точек или нанопроволок ZnO. Осаждение наночастиц CeO₂ на поверхности МУНТ осуществляют гидролизом CeCl₃ в водном растворе.

На поверхность УНТ можно наносить наночастицы полупроводниковых халькогенидов металлов, таких как CdS, CdSe, CdTe и ZnS. При этом лучшие результаты дает не ковалентное связывание функционализированных наночастиц с функционализированными УНТ (см. разд. 4.3), при котором образуются плохо организованные композиты с неоднородным распределением наночастиц, а синтез наночастиц непосредственно на трубках.

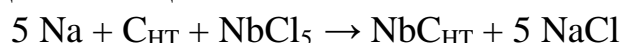
Для получения композита с CdTe смесь МУНТ с CdO нагревали при перемешивании с тетрадецилфосфоновой кислотой в триоктилфосфиноксиде при 320 °С и добавляли раствор теллура в триоктилфосфиноксиде, а затем охлаждали взвесь, промывали и собирали композит на микрофилт্রে. Нанокристаллы получали в виде продолговатых частиц длиной от 1 до 9 нм и отношением длины к диаметру от 1 до 5.

Взаимодействие УНТ и УНВ с кремнием или с оксидом кремния позволяет наносить покрытия, формировать нановолокна или наностержни из SiC. Так, SiC–НВ получены при отжиге УНТ, покрытых Si, при 1200 °С, наностержни SiC – нагреванием ОУНТ между двумя пластинками Si при 1000 °С. Реакция УНТ с SiO₂, ведущая к образованию покрытия SiC, протекает при 1800 °С. Для покрытия МУНТ аморфными пленками SiC или SiN_x использовали активированной плазмой химическое осаждение из газовой фазы, вводя смеси SiH₄ с C₂H₂ или NH₃ в реакционную камеру с температурой 250 °С. Наностержни β-SiC получены при взаимодействии SiH₄, C₃H₈ и УНТ, выращенных на поверхности Si.

Возможно нанесение на УНТ очень тонкого покрытия из Si–C–N путем пропитки полимерным предшественником и последующего его пиролиза.

Нанотрубки могут использоваться для получения полых наносфер из TiC диаметром около 55 нм. Для этого трубки раскрывают, заполняют в автоклаве натрием и затем добавляют жидкий TiCl₄ при 350–450 °С.

Для получения нанотрубок из NbC использовался матричный процесс. Реакцию



проводили в автоклаве при 650 °С.

Процесс образования наночастиц карбида вольфрама на поверхности УНТ включает операции разложения карбонила вольфрама в присутствии трубок под действием ультразвука и последующего нагревания. Замена W(CO)₆ на Mo(CO)₆ приводит к образованию в тех же условиях УНТ с наночастицами оксида Mo.

МУНТ, содержащие кислотные группы, могут декорироваться наночастицами $Cs_6P_2W_{18}O_{62}$ и $Ag_6P_2W_{18}O_{62}$.

Электропроводные полимеры, нанесенные на НТ, представляют большой интерес для создания суперконденсаторов. Упорядоченные массивы УНТ используются для получения проводящих коаксиальных нанопроволок полимер-УНТ путем электрохимического осаждения слоя полипиррола. Сверхтонкие пленки пиррола осаждали на МУНТ также методом плазменной полимеризации.

Для нанесения полианилина УНТ диспергировали с помощью концентрированного раствора цетилтриаммонийбромида, вводили гидрохлорид анилина и полимеризовали его при добавлении персульфата аммония. Полимерные покрытия нанометровой толщины могут быть получены послойным осаждением на матрице из УНТ.

4.13. Самосборка и позиционная сборка нанотрубок

Самосборка (самоорганизация) – *самопроизвольный процесс образования пространственных или временных структур из отдельных компонентов сильно неравновесных открытых систем без вмешательства человека.* Это весьма распространенный процесс в природе, который характерен для объектов различного масштаба – от космических тел до атомов и молекул. Самосборка довольно давно используется в технике и приобретает все большее значение с развитием нанотехнологии, позволяя реализовать один из основных принципов этой технологии: создание структур «от меньшего к большему». Иногда самосборку определяют как один из разделов нанотехнологии.

Отличительной особенностью самосборки является то, что *ее направление определяется «внутренней»* (заложенной в самих объектах сборки) *программой*. Самосборка в химии и физике подразделяется на *статическую* (в системе устанавливается равновесие) и *динамическую* (требуется рассеяние энергии). Примерами статической самосборки служат образование молекулярных кристаллов, организация мономолекулярных слоев, динамической – колебательные химические реакции.

Явления молекулярной самосборки лежат в основе биохимии и супрамолекулярной химии. Молекулярная самосборка протекает за счет нековалентных или слабых ковалентных взаимодействий (ван-дер-ваальсова, электростатического или гидрофобного взаимодействия, образования водородных или координационных связей).

Самосборка углеродных нанотрубок приводит к образованию ростков (см. разд. 3.2).

Во многих случаях УНТ необходимо иметь в виде тех или иных правильных структур на подложках: островков, квадратов, полосок с расположенными перпендикулярно или параллельно подложке

массивами УНТ. В пределе необходимо получать структуры из отдельных УНТ.

Позиционная сборка – целенаправленное получение структур физическими (механическими) или химическими (биохимическими) методами по какой-либо «внешней» программе.

Такие структуры из нанотрубок получают двумя путями: непосредственно в ходе синтеза пиролитическим методом или при сборке после синтеза. Ярким примером сборки *в ходе синтеза* является образование структур типа «телеграфных проводов» (рис. 87). Сначала литографическим методом изготавливают «телеграфные столбы» в виде расположенных на равных расстояниях друг от друга (400–1000 нм) цилиндрических или квадратных в сечении столбиков из Si или SiO₂ диаметром 150 нм и высотой 300 или 360 нм. На них напыляют катализатор и проводят пиролиз углеводорода, в результате которого УНТ соединяют вершины соседних столбиков. Когда в ходе напыления подложку наклоняли под углом до 45° в разные стороны, катализатор покрывал не только торцы столбиков, но и всю их верхнюю часть, что приводило к возникновению множественных «проводов».

Если на кремниевую подложку с помощью фотолитографии или ее аналогов нанести защитный слой (маску), окислить свободную от маски поверхность и после удаления маски провести синтез УНТ, используя раствор ферроцена в органическом растворителе, трубки будут расти только на окисленной поверхности.

Частицы Fe, напыленные на Si, теряют каталитическую активность из-за образования неактивного FeSi₂. Можно добавить, что в присутствии кислородных соединений при высоких температурах образуется Fe₂SiO₄, который также каталитически неактивен.

Сборка УНТ *после синтеза* основана на протекании различных химических, электрохимических и физико-химических процессов и включает ковалентное и нековалентное взаимодействия трубок (функциональных групп на кончиках или боковой поверхности трубок) с материалом подложки или с функциональными группами, привязанными к подложке. Ее проводят несколькими методами. Примером ковалентного связывания является взаимодействие тиоловых групп ≡CSH с золотом и серебром. Эти металлы имеют высокое сродство к сере, поэтому функционализация кончиков УНТ тиоловыми группами позволяет присоединять трубки к подложкам или частицам из Au и Ag за счет образования химических связей Au–S– или Ag–S–.

Длинные и гибкие ОУНТ со многими тиоловыми группами на кончиках образуют дугообразные структуры на поверхности металлов, в то время как более короткие и жесткие ОУНТ, а также МУНТ с небольшим числом тиоловых групп могут быть выстроены перпендикулярно поверхности. Если с помощью обычных приемов

фотолитографии нанести на подложку тонкие золотые пленки в виде округлых островков, квадратов, полосок или иных фигур, а затем обработать эту подложку дисперсией тиолированных УНТ, можно получить на подложке структуры нужной конфигурации из выстроенных УНТ.

Синтезированы ОУНТ с привитыми группами $-\text{CH}_2-\text{SH}$, $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2-\text{SH}$, $-(\text{CH}_2)_{11}-\text{SH}$.

Для сборки структур из УНТ используют функционализацию самой подложки. Мономолекулярные слои из различных веществ, покрывающие подложку, могут усиливать или ослаблять взаимодействие УНТ с подложкой.

Кремниевые подложки можно покрывать, например, неполярными метильными группами или полярными карбокси- или аминогруппами и привязывать функционализированные УНТ к участкам, покрытым полярными группами. Для покрытия метильными группами используют, в частности, октадецилтрихлорсилан, аминогруппами – 3-аминопропилтриэтоксисилан.

Региоспецифическое осаждение УНТ, содержащих ПАВ с отрицательно заряженными группами (ДДСН), возможно на подложках с положительно заряженными группами (NH_4^+).

Самосборку использовали для выделения необычных сферических агрегатов из ОУНТ. Функционализированные в кислотах трубки присоединяли к сферическим частицам амидированного силикагеля, который после сушки растворяли. Для получения сравнительно плотных агрегатов после адсорбции трубок на частицах силикагеля проводили центрифугирование и сушку, используя высушенный продукт для повторной адсорбции. Такой рецикл повторяли несколько раз, получая на частицах силикагеля диаметром около 6 мкм покрытия из трубок толщиной до 12 нм. Агрегаты из УНТ использовали как носители катализаторов.

Из высококонцентрированных коллоидных растворов УНТ осаждали тонкие упорядоченные пленки с почти параллельной укладкой трубок, затем пленки отделяли от подложки нагреванием и использовали для изготовления электродов суперконденсаторов (см. разд. 6.2).

Самопроизвольно агрегироваться могут функционализированные УНТ, которые содержат гидроксо- или карбокси-группы. Так, функционализированные с помощью шарового помола в смеси с КОН трубки проявляют склонность к образованию агрегатов с параллельной укладкой отдельных трубок.

В процессах самосборки выделяют способы, основанные на *молекулярном узнавании* – селективном взаимодействии определенных функциональных групп или соединений. Молекулярное узнавание является одним из фундаментальных биохимических процессов, без которого невозможна жизнь. В идеальном и несколько упрощенном виде узнавание предполагает наличие двух молекул (рецептора и подложки), обладающих *комплементарностью* типа «ключ–замок». Молекула «ключ» должна подойти к молекуле «замку», узнать эту молекулу и вместе с ней образовать *супрамолекулярный комплекс*. Разновидностью молекулярного узнавания можно считать биологическое узнавание –

самосборку биомолекул или с их участием биомолекул. Молекулярное узнавание является основой супрамолекулярной химии.

Самосборку функционализированных ОУНТ и МУНТ можно проводить с помощью молекул ДНК, к которым предварительно были присоединены наночастицы Au. Более сложным путем с использованием ДНК и белка бактерий *Escherichia coli* в 2003 г. удалось изготовить полевой транзистор с ОУНТ.

Сами молекулы ДНК имеют диаметр 2 нм и длину до 10 мкм и по размерам очень близки к УНТ. Если уложить молекулы ДНК на подложке, затем декорировать их гидрохлоридом 1-пиренметиламина, то при контакте с дисперсией ОУНТ, трубки будут присоединяться к поверхности молекул ДНК и укладываться так же, как эти молекулы. В несколько усложненном виде этот прием используют для создания экспериментальных электронных приборов.

Позиционная сборка УНТ может происходить под действием *капиллярных сил*. Проявление этих сил можно наблюдать, например, при испарении растворителя из капли дисперсии, нанесенной на нейтральную подложку: УНТ при испарении будут перемещаться к фронту испарения и образовывать плоские сrostки, располагающиеся примерно перпендикулярно радиусу капли (рис. 88).

Еще более наглядные эксперименты были проведены в китайском университете Циньхуа (Пекин, КНР). Выпаривание в мягких условиях водной дисперсии функционализированных в кислотах укороченных УНТ с концентрацией 20–50 г/л в вакууме или при атмосферном давлении приводило к упорядоченному расположению трубок на стенках стакана. При испарении в вакууме трубки ориентировались перпендикулярно дну стакана, при атмосферном давлении – параллельно ему (рис. 89).

При снятии слоя УНТ, полученного в вакууме, он выпрямлялся: оставались полоски шириной 50–100 мкм, толщиной 4–12 мкм и длиной 100 мм. Толщина полосок зависит от концентрации трубок в дисперсии, а их средняя плотность доходила до 1,1 г/см³. Нагревание приводило к дальнейшему уплотнению.

Укладку УНТ параллельно поверхности испарения удалось получить при медленном вытягивании гидрофильной стеклянной пластинки из водной дисперсии УНТ. Трубки осаждались на тройной границе воздух–вода–УНТ, осадок нарастал сверху вниз (рис. 90).

Лучшие результаты были достигнуты при использовании коротких (до 0,5 мкм длиной) функционализированных кислотами ОУНТ при их концентрации 0,2 г/л. При использовании стекла с фигурными гидрофильными участками был получен осадок в виде квадратов и полосок шириной 100 мкм.

Вытягиванием металлической проволоки перпендикулярно поверхности дисперсии удалось добиться укладки УНТ на поверхности проволоки параллельно ее оси. Длинные УНТ здесь оказались более податливы к ориентированию, чем короткие.

Испарение воды из дисперсии, стабилизированной ПАВ, вызывает превышение критической концентрации мицеллообразования, самоорганизации молекул ПАВ и образованию плотных пленок ОУНТ. Такие пленки выделены при использовании дисперсий функционализированных УНТ в диметилформамиде и в воде, но не

образуются при диспергировании в этаноле. Метод был использован для получения высокоплотных пленок с ориентированными ОУНТ.

Используя капиллярные силы, специалистам из университета Северной Каролины (США) удалось добиться упорядоченной укладки ОУНТ на подложке с заранее нанесенным рисунком и показать, что выделенные в процессе самосборки структуры по эмиссионным свойствам превосходят эмиттеры из УНТ, полученные другими методами.

Углеродные нанотрубки способны переходить в состояние *нематических жидких кристаллов* (состояния, в котором удлиненные молекулы располагаются упорядоченно), однако при повышении их концентрации в дисперсии происходит образование сrostков, что препятствует упорядочению. Для преодоления этого ОУНТ вводят в гель *N*-изопропиламида, который способен при повышении температуры выделять воду и сжиматься, уменьшаясь в объеме примерно в восемь раз. При этом УНТ не контактируют между собой и не образуют сrostков, хотя располагаются параллельно друг другу.

Однослойные УНТ образуют стабильные дисперсии при введении в гель конъюгата β -D-гликопиранозид-азонафтол с низкой молекулярной массой.

Исследования, проведенные в университете Райс в США, показали, что в олеуме могут быть получены высококонцентрированные дисперсии. Сильное протонирование УНТ устраняет ван-дер-ваальсово взаимодействие между трубками и их агрегирование, что отличает системы с суперкислотами от систем с ПАВ. При введении УНТ в олеум образуются положительно заряженные трубки, окруженные определенным числом гидросульфатных анионов. При низких концентрациях трубки ведут себя как броуновские стержни. При повышении концентрации сверх 0,03 мас.% остается лишь небольшое количество индивидуальных УНТ, которые сосуществуют с необычной нематической фазой. Эта фаза состоит из супрамолекулярных нитей спутанных, подобно спагетти, трубок. Повышение концентрации ОУНТ в олеуме выше 4 мас.% вызывает самосборку нитей в жидкие кристаллы.

В нематических и смектических жидких кристаллах стержнеобразные молекулы или наночастицы расположены параллельно друг другу, причем в смектических образуют, а в нематических – не образуют слои.

Концентрацию ОУНТ в олеуме можно повысить до 10 мас.%.

Добавление небольшого количества воды приводит к образованию игольчатых частиц длиной около 20 мкм из параллельно расположенных УНТ (эти частицы за свою форму названы «сеledками»). Предполагается, что вокруг ОУНТ образуются своеобразные цилиндрические оболочки молекулярного размера с частично упорядоченным расположением молекул H_2SO_4 .

Композит УНТ–жидкий кристалл в виде пленки легко получить озвучиванием смеси с последующим нанесением на поликарбонатную подложку. Толщина пленки может меняться от субмолекулярной до

полимолекулярной. Ориентацией введенных в жидкие кристаллы ОУНТ или МУНТ можно управлять с помощью электрического или магнитного поля, а также световых лучей. Эту ориентацию можно задавать, используя профилированную подложку. При использовании пористой подложки удается после ориентирования удалить жидкие кристаллы и получить пленку из ориентированных трубок. Метод удобен тем, что не требует функционализации УНТ и применим к различным трубкам.

Действие капиллярных сил (наряду с ван-дер-ваальсовыми силами) проявляется также в образовании клеточных, подобных пене структур при испарении растворителя из массива выстроенных перпендикулярно поверхности подложки УНТ («лес»). При большом отношении длины трубок к их диаметру (3000) испарение воды заставляет гидрофильные трубки сближаться и уплотняться с образованием пустых пространств и плотных граничных «перегородок». Гидрофилизация трубок достигается прививкой функциональных групп. Конечная структура может изменяться в зависимости от плотности трубок в массиве, скорости испарения растворителя, а также степени функционализации.

Одним из путей получения очень тонких упорядоченных пленок строго одинаковой толщины является применение *метода Ленгмюра–Блоджетт* (см. разд. 2.4). Поскольку УНТ не образуют истинных растворов, непосредственно из трубок получить пленки нельзя. Однако они могут быть образованы введением трубок в матрицу из ПАВ, расположенную поверх водной субфазы, и последующим вытягиванием подложки. Послойное осаждение УНТ с помощью пленок Ленгмюра–Блоджетт позволяет создавать слои заданной толщины.

Различают два варианта этого метода: с вертикальным и горизонтальным вытягиванием пленки. Второй вариант называют методом Ленгмюра–Шефера.

В первых работах использовали дисперсию ОУНТ, стабилизированную полиаллиламингидрохлоридом, однако из-за низкой концентрации трубок положительных результатов добиться не удалось. Правда, с помощью этой системы методом Ленгмюра–Шефера отдельные УНТ и их сростки были уложены поверх электродов, что позволило измерить вольт-амперные характеристики устройств. Использование полиэтиленоксида как стабилизатора привело к образованию пленок, однако они оказались неустойчивыми. Качественные одно- и многослойные (до 18 слоев) пленки были получены с поли-*n*-додецилакриламидом при скоростях сжатия 10 мм/мин и вытягивания 5 мм/мин. Их удалось перенести на гидрофилизованные *n*-октадецилтрихлорсиланом подложки из стекла, кварца и кремния.

Пленки Ленгмюра–Блоджетт были получены также при функционализации окисленных ОУНТ и МУНТ амфифильными молекулами 4'-аминобензо-15-краун-5-эфира. Их вытягивали в горизонтальном направлении со скоростью 1–2 мм/мин. Пленки с МУНТ, покрытых электропроводным поли-*o*-толуидином, были выделены с использованием дисперсии в хлороформе при скорости сжатия 1,67 мм/с.

Поскольку обычный метод Ленгмюра–Блоджетт не позволяет получать пленки из УНТ без примесей, был разработан прием,

позволяющий синтезировать пленки квази-Ленгмюра–Блоджетт. Разбавленную дисперсию УНТ наносят на поверхность мембраны из Al_2O_3 , под нижнюю часть которой подают жидкость, не смешивающуюся с дисперсией (деионизованная вода), и заставляют дисперсию всплывать в виде своеобразного «плота». Затем производят вытягивание пленки, как в обычном методе. При удалении растворителя из дисперсии трубки коагулируют.

Дисперсию ОУНТ в 1,2-диметилбензоле и 1,2-дихлорбензоле (объемное отношение 10:1) с концентрацией ~ 3 мг/л наносили на мембрану с порами 0,02 мкм с таким расчетом, чтобы толщина пленки после удаления растворителей составляла 1 мкм. Избыток растворителей удаляли в вакууме.

В некоторых гетерогенных жидких системах УНТ ведут себя подобно поверхностно-активным веществам. Так, при интенсивном перемешивании смеси толуола с водой в присутствии ОНТ образуются капли толуола, на поверхности которых сосредотачиваются нанотрубки.

Два метода сборки – при синтезе и после синтеза – были использованы для изготовления одноэлектронных элементов памяти, работающих при температуре жидкого He. На подложку диаметром 5 см наносили фигурный слой катализатора, синтезировали с выходом 50% до 9000 полевых транзисторов из УНТ, затем проводили функционализацию УНТ и присоединяли к ним наночастицы Au.

Ориентированная укладка УНТ может проводиться в электрических и магнитных полях. Высокая поляризуемость трубок позволяет таким путем получать ориентированные массивы как в ходе синтеза, так и при последующих операциях. ОУНТ удавалось ориентировать в электрическом поле напряженностью порядка 1 В/мкм. При длине трубок ~ 10 мкм наведенный дипольный момент составляет около 10^6 Д. В поле постоянного тока трубки преимущественно собираются на одном из электродов.

Направление перемещения УНТ, как можно предположить, определяется тем, какой заряд преобладает на трубках, – положительный или отрицательный. Это, в свою очередь, зависит от природы выбранного для диспергирования трубок ПАВ. ОУНТ после озвучивания в 1,2-дихлорбензоле имеют небольшой положительный заряд, в то время как при использовании неионогенных ПАВ – небольшой отрицательный заряд.

Диспергирование МУНТ в воде в присутствии TX-100 дает лучшие результаты, чем диспергирование в абсолютном этаноле или абсолютном изопропанолe в присутствии TX-100.

Ориентирование УНТ происходит под действием не только постоянного, но и переменного тока, при этом поведение трубок зависит от частоты тока. По мере ее повышения изогнутые трубки выпрямляются, и при 6,5 кГц выстраиваются с меньшим отклонением от направления, соответствующего направлению поля. Ориентирование УНТ в переменном электрическом поле идет быстрее, чем наночастиц. Это позволяет производить очистку трубок.

Для очистки и укладки УНТ, а также для их разделения, исследовано применение *диэлектрофореза*, предусматривающего использование переменного неоднородного (с градиентом силы тока) электрического тока. В отличие от обычного электрофореза, этот метод применим не только для заряженных, но и для нейтральных частиц. При этом чем меньше величина зазора между электродами и больше перепад напряжения, тем меньше размер перемещаемых частиц.

Метод использован для сборки УНТ в нити (фибриллы) регулируемой длины – от менее 1 мкм до 1 см – и их локализации. Таким путем был изготовлен прототип газового сенсора.

Различная поляризуемость ОУНТ, обладающих соответственно металлическими и полупроводниковыми свойствами, дает возможность разделять трубки. Расчеты показали, что для такого разделения лучше применять токи низкой частоты и проводить процесс в режиме положительного диэлектрофореза (трубки перемещаются в направлении усиления поля).

Использование дисперсии ОУНТ в CHCl_3 с добавками 1,2-дихлорбензола позволило при частоте 4 МГц выстроить сростки трубок между электродами, нанесенными на окисленную поверхность Si на определенном расстоянии. Следует указать, что средний диаметр и длина индивидуальных ОУНТ равны соответственно 0,8–1,3 нм и 0,1–1,5 мкм, в то время как диаметр и длина сростков – 10–15 нм и до 20 мкм. Последующее растворение первичных электродов, напыление новых и повторение операции дает возможность уложить еще один набор сростков, но уже перпендикулярно первому. Развитие этого метода обеспечит укладку сростков трубок при изготовлении различных приборов.

Магнитные поля используются для производства сравнительно больших листов плотной нанобумаги из ОУНТ. Так, при магнитной индукции 17,3 Т получена нанобумага площадью более 350 см².

Для укладки ОУНТ на подложках используют ДНК. Сначала к подложке присоединяют молекулы ДНК, затем их обрабатывают бифункциональным реагентом и суспензией ОУНТ. С помощью матрицы из ДНК путем самосборки изготовлен образец полевого транзистора с УНТ.

Наиболее типичным и часто реализуемым видом позиционной укладки УНТ является «лес» – нанотрубки, получаемые методом пиролиза (см. разд. 5.2) и выстроенные перпендикулярно подложке. Для формования «леса» на подложку наносят островки (плоские частицы) катализатора определенного размера и нужной плотности «заселения», после чего проводят пиролиз. Размер частиц катализатора определяет диаметр и вид УНТ (одно- или многослойные), плотность распределения на подложке («заселенность») – число трубок на единице площади, а

длительность процесса – высоту «леса», т. е. среднюю длину трубок. Получают до 100 м^2 «леса» из многослойных углеродных нанотрубок в день (Университет Кентукки, США), при этом можно наносить катализатор в виде определенных фигур и формировать квадратные, треугольные, округлые, кольцевые в сечении столбики из нанотрубок, а также протяженные полосы.

Показано, что «лес» нанотрубок является самым упругим материалом. Исследователи из нескольких американских университетов сжимали его вдоль оси нанотрубок и показали, что при нагрузке длину нанотрубок можно уменьшить в 6,7 раза. Нанотрубки из прямых превращались в зигзагообразные, причем их складывание происходило «коллективно», подобно мехам гармошки. После снятия нагрузки длина нанотрубок восстанавливалась, после первых нескольких циклов восстановление происходило быстро (со скоростью более 2 мм/с) и полностью, после 1000 циклов нагружения и снятия нагрузки – на 85%. Предел прочности на сжатие у «леса» нанотрубок оказался равным 12–15 МПа, что на 2–3 порядка выше, чем у применяемых на практике специально приготовленных упругих полимерных материалов. Такие свойства открывают перспективы применения нанотрубок в гибких электромеханических устройствах, исполнительных механизмах и покрытиях, способных поглощать энергию удара.

Из «леса» прядут макроволокна, содержащие углеродные нанотрубки (см. разд. 5.6). Развитие этого способа позволило получить еще один необычный материал: длинные прозрачные ленты из углеродных нанотрубок.

Японская компания «Фудзитсу» (Fujitsu) производит тепловые стоки из «леса» нанотрубок для электронных приборов. Композиты с нанотрубками испытаны в системах для теплоотвода от электронных приборов космических кораблей.

4.14. Полимеризация

Нагревание ОУНТ в инертной среде или вакууме приводит к их коалесценции, которая может начинаться уже при $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Возможно также «спаивание» УНТ между собой. Эти процессы наиболее интенсивно протекают под действием электронного луча.

При нагревании ОУНТ в инертной среде от 1000 до $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит увеличение диаметра трубок, от 1800 до $1900 \text{ }^\circ\text{C}$, кроме того, – выпрямление, а при $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ – превращение в МУНТ. При $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ большая часть трубок переходит в МУНТ.

Так, исходные ОУНТ, полученные методом NiPco (см. разд. 5.2) и имеющие диаметр от $0,8$ до $1,2 \text{ нм}$, при выдерживании в течение 5 ч в вакууме 10^{-3} Па при температуре $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ увеличиваются в диаметре до $0,9$ – $1,2 \text{ нм}$, при $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ – до $1,2$ – $1,3 \text{ нм}$, а при $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ – до $1,3$ – $1,5 \text{ нм}$. Зольность ОУНТ (примесь Fe) снижается от

начальных ~ 30% до ~ 5% при 1600 °С и ~2% при 1800 °С за счет испарения примеси.

Подобные превращения свойственны однослойным нанорожкам. Нагревание увеличивает прочность нанобумаги. Как предполагается, структурные изменения не связаны с наличием примеси Fe, который полностью удаляется при температурах 1600–1700 °С.

Кристаллическая решетка сростков ОУНТ под действием давления сжимается анизотропно. При этом поведение трубок, заполненных и не заполненных молекулами фуллеренов, мало отличается. Расстояние между молекулами C₆₀ в наностручках (см. разд. 4.8) уменьшается до 0,892 нм при 10,7 ГПа.

Одновременное повышение температуры и давления приводит к необратимым превращениям.

Под действием высоких давлений и сдвиговых деформаций сростки ОУНТ (диаметр 1,2–1,3 нм), подобно фуллеритам, способны полимеризоваться с образованием сверхтвердых фаз. Согласно данным японских исследователей, фазовые переходы наблюдались при давлении 14, 19 и 24 ГПа. Модуль объемной деформации полученного сверхтвердого материала оценивается величиной, лежащей между 460 и 550 ГПа.

4.15. Присоединение биомолекул

К *биомолекулам* относятся многочисленные белки, липиды (жиры, жироподобные вещества), нуклеиновые кислоты и углеводы (сахара), вырабатываемые организмами, присутствующие в организмах и играющие важную роль в жизнедеятельности. Белки и липиды образуют комплексы – липопротеины.

Белки – высокомолекулярные органические соединения, построенные из остатков аминокислот, включенных в полипептидную цепь. Белки подразделяются на структурные, каталитические (ферменты, иначе энзимы, биокатализаторы), транспортные (гемоглобин, альбумин), регуляторные (некоторые гормоны), защитные (антитела, или иммуноглобулины, Ig) и др.

Аминокислоты включают 20 соединений различного состава (аланин, валин, глицин, лейцин, лизин и др.), каждое из которых содержит одну или две аминогруппы и одну или две карбоксильных группы.

Антитела – сложные белки, главным образом гликопротеиды, которые являются компонентом иммунной системы, специфически связываются с чужеродными веществами (антигенами) и используются для выявления антигенов. Антиген – вещество (белок или полисахарид), вызывающее у животных иммунный ответ, т. е. образование антител.

Биополимеры – это прежде всего белки и нуклеиновые кислоты (полинуклеотиды), состоящие из мономерных нуклеотидов, т. е. соединений фосфорных эфиров, азотистых оснований и специфических углеводов (рибоза или дезоксирибоза). ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота, содержащая дезоксирибозу и четыре азотистых основания – аденин, гуанин, цитозин и тимин, построенная из двух спиральных полинуклеотидных цепей. РНК – рибонуклеиновая кислота, содержащая рибозу и те же азотистые основания, построенная в основном из однониточной полинуклеотидной цепи.

Количество нуклеотидов в ДНК и РНК может достигать 10 тыс. Молекулы с относительно небольшим числом нуклеотидов (2–20) называют олигонуклеотидами.

Присоединение биомолекул к УНТ (модифицирование) перспективно для нескольких практических применений (см. разд. 6.3) и находится в начальной стадии исследований и разработок.

Модифицирование УНТ биомолекулами и биополимерами может быть проведено различными путями: введением биомолекул во внутреннюю полость открытых трубок (например, ДНК или сложного белка, способного переносить электрон цитохрома С, см. разд. 4.8), адсорбцией биомолекул на срезках УНТ, присоединением биомолекул к кончикам раскрытых УНТ или к их боковой поверхности (Кац, Вилнер, 2004).

Присоединение может быть ковалентным и нековалентным (электростатическое или гидрофобное взаимодействие, образование водородных связей и др.). Поверхность УНТ, как уже было показано выше, легко сделать гидрофильной или гидрофобной.

Нековалентное присоединение биомолекул может быть *неспецифическим* и *специфическим*. Так, неспецифическим способом связывается с ОУНТ, например, фермент оксидаза глюкозы и низкомолекулярный белок стрептавидин (применяется в антираковой терапии).

Простое погружение подложки с выращенными на ней УНТ на 1 ч в фосфатный буфер, содержащий 0.7 мг/л стрептавидина, и последующая промывка водой приводит к покрытию трубок белком за счет гидрофобного взаимодействия.

Сродство к ОУНТ в водном растворе проявляет ферритин (сложный белок, содержащий 24 составные единицы, а также Fe^{3+} и выполняющий функцию накопления железа в организме).

Проведена иммобилизация на УНТ Zn_2Cd_5 -металлопротеина, авидина, белка стафилококка SpA, α -глюкозидазы.

Степень покрытия УНТ определяется концентрацией биомолекул, качеством подготовки дисперсии трубок, длительностью взаимодействия и характером предварительной обработки ПАВ. Такие ПАВ, как Твин-20 и Плурионик Р-103 (см. разд. 4.7), полностью подавляют присоединение белков к УНТ.

Неспецифическое взаимодействие олигонуклеотидов с УНТ благодаря повышению концентрации компонентов на поверхности трубок может усилить полимеразные цепные реакции.

Неспецифическое связывание стрептавидина подавляется путем покрытия УНТ полиэтиленгликолем, которое протекает более полно при предварительном взаимодействии трубок с ТХ-100 (см. разд. 4.7).

Для специфического связывания стрептавидина используют полиэтиленгликоль, содержащий концевые аминные группы, к которым присоединяют биотин (водорастворимый витамин Н, содержащий карбоксильную группу), а к биотину – стрептавидин.

Прочность неспецифической связи белков зависит от их молекулярной массы, ослабляясь при ее повышении, а также от характера связи (водородная, ван-дер-ваальсова или др.).

Оксидаза глюкозы (глюкозооксидаза) самопроизвольно адсорбируется на прокаленной в инертной среде нанобумаге из ОУНТ. Особую роль здесь играет такое бифункциональное вещество, как сукцинимидиловый эфир 1-пиренбутановой кислоты (рис. 80). Молекулы этого вещества содержат пиреновую группу, способную в органических растворах (диметилформаид, метанол) необратимо связываться с поверхностью УНТ. Обладающая выраженными ароматическими свойствами пиреновая группа взаимодействует с базальной плоскостью графита за счет нековалентного π -связывания и по тому же механизму с УНТ. Присоединенные молекулы прочно удерживаются в водных растворах.

Для дальнейшей функционализации используют эфирную группу, которая легко подвергается нуклеофильному замещению при реакциях с первичными и вторичными аминами. При контакте с белками образуется ковалентная связь с аминогруппами белков, в частности с лизином. Такой прием используют для иммобилизации на УНТ большого числа белков.

Специфическое связывание может различаться по природе (специфическое по месту присоединения, по последовательности групп в цепи, по виду частиц и др.), часто предполагает совпадение структурных мотивов и определенную избирательность взаимодействия. Некоторым белкам свойственно специфическое связывание с немодифицированными УНТ. К ним относятся, например, моноклональные антитела IgG, содержащие молекулы фуллерена C₆₀. Специфическое сродство в этом случае обусловлено структурным подобием ОУНТ и фуллерена.

Специфичность взаимодействия может быть использована двумя путями: для разделения и узнавания белков или для разделения и узнавания при взаимодействии с отличающимися по строению и составу функциональных групп УНТ.

Исследование взаимодействия бактериофагов (вирусов бактерий), отличающихся строением белковой оболочки, с УНТ в буферном растворе показало, что они заметно отличаются по способности к специфическому связыванию, а относительная активность меняется при использовании различных ПАВ. Это позволяет рассчитывать на использование УНТ для разделения белков или белков для разделения УНТ различного типа.

Биополимеры, например спиральный фермент амилаза или олигонуклеотиды, могут обволакивать УНТ. Такое обволакивание, а также самосборка биомолекул (липидные производные) на поверхности трубок способствуют их солюбилизации, позволяют собирать из них те или иные структуры, а также вытягивать макроволокна с упорядоченно уложенными трубками.

Нековалентное связывание УНТ с ДНК использовано для матричной укладки трубок на подложке.

Сначала к функционализованной Si-подложке привязывали двухниточные λ -ДНК, затем вводили бифункциональный реагент гидрохлорид 1-пиренметиламина, который связывался с ДНК за счет электростатического взаимодействия и с УНТ вследствие наличия у него пиреновой группы.

Солюбилизующее действие ДНК было использовано для получения пленок двухниточной ДНК–ОУНТ на кварцевой подложке. Для этого подложку поочередно погружали в два различных раствора ДНК–ОУНТ.

Ковалентное связывание биомолекул основано на реакциях тех же видов, какие были рассмотрены в разд. 4.3 и 4.5. Карбоксильные группы (см. разд. 4.3) на кончиках или боковых поверхностях УНТ могут присоединять белки, нуклеиновые кислоты, различные олигонуклеотиды ДНК и сахара, функционализованные аминогруппами за счет взаимодействия с карбодиимидом.

Этот метод применялся, в частности, для присоединения ферритина и бычьего сывороточного альбумина, которые образовывали однородный субмолекулярный слой. Таким методом УНТ функционализовали олигонуклеотидами, помеченными флуоресцеином, что позволяло наблюдать их с помощью конфокального микроскопа.

Термин «конфокальный» равнозначен «имеющий тот же фокус» и применяется к флуоресцентным микроскопам. Одинаковый фокус объекта и его конечного изображения обеспечивается путем отфильтровывания с помощью точечной диафрагмы деталей, находящихся не в фокусе. Возбуждение флуоресценции обычно проводится сканирующим лучом лазера, изображение формируется чувствительным детектором с фотоумножителем и микрокомпьютером. Принцип устройства микроскопа был предложен в 1957 г.

Аминогруппы УНТ при взаимодействии с гетеробифункциональными линкером (связующим реагентом) 4-(*N*-малеимидометил)циклогексан-1-карбоксилатом позволяют получить

привитые концевые малеилимидные группы, а к этим группам ковалентно присоединяют молекулы ДНК, модифицированные тиоловыми группами.

Биомолекулы использовались для удлинения ОУНТ. К функционализированным карбоксильными группами трубкам присоединяли β -галактозид, содержащий концевые амино-группы, а молекулы моносахарида связывали между собой особым растительным белком – лектином (фитоагглютинин).

Такая операция может быть составной частью технологии изготовления интегральных схем.

Функциялизация УНТ биомолекулами может проводиться с помощью электрохимических реакций.

Вопросы и задания к главе 4

1. Раскройте понятие «химия углеродных нанотрубок».
2. Какие химические реакции используются для раскрытия и разрезания углеродных нанотрубок? Какие из них можно отнести к наиболее распространенным?
3. В чем состоит роль озвучивания при проведении реакций с углеродными нанотрубками?
4. Опишите основные виды химической функционализации углеродных нанотрубок.
5. Каковы состав и поведение при нагревании кислородсодержащих функциональных групп на углеродных нанотрубках, как их идентифицируют?
6. Напишите уравнения основных химических реакций карбоксильных и ацилхлоридных функциональных групп на поверхности углеродных нанотрубок.
7. Расскажите об особенностях фторирования углеродных нанотрубок и свойствах фторированных трубок.
8. Каковы особенности функционализации углеродных нанотрубок с помощью карбенов и нитренов?
9. Назовите основные методы солубилизации углеродных нанотрубок.
10. Какие приемы используются для заполнения внутренней полости углеродных нанотрубок?
11. Перечислите химические реакции, которые можно проводить в полости углеродных нанотрубок.
12. Каким путем производят замещение углеродных атомов в нанотрубках?
13. В чем отличительные особенности соединений углеродных нанотрубок типа «гость-хозяин»?

14. Рассмотрите свойства углеродных нанотрубок как сорбентов.
15. Каковы пути декорирования углеродных нанотрубок?
16. Какие процессы лежат в основе самосборки углеродных нанотрубок?
17. Охарактеризуйте методы присоединения биомолекул к углеродным нанотрубкам.

5. Методы получения углеродных нанотрубок и нановолокон

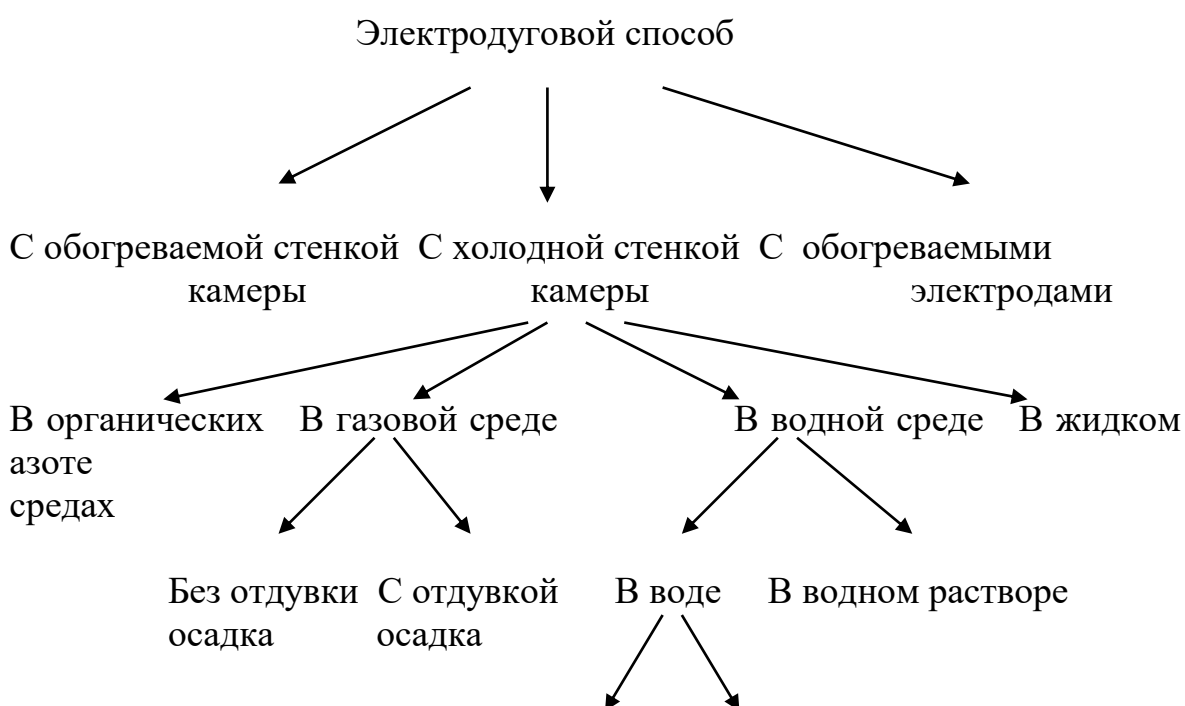
Несмотря на множество методов получения УНТ, двумя основными группами таких методов являются *сублимация-десублимация графита* и *пиролиз углеводородов* (Раков, 2000; Раков 2004).

5.1. Возгонка-десублимация графита

Возгонка-десублимация графита может быть реализована в нескольких вариантах:

- *электродуговой способ,*
- *лучевое нагревание* (использование солнечных концентраторов или лазерного излучения),
- *лазерно-термический,*
- *нагревание электронным или ионным пучком,*
- *возгонка в плазме,*
- *резистивное нагревание.*

Многие из указанных вариантов имеют свои разновидности. Иерархия части вариантов электродугового способа приведена на схеме.



С подачей	Без подачи
газа	газа

Помимо указанных на схеме, описаны варианты с дуговой возгонкой в магнитном поле, с импульсным режимом горения дуги и другие.

Дуговой способ – наиболее распространенный и простой лабораторный путь получения УНТ (МУНТ и ОУНТ). Поначалу дуговые установки создавались для синтеза фуллеренов, однако вскоре большинство из них стали использовать для выделения нанотрубок.

Наиболее типичные установки (рис. 91) для дугового синтеза подобны описанным в разд. 2.5 и содержат два графитовых стержня, установленные соосно на расстоянии около 1 мм друг от друга в герметичной камере, куда подают инертный газ. Диаметр анода делают меньше диаметра катода (например, 6–8 мм один и 8–12 мм другой). Давление газа, в качестве которого обычно используют гелий, поддерживают ниже или немного выше атмосферного (между 6 и 90 кПа). Между электродами создают разность потенциалов 10–35 В при силе тока 60–100 А и плотности тока $\sim 150 \text{ А/см}^2$.

При горении дуги материал анода возгоняется и переходит на катод, на стенки камеры или образует резиноподобный осадок в приэлектродном пространстве и легковесный осадок («паутина», «кружевной воротник») в отдельных зонах камеры. Трубки извлекают из внутренней, примыкающей к оси части катодного осадка и из всех других нелетучих продуктов. Эта часть осадка имеет иерархическую структуру и содержит столбчатые образования диаметром 50–250 нм, оси которых ориентированы вдоль осей электродов. В этих столбчатых образованиях содержатся МУНТ, ориентация которых может отличаться от ориентации осей электродов. Так, установлено, что оси МУНТ ориентированы преимущественно перпендикулярно осям электродов (Котосонов, 1999).

Скорость роста катодного осадка в установках обычных размеров с электродами диаметром 8–12 мм составляет около 1 мм/мин. Расстояние между электродами в ходе процесса регулируют, делая один из электродов подвижным.

Характер катодного осадка (рыхлый, серого цвета, с легко извлекаемыми УНТ или плотный, черный, спеченный) и содержание в нем УНТ, а также распределение УНТ между различными видами осадков определяются условиями процесса, основными из которых являются: напряжение между электродами, сила и плотность тока, температура плазмы, общее давление в системе, свойства и скорость подачи инертного газа.

Кроме того, влияют размеры реакционной камеры, длительность процесса и его масштаб, наличие охлаждающих устройств и их геометрия, природа и чистота материалов электродов, форма и геометрические соотношения электродов, а также ряд параметров, которым трудно дать количественную оценку. К последним относятся, например, скорость охлаждения (закаливания) углеродных паров. В токе Ar выход УНТ обычно ниже, чем в токе Ne.

Процесс в магнитном поле позволяет получать очень чистые (содержание основного вещества более 95%) МУНТ с малой плотностью дефектов. Использование чашеобразного катода приводит к большей чистоте и меньшей дефектности получаемых ОУНТ.

В усложненных конструкциях с использованием вращающегося дискообразного анода процесс горения более устойчив, что позволяет проводить его более длительно, а осадок за счет центробежных сил направлять преимущественно на стенки аппарата. Такие конструкции использованы для синтеза как МУНТ, так и ОУНТ. Увеличение скорости вращения повышает выход трубок, а в случае ОУНТ приводит к уменьшению их диаметра.

Применение чашеобразного катода (рис. 92) сильно меняет морфологию и пространственное распределение продуктов дугового синтеза. Усовершенствованный метод, использованный японскими учеными, предусматривал применение анода в виде квадратного в сечении графитового стержня, легированного Ni, Co и FeS, а также катода, в отверстия которого помещался дополнительный катализатор. Последний представлял собой измельченный катодный осадок, полученный в предыдущих опытах и смешанный с NiS, CoS, FeS и Sn. Добавки FeS и других сульфидов играли роль промотора.

Катод защищался металлической сеткой. В результате при горении дуги в токе гелия на поверхности катода осаждались нити диаметром 1 – 100 мкм и длиной до 30 см, которые заполняли пространство между катодом и прикрывающей его сеткой. Нити состояли преимущественно из двухслойных УНТ с внешним диаметром 2–7 нм, причем их выход от общего количества УНТ составлял 80%. Предполагается, что сульфиды способствуют образованию жидкой внешней оболочки на частицах жидких металлов, растворению и упорядоченному выделению углерода.

Производительность типичных лабораторных дуговых установок по осадку составляет 20–100 мг/мин, но может достигать 1,2 г/мин.

Возгонка графита в дуге может использоваться для выращивания УНТ и УНВ на подложке, содержащей катализатор, вынесенной за пределы дуги и имеющей температуру 800–950 °С. Однако такой прием усложняет установку и характеризуется низким выходом.

В качестве анода используют также спеченный углеродный нанопорошок.

Механизм образования УНТ в дуговом разряде явился предметом многих работ, которые не дают единой точки зрения. Существуют две различные модели протекания процесса. По одной из них рост НТ происходит за счет присоединения атомов С или фрагментов (вероятнее всего, С₂) из паровой фазы к висячим связям на кончиках открытых трубок. При этом происходит взаимодействие типа «край с краем» («губа к губе»), которое в случае МУНТ препятствует образованию «шапочек» из-за возникновения флуктуирующих по типу «замыкание–размыкание» связей С–С двух соседних коаксиальных нанотрубок.

Согласно другой модели, УНТ в процессе роста являются закрытыми, а присоединение идет к топологическим дефектам в «шапочке».

Электрическое поле также влияет на образование УНТ, поскольку в реакциях могут принимать участие заряженные частицы, однако его роль нельзя считать решающей.

Совершенно неожиданные наблюдения межнациональной группы ученых привели к выводу о возможности гомогенного образования зародышей МУНТ внутри капель жидкого углерода (де Гир, 2005). На снимках, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, видны трубки, насквозь пронизывающие округлые аморфные частицы, причем каких-либо нарушений структуры трубок внутри этих частиц нет. Это предполагает, что частицы имеют аморфную структуру и плавятся при более низкой температуре, чем трубки. Предполагается, что на аноде генерируются жидкие углеродные глобулы, поверхностные слои которых (где скорости закаливания очень высоки) при снижении температуры превращаются в стекло, а в центральных областях (при меньших скоростях закаливания) образуются зародыши УНТ и графитовых частиц. Последующий рост трубок приводит к образованию бусообразной структуры.

При получении ОУНТ используют добавки катализаторов, которые в небольшом количестве (1–2%) вводят в виде порошкообразной смеси с графитом непосредственно в анод, просверлив в нем тонкое отверстие. Катализаторами служат железо, кобальт, никель, их сплавы, а также добавки Мо или У. Выбор катализатора определяет диаметр ОНТ. Активность металлов убывает в ряду: Ni > Co >> Pt >> Cu.

Биметаллические катализаторы активнее катализаторов из одного металла. Это связано с тем, что каждый металл выполняет несколько отличающуюся функцию, дополняя второй компонент. Помимо повышенной активности, такие катализаторы характеризуются лучшей селективностью, стабильностью и устойчивостью к отравлению, чем монометаллические. ОУНТ, как правило, получают с помощью биметаллических катализаторов.

При использовании анода, в который были введены добавки Co, Co–Ni, Co–Y, Co–Fe, Ni, Ni–Y, Ni–Lu, Ni–Fe, вокруг катодного осадка образуются осадки в виде «кружевного воротника» или «мягкого пояса». Эти осадки содержат сростки ОУНТ (диаметр трубок 1,2–1,4 нм, концы ОУНТ закрыты), смешанные с аморфным углеродом и частицами металлов. Некоторые добавки (Cu, Cu–Ni, Cu–Pt, Cu–Y, Fe, Ni, Ni–Y, Ni–Lu, Ni–Fe) вызывают также образование «паутины», висящей между катодом и стенками камеры.

Наибольший выход ОУНТ достигнут при возгонке графитовых анодов с добавками Ni–Y, Co–Y и Co–Pt. Выход ОУНТ убывает в рядах: Ni–Co > Ni–Pt >> Co–Cu и Ni–Co > Ni–Fe ~ Ni >> Fe.

В присутствии катализаторов получали УНТ диаметром от 0,6 до 6,0 нм, причем средний диаметр менялся от 0,7 до 1,7 нм. В некоторых случаях УНТ были бимодальными, т. е. с наибольшим выходом образовывались трубки двух диаметров (например, 0,80 и 1,05 нм.).

На каталитический процесс оказывают влияние те же параметры процесса, что и в отсутствие катализаторов, но добавляются новые, связанные с составом и количеством вводимого катализатора. Так, изменение давления инертного газа, скорости его подачи, а также состава (в случае, например, использования смеси гелий–аргон) меняет теплофизические характеристики газовой среды, а опосредованно – скорости диффузии и десублимации катализатора и графита, скорость роста, диаметр и морфологию УНТ. Аргон, имеющий меньший коэффициент теплопроводности и коэффициент диффузии, чем гелий, способствует образованию меньших по диаметру УНТ.

При использовании анода с соотношением $C : Ni : Y = 94,8 : 4,2 : 1,0$ повышение концентрации аргона на 10% ведет к линейному уменьшению диаметра УНТ на 0,2 нм. В чистом гелии при его давлении 660 мм рт. ст. средний диаметр УНТ составляет 1,27 нм. При использовании смеси Co и Mo могут быть получены УНТ диаметром 0,6–1,2 нм.

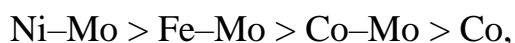
А.В. Крестинин с соавт. (Крестинин, 2003) предложил модель образования ОУНТ, объясняющую более высокую эффективность бинарных катализаторов по сравнению с катализаторами из одного активного металла. Общая последовательность процессов, протекающих при высокотемпературном синтезе ОУНТ, довольно сложна. Предшественниками зародышей ОУНТ, как предполагается, являются эндоэдрические металлофуллерены, а сами зародыши образуются при присоединении атомов металла к оболочке металлофуллеренов. Повышенная активность биметаллических катализаторов обусловлена двойным действием металлов на образование зародышей ОУНТ. Один из них способствует образованию металлофуллеренов, второй – превращению металлофуллеренов в трубки.

Рассматривая поведение паров углерода и типичных металлов-катализаторов (Ni, Co и Y) в условиях электродугового и лазерно-

термического синтеза, А.В. Крестинин показал, что температура начала конденсации металлов близка к температуре, при которой достигается максимальная скорость образования фуллереновых оболочек (2300–2500 К) и уточнил вероятную схему образования зародышей нанотрубок (Крестинин, 2004). Одной из стадий процесса является образование аддуктов малых циклических кластеров C_n ($n = 10–20$) с атомами металлов, что ведет к формированию эндофуллеренов и их превращению в однослойные нанотрубки.

Иной механизм высокотемпературного синтеза ОУНТ предложен по результатам квантово-механических расчетов специалистами из Калифорнийского института технологии. Согласно этому механизму, ни фуллерены, ни металлофуллерены не являются предшественниками УНТ. Идеализированная последовательность превращений включает стадию образования зародышей и стадию роста УНТ. На стадии образования зародышей сначала образуются углеродные кольца примерно с 20 атомами, которые в отсутствие металлов превращаются в фуллерены, а в присутствии металлов – в короткие УНТ. На стадии роста реализуются три пути: прямого присоединения молекул C_2 к кромкам трубки с воспроизведением структуры кромок, образования дефектов 5,5,6,6 при присоединении C_2 параллельно оси трубки (ведет к образованию «шапочек»), отжига дефектов 5,5,6,6 металлами. Второй путь энергетически выгоднее первого. Следует заметить, что дефекты 5,5,6,6 более устойчивы, чем одиночные пятиугольные циклы.

Расчеты подтверждают, что монометаллические катализаторы по эффективности действия на стадии образования зародышей образуют ряд: $Co > Pt > Ni > Cu$, а на стадии роста – ряд: $Ni > Co > Pt \gg Cu$. В случае биметаллических катализаторов этот же подход показывает, что при объединении эффективности на обеих стадиях катализаторы образуют ряды:



которые в общем соответствуют экспериментальным данным, хотя не все указанные сочетания металлов исследованы.

Согласно экспериментальным данным, только три платиновых металла – Rh, Pd и Pt – способствуют образованию в электрической дуге ОУНТ, а сплавы Ru–Pd, Rh–Pd, Ru–Rh, Ru–Pt и Pd–Pt не обладают или почти не обладают каталитическим действием. Из сплавов только Rh–Pt позволяет получать УНТ.

Высокую активность Ni связывают с тем, что его атомы мигрируют вдоль кромки растущей открытой УНТ и залечивают дефекты или способствуют добавлению C_2 с образованием шестиугольных циклов. Механизм, предусматривающий перемещение атомов металлов вдоль

кромки растущей УНТ и названный скутерным, был предложен еще в 1996 г. Смолли с сотр.

Разработан механизм роста МУНТ, включающий стадии диффузии атомов С по поверхности трубок и не учитывающий участие в процессе катализаторов (см. разд. 5.2; Лучев, 2003).

Открытие эффективных катализаторов синтеза ОУНТ предшествовал большой цикл исследований по влиянию различных добавок (почти всех нелетучих простых веществ и многих соединений) в анод на выход и состав образующихся продуктов. Эти исследования привели к обнаружению явления заполнения внутренней полости трубок различными веществами (см. разд. 4.8). Кроме того, было показано, что некоторые добавки играют роль промоторов.

Промоторами образования ОУНТ можно считать серу, которая сама не является катализатором, и в меньшей степени бор.

Добавление S к Со-катализатору увеличивает относительное количество паутинообразного продукта и общий выход трубок, приводит к разбросу в значениях их диаметра (от 1 до 6 нм). При этом, видимо, возрастает доля МУНТ. Предполагается, что S и в меньшей степени Bi и Sb стабилизируют кольцевые структуры C₁₀–C₄₀, образующиеся в газовой фазе и участвующие в конденсации кластеров с Со и далее – однослойных нанотрубок.

Введение бора в виде В, В₂О₃ или ВN в анод вызывает образование большого количества хорошо кристаллизованных длинных (до 20 мкм) УНТ с «шапочками», содержащими бор.

При этом наряду с УНТ образуются кристаллы В₄С, большие фуллерены и ВС₃–НТ. Предполагается, что наличие в газовой фазе бора сильно понижает концентрацию молекул С₂ в зоне плазмы и содержание фуллеренов в осадке на стенках реакционной камеры. Поскольку именно С₂ являются главным источником конденсированных структур, введение бора приводит к изменению механизма образования УНТ.

Дуговые установки изготавливают с горизонтальным или вертикальным расположением электродов, регулированием межэлектродного расстояния в ходе процесса, экранами для изменения формы горячей зоны, отдувкой продуктов струей газа. Для увеличения продолжительности процесса их снабжают медленно вращающимися или сменными электродами. Повышение выхода МУНТ может быть достигнуто при вращении дуговой плазмы с высокой частотой (5000 мин⁻¹). Для улучшения качества МУНТ синтез ведут в магнитном поле или при контролируемой температуре.

Предпринимаются попытки создать непрерывный дуговой процесс. Испытана своеобразная возгонка графита в среде жидкого азота (который дешевле гелия), воде и водных растворах.

Для упрощения дугового синтеза и снижения затрат на получение ОУНТ и МУНТ предложено применять сварочные горелки. При использовании расходуемого анода из графита, легированного катализатором, и струи аргона, подаваемой по оси горелки

непосредственно в зону дуги, процесс можно вести на воздухе. Выход продуктов, получаемых в виде осадка на подложке, здесь несколько ниже, чем в обычном процессе.

Кипрская фирма «Россеттер» (Rossetter) использует метод возгонки графита в среде углеводородов с помощью саморегулирующегося жидкофазного дугового разряда. Механизм этого процесса, согласно краткому авторскому изложению В. Рыжкова, отличается от традиционного. Распыленные при горении дуги наночастицы металла переносятся с анода на катод в виде довольно крупных кластеров, достигают катода раньше углеродных кластеров и становятся центрами каталитического роста трубок. Рост прекращается при адсорбции крупных углеродных кластеров, перегревающих частицы катализатора, что приводит к их испарению. Поступление новых кластеров металла вновь инициирует образование УНТ, и цикл повторяется многократно. Метод дает короткие прямые МУНТ, покрытые слоем аморфного углерода.

В 2000 г. в США были проведены эксперименты по дуговому синтезу УНТ в условиях отсутствия силы тяжести Земли. Предполагалось, что при подавлении свободной конвекции удастся получить трубки более высокого качества. Испытания проводились на самолете КС-135, выполнявшем серию полетов по параболической траектории. По данным, опубликованным в интернете, существенного изменения морфологии УНТ при переходе к условиям отсутствия гравитации не происходило.

Главным недостатком дугового метода является трудность организации непрерывного процесса. Кроме того, процесс сопровождается образованием большого количества примесей аморфного углерода, фуллеренов, графитизированных частиц, что приводит к низкому выходу целевых УНТ (в случае ОУНТ выход не превышает 20–40%) и требует их многостадийной очистки.

Большое число параметров, влияющих на выход и качество образующихся УНТ, а также на их распределение по зонам аппарата затрудняют моделирование и масштабирование дугового процесса. Во всяком случае, пока не создано адекватной математической модели процесса.

Лазерно-термический метод возгонки графита для синтеза УНТ впервые разработан в университете им. Райса (США) в 1995 г., хотя ранее в более простом варианте использовался для выделения фуллеренов. Графитовую мишень нагревают в печи сопротивления до 1200 °С в токе инертного газа и одновременно облучают импульсным лазером (рис. 93). Образуется горячий светящийся факел, окруженный более холодным газовым потоком, что создает условия для быстрого охлаждения паров и образования трубок.

Легирование мишени металлами (Co:Ni с отношением 1:1) позволяет с высоким выходом получать сростки однородных ОУНТ хорошего качества. Позже было установлено, что увеличение мощности

в импульсе дает возможность изменять распределение ОУНТ по диаметрам в пользу более тонких.

На выход и форму УНТ здесь влияет меньшее число параметров, чем при электродуговой возгонке графита.

Первая установка представляла собой кварцевую трубу диаметром 2,5 см и длиной 50 см, по оси которой помещался графитовый стержень диаметром 1,25 см. В трубе создавали вакуум, затем её нагревали, подавая Ar (давление 66,5 кПа, линейная скорость газа 0,2–2,0 см/с). Мишень облучали светом с длиной волны 532 нм (Nd-лазер) при частоте импульсов 10 Гц, мощности в импульсе 250 мДж и длительности импульса 10 нс. Лазерное пятно диаметром 3 или 6 мм сканировали по поверхности мишени. Продукты возгонки (МУНТ и наночастицы) собирали на охлаждаемом медном пальце, стенках трубы и обратной стороне графитовой мишени. Суточная производительность этой установки составляла всего до 80 мг сажи, содержащей УНТ.

При замене на трубу диаметром 3,8 см и сохранении почти неизменными остальных условий ведения процесса получали 200 мг сажи за опыт (3–5 ч). На установке с трубой диаметром 5 см удавалось получать до 1 г сажи, содержащей 60–90% УНТ.

Затем вместо одного лазера применили два (с длинами волн 532 и 1064 нм), излучающих попеременно с интервалом 42 нс между импульсами и увеличили мощность в импульсе соответственно до 490 и 550 мДж. Это позволяло «сбивать» образующиеся неплотные наросты десублимата. В дальнейшем диаметр трубы был увеличен еще вдвое, а мишень стали в ходе процесса периодически переворачивать. В итоге выход продуктов, содержащих 40–50% УНТ, достиг 20 г за 48 ч непрерывной работы.

В состав сажи, получаемой лазерно-термическим методом, входит 30–35% УНТ, около 20% аморфного углерода, 12–15% фуллеренов, 12–15% углеводородов, 5–10% графитизированных наночастиц, до 10% металлов (Co и Ni) и 1–2% кремния.

Испытано применение лазеров различного типа, длин волн, частоты импульсов и мощности (Арепалли, 2004).

Японскими учеными в 2002 г. установлено, что выход ОУНТ при использовании импульсного лазера зависит от состава катализаторов и меняется в ряду: Ni–Co > Ni ~ Ni–Fe >> Co ~ Fe > Pd ~ Pt. Эффективный катализатор должен удовлетворять трем условиям: быть хорошим графитизатором, иметь низкую растворимость в графите и сохранять свою кристаллографическую ориентацию при контакте с графитом.

Экспериментально показано, что количество возгоняемого из мишени графита определяется мощностью лазерного излучения, а образование УНТ – температурой в печи. На скорость испарения катализаторов (Ni и Co) влияют оба параметра. Интенсивность лазерного излучения слабо сказывается на диаметре УНТ, тогда как снижение температуры печи ведет к его уменьшению.

При низких температурах в печи (25–700 °С) и использовании Ni–Co-катализатора образования УНТ при облучении импульсным лазером не происходит, однако вакуумный отжиг при 1200 °С сажи, полученной при 550 °С и более высоких температурах, приводит к образованию ОУНТ. Предполагается, что в саже присутствуют зародыши УНТ, для образования которых температура катализатора на стадии лазерно-термической возгонки должна превышать точки плавления эвтектик в системах Co–C и Ni–C.

Лазерный синтез реализован с использованием непрерывного лазера и импульсного с ультракороткими импульсами и высокой частотой импульсов. Лазер на свободных электронах с субпикосекундной частотой импульсов мощностью 1 кВт при пиковой плотности $\sim 5 \cdot 10^{11}$ Вт/см² и нагревании вращающейся мишени в печи с температурой 1000 °С позволяет получать 1,5 г/ч ОУНТ. Предполагается, что при мощности 10 кВт производительность может достигнуть 45 г/ч. Испытан метод, в котором возгонка графита и испарение катализаторов проводятся отдельно.

Ученые из Австралийского национального университета, использовавшие лазер с частотой импульсов 10^4 с⁻¹, получили УНТ в виде «нанопены», которая после нескольких часов пребывания в атмосфере лаборатории неожиданно становилась магнитной и приобретала свойства притягиваться магнитом. Показано, что материал имеет очень низкую теплопроводность.

В Институте общей физики РАН разработан метод, в котором непрерывный СО₂-лазер мощностью 2 кВт использовался для получения ОУНТ из непрерывно подаваемых в зону возгонки порошков микронного размера. При температуре печи 1100 °С, подаче азота или аргона и катализаторе из равных количеств кобальта и никеля установка позволяла получать 5 г/ч сростков ОУНТ диаметром 1,2–1,3 нм, причем содержание ОУНТ в десублимате составляло 20–40 мас. %.

Изменение условий дает возможность выделять сростки углеродных нанорожек в виде упомянутых в разд. 3.3 «цветка хризантемы» (Ar, 100 кПа, выход 95%) и «почки» (He или N₂, 100 кПа, выход 70 или 80%).

Возгонка в плазме. С помощью плазмотронов, созданных в Бельгии (Timcal Belgium S.A.) для синтеза фуллеренов, удается получать ОУНТ и МУНТ.

Резистивное нагревание (омическое нагревание, нагревание джоулевым теплом) применительно к возгонке графита не получило распространения, хотя и было испытано. В экспериментах обычно нагревали графитовую фольгу, УНТ собирали на охлаждаемой до –30 °С поверхности. Для исследования продуктов возгонки графита при высоких давлениях газов использовали нагреватель особой конструкции (Бланк, 2000).

Солнечные концентраторы мощностью 1000 кВт для возгонки графита прошли стадию испытаний во Франции. При облучении смеси графитового порошка с катализаторами достигалась температура 3000 К и была получена сажа, содержащая МУНТ или ОУНТ.

Метод вряд ли пригоден для стран, расположенных в средних широтах.

Микроволновое нагревание графита основано на его способности поглощать микроволновую энергию. Метод не получил развития, хотя при температуре около 1200 °С с его помощью из графита были получены МУНТ и УНВ диаметром 100–200 нм, а при введении добавок борной кислоты – МУНТ диаметром около 50 нм.

Нагревание электронным или ионным пучком проводят в вакууме. Первые эксперименты по получению УНТ путем электронно-лучевой возгонки высокочистого (99,99%) реакторного графита и осаждению трубок на различные подложки (Si, кварц, графит, керамика, анодированный Al) были выполнены в России Косаковской и Чернозатонским еще в 1992 г.

Бомбардировка высокочистого графита в глубоком вакууме ионами Ag^+ с энергией 60 кэВ при нормальном угле падения также вызывала образование нанотрубок. Для тех же целей применяли пучки ионов Ne^+ , Kr^+ и Xe^+ с энергией более 150 эВ.

Метод имеет крайне малую производительность и ограниченное применение в крупномасштабных производствах.

К методам возгонки следует также добавить метод селективного по массам ионно-лучевого осаждения углерода, который позволяет среди прочих продуктов получать на поверхности кремния ОУНТ малого диаметра.

5.2. Пиролиз углеводородов

По выбору исходных реагентов и способам ведения процессов эта группа имеет значительно большее число вариантов, чем методы возгонки и десублимации графита (см. Чесноков, Буянов, 2000; Раков, 2003; Раков, 2004; Фурсиков, Тарасов, 2004). Она обеспечивает более четкое управление процессом образования УНТ, в большей степени подходит для крупномасштабного производства и позволяет производить не только сами углеродные наноматериалы, но и определенные структуры на подложках, макроскопические волокна, состоящие из нанотрубок, а также композиционные материалы, в частности модифицированные углеродными УНТ углеродные волокна и углеродную бумагу, керамические композиты. С использованием недавно разработанной наносферной литографии удалось получить фотонные кристаллы из УНТ. Таким путем можно выделять УНТ определенного диаметра и длины.

К достоинствам пиролитического метода, кроме того, относится возможность его реализации для матричного синтеза, например с использованием пористых мембран из *оксида алюминия* или *молекулярных сит*. С помощью оксида алюминия удастся получать разветвленные УНТ и мембраны из УНТ.

Мембраны из Al_2O_3 формируют путем электрохимического окисления (оксидирования) чистого Al. Поскольку молекулярные плотности металла и оксида сильно отличаются, образующаяся на металле пленка самопроизвольно сжимается, образуя одинаковые по размеру и упорядоченно (гексагонально) расположенные цилиндрические поры с параллельными осями. Для оксидирования используют, например, 0,2–0,3 М раствор щавелевой кислоты при напряжении постоянного тока

40 В, плотности тока 0,1–5 мА/см² и температуре 15–18 °С. Используют также двухступенчатое оксидирование (сначала в 0,3 М Н₂SO₄, затем – в Н₃PO₄ и CrO₃). Диаметр пор составляет 30–60 нм, расстояния между порами – около 100 нм, плотность пор – порядка 10¹⁰–10¹² см⁻². Диаметр пор может быть несколько увеличен последующим химическим травлением 5%-ным раствором Н₃PO₄. Изменение напряжения электрического тока при анодизации металла позволяет получать Y-образные и более разветвленные каналы.

К молекулярным ситам относятся мезопористые материалы семейства MS41, микропористые материалы на основе SiO₂, алюмосиликаты (цеолиты), алюмофосфаты и подобные им материалы, некристаллические материалы типа активированного угля. Мезопористый диоксид кремния (например, MCM-41, MCM-48, SBA-15, SBA-16) получают методами коллоидной химии.

Цеолиты – алюмосиликаты каркасного строения, построенные из сочлененных вершинами тетраэдров SiO₄⁴⁻ и AlO₄⁵⁻ и пронизанные полостями (их принято называть окнами) и каналами размером 0,2–2,0 нм, в которых расположены катионы и молекулы воды. Каналы расположены в гексагональном порядке. Ионы в окнах и каналах могут быть замещены ионами металлами-катализаторами. Многие цеолиты широко применяются в катализе. Одной из главных характеристик цеолитов является атомное отношение Si:Al в их составе. По этому показателю цеолиты делятся на вещества с Si:Al < 2; 2 > Si:Al > 5 и Si:Al = ~ 10–100.

Алюмофосфаты в известной степени подобны цеолитам, построены из сочлененных тетраэдров AlO₄⁵⁻ и PO₄³⁺ и также содержат окна и каналы различного диаметра. Сочленение тетраэдров может иметь много вариантов.

Каналы в силикатах, алюмосиликатах и алюмофосфатах образованы кольцевыми структурами. Известны вещества с 20-, 18- и 14-членными кольцами, самый большой канал имеет диаметр 1,27 нм (VPI-5). Более распространены молекулярные сита с каналами, имеющими в сечении 12-членные кольца, к которым относятся AlPO-5 (0,73 нм), AlPO-31 (0,54 нм). Каналы могут иметь овальную форму. К веществам с 10-членными кольцами принадлежат AlPO-41 (0,41 x 0,7 нм), ZSM-11 (0,53 x 0,54 нм) и др., 9-членные кольца – VPI-7 (0,33 x 0,43; 0,29 x 0,42; 0,21 x 0,27 нм) и др., 8-членные кольца – AlPO-52 (0,32 x 0,38 нм), MCM-35 (0,36 x 0,39 нм) и др. Многие вещества, как и VPI-7, содержат каналы различного размера. Каналы простираются вдоль определенных кристаллографических осей, у AlPO-8, AlPO-5, AlPO-31, AlPO-41 и MCM-35 – вдоль [001].

Главными недостатками матричного метода являются высокая стоимость многих матриц, их малые размеры и необходимость применения активных реагентов и жестких условий для растворения матриц.

Пиролиз может сопровождаться ориентированной укладкой нанотрубок с помощью электромагнитных полей.

Этим методом из паров этанола в сентябре 2004 г. в Лос-Аламосской национальной лаборатории (США) получены одиночные ОУНТ рекордной длины – до 4 см.

Пиролитические методы применимы для получения гибридных трубчатых материалов, состоящих, например, из различающихся по составу внутренних и внешних слоев. Гибридные УНТ получали, в частности, формированием внутреннего слоя при плазменном осаждении, а внешнего – обычным каталитическим пиролизом. В

принципе методы позволяют удовлетворить практически всех потенциальных потребителей УНТ и УНВ (см. гл. 6).

Пиролиз реализуется при температурах, обычно не превышающих 1000 °С. Оптимальная температура ограничена с двух сторон: она должна быть достаточно высокой для обеспечения большой скорости роста НТ и в то же время ниже температуры некаталитического пиролиза, ведущего к образованию аморфного углерода (сажи). Как метод получения волокнистого углерода он начал использоваться задолго до работ Иидзимы, однако синтез ОУНТ таким путем был впервые проведен лишь в 1997 г.

Исходные вещества. Можно выделить несколько групп исходных углеродсодержащих соединений, используемых для пиролитического синтеза НТ и НВ:

оксид углерода и его смеси с водородом, а также неустойчивые субоксиды углерода;

насыщенные (метан, этан, пропан, пентан, гексан, циклогексан), *ненасыщенные* (этилен, пропилен, ацетилен, метилацетилен, полифенилацетилен) и *ароматические* (бензол, ксилол, нафталин, антрацен, пирен) углеводороды;

кислородсодержащие соединения (метанол, этанол, пропанол, ацетон, ацетилацетон, диэтиловый эфир, 2-метил-1,2'-нафтилкетон, полиэтиленгликоль, этилформиат, камфора, сахароза);

гетероатомные соединения, содержащие атомы N, S, Cl и др. (этилендиамин, трипропиламин, ацетонитрил, пиридин, пиримидин, динитробензол, пикриновая кислота, 1,2:5,6:11,12:15,16-тетрабензо-3,7,9,13,17,19-гексадегидроаннулен, 2,4,6-триазидо-*s*-триазин, хлоруглеводороды, некоторые природные вещества и технические смеси типа керосина и авиационного топлива). Названные детонирующие вещества используются для синтеза методом взрыва, причем в некоторых случаях (пикриновая кислота) выход УНТ достигает до 90%.

Углеводороды могут использоваться в виде *полимеров* (полиэтилен, полипропилен, полифенилацетилен, поливиниловый спирт).

Пиролиз полиметилфенилсилсесквиоксана, пропитанного ацетатом Ni, при 700–1000 °С ведет к получению керамического композита, содержащего нанотрубки.

Особое место занимают летучие фталоцианины железа, кобальта и никеля, а также металлоцены, которые являются источниками одновременно углерода и металла-катализатора. К этой же группе можно отнести β-дикетонаты металлов и некоторые летучие металлоорганические соединения.

Фталоцианины – макрогетероциклические соединения, содержащие цикл тетраазатетрабензопорфирина и координированный атом металла. Координироваться могут практически все металлы периодической системы. Это порошки, окрашенные в различные цвета, многие из них используются как

промышленные красители. Фталоцианины, имеющие большие молекулярные массы, возгоняются при пониженном давлении и температурах 350–400 °С.

Металлоцены (дициклопентадиенилы) имеют общую формулу (*цикло*-C₅H₅)₂M и структуру двойного «сэндвича», в которой атом металла расположен между пятиугольными циклами C₅H₅. Они также интенсивно окрашены, хорошо растворимы в органических производных и при нагревании возгоняются. Для синтеза УНТ применяют ферроцен, никелоцен и кобальтоцен, реже близкие по строению дихлоро(1,5-циклооктадиенил) палладия, (*цикло*-C₈H₁₂)Cl₂Pd, циклопентадиенил-дикарбонил железа [(*цикло*-C₅H₅)Fe(CO)₂]₂ и циклооктатетраэнтрикарбонил железа (*цикло*-C₈H₈)Fe(CO)₃. Ферроцен возгоняется при 140 °С и начинает разлагаться при 190 °С. Полное разложение металлоценов происходит между 400 и 900 °С.

β-Дикетонаты металлов – хелатные соединения, образованные β-дикетоном в енольной форме, легко летучие и растворимые в органических растворителях. Летучестью обладают некоторые карбоксилаты металлов, в частности ацетаты, а также ацетил-ацетонаты металлов.

Чаще других для синтеза УНТ и УНВ используются процессы пиролиза трех углеводородов: метана, ацетилен и бензола, а также термическое разложение (диспропорционирование) СО. Метан, как и оксид углерода, не склонен к разложению при низких температурах (некаталитическое разложение метана начинается при ~900 °С), что позволяет синтезировать ОУНТ с относительно небольшим количеством примеси аморфного углерода. Оксид углерода не разлагается при низких температурах по другой причине: кинетической. Разница в поведении различных веществ видна на рис. 94.

К преимуществам метана перед другими углеводородами и оксидом углерода относится то, что его пиролиз с образованием УНТ или УНВ сочетается с выделением Н₂ и может быть использован в уже действующих производствах Н₂.

Так, каталитический реформинг неразбавленного метана при 700–800 °С дает газовую смесь, содержащую помимо исходного СН₄ до 80% Н₂ и не имеющую примесей СО, СО₂ или высших углеводородов.

Большие циклы работ по каталитическому пиролизу метана выполнены в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, в Северо-Восточном университете (г. Бостон, США). В последние годы такие исследования проводятся также в РХТУ им. Д.И. Менделеева, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институте проблем химической физике РАН, Новосибирском техническом университете.

Чем меньше отношение С:Н в углеводороде, тем ниже его термическая устойчивость. Наименее устойчивы ненасыщенные углеводороды, способные разлагаться при температурах около 200 °С. Ацетилен отличается от других углеводородов также тем, что он термодинамически неустойчив при температурах, близких к комнатной, а его пиролиз – сильно экзотермичная реакция (ее энтальпия при 650 °С с учетом образования только графита и водорода равна –262,8 кДж/моль).

Ароматические молекулы более устойчивы, причем устойчивость падает по мере увеличения числа метильных групп в бензольном кольце, т. е. в ряду бензол > толуол > *o*-ксилол > 1,2,4-триметилбензол.

С позиций термодинамики реакция диспропорционирования СО на СО₂ и С сильно отличается от процессов пиролиза углеводородов: равновесный выход С при атмосферном давлении растет с понижением температуры и падает с повышением температуры. Такое же влияние оказывает давление: чем оно выше, тем выше выход С (рис. 95). Выход С при пиролизе, например, СН₄, наоборот, растет с повышением температуры и понижением давления, приближаясь к количественному при 1250–1500 К. Казалось бы, в этом отношении СО – менее удобный исходный реагент, чем углеводороды. Однако некаталитическое разложение ведет к образованию аморфного углерода или (при высоких температурах) графита. Нагреть же многие углеводороды до температур проведения каталитического пиролиза просто не удастся, и СО в этом отношении заметно выигрывает при синтезе УНТ.

Образование нитевидных углеродных наночастиц при каталитическом разложении СО наблюдалось более 100 лет назад. Первые систематические исследования морфологии выделяемых таким путем УНВ и УНТ были проведены в России в 1950-х гг.

Первая работа по направленному получению УНТ путем каталитического разложения СО в смеси с СО₂ на катализаторе Ni/Al₂O₃ была выполнена в 1995 г., однако она не сыграла заметной роли в развитии производства УНТ.

Сегодня диспропорционирование СО наиболее полно разработано в таких процессах, как *NiPco* и *CoMoCAT*, каждый из которых позволяет производить ОУНТ; оба процесса рассматриваются авторами разработок как наиболее перспективные для крупномасштабного производства ОНТ.

Приведенные выше аббревиатуры обычно не расшифровывают, первая из них образована из английских слов «high pressure CO», вторая указывает на состав Со–Мо-катализатора. Выделенные в процессе *NiPco* ОУНТ часто называют трубками *NiPco*.

Процесс *NiPco* заключается в диспропорционировании СО на наноразмерных частицах железа, выделяющихся при разложении паров карбонила железа непосредственно в зоне реакции (Дай, 1996; Брониковски, 2001). Реакция протекает в потоке и позволяет создать непрерывный процесс.

Температуру в зоне реакции поддерживают около 1000 °С. Во избежание преждевременного разложения Fe(CO)₅ его подают под давлением 10 атм. или выше по охлаждаемым водой патрубкам. Повышенное давление способствует также увеличению равновесного

выхода УНТ. Повышение давления, как показано экспериментально, способствует увеличению скорости процесса.

Расчет равновесных параметров можно вести по термодинамическим функциям графита (его считают стандартным состоянием углерода): разница в термодинамических свойствах графита и УНТ не настолько велика, чтобы изменить тенденции в ходе кривых зависимости равновесного выхода от температуры и давления.

Принципиальное устройство лабораторной установки для исследования прообраза процесса NiPco показано на рис. 96. Быстрое разложение достигается при турбулентном перемешивании холодного потока карбонила с нагретым потоком CO . Выход ОУНТ диаметром около 0,7–1,1 нм при типичных условиях составляет 70% (остальное – Fe и до 10% нетрубчатых форм углерода). К нетрубчатым формам относятся графитовые слои на поверхности Fe и полые искаженные углеродные наносферы с валовым составом, отвечающим C_n , где $n = 120\text{--}400$.

Повышение давления и температуры приводят к снижению диаметра образующихся ОУНТ. Добавки небольших количеств CH_4 также увеличивает выход ОУНТ.

Наиболее тщательные анализы отдельных образцов показали, что в исходных трубках NiPco содержится (мас.%): C 61,05; Fe 37,98, а в очищенных – 86,77 C ; 1,16 H ; 0,50 N ; 4,62 O ; 5,78 Fe .

Трубки NiPco после 2000 г. стали весьма популярным и полнее других исследованным во многих лабораториях мира продуктом. В настоящее время ведется создание установок для крупномасштабного производства ОУНТ этим методом.

Вместе с тем, проведение процесса NiPco требует не только высоких температур, но и высоких давлений, что затрудняет его масштабирование. Токсичность CO и пожароопасность применяемого катализатора также усложняют процесс. Из реакционных газов, содержащих смесь CO и CO_2 , необходимо полностью удалять ядовитый CO или рециркулировать его. Все это, а также малая производительность катализатора и очень высокое содержание железа в первичном продукте сильно удорожает ОУНТ. При желании рециркулировать CO из реакционных газов необходимо удалять CO_2 .

Карбонилы металлов – $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ являются легколетучими, низкоплавкими и термически неустойчивыми соединениями. Так, желтый $\text{Fe}(\text{CO})_5$ плавится при $-20\text{ }^\circ\text{C}$, оранжевый $\text{Co}(\text{CO})_4$ – при $51\text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением). Температура кипения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ $102\text{ }^\circ\text{C}$, однако уже при $60\text{ }^\circ\text{C}$ он начинает разлагаться, а при $250\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается очень быстро. Соединение $\text{Ni}(\text{CO})_4$ разлагается выше $180\text{ }^\circ\text{C}$. Видимо, стремление не допустить разложения катализатора при введении его в горячую зону заставило разработчиков процесса NiPco использовать охлаждаемое сопло для подачи $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и проводить реакцию разложения CO под давлением. Все карбонилы растворимы в органических растворителях.

Образование МУНТ наблюдалось при термическом разложении $\text{Mo}(\text{CO})_6$. В качестве летучего катализатора пиролиза C_2H_2 (10% в Ar; 800 °С) был успешно использован $\text{Mn}(\text{CO})_5$.

Процесс CoMoCAT разработан в Университете штата Оклахома (США) и основан на диспропорционировании СО при 700–950 °С и давлении 0,5 МПа (5 атм.) на кобальт-молибденовом порошкообразном катализаторе в реакторе псевдооживленного слоя (рис. 97). Для успешного функционирования установки необходимо, чтобы степень разложения СО в зоне реакции была минимальной, поэтому предусмотрена его рециркуляция после улавливания образовавшегося CO_2 . Ввод свежего катализатора и вывод катализатора с продуктом могут осуществляться непрерывно.

Показано, что чем ниже температура процесса, тем меньше средний диаметр образующихся ОУНТ: при 750 °С он близок к 0,8 нм, при 850 °С – около 1,0 нм, при 950 °С – около 1,2 нм. Селективность катализатора по отношению к ОУНТ составляет 80–90%, однако выход трубок на единицу массы катализатора, видимо, невелик, что является недостатком процесса. Вместе с тем, он должен быть выше, чем в процессе NiPco. Нельзя отнести к достоинствам и то, что отмывка от катализатора достигается лишь при использовании фтористоводородной кислоты. Вводимый катализатор здесь гораздо менее токсичен, чем катализаторы в процессе NiPco, и не является пожароопасным.

В процессе CoMoCAT выход полупроводниковых УНТ в общем количестве трубок составляет 57%.

Предполагается, что оксиды Мо стабилизируют Со, препятствуя агрегированию его частиц при высоких температурах. Действие Мо меняется в зависимости от отношения Со:Мо и в ходе процесса образования УНТ. При низких отношениях Со:Мо (1:3) и содержании металлов 2 мас.% (носитель – SiO_2 с удельной поверхностью 480 $\text{m}^2/\text{г}$ и средним размером пор 6 нм) катализатор содержит тонкодисперсные оксиды Мо, покрытые слоем молибдата Со. При контакте с СО оксиды Мо превращаются в карбид, слой молибдата нарушается, оксид Со восстанавливается до каталитически активных кластеров металла. Чем выше температура процесса, тем труднее избежать агрегирование частиц Со, поэтому с ростом температуры диаметр ОУНТ увеличивается.

Диспропорционирование СО может быть проведено с использованием колебательно-возбужденных молекул.

«Накачка» смеси СО–Ar с помощью непрерывного СО-лазера позволяет при сравнительно низких давлениях (по 6,6 кПа, или 50 мм рт. ст. каждого газа) получить в присутствии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ или $\text{Ni}(\text{CO})_4$ заметные количества ОУНТ и МУНТ при температурах стенок реактора, близких к комнатной. При выходной мощности лазера 18 Вт скорость осаждения была небольшой (10–20 мг/ч).

Разновидности пиролиза. Значительно больше исследований посвящено получению УНТ из углеводородов. Пиролизу могут подвергаться газообразные, твердые (полиэтилен и др.) и жидкие (сверхкритический толуол) вещества, а также водные растворы. Пиролиз

газов и паров относят к процессам *химического осаждения из газовой фазы*, пиролиз в водных растворах близок к процессам *гидротермального синтеза*.

Пиролиз газообразных углеводородов отличается от других разновидностей химического осаждения из газовой фазы тем, что при его реализации протекают не только топохимические (гетерогенные, локализованные на поверхности твердой фазы), но и гомогенные реакции в газовой фазе.

Гидротермальные процессы разработаны для получения монокристаллов неорганических веществ. Они основаны на использовании повышенной растворимости веществ в нагретой до высоких температур (до 500 °С) воде при высоких (до 300 МПа) давлениях и реализуются при создании в автоклаве градиента температур.

Синтез УНТ в гидротермальных условиях предполагает введение в систему органических предшественников и металлов-катализаторов. Метод использован для получения МУНТ с открытыми и закрытыми кончиками и числом слоев от 5 до более 100. Внутренний диаметр получаемых МУНТ отличался большими величинами и составлял 20 – 1300 нм. Исходными веществами служили полиэтилен, этиленгликоль и др. Процесс проводили при 700–800 °С и давлении 60–100 МПа.

Расчет равновесного состава продуктов в условиях гидротермального синтеза показывает, что концентрация твердого углерода при высоких температурах должна быть небольшой по сравнению с концентрацией H_2O , CO_2 , CH_4 , H_2 , CO , C_4H_8 и C_2H_6 , однако при понижении температуры от 1100 до 600–700 К возрастает более чем на 10 порядков. Это позволяет заключить, что образование нанотрубок происходит при охлаждении автоклава.

Синтез МУНТ осуществлен пиролизом раствора ферроцена в толуоле *в сверхкритических условиях* при 600 °С и давлении ~12,4 МПа.

Пиролиз *в гелевой матрице* может быть проведен при рекордно низких температурах (Дзи, 2000). Обычным золь-гель-методом с использованием три-сек-бутоксид алюминия, добавок ацетилацетона и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получали гель, высушивание которого при 60 °С, измельчение и нагревание при 300 °С на воздухе вело к образованию коротких МУНТ. Пиролиз ацетилацетоната Со начинался в матрице ксерогеля уже при 200 °С, катализатором процесса, как предполагается, выступали частицы Co_3O_4 размером менее 10 нм.

Несколько в стороне от названных выше стоит каталитический пиролиз жидких углеводородов *в условиях кавитации*, вызываемой ультразвуковой обработкой. Впервые метод был испытан в 1999 г. на примере пиролиза *o*-дихлорбензола в присутствии ZnCl_2 , однако недавно опробована его новая разновидность (Дзеон, 2004).

В раствор ферроцена (0,01 мол.%) в ксилоле вводили порошок SiO_2 с диаметром частиц 2–5 мкм и затем при комнатной температуре и атмосферном

давлении озвучивали рожковым зондом (200 Вт) в течение 20 мин. Частицы SiO_2 при этом измельчались до размеров в десятые доли микрона, а их поверхность покрывалась ОУНТ со средним диаметром 1,55 нм. Необходимыми условиями синтеза ОУНТ является присутствие частиц SiO_2 и низкая концентрация ферроцена, поскольку без введения твердой фазы и при повышении концентрации предшественника катализатора образования трубок не происходило.

Метод находится в начальной стадии разработки, однако, возможно, не потребует сложной очистки ОУНТ и позволит получать их с высоким выходом.

Для снижения некаталитического разложения многоатомных и гетероатомных углеводородов пиролиз газообразных соединений проводят при пониженном общем давлении в системе и низких парциальных давлениях основного реагента.

Каталитический пиролиз с участием газовой фазы подразделяется по способу введения катализаторов на два вида:

- 1) с катализаторами на носителе (или подложке);
- 2) с «летучими» катализаторами.

«Летучие» катализаторы вводят в зону пиролиза двояко: либо в виде паров (ферроцены, карбонилы, карбоксилаты, ацетилацетонаты и фталоцианины металлов, а также собственно металлы, испаряемые непосредственно в зону пиролиза), либо путем распыления растворов соединений металлов в органических жидкостях, когда пары образуются непосредственно в зоне реакции. Процесс иногда называют газофазным синтезом, а также аэрозольным синтезом, выделяя его из группы методов химического осаждения из газовой фазы (Мойсала, 2003).

При использовании растворов катализаторы могут находиться и в виде нелетучих веществ (например, стабилизированные поверхностно-активными веществами наночастицы металлов), однако этот вариант близок к процессам с летучим катализатором.

Так, пиролизу с образованием ОУНТ подвергали диспергированный раствор дидецилметиламмонийбромида в толуоле, который предварительно использовали для получения наночастиц Co-Mo методом обратных мицелл. Для введения катализаторов в зону реакции использовали даже продукты сжигания беззольных фильтров, предварительно пропитанных солями металлов.

Генерирование аэрозолей металлов может быть проведено с помощью лазерного облучения мишени или нагреванием металлической проволоки джоулевым теплом в потоке водорода или инертного газа.

Наиболее разработанным процессом с летучим катализатором является процесс NiPco , описанный выше.

В процессе с летучим катализатором можно получать УНТ, ориентированные параллельно поверхности подложки по направлению движения газового потока. Диспропорционирование CO , разбавленного H_2 в объемном отношении 4:1, в присутствии паров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при 900 °С проводилось так, что длинные ОУНТ образовывали небольшие по диаметру сростки длиной в несколько сотен микрон, а некоторые – даже

в несколько миллиметров. При этом образовывались и короткие УНТ, однако они оказались неспособными к ориентированной укладке.

Линейная скорость роста МУНТ диаметром 30–60 нм на кварцевых подложках с относительно большой площадью (400 см^2) при пиролизе раствора ферроцена в ксилоле при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ достигала 50 мкм/мин. Это позволило за 30 мин получать трубки длиной до 1,5 мм.

Пиролиз с летучим катализатором позволяет синтезировать и более длинные макроскопические нити из сростков УНТ. Сначала были получены нити длиной до 4 см (Чен, 1998), затем 20 см (Чжу, 2002), позже описан метод выделения нитей почти любой длины (Ли, 2004).

В некоторых работах отмечено, что УНТ при увеличении их длины более 100 мкм искривляются, образуют волнистую или кольцевую структуру.

Пиролиз пиридина с $\text{Fe}(\text{CO})_4$ позволил получить на кварцевой подложке тонкую пленку, состоящую на 70% из спиральных МУНТ с осями спиралей, расположенными перпендикулярно поверхности подложки.

Чаще всего пиролиз с летучим катализатором дает осадок на стенках реактора. Этот осадок состоит из МУНТ, растущих перпендикулярно поверхности подложки. Линейная скорость роста пленки МУНТ, получаемой пиролизом ксилола в смеси с ферроценом (в газовый поток Ar- 10% H_2 подавали раствор, содержащий 0,75 ат.% Fe по отношению к C) при $675 \text{ }^\circ\text{C}$ на кварце, близка к 25 мм/ч.

Существует разновидность пиролиза с летучим катализатором, в которой к распылительному соплу подводится положительный электрический потенциал (15 кВ). Можно предположить, что именно наличие заряда на распыляемых каплях раствора ацетилацетоната никеля (10^{-4} моль/л) в 2-пропанолe позволяет снизить температуру образования УНВ до $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Пиролиз C_2Cl_2 в плазменной горелке позволяет получать МУНТ длиной до 50 мкм, причем катализатором в процессе выступают частицы металла, которые образуются при эрозии W-электрода.

Для выделения композитов в распыляемый раствор органического вещества вводят какой-либо тонкодисперсный наполнитель. Таким путем при пиролизе ксилола, содержащего добавки ферроцена и частицы SiC, получали композит SiC–Fe–УНТ.

Особый способ пиролиза с летучим катализатором – проведение процесса при неполном сгорании смеси углеводородов с воздухом или кислородом. Продемонстрирована возможность образования УНТ из C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_6H_6 , смесей C_2H_2 с H_2 или CH_4 , C_2H_4 с H_2 или CH_4 , CO с H_2 или CH_4 . Цикл исследований в этом направлении проведен в США и КНР.

Катализаторы вводили в виде наночастиц путем лазерной абляции никелевой мишени (располагалась вне камеры горения), в виде паров

металлоценов или ацетилацетонатов металлов, распыляемых коллоидных дисперсий металлов или магнетита, распыляемых спиртовых растворов нитратов металлов, а также пепла при сжигании беззольных фильтров, предварительно пропитанных раствором соли катализатора.

Синтез реализован при различных режимах горения (в диффузионных и кинетических пламенах, со встречным движением горючего и окислителя, в двухстадийном варианте). При исследовании пламенных процессов удалось получить ОУНТ, МУНТ или УНВ, выход которых и чистота были, однако, весьма низкими. Выход УНТ растет при понижении давления и разбавлении углеводородов инертным газом. Однако до 2005 г. сообщений о разработке процесса, позволяющего при сжигании производить УНТ с относительно высоким выходом, не появлялось.

Пиролиз углеводородов в присутствии кислородсодержащих соединений (вода) или использование кислородсодержащих органических соединений (этанол, метанол) отличается от пиролиза соединений системы С–Н тем, что здесь протекают конкурирующие процессы осаждения и травления углерода. Это меняет диаметр и чистоту получаемых УНТ, повышает скорость их роста и длительность работы катализатора до отравления, причем указанные показатели могут регулироваться изменением доли О в системе С–Н–О. В какой-то мере это должно быть свойственно пиролизу галогенсодержащих систем.

Высокочистые ОУНТ были получены каталитическим пиролизом паров этанола. В качестве катализатора использовали цеолит Y-типа, пропитанный спиртовым раствором ацетатов Fe и Co и перед использованием прокаленный в токе Ar. Процесс проводили при давлении 0,7 кПа (5 мм рт. ст.) и температурах 550–800 °С, получая сростки ОУНТ диаметром 0,8–1,2 нм.

Углеродные наноконусы и нанотрубки могут быть выделены методом, который напоминает известный прием выращивания микро- и наностержней (острий) из кремния или германия по механизму «*пар–жидкость–кристалл*». Схема образования УНТ этим методом показана на рис. 98. В основе традиционного метода лежит использование растворимости Si или Ge в Au (капельки которого являются катализаторами процесса и задают диаметр стержней) или УНТ. При этом морфология образующейся частицы зависит от соотношения скоростей подвода углерода из газовой фазы и диффузии углерода в объеме или по поверхности капли катализатора.

Метод синтеза наноконусов базируется на изменениях смачиваемости углерода галлием (Бхимарасетти, 2004). Капельки расплавленных нано- или микрочастиц Ga в присутствии Mo (катализатор пиролиза) формируют на поверхности графита в плазме CH_4/H_2 углеродный конус с углом раскрытия ϕ , который зависит от угла смачивания θ (рис. 99). При осаждении углерода капелька Ga

отрывается от поверхности подложки и перемещается на кромке растущего конуса.

Изменение состава газов позволяет менять величину θ и форму образующейся углеродной частицы. Так, введение небольшого количества O- или N-содержащих веществ уменьшает θ и позволяет формировать цилиндрические трубки. При контролируемом изменении состава газов выделены цилиндрические структуры (с расширяющимся или сужающимся конусом), а также трубки, содержащие сужения. Коалесценция капелек Ga ведет к выделению Y-образных частиц.

Процессы *с катализатором на носителе* наиболее многообразны и различаются по *способам их активирования* и *способам подвода тепла*. Они позволяют легче регулировать время пребывания катализатора в реакционной зоне и добиваться более высоких выходов продукта на единицу массы катализатора. Здесь можно выделить:

- *использование внешнего нагрева;*
- *плазменное активирование* (микроволновой, тлеющий и другие виды разряда);
- *активирование горячей нитью;*
- *лазерное и лучевое активирование;*
- *микроволновое нагревание;*
- *резистивный нагрев;*
- *неполное сжигание углеводородов;*
- *комбинированные способы.*

Внешний нагрев бывает электрическим или, реже, газовым.

Исследовано применение различных видов плазмы (микроволновой, тлеющий, коронный разряды и др.) Процессы в плазме проводятся при пониженном давлении в системе и позволяют выращивать УНТ или УНВ с высокими скоростями при сравнительно низких температурах подложки, но малоприспособны для массового производства дешевых углеродных наноматериалов.

При каталитическом пиролизе, активируемом микроволновой плазмой, было обнаружено, что МУНТ всегда растут перпендикулярно поверхности подложки (Бовер, 2000). Как видно из рис. 100, поверхности могут иметь почти любую форму, а подложки ориентированы по-разному. При этом в отличие от обычного термического химического осаждения из газовой фазы образуются прямые, а не извилистые МУНТ.

Индуктивно-связанная плазма позволяет проводить пиролиз CH_4 в смеси с H_2 и получать упорядоченные массивы УНВ при температуре подложки 200 °С.

Повышение давления при микроволновом активировании процесса пиролиза смеси $\text{CH}_4\text{--H}_2$ на Co-катализаторе приводит к заметному увеличению скорости роста УНТ (до 1–3 мкм/мин), уменьшению их диаметра и улучшению качества (Линь, 2004). Морфология УНТ меняется от подобной спагетти до упорядоченно построенных.

Введение N_2 вызывает увеличение диаметра и выпрямление МУНТ, которые приобретают бамбукообразное строение.

С помощью микроволнового нагрева получены массивы МУНТ из ферроцена.

Для крупномасштабного производства перспективно использование плазменной струи. Активирование каталитического пиролиза может проводиться с помощью электронного циклотронного резонанса.

Использование горячей нити (вольфрамовой или танталовой спирали, обогреваемой джоулевым теплом) – чисто лабораторный метод. Спираль (спирали) обычно помещают непосредственно над подложкой, направляя поток газов сверху. Она может располагаться сбоку от подложки, но также на пути газового потока к последней. Этот метод часто сочетают с созданием отрицательного потенциала на электропроводной подложке.

Использование сфокусированного лазерного излучения позволяет осуществлять локальное каталитическое осаждение пленок УНТ на подложке по типу *лазерной записи*. Процесс реализован в двух вариантах: с предварительным нанесением катализатора на подложку и с летучим катализатором, вводимым одновременно с углеводородом. Лучевое активирование возможно также с использованием ИК-излучателей. Установки для такого процесса выпускаются некоторыми фирмами серийно.

Нагрев с помощью непрерывного CO_2 -лазера мощностью 32 Вт использован, в частности, для выращивания МУНТ пиролизом смеси C_3H_8 и H_2 на стержне из плавленого кварца, куда предварительно были нанесены наночастицы Au–Pd. Процесс проводили непосредственно на воздухе, защищая реакционную зону завесой из струи N_2 .

Микроволновое активирование позволяет выращивать нанотрубки диаметром ~ 30 нм перпендикулярно подложке с нанесенными на нее островками катализатора со скоростью роста 100 нм/с.

Для резистивного нагрева можно использовать углеродную бумагу, углеродную фольгу, углеродные волокна, ткань из углеродных волокон, металлические сетки и спирали.

Так, вольфрамовые спирали, используемые в обычных лампах накаливания, оказались пригодными для нанесения на них УНТ с осями, выстроенными параллельно радиусам проволоки. На спираль предварительно наносили Fe-катализатор.

Пламенный синтез с использованием катализатора на носителе был испытан в нескольких вариантах. Катализатор вносили в разные зоны пламени CH_4 , C_2H_5OH в виде проволоки из нихрома, проволоки или сетки из сплава Ni–Cr–Fe, предварительно окисленного HNO_3 , Ni–Ce-композиции на кварцевой «шерсти», пропитанного солями металлов тонкодисперсного TiO_2 , нанесенного на Mo-полоску. И здесь, как в случае с введением в пламя летучих катализаторов, выход УНТ по

углероду был относительно низким. Однако процесс довольно прост, производителен и может быть применен для нанесения УНТ на большие по размеру поверхности.

Использование электропроводных подложек позволяет для ускорения процесса создавать на них отрицательный электрический потенциал.

В некоторых работах использована импульсная подача газов или периодическое изменение температуры в ходе пиролиза, что, как предполагается, позволяет увеличить срок службы катализатора и удельный выход УНТ.

Катализаторы. Катализаторами процессов образования УНТ и УНВ служат Fe, Co и Ni; промоторами, которые вводятся в меньших количествах, выступают преимущественно Mo, W или Cr (реже – V, Mn, Pt и Pd), носителями катализаторов – нелетучие оксиды и гидроксиды металлов (Mg, Ca, Al, La, Si, Ti, Zr), твердые растворы, некоторые соли и минералы (карбонаты, шпинели, перовскиты, гидротальцит, природные глины, диатомиты), молекулярные сита (в частности, цеолиты), силикагель, аэрогель, алюмогель, пористый Si и аморфный C. При этом V, Cr, Mo, W, Mn и, вероятно, некоторые другие металлы в условиях проведения пиролиза находятся в виде соединений – оксидов, карбидов, металлатов и др. Никель Ренея проявил каталитические свойства без носителя.

Для создания полевых эмиттеров из УНТ в виде кольцеобразных сростков использовали подложку из прозрачных электропроводных оксидов индия и олова.

В качестве катализаторов могут применяться благородные металлы (Pd, Ru, PdSe), сплавы (мишметалл, пермаллой, нихром, монель, нержавеющей сталь, Co–V, Fe–Cr, Fe–Sn, Fe–Ni–Cr, Fe–Ni–C, Co–Fe–Ni, твердый сплав Co–WC и др.), CoSi₂ и CoGe₂, LaNi₅, MmNi₅ (Mm – мишметалл), сплавы Zr и других гидридообразующих металлов. Напротив, Au и Ag ингибируют образование УНТ.

Реакцию образования серебряного зеркала использовали для фигурного осаждения УНТ пиролизом фталоцианина Fe.

Катализаторы могут наноситься на кремний, покрытый тонкой оксидной пленкой, на германий, некоторые виды стекла и подложки из других материалов. Идеальным носителем катализаторов считается пористый кремний, получаемый электрохимическим травлением монокристаллического кремния в растворе определенного состава. Пористый кремний может содержать микропоры (< 2 нм), мезопоры и макропоры (> 100 нм).

При его пористости 65% наибольшее количество УНТ имело диаметр 10–30 нм, что отвечало диаметру мезопор. Палладий, нанесенный на пористый Si, позволил в плазмохимическом процессе пиролиза смеси CH₄–H₂ получать разветвленные нанотрубки, содержащие во внутренней полости Pd и Si.

В некоторых случаях перед нанесением катализатора поверхность подложки закругляют. Таким путем при использовании катализатора, полученного из ферроцена, выделяли УНТ с трехмерными разветвлениями, причем их образование инициировалось на краях микроцарапин.

Испытание проволок из нескольких металлов и сплавов показало, что канталь (сплав Fe с Cr и Al) с нанесенными на него из спиртовых растворов нитратов катализаторами при синтезе УНТ ведет себя лучше Ni, нихрома (сплав Ni с Cr) и Mo.

Поведение катализаторов в газовой фазе (дуговой или лазерно-термический синтез, синтез с летучим катализатором) отличается от поведения катализаторов на носителе. Свободные, не связанные с подложкой катализаторы обычно дают больше ОУНТ. При корневом механизме роста УНТ (см. ниже), когда наночастицы металла остаются на поверхности носителя, проявляются также различия в поведении отдельных частиц, хотя по размерам они могут быть близки друг к другу. Подобные различия не свойственны наночастицам катализатора при вершинном механизме роста, которые ведут себя подобно частицам катализатора во взвешенном состоянии.

Как и при дуговом синтезе, биметаллические сплавы обеспечивают в 10–100 раз больший выход ОУНТ, чем однофазные.

Добавление Co к Fe, как считается, предотвращает образование каталитически неактивного Fe₃C. Правда, есть работа, в которой Fe₃C, легированный SnO, использовали для получения УНВ. Экспериментально установлено, что локальное окружение атомов Ni в бинарном катализаторе Ni–Co с размером частиц 3–8 нм и содержании металлов по 50 ат.% отличается от окружения в чистом Ni. В то же время локальное окружение Co в сплаве и в чистом Co одинаково. Это приводит к усилению каталитического действия Ni предположительно за счет повышения его концентрации на поверхности частицы.

Наиболее исследованы катализаторы, содержащие в качестве промотора молибден, который повышает селективность образования ОУНТ как из CO, так и из углеводородов. При этом катализаторы Fe–Mo и Co–Mo оказываются значительно активнее катализаторов из Fe, Co и Mo. Так же ведет себя W. Предполагается, что в случае Co–Mo промотор способствует изоляции наночастиц оксидов Co. Действие Mo, который известен как катализатор ароматизации C₆H₆, может также заключаться в выделении небольшого количества C₆H₆, молекулы которого дают начало цепочке образования полиароматических соединений и превращения их в УНТ.

Катализаторы на носителе могут быть *свободными* (например, в виде точек, полосок или островков той или иной формы на плоской подложке) или находиться *в матрице (порах) носителя*.

Подложка (носитель катализатора) оказывает влияние на рост УНТ. Роль носителя катализатора в общем случае сводится к следующему:

- получение частиц металла оптимального размера;
- однородное распределение частиц катализатора;
- предотвращение агрегирования (слипания, укрупнения) частиц катализатора в ходе процесса образования УНТ;
- обеспечение достаточно прочной связи частицы катализатора с поверхностью носителя;
- оказание промотирующего действия на пиролиз.

К основным требованиям, предъявляемым к носителю, относятся: химическая и термическая устойчивость в условиях проведения пиролиза, высокая удельная поверхность, высокая пористость с оптимальным распределением пор по размерам. Носитель, как правило, не должен химически взаимодействовать ни с исходным углеводородом, ни с металлами-катализаторами.

Считается желательным такое физическое взаимодействие носителя с частицами металла, которое за счет ван-дер-ваальсова или электростатического взаимодействия обеспечит малую подвижность жидких или квазижидких частиц на поверхности и их слияние, устойчивое сохранение малых размеров частиц. В этом отношении носители с развитой пористостью (цеолиты, вспененный силикагель) обеспечивают лучшие условия синтеза. Цеолиты позволяют синтезировать ОУНТ очень малого диаметра и достигать высокой однородности размеров.

Поскольку после завершения пиролиза катализатор и носитель во многих случаях приходится удалять, испытано применение носителей, растворимых в воде, – Na_2SiO_3 , Na_4SiO_4 , Na_2CO_3 .

Восстановление некоторых перовскитов, шпинелей и твердых растворов водородом позволяет получать частицы металлов нужного размера, распределенные в инертной матрице оксида.

Сера и ее летучие соединения (сероводород, тиофен) также являются промоторами и нередко используются в виде добавок к подвергаемым пиролизу углеводородам.

Запатентовано применение в качестве промотора циануровой кислоты.

Для получения катализаторов используют традиционные методы:

- *смешение (реже спекание) порошков;*
- *напыление или электрохимическое осаждение металлов на подложку с последующим превращением сплошной тонкой пленки в островки наноразмеров (применяют также послойное напыление нескольких металлов;*
- *химическое осаждение из газовой фазы;*
- *окунание подложки в раствор;*
- *нанесение суспензии с частицами катализатора на подложку;*
- *нанесение раствора на вращающуюся подложку;*

- пропитка инертных порошков солями;
- соосаждение оксидов или гидроксидов;
- ионный обмен;
- коллоидные методы (золь-гель процесс, метод обратных мицелл);
- термическое разложение солей;
- сжигание нитратов металлов.

Вслед за процессами в водных средах, приводящими к образованию смесей оксидов, проводят сушку, прокаливание и восстановление водородом.

Применение сушки в сверхкритическом CO_2 (к этому процессу благодаря его экологичности обращаются все чаще для получения различных веществ) позволило получить эффективный Fe–Mo-катализатор на алюмогеле с удельной поверхностью $\sim 540 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемом мезопор $\sim 1,4 \text{ мл/г}$.

Механическое смешение порошкообразного Ni (размер частиц 1–3 мкм) с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,3 мкм) и последующее прессование таблеток позволили сформировать катализатор для пиролиза C_2H_2 (9% в H_2 ; 600 °C) с образованием ОУНТ и МУНТ. В качестве катализатора использована также механическая смесь порошкообразных Ni и графита.

Спекание порошков, как правило, требует последующих операций – измельчения и активирования. Одним из вариантов этого метода можно считать механохимический процесс в высоконапряженных планетарных мельницах.

Как показали исследования сотрудников Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, скорость процесса пиролиза CH_4 на катализаторе Ni– Al_2O_3 при 550 °C и длительности активирования 30 мин вдвое превышает скорость, достигаемую при длительности активирования 5 мин. Одновременно более чем вдвое увеличивается время работы катализатора до отравления (зарастания).

Однородный катализатор получен при механическом перемешивании и измельчении смеси гидратированного $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Процесс, видимо, сопровождался обезвоживанием и термическим разложением исходных веществ.

Напыление катализаторов проводят с помощью магнетронов, электронных пучков и другими методами. Обычно сначала получают сплошные пленки. При отжиге тонких металлических пленок из-за разницы в коэффициентах термического расширения материалов пленки и подложки, а также действия сил поверхностного натяжения образуются островки или округлые частицы металла. Толщина напыленных на подложку металлических пленок определяет размер кластеров, образующихся при отжиге этих пленок, а состав и размер кластеров позволяют регулировать диаметр МУНТ и скорость их роста.

Как установлено расчетами, в случае тонких пленок радиус образующихся кластеров Ni в 1,5 раза превышает толщину пленки металла. Более толстые пленки образуют при отжиге островки, размер которых значительно превосходит начальную толщину пленки (рис.

101). Установлено (Чхховалла, 2001), что средний диаметр островков определяет диаметр МУНТ, растущих при плазменном активировании смеси C_2H_2 и NH_3 (рис. 102).

Показательны также данные, полученные при каталитическом пиролизе с плазменным активированием такой же смеси и представленные на рис. 103 (Хуан, 2002). Видно, что кривые для трех металлов почти симбатны друг другу, но при одинаковой толщине напыленных пленок в случае Ni образуются МУНТ наибольшего диаметра.

При отжиге напыленных на оксид кремния пленок Fe толщиной 0,5 и 5,0 нм образуются наночастицы Fe размером 5 и 50 нм. При размере частиц 10–30 нм пиролиз метана при 800 °C приводит к образованию МУНТ, а при 900–950 °C – к образованию ОУНТ. Чем меньше размер частиц, тем ниже температура образования ОУНТ (при размере 5 нм они образуются уже при 750–800 °C).

Напыление непосредственно на кремний ведет к образованию $FeSi_2$ и значительной утрате каталитической активности. На SiO_2 образование силицида происходит лишь при температурах 1000 °C. В то же время тонкий буферный слой (20 нм) на кремниевой подложке под одним и тем же катализатором (Fe) влияет на скорость роста и морфологию УНТ: буферные слои из TiN, TiO_2 и особенно Al_2O_3 ускоряют рост УНТ при пиролизе C_2H_2 , обеспечивая при 840 °C линейные скорости роста, равные соответственно 0,25, 2 и 5 мкм/мин. Буферные слои Al и Ir толщиной 10–20 нм также способствуют проявлению синергетного эффекта. При отжиге трехслойной пленки Al–Fe–Mo слой Fe (1 нм) превращается в наночастицы металла, в то время как Al переходит в оксид нестехиометрического состава и стабилизируют частицы Fe, промотируя образование ОУНТ при пиролизе.

Необычные каталитические свойства проявил сплав Fe–Si (с меньшим, чем в $FeSi_2$, содержанием Si), который позволяет выращивать УНТ с высокой скоростью уже при 370 °C (предположительно благодаря очень высокому коэффициенту диффузии в сплаве). Реакция протекает с самоускорением.

Для быстрой и эффективной оптимизации состава бинарных катализаторов использован особый прием: напыление на подложку одного металла с градиентом толщины слоя в каком-либо направлении и другого металла с градиентом толщины в ортогональном направлении (перпендикулярно направлению изменения толщины первого слоя).

Нанесение металлических пленок проводится стандартными методами и легко сочетается с фотолитографией, рентгеновской и электронной литографией, лазерным травлением и другими методами образования фигур на подложке.

Электрохимическая металлизация позволяет регулировать размер и плотность нанесения частиц катализатора путем изменения состава, кислотности и концентрации раствора, электрических параметров осаждения (силы, напряжения, частоты и плотности тока, при импульсном осаждении – частоты и длительности импульсов, а также длительности паузы между импульсами).

Для получения катализаторов методом химического осаждения из газовой фазы используют карбонилы или металлоорганические

вещества, в частности те же, что служат летучими катализаторами. Метод чаще всего применяют для матричного синтеза УНТ.

Более сложный вариант получения островков катализатора – *ионная имплантация*. Для реализации такого варианта были успешно использованы пучки ионов Fe^+ , которые внедряли в пленки SiO_2 , а также пучки ионов Co^+ для нанесения на Si и Ge.

Метод окунания требует, чтобы подложка хорошо смачивалась раствором. Для достижения нужной концентрации катализатора регулируют концентрацию предшественника и скорость вытягивания подложки из раствора.

Так, для получения Co–Mo-катализатора на кварцевых и кремниевых подложках ацетаты Co и Mo растворяли в этаноле, погружали подложки в 0,1%-ный раствор (в расчете по каждому металлу), вытягивали подложки из раствора со скоростью 4 см/мин, сушили их на воздухе при комнатной температуре, прокаливали 5 мин на воздухе при 400 °С и перед использованием восстанавливали 30 мин в смеси Ar-3% H_2 при 800 °С и давлении 40 кПа (300 мм рт. ст.) При начальной толщине жидкой пленки ~50 мкм получали катализатор с номинальной толщиной ~1 нм.

Нанесение наночастиц Fe на гидроксिलированные подложки SiO_2 для выращивания ОУНТ производили методом окунания в свежеприготовленный раствор FeCl_3 и гидрохлорида гидроксиламина с последующим промыванием, сушкой и прокаливанием на воздухе.

Катализатор можно наносить в виде раствора с последующим испарением растворителя. Как правило, используют набрызгивание раствора.

Растворы предшественников катализаторов могут быть нанесены на подложку тонким (100–150 нм) равномерным слоем при ее помещении на быстровращающийся диск. В зависимости от скорости вращения и концентрации предшественника в растворе получают пленки регулируемой толщины. Предшественник (например, спиртовой раствор нитрата Fe или Ni) во избежание агрегирования частиц металла на последующих стадиях разбавляют инертным веществом. Таким разбавителем может служить полимеризованный полиметилсилоксан, который при термической обработке превращается в кремнегель. Метод производителен и эффективен при массовом производстве.

Для нанесения можно использовать, в частности, *магнитные жидкости* (стабилизированная поверхностно-активными веществами дисперсия наночастиц магнетита). Для предотвращения агрегирования наночастиц и обеспечения их однородного распределения в состав вводят поливиниловый спирт, который повышает вязкость дисперсии.

Метод пропитки также довольно прост. Для этого используют тонкодисперсные порошки оксидов и водные или спиртовые растворы солей металлов, например нитратов или амминов. Часто применяют пропитку частиц силикагеля, Al_2O_3 с высокой удельной поверхностью

или цеолитов. Более совершенный прием – пропитывание гибридного материала, содержащего кремнезоль и частицы Al_2O_3 , раствором солей Fe и Mo или Ru в метаноле.

Пиролиз CH_4 при 900 °C на таком катализаторе позволил получать ОУНТ с выходом до 42%.

Ионный обмен с помощью растворимых солей металлов обычно дает лучшие результаты, чем простое пропитывание. Чаще всего для него используют различные цеолиты. Метод чувствителен к концентрации растворенной соли, кислотности среды, температуре и др.

Из приемов коллоидной химии для синтеза катализаторов используют широко распространенный метод золь-гель (с его помощью получают разнообразные материалы – керамику, стекла и композиты) и метод обратных мицелл (микроэмульсий).

Первый из них состоит в гидролизе и полимеризации определенных соединений в растворе с переводом их в золь, коагуляции золя в гель и прокаливании геля. Золь представляет собой коллоидный раствор с размером частиц порядка нанометров и микронов, которые не связаны между собой. Гелирование ведет к образованию рыхлой пространственной сетки и появлению у материала определенной механической прочности, которая позволяет провести формование. Прокаливание сформованных частиц геля ведет к удалению растворителя и уплотнению геля при сохранении капиллярной пористой структуры. Метод золь-гель реализуют с использованием, например, тетраэтоксисилана, который гидролизуют в растворе $Fe(NO_3)_3$.

Описан также синтез Fe-катализатора путем осаждения тонкой (30–50 мкм) пленки геля, содержащего $Fe(NO_3)_3$, на кварцевую пластинку с последующим высушиванием при 80 °C. Растрескавшуюся высушенную пленку прокаливали в вакууме и восстанавливали, получая мелкие (5–50 нм) частицы Fe, равномерно распределенные на поверхности носителя.

Метод *обратных мицелл* позволяет получать частицы нанометрового размера. Он состоит в образовании стабилизированных поверхностно-активными веществами (при достижении ими определенной концентрации, превышающей *критическую концентрацию мицеллообразования*) микроэмульсий типа «вода в масле» (маслом выступает неполярная жидкость) с последующим использованием капель водной фазы как микрореакторов, в которых водные растворы солей восстанавливают до металлов, приводят во взаимодействие с осадителями или подвергают облучению.

Различие в строении обычных и обратных микроэмульсий показаны на рис. 104. В обратных мицеллах полярные группы поверхностно-активного вещества располагаются внутри, а липофильные группы – вне мицелл. Размер микрореактора определяет (задает) размер образующейся частицы. Микроэмульсии можно наносить на подложки.

Таким путем получали, например, частицы Co со средним диаметром 4 нм. Во избежание агрегирования их покрывали поверхностно-активным веществом, диспергировали в органическом растворителе и наносили на подложку простым набрызгиванием или окутанием.

Восстановителями при получении частиц металлов служат гидразин, борогидрид натрия и др. Здесь, как и в классификации пор по размерам, имеется определенное терминологическое противоречие: к *микроэмульсиям* относят системы с мицеллами *наноразмеров*.

К коллоидным методам относится также применение поверхностно-активных веществ для предотвращения коагуляции наночастиц катализаторов, получаемых тем или иным способом в растворах.

Примером служит разложение смеси карбониллов Fe и Co в растворе гексана с образованием частиц диаметром около 3,8 нм.

Термическое разложение соединений может проводиться в растворах. Этот метод использовали, например, для синтеза наночастиц Fe и Mo из их карбониллов в растворе октилового эфира.

В раствор для предотвращения агрегирования частиц металлов вводили небольшие количества октановой кислоты и бис-2-этилгексиламина. Кипячение с обратным холодильником в атмосфере N_2 в течение 15–60 мин и последующее осаждение действием пропанола позволило получить частицы, средний размер которых менялся в зависимости от концентрации карбониллов, количества стабилизирующих добавок и длительности от 3,7 до ~16 нм.

Популярным носителем является MgO, который образует твердые растворы с NiO и с CoO. Такой раствор в случае кобальта существует до состава, отвечающего формуле $Mg_{0,9}Co_{0,1}O$. Восстановление водородом твердого раствора приводит к выделению равномерно распределенных в матрице MgO наночастиц Ni или Co, а изменение состава твердого раствора позволяет регулировать размер этих наночастиц. Избыточное содержание кобальта приводит к появлению относительно крупных частиц Co_3O_4 , которые катализируют образование УНВ, но не УНТ. Катализаторы на основе MgO, особенно биметаллические, содержащие помимо основного металла (Fe, Co или Ni) добавки соединений Mo, считаются идеальными для массового производства МУНТ и ОУНТ.

Так, катализатор состава $Mg_{0,09}Co_{0,0075}Mo_{0,0025}O$ позволяет получать продукт, который содержит 77% ДУНТ, только 5% трехслойных УНТ и не более 2% неуглеродных примесей.

Катализаторы Ni–MgO и Ni–Ni_xMg_{1-x}O были разработаны до открытия УНТ и выпускаются в промышленных масштабах.

Предшественником катализатора могут быть перовскиты типа La₂NiO₄, восстановление которых водородом позволяет получить наночастицы Ni, распределенные в матрице La₂O₃. Восстановлением LaFeO₃ получают катализатор для синтеза ОУНТ.

Во Франции (Флахо, 2004) проведен обширный цикл работ по синтезу ОУНТ и ДУНТ пиролизом CH_4 в смеси с избытком H_2 (1:4) на катализаторах, представляющих собой твердые растворы $Mg_{1-x}M_xO$, $\alpha-Al_{2-y}Fe_{2y}O_3$ и $Mg_{1-x}M_zAl_2O_4$ (M = Fe, Co, Ni или их смеси), восстановление которых приводит к образованию наночастиц активных металлов в оксидной матрице. Пиролиз позволяет непосредственно получать композиты УНТ–M–MgO или УНТ–M–MgAl₂O₄.

Хорошими свойствами обладает полученный методом золь-гель композитный носитель из оксидов алюминия и кремния с удельной поверхностью $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемом мезопор $0,8 \text{ мл/г}$.

Методом соосаждения с использованием NH_4OH и раствора солей с последующим прокаливанием и восстановлением осадка выделен активный катализатор $\text{Fe-Co-Al}_2\text{O}_3$ с массовым соотношением компонентов 50:6:44, который при разложении CH_4 не отравлялся до достижения удельного выхода НВ $52,4 \text{ г/г}_{\text{кат}}$.

Термическое разложение было использовано для получения наночастиц металла из формиата никеля, смешанного с тонкодисперсным (вспененным) SiO_2 . Метод удобен тем, что не требует операций восстановления и активирования катализатора. Пиролиз смеси CH_4 с Ar (1:1 по объему) при $860 \text{ }^\circ\text{C}$ позволил выделять сростки ОУНТ. При этом чем больше содержалось Ni в смеси с SiO_2 , тем ниже был удельный выход: 346 г/г при $0,1\%$, $59,9 \text{ г/г}$ при $0,8\%$ и $19,0 \text{ г/г}$ при $3,0\%$. Дальнейшее увеличение соотношения $\text{Ni}:\text{SiO}_2$ вызывало появление МУНТ.

Для получения активных катализаторов все чаще используют сжигание нитратов металлов в смеси с мочевиной, лимонной кислотой, глицином и другими восстановителями. Нитраты металлов (Fe , Co или Ni) смешивают с нитратом-предшественником носителя (например, нитратом Mg), солью-предшественником промотора и восстановителем, смесь гомогенизируют, добавляя при необходимости небольшое количество воды, и вносят в печь, нагретую до $500\text{--}550 \text{ }^\circ\text{C}$. После короткого времени высушивания смесь загорается, выделяя объемный тонкодисперсный, часто похожий на пух продукт с высокой удельной поверхностью.

Используют также гомогенизацию смесей при плавлении кристаллогидратов исходных нитратов. Выбор восстановителя и соотношения масс нитратов и восстановителя влияет на скорость реакции, а также удельное тепловыделение и определяет строение и морфологию получаемых на этом катализаторе УНТ.

Повышенное против стехиометрически требуемого количество восстановителя приводит к уменьшению удельной поверхности продукта сжигания, хотя в некоторых случаях (например, при получении катализатора Co-MgO) кривая зависимости удельной поверхности от избытка восстановителя проходит через минимум.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработан непрерывный способ производства катализаторов методом сжигания.

Особое место занимают *катализаторы для микропечати*, которые первоначально представляют собой жидкости («чернила», «мастика») с определенной вязкостью, способные смачивать штампы из эластомеров (полидиметилсилоксан) и высыхать после нанесения на подложку.

Такими чернилами могут служить спиртовые растворы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 1–5 (иногда до 100) мМ/л, которые перед использованием подвергаются старению в течение по меньшей мере 12 ч. Помимо солей металлов, в состав чернил вводят структурирующие реагенты, например блочный сополимер полиалкиленоксид. Для придания гидрофильности рабочей поверхности штампов и лучшего ее смачивания поверхность обрабатывают в кислородной плазме. После нанесения рисунка растворитель и структурирующий реагент испаряют или выжигают.

При отжиге на воздухе нитрат разлагается с образованием Fe_2O_3 , степень кристалличности которого растет с температурой и длительностью отжига. При температурах выше 400–450 °С частицы начинают увеличиваться в размерах и при начальном их диаметре ~5 нм при 650 °С достигают 10–35 нм, а при 950 °С – от 15 до 70 нм.

Подложки для микроконтактной печати должны быть совершенно инертными по отношению к углеводороду. Плотность УНТ на подложке регулируют, изменяя концентрацию катализатора в «чернилах».

Штампы при работе быстро теряют первоначальную форму, поэтому их изготавливают не фотолитографически, а отливкой с помощью металлической фотолитографированной матрицы и часто меняют.

Оптимизацию состава нанесенных катализаторов проводят комбинаторными методами.

Нанесение катализатора на подложки методами фотолитографии, электронной, струйной и наносферной литографии, а также микроконтактной печати и последующий пиролиз обещают стать важными стадиями процессов изготовления приборов и устройств с рабочими элементами из УНТ.

Имеется четкая корреляция размеров частиц металлов-катализаторов и диаметра образующихся МУНТ, поэтому важнейшим условием является получение и сохранение в процессах подготовки катализатора и собственно пиролиза частиц металлов строго определенного размера.

Так, частицы Fe диаметром 3, 9 и 13 нм при пиролизе C_2H_4 дают МУНТ диаметром 3, 7 и 12 нм, частицы Fe диаметром 4,9 нм при пиролизе C_2H_2 – МУНТ диаметром 5,2 нм, частицы Ni диаметром 3 нм при пиролизе C_2H_2 – МУНТ диаметром 4 нм.

Трудности достижения размеров частиц металла в нужных пределах связаны с квази-жидким состоянием металлов-катализаторов в условиях пиролиза и высокой склонностью наноразмерных частиц к агрегированию.

Изменение содержания активного металла в составе катализатора позволяет в ряде случаев регулировать диаметр получаемых МУНТ. Это было отмечено нами на катализаторе Ni–MgO при пиролизе CH_4 (измерения проведены в РХТУ им. Д.И. Менделеева аспирантом С.Н. Блиновым):

атомное отношение Ni:Mg 2:1 1:3 1:5 1:10 1:20

температура начала реакции, °С	510	580	620	630	650
средний диаметр УНВ (МУНТ), нм	35	–	21	17	13

Обращает на себя внимание закономерное увеличение температуры, при которой пиролиз начинает протекать с измеримой скоростью. Такое же явление свойственно катализаторам Fe–Mo–MgO при пиролизе CH₄ и, по-видимому, катализаторам Co–Mo–MgO.

Во всяком случае, пиролиз C₂H₂ при 800 °С на Co–Mo-катализаторах при содержании металлов 5 и 10 мас.% ведет к образованию ОУНТ, а при содержании металлов 20, 30 и 40% – к выделению МУНТ. При этом выход ОУНТ относительно массы металлов равен соответственно 6 и 27%. А максимальный выход МУНТ (при 40% металлов в катализаторе) составил 576%.

Морфология и структура углеродных частиц, получаемых на одном и том же катализаторе, но из разных газов, может сильно различаться. Так, на Ni-катализаторе и относительно большом содержании металла при диспропорционировании СО образуются МУНТ с цилиндрическим расположением графеновых слоев, а из CH₄ при тех же условиях – УНВ с коническими стенками. Замена Ni на Co ведет к получению МУНТ цилиндрического строения.

Отмечено сильное влияние на морфологию УНВ температуры процесса, величины внешнего и парциального давления реагентов, а также степени их разбавления инертным газом.

Катализаторы для пиролиза с наноразмерными частицами металлов проявляют тенденцию к старению и частичной потере активности при хранении, многие из них требуют активирования (отжига в инертной или восстановительной среде) непосредственно перед использованием. Экспериментально показано, что предварительная обработка частиц Fe-катализатора парами воды или NH₃ может вызвать резкое увеличение скорости пиролиза C₆H₆ при 700 °С. Вероятно, ускорение связано с образованием FeO и FeN_x, восстановление или разложение которых дает более активные частицы. Эта проблема мало исследована.

Свойства пиролитических УНТ отличаются от свойств трубок, полученных методом возгонки графита и последующим охлаждением паров. Как правило, они содержат больше дефектов, а МУНТ имеют большее межслоевое расстояние, чем синтезированные высокотемпературными способами.

Метод позволяет получать и ОУНТ: помимо СО для этого могут быть использованы и углеводороды (метан, этилен, ацетилен, бензол).

Углеродные нановолокна, которые обычно получают при 500–700 °С, обладают наиболее разупорядоченной структурой, хотя их удельная поверхность невелика и составляет чаще всего около 100 м²/г. Как правило, при использовании катализаторов на порошках носителей продукт выделяется в виде гранул диаметром до 1–3 мм и при исследовании с помощью оптического или растрового микроскопа и

слабом увеличении не проявляет наличия УНТ (рис. 105). При несколько большем увеличении можно увидеть отдельные фрагменты носителя катализатора и нановолокна (рис. 106 и 107). Еще большее увеличение, достигаемое в просвечивающем электронном микроскопе, позволяет судить о морфологии и структуре УНТ (см. рис. 54, 60 и 108).

Меньшая упорядоченность пиролитических УНТ обуславливает их более высокую реакционную способность, например при окислении на воздухе. Кроме того, УНТ, полученные пиролизом углеводородов, содержат значительные количества водорода в виде групп $\equiv\text{CH}$, $>\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$. Разложение этих групп и удаление водорода в свободном виде или в форме углеводородов при высоких температурах (более 2000 °С) в вакууме или инертной среде у елочных структур приводит к замыканию образовавшихся свободных связей и формированию краевых петель. Термическая обработка при более высоких температурах (2800–3200 °С) вызывает дальнейшую перестройку структуры и возникновение внешней цилиндрической оболочки, число слоев которой растет с повышением температуры и длительности процесса.

Для увеличения удельной поверхности и пористости УНТ и УНВ их обрабатывают КОН, водяным паром или CO_2 .

Основную массу катализаторов из продуктов, образующихся непосредственно при пиролизе, обычно отмывают кислотами (HCl , HNO_3). Такие носители, как силикагель и цеолиты, требуют применения фтористоводородной кислоты или концентрированного NaOH . Для более глубокой очистки кислотную отмывку сочетают с окислением на воздухе (см. разд. 5.4).

Полное удаление катализатора может проводиться высокотемпературным (1700 °С и выше) вакуумным отжигом.

В России вакуумный отжиг УНВ и УНТ проводится в ОАО ВНИИ электротермического оборудования в лаборатории Э.Н.Мармера.

Пиролитические УНТ могут иметь большую длину. Методом быстрого нагревания (подложку с катализатором быстро вносили в нагретую до 900 °С зону реактора, куда уже был направлен поток смеси CH_4 и H_2), на катализаторе Fe–Mo были получены ОУНТ со средним диаметром 1,7 нм и длиной до 3 мм. Пиролиз с катализатором на носителе позволил получать из CO на подложке ориентированные ОУНТ диаметром 0,8–2,5 нм и длиной до 3,7 мм, которые при 900 °С росли со скоростью более 3 мкм/с (Лиу, Фань, 2003). Другой группой исследователей были получены индивидуальные ОУНТ длиной до 4 см и показано, что они обладают металлическими свойствами (Ван и др., 2004). Линейная скорость роста при этом составила 660 мкм/мин. Длинные трубки (до 0,6 мм) диаметром ~2 нм были получены пиролизом смеси CH_4 с H_2 и C_2H_4 в объемном отношении 50:25:1 при

900 °С на катализаторе из Fe_2O_3 (Ким, 2002). Эта работа примечательна тем, что около 70% трубок были полупроводниковыми.

Массивы упорядоченно уложенных УНТ, нанесенных на подложки пиролитическим методом, могут служить источником макроскопических нитей и пряжи (см. раздел 5.6).

Кинетика образования пиролитических УНТ и УНВ на катализаторе с носителем весьма своеобразна. Общеизвестно, что молекулы углеводорода разлагаются на поверхности частицы катализатора, выделившийся углерод диффундирует в объеме частицы, раствор углерода в металле достигает насыщения, в результате чего углерод выделяется в виде УНТ, УНВ или других форм. При этом морфология продуктов определяется размером частиц катализатора и скоростями отдельных стадий процесса.

Характер кинетических кривых связан с морфологией получаемого материала, а их ход – с условиями проведения пиролиза. Так, кинетические кривые при образовании УНВ на Ni-катализаторе с носителем при большом содержании Ni имеют S-образный характер и содержат индукционный период длительностью $\tau_{\text{инд}}$, период ускорения и период замедления скорости (рис. 109).

Оптимальное время контактирования для достижения максимально возможной производительности можно определить по величине средней скорости процесса $V_{\text{ср}}$ (рис. 110). При этом каждому катализатору свойственна своя величина предельной производительности $G_{\text{кат}}$ (масса образовавшегося продукта, отнесенная к начальной массе катализатора), своя предельная $V_{\text{макс}}$ и средняя $V_{\text{ср}}$ скорость процесса, свой период «работы» до отравления $\tau_{\text{макс}}$ (рис. 111).

При использовании Ni-содержащих катализаторов пиролиза CH_4 тенденции изменения этих показателей таковы: при повышении температуры и парциального давления CH_4 величины $\tau_{\text{инд}}$, $G_{\text{кат}}$ и $\tau_{\text{макс}}$ уменьшаются, $V_{\text{макс}}$ и $V_{\text{ср}}$ увеличиваются; при повышении парциального давления H_2 (продукт реакции) $V_{\text{макс}}$ и $V_{\text{ср}}$ сначала несколько увеличиваются, затем падают. Порядок реакции по CH_4 близок к единице, порядок по H_2 в области снижения скорости отрицателен и близок к 0,5.

На величины $\tau_{\text{инд}}$, $\tau_{\text{макс}}$, $V_{\text{макс}}$, $V_{\text{ср}}$ и $G_{\text{кат}}$ можно также влиять, изменяя состав катализатора, в частности концентрацию в нем металла. В случае Ni-катализаторов повышение концентрации металла ведет к росту $V_{\text{макс}}$ и $V_{\text{ср}}$ при одновременном уменьшении $\tau_{\text{инд}}$. При определенных условиях синтеза НВ (в частности, при малых скоростях процесса) удается получать значения $G_{\text{кат}}$, близкие к 1000 г/г. Обычно это достигается на Ni–Cu-катализаторах, которые и при получении обычных форм углерода имеют большое время жизни.

Важна еще одна тенденция: при снижении содержания Ni в катализаторе диаметр образующихся УНВ уменьшается. Видимо, это связано с тем, что в «разбавленных» катализаторах частицы металла имеют меньший средний размер. Во всяком случае, чем меньше размер частиц катализатора, тем выше линейная скорость роста на них УНВ (рис. 112). Подобную связь наблюдали при пиролизе C_2H_2 в условиях микроволнового разряда на Co-катализаторе.

Линейная скорость роста УНВ (вершинный механизм, см. ниже) связана с диаметром частиц катализатора нестрогим соотношением: $V_{\text{лин}} = A/d_{\text{кат}}^{0,5}$, где A – постоянная. Если учесть, что диаметр образующегося УНВ равен или пропорционален величине $d_{\text{кат}}$, можно допустить, что в первом приближении $V_{\text{лин}} = B/d_{\text{УНВ}}^{0,5}$, где B – постоянная.

Приведенные уравнения применимы к начальным стадиям пиролиза, поскольку скорость замедляется во времени. Экспериментальные значения $V_{\text{лин}}$ находятся в пределах 6–480 мкм/мин.

Скорость роста МУНВ с бамбуковидной структурой при пиролизе смесей CH_4 с NH_3 на Fe-катализаторе, нанесенном на подложку Si, при 900, 1000 и 1100 °C составляла 1, 3 и 30 мкм/мин; в тех же условиях при пиролизе смесей C_2H_2 с NH_3 она была равна 7, 14 и 28 мкм/мин.

Для сравнения: линейная скорость роста МУНТ с малым числом слоев на Fe-катализаторе при разложении CO в смеси с H_2 при 880 °C равна 480 мкм/мин.

Иной вид имеют кинетические кривые при образовании УНТ: на Co-катализаторе процесс начинается с максимальной скоростью ($\tau_{\text{инд}}=0$) и постепенно замедляется. Чем меньше диаметр образуемых УНТ, тем здесь меньше величина $G_{\text{кат}}$, которая определяется также концентрацией металла-катализатора, природой и концентрацией промоторов. Образование МУНТ и особенно ОУНТ – более «тонкий» процесс, сопровождающийся значительно более быстрым отравлением катализатора. Так, оптимизированные катализаторы для синтеза ОУНТ из CH_4 характеризуются величиной $G_{\text{кат}}$ около 2 г/г.

В ряде случаев каталитический пиролиз на Ni-катализаторе с образованием УНВ также протекает без индукционного периода, начинается с максимальной скоростью и постепенно замедляется. Это наблюдалось, например, при взаимодействии смеси C_2H_4 с H_2 (4:1) на катализаторе, нанесенном на цеолиты типа NaY или на SiO_2 при 600 °C. При этом величина $G_{\text{кат}}$ достигала 60 г/г и более.

ОУНТ образуются лишь на частицах катализаторов малого размера (1–2 нм), превышение некоторой граничной величины приводит к образованию ДУНТ и МУНТ.

Как правило, линейная скорость роста ОУНТ при одинаковых условиях выше, а массовая скорость – ниже, чем для МУНТ. При плазменном активировании пиролиза смеси C_2H_2 и NH_3 (Чхховалла, 2001) было обнаружено, что скорость роста МУНТ примерно обратно пропорциональна их диаметру. Это предположительно связано с

разницей в длине диффузионного пути углерода в объеме частицы катализатора (рис. 113).

Сравнение трех металлов-катализаторов показывает, что при одинаковой толщине напыленной на подложку пленки металла наибольшая линейная скорость роста УНВ свойственна Ni (рис. 114). Правда, общие правила имеют много исключений. Обычно МУНТ и УНВ получают при 550–800 °С, в то время как ОУНТ – при 850–1000 °С. Повышение температуры приводит к возрастанию вклада некаталитического пиролиза и образованию аморфного углерода. Поэтому для синтеза ОУНТ предпочтительнее использовать термически более устойчивые CH_4 и CO , а наряду с CH_4 вводить в газовую смесь H_2 , который стравливает аморфный углерод.

Добавки H_2 к CH_4 снижают общий равновесный выход углерода, а повышение температуры увеличивает выход (рис. 115). При этом влияние температуры на равновесный выход уменьшается с повышением температуры.

Формально механизмы каталитического образования УНТ делят на *вершинный* и *корневой* (рис. 116).

Образование УНВ на Ni-катализаторах протекает по механизму, который получил название *вершинного*: частицы катализатора находятся на растущих кончиках УНВ и перемещаются вместе с ними. При этом катализатор может дробиться, что приводит к разветвлению УНВ.

Рост ОУНТ, напротив, идет по *корневому механизму*, когда частицы катализатора остаются на поверхности подложки или носителя. В этом случае существенный вклад в механизм процесса вносит взаимодействие частиц металла с подложкой.

Механизм образования МУНТ, имеющих небольшое число слоев, скорее всего, также корневой. Действие того или иного механизма определяется многими факторами, среди которых главенствующее значение помимо внешних условий (температура, общее и парциальное давление, состав исходного соединения и др.) имеют размер и состав частиц катализатора, характер взаимодействия катализатора с носителем или подложкой.

Для МУНТ иногда характерен рост *с разветвлением*, который может проявляться как разновидность либо вершинного, либо корневого механизма. Частица катализатора дробится с образованием в первом случае древовидной структуры, во втором – структуры типа осьминога. Корневой и вершинный рост в ряде случаев протекают одновременно и приводят к образованию продуктов с различной морфологией

Пиролиз C_2H_4 в смеси с Ag при 700 °С на частицах Fe, нанесенных на подложку из пористого Si, был проведен с чередованием обычного и меченого ^{13}C реагента (Лиу, Фань, 2001). По распределению изотопов по

длине обазующихся МУНТ было установлено два важных факта. Во-первых, оказалось, что трубки экструдированы из частиц катализатора, а осаждения углерода на их внешней поверхности не происходит. Во-вторых, все слои трубок растут с одинаковой скоростью.

Наблюдались случаи одновременного проявления механизма вершинного и корневого роста, что может быть связано с неодинаковым размером или разным составом частиц активных компонентов катализатора. Частицы катализаторов в ходе пиролиза могут менять свою форму и размер (дробиться или укрупняться). Кроме того, отмечены случаи двустороннего роста УНВ, когда одна частица катализатора дает начало двум зеркально симметричным нановолокнам.

Механизм образования спиральных УНВ предположительно обусловлен различиями в скорости каталитической реакции на разных участках частицы катализатора.

Принято считать, что роль катализатора в общем виде сводится к адсорбции исходного углеродсодержащего соединения на поверхности частицы катализатора, диссоциации этого соединения, растворения углерода в объеме частицы катализатора и последующем выделении растворенного углерода с образованием ОУНТ, МУНТ или УНВ. При этом зоны адсорбции и выделения на частице катализатора пространственно разделены. Трубчатая форма углеродного осадка в определенных условиях энергетически предпочтительнее плоской из-за отсутствия свободных, висячих связей.

Такие металлы, как Fe, Co и Ni, при повышенных температурах способны ограниченно растворять углерод, однако состав и устойчивость растворов, а также транспортные свойства растворов у разных металлов различны; легирование металлов также приводит к изменению растворимости и транспортных свойств, что вносит изменения в механизм пиролиза. При определенных температурах частицы катализаторов находятся в жидком состоянии. Здесь действуют два фактора: образование эвтектик в системе металл–углерод и понижение температуры плавления у нанометрических частиц по сравнению с массивными телами. Состав некоторых эвтектик и свойства растворов приведены в табл. 9.

Таблица 9. Свойства эвтектических смесей металлов с углеродом

Система	C–Cr	C–Mn	C–Fe	C–Co	C–Ni
$T_{пл}$ металла, °C	1890	1245	1539	1494	1455
Содержание C в эвтектике, мас. %	3,6	2,9	4,2	2,6	8,0
$T_{пл}$ эвтектики, °C	1534	1232	1153	1320	1327
$D_{1000} \cdot 10^{11}$, м ² /с	–	–	1,5	1,0	2,0

E_a , кДж/моль — — — 147 138
(168)

(D_{1000} – коэффициент диффузии С в металле при 1000 °С; E_a – энергия активации диффузии).

Для сравнения следует добавить, что растворимость С в каталитически неактивной Си ниже растворимости в Fe на 5 порядков, в то время как растворимость С в Pd лишь в несколько раз ниже, чем в Fe (при температурах плавления металлов).

Допускается также, что растворимость в Ni и Co аморфного углерода выше, чем графита, температура эвтектики ниже, а эвтектика содержит больше углерода (рис. 117). В таком случае механизм «твердое тело – жидкость – твердое тело» преобразуется в иной: «твердое тело 1 – жидкость – твердое тело 2», и становится более вероятным.

Небольшие кластеры металла могут содержать до 50% растворенного С. Атомы углерода, выделяющиеся из пересыщенного раствора, соединяются на поверхности жидкой частицы катализатора в графитовую сетку, образующую небольшой графеновый «островок», плоскость которого параллельна поверхности капли. При образовании топологических дефектов происходит отрыв средней части «островка» от поверхности капли, образование УНТ и ее дальнейший корневой рост.

Образование сплавов в случае бинарных катализаторов может понизить температуру плавления частиц катализатора и увеличить растворимость С в металлах. Допущение о жидком состоянии частиц катализатора (во всяком случае при относительно высоких температурах, когда образуются ОУНТ) снимает противоречие между измеренной величиной энергии активации процесса и значительно большими значениями энергии активации диффузии С в металлах подгруппы железа.

Расчетным путем установлено, что размер частиц при его значениях менее 100 нм влияет на температуру плавления металлов сильнее, чем образование эвтектик. Так, частицы Fe и Ni с размером 10 нм плавятся при ~930 и ~1180 °С, а с размером 5 нм – при ~350 и ~850 °С (Мойсала, 2003).

При размере частиц металлов 1–5 нм сильно повышается растворимость углерода в металлах, а также равновесное парциальное давление самих металлов.

Описанный общий механизм слишком прост, чтобы соответствовать реально протекающим процессам. Известно, например, что активную роль в катализе образования УНТ могут играть ионы Co^{2+} , а не Co^0 . Активной формой Fe-катализатора, по мнению некоторых исследователей, является FeO или Fe₂O. Термодинамический расчет в условиях проведения пиролиза показал, что равновесной формой действительно может быть FeO. Промотирующее действие добавок Mo,

который также находится в связанном состоянии, объясняют свойством его оксидов, карбидов или молибдатов направлять реакцию по пути выделения ароматических соединений, ускоряющих образование УНТ, хотя избыток этих соединений (например C_6H_6) при пиролизе CH_4 оказывает на процесс образования УНТ отрицательное действие.

На морфологию получаемых продуктов может оказывать влияние парциальное давление углеводорода, которое определяет скорость каталитической реакции. На одном и том же катализаторе при прочих равных условиях повышение парциального давления может вызвать переход от образования ОУНТ к выделению МУНТ. Таким же образом может влиять и скорость подачи газовой смеси, хотя зависимости здесь также не являются однозначными.

Наконец, если пиролиз проводится при низких температурах, когда наблюдается вершинный рост УНВ или МУНТ и возникновение ожигенных твердых растворов маловероятно, измеренные значения энергии активации также обычно меньше приведенных выше величин энергии активации диффузии углерода в металлах.

Образование бамбукообразных частиц связывают с «прыжковым» перемещением частицы катализатора вдоль оси УНВ.

Механизмы образования УНВ и УНТ пиролизом на металлических катализаторах предложено разделить на четыре группы (Кузнецов, 2004). К первой группе относятся те, что предполагают протекание процесса вне зависимости от источника углерода за счет диффузии в объеме частицы. Движущей силой процесса служит разница температур на противоположных сторонах частицы металла. Эта разница определяет изменение растворимости углерода, поглощаемого на одной стороне и выделяемого на другой. В настоящее время признано, что наличие градиента температур в частице катализатора в большинстве случаев не имеет места.

Охлаждение частицы, правда, может протекать в процессах дугового синтеза, при лазерно-термической возгонке графита, а также в процессах с летучим катализатором.

Осаждение углерода может происходить из твердого раствора углерода в металле в изотермических условиях, которое вероятно при проведении процессов с летучим катализатором.

Вторая группа включает механизмы, основанные на протекании диффузии углерода по поверхности частицы катализатора. Однако и это допущение часто представляется маловероятным, поскольку пиролиз сопровождается растворением углерода в металлах, во всяком случае при температурах выше 400–500 °С.

К третьей группе отнесены механизмы, основой которых является предположение об участии металлических частиц лишь на стадии иницирования образования УНТ. Зародыши УНТ образуются как

цилиндрические участки в оболочке частицы металла или имеют иную форму и растут без дальнейшего участия металла. При пиролизе углеводородов такой механизм не может реализовываться из-за того, что при температурах до 1000–1500 °С концентрация несвязанных с водородом атомов или молекул углерода крайне мала.

Наконец, предполагается, что атомы металлов или небольшие металлические кластеры перемещаются по кромке растущей УНТ, залечивая дефекты и обеспечивая рост УНТ. Такие предположения были положены в основу «скутерного» механизма роста. Они, однако, противоречат многим экспериментальным наблюдениям и не могут объяснить достигнутые высокие линейные скорости роста УНТ.

Ключевым процессом в механизме образования УНТ и УНВ В.Л.Кузнецов считает образование графитоподобных зародышей, которое происходит из насыщенных углеродом частиц (капель) металл-катализатора на поверхности этих частиц. Образующийся графеновый зародыш имеет блюдцеобразную форму и не содержит висячих связей, поскольку своей кромкой связан с атомами металла.

Термодинамический расчет позволяет вычислить критический радиус плоских зародышей при различных условиях. Расчеты, проведенные для разных металлов (Fe, Co, Ni, Pd, Pt) показывают, что критический радиус в случае жидких металлических частиц меньше, чем для твердых. Он уменьшается с повышением температуры и степени пересыщения металла. Такие промоторы, как S, Pb и Bi, понижают температуру плавления, способствуют уменьшению критического радиуса и таким путем ускоряют рост ОУНТ и увеличивают их выход.

Термодинамическая модель показывает также, что частицы катализатора малого размера способствуют образованию УНВ или УНТ, в то время как частицы относительно больших размеров покрываются графитовой оболочкой. При этом УНВ образуются из больших зародышей за счет повторяющихся циклов образования новых зародышей под теми, кромки которых оторвались от поверхности металла. Таким путем образуются УНВ с коническим расположением графенов или с их расположением перпендикулярно оси волокна.

МУНТ и УНВ с бамбукообразной структурой растут также при повторении подобных циклов, но при более прочной связи кромок с металлом. Скорость диффузии в этом случае меньше скорости осаждения углерода. Наконец, самые малые по размеру зародыши образуются при наибольших пересыщениях металла по углероду (скорость диффузии гораздо меньше скорости осаждения), позволяют сохранить связи углерод–металл в течение длительного времени и способствуют образованию ОУНТ.

Непосредственные наблюдения поведения частиц никелевого катализатора (носитель – $MgAl_2O_4$) при пиролизе метана с помощью

просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (Хелвег, 2004) показали, что образование УНВ протекает на частицах диаметром 5–20 нм. При этом частицы в процессе меняют свою форму, становясь периодически более вытянутыми. Достигнув отношения длины к ширине около четырех, они быстро (в течение полусекунды) возвращаются к сферической форме. Удлинение и укорочение способствуют образованию нитевидной структуры. На поверхности Ni-частиц образуются моноатомные ступеньки, на которых инициируется рост графеновых слоев. В основе механизма лежит поверхностная диффузия атомов углерода и никеля. При полном обволакивании частицы катализатора слоем углерода рост волокна прекращается.

Оригинальный механизм образования УНТ и УНТ развивается в работах О.А.Лучева (см., например, Лучев, 2003). Предполагается, что при росте «леса» на подложке решающий вклад вносит поверхностная диффузия углерода по трубкам и объемная диффузия в частицах катализатора, а также перепад температур, возрастающий по мере удлинения нитевидных частиц. Где бы ни находилась частица катализатора – на растущем кончике или в основании УНТ, вклад объемной диффузии заметно меньше, чем поверхностной. Однако именно объемная диффузия играет наибольшую роль в формировании той или иной морфологии УНТ. Уменьшение температуры кончиков УНТ приводит к замедлению процесса и затем к его прекращению. Модель предсказывает, что чем выше давление, тем раньше процесс прекратится и тем короче будут трубки.

Скорость поверхностной диффузии определяется температурой и парциальным давлением источника углерода.

Исследование диспропорционирования СО на катализаторе, полученном пропиткой тонкодисперсного порошка Al_2O_3 солью молибдена, привело авторов Р.Е.Смолли с соавт. к формулированию «механизма ермолки» (см. Даи, 1996). На первой стадии частица катализатора покрывается графеновой «шапочкой» (ермолкой), края которой химически связаны с металлом. Новые порции углерода также осаждаются на поверхности металла. Далее вероятен один из трех вариантов. По одному из них «шапочка» продолжает расти, окружает частицу металла и прекращает процесс. По второму – под первоначальным слоем образуется новый, который поднимает первый и позволяет ему превратиться в УНТ. Наконец, третий сценарий позволяет достраивать цилиндрическую часть УНТ, удлиняя ее. Во всех случаях образования висячих связей не происходит.

При построении молекулярной кинетической модели синтеза УНТ пиролизом CH_4 в смеси с H_2 на Со-катализаторе М.Гружичич с сотрудниками (Гружичич, 2002) учитывал 34 реакции в газовой фазе и

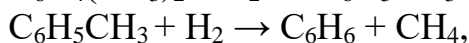
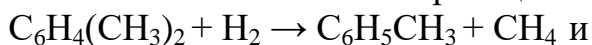
34 реакции на поверхности (из них 19 ведут к формированию УНТ и 15 – аморфного углерода).

Выделение упорядоченных сростков, характерное для ОУНТ и УНТ с малым числом слоев, считается вторичным процессом, однако имеются эксперименты, не противоречащие концепции «коллективного» роста УНТ с образованием сростков на одной частице катализатора.

Существует концепция *критического радиуса* частицы катализатора, превышение которого не позволяет получать УНТ. Величина критического радиуса увеличивается с ростом температуры, что связывают с сильной зависимостью коэффициента диффузии S в металлах.

Так, при пиролизе C_2H_2 на частицах Fe, которые получали отжигом напыленных пленок, критическая толщина пленок (выше ее УНТ не образовывались) возростала с повышением температуры от ~5 нм до ~60 нм, причем зависимость от температуры носила нелинейный характер. Изменение условий пиролиза могло приводить к нарушению этой закономерности.

Количественная модель процесса получения МУНТ из $C_6H_4(CH_3)_2$ на Fe-катализаторе учитывает изменение концентраций исходного реагента, $C_6H_5CH_3$, C_6H_6 и CH_4 в реакционных газах во времени (Кувана, 2005). Для описания использованы кинетические характеристики двух реакций в газовой фазе и четырех реакций на поверхности катализатора. Основными гомогенными реакциями являются:



имеющие первый порядок по $C_6H_4(CH_3)_2$ или $C_6H_5CH_3$ и порядок 0,5 по H_2 . Значения предэкспоненциального множителя и энергии активации этих реакций составляют соответственно $2,515 \cdot 10^8 \text{ м}^{3/2}/(\text{кмоль}^{1/2} \text{ с})$, $1,674 \cdot 10^8 \text{ Дж/кмоль}$ для первой и $1,259 \cdot 10^{11} \text{ м}^{3/2}/(\text{кмоль}^{1/2} \text{ с})$, $2,243 \cdot 10^8 \text{ Дж/кмоль}$ для второй.

Основной вклад в образование УНТ вносит поверхностная реакция каталитического разложения $C_6H_5CH_3$. Уравнение, описывающее дезактивацию катализатора при протекании этой реакции, записано в виде $k'_3 = 1,33 \cdot 10^{-3} \exp(-2,14 \cdot 10^{-4} t) \text{ м/с}$, где время t выражено в с.

Применительно к условиям проведения процесса NiPco показано, почему $Fe(CO)_5$ является лучшим катализатором, чем $Ni(CO)_4$. Лимитирующей стадией процесса является разложение молекул $FeCO$ и $NiCO$, энергия связи которых (35 и 170 кДж/моль) сильно различается. Большое значение также имеет соотношение этих величин с энергиями связи кластеров металлов: в случае Fe значение этой энергии (75 кДж/моль) больше энергии связи $FeCO$, а в случае Ni оно (203 кДж/моль) близко к энергии связи $NiCO$.

Диаметр УНТ, получаемых разложением CO с использованием летучего катализатора (аэрозольные частицы Fe диаметром 1,35–2,06 нм, 1000–1400 °С), оказался при всех условиях в 1,6 раза меньше диаметра частиц Fe. Это означает, что укрупнение частиц Fe проходит уже после образования зародышей УНТ.

Для изучения кинетики каталитического пиролиза на катализаторах с носителем часто используют гравиметрический или газохроматографический метод, однако разработаны и другие методы. Так, применение «меток» позволило определить кинетические параметры роста МУНТ при пиролизе C_2H_2 на островках Fe (Лиу, 2005). При кратковременном прерывании пиролиза путем отключения подачи C_2H_2 (замена на Ar) и последующем возобновлении процесса на «лес» нанотрубок остаются четкие границы, по которым с учетом продолжительности отдельных этапов роста можно судить о скорости роста. Положение «меток» и длину участков роста определяли с помощью сканирующего электронного или оптического микроскопа. В результате было установлено, что в интервале температур 873–953 К энергия активации процесса равна 159 ± 5 кДж/моль, а при парциальном давлении C_2H_2 2–10 кПа и температуре 953 К порядок реакции по C_2H_2 равен единице. Линейная скорость роста УНТ достигала 20 мкм/мин.

Другой – оптический – метод измерения скорости роста «леса» МУНТ при пиролизе C_2H_2 был использован в работах американских ученых (Пурецки, 2005). Катализатором служила многослойная пленка Mo (0,2 нм) – Fe (1 нм) – Al (10 нм) на Si, газовая смесь содержала 0,25% C_2H_2 , 16,62% H_2 и 83,12% Ar. Было установлено, что с увеличением температуры от 535 до 900 °С УНТ утоньшаются: при 575 °С наблюдались в основном шести–десятислойные УНТ, при 725 °С – преимущественно ДУНТ, при более высоких температурах увеличивалась доля ОУНТ. Наибольшая скорость роста (~ 12 мкм/мин) наблюдалась при 700 – 730 °С, эффективная энергия активации процесса на низкотемпературном участке составляла около 2 эВ (~ 190 кДж/моль). В изотермических условиях рост протекает с замедлением. С увеличением концентрации C_2H_2 замедление скорости было более выраженным, а полное прекращение наступало при меньшей конечной длине УНТ (высота «леса»).

Упрощенный механизм процесса включает диссоциацию C_2H_2 на поверхности Fe, растворение C в приповерхностном разупорядоченном «расплавленном» слое Fe и диффузию атомов C в этом слое к месту формирования УНТ (с коэффициентом диффузии, который при 1000 К на 3 порядка превышает коэффициент диффузии в твердом Fe). Образование УНТ происходит только до тех пор, пока приповерхностный углеродсодержащий слой не распространится на всю поверхность частицы Fe. Получены уравнения, удовлетворительно описывающие экспериментальные результаты.

Еще один метод измерения кинетических параметров роста «леса» УНТ – лазерная дифрактография – предложен в работе (Делл'Аква, 2004). Полученные результаты свидетельствуют об экспоненциальном увеличении длины УНТ во времени.

Исследование кинетики пиролитического синтеза ОНТ и МНТ осложняется тем, что на определенных стадиях процесса поверхность первичных НТ может покрываться слоем аморфного углерода.

Производство УНТ и УНВ после 1998–1990 годов все в большей степени ориентируется на использование пиролитических методов. Первые крупные установки, использующие пиролитические процессы, были созданы американской компанией «Хайперин Кетелисиз» (Hyperion Catalysis Int. Inc) и японской фирмой «Шова (Сёва) Дэнко» (Showa Denko Co.). Позже в Англии стал применяться каталитический

пиролиз C_2H_4 , во Франции – каталитический пиролиз C_2H_4 , в Швейцарии – каталитический пиролиз *изо*- C_5H_{10} или C_2H_2 , в Китае – каталитический пиролиз C_2H_4 или C_2H_6 . В Германии методом каталитического пиролиза углеводородов производятся МУНТ с торговой маркой «Baytubes®», в Бельгии подобный способ применяют для синтеза одно-, двух- и многослойных нанотрубок. К этим процессам примыкают интенсивно разрабатываемые процессы NiPco и CoMoCAT, которые были охарактеризованы выше.

В 1998 г. Смолли предсказал, что экономичный процесс получения ОУНТ из газовой фазы в количествах, измеряемых тоннами, будет создан в течение 10 лет.

Аппаратурное оформление процессов. Подавляющая часть научной и патентной литературы по синтезу УНТ и УНВ посвящена периодически действующим реакторам. Процессы пиролиза с летучим катализатором проводят в *инжекционных* реакторах, которые могут быть

горизонтальными и вертикальными. При этом УНТ и УНВ осаждаются или на стенках реактора, или в газовом объеме. Вертикальные реакторы с осаждением продукта в объеме имеют преимущества при организации непрерывного производства. Именно такие реакторы используются японскими компаниями «Шова Денко», «Никкисо» (Nikkiso Co., Ltd.) и, вероятно, некоторыми другими.

Детали аппаратурного оформления процесса NiPco не опубликованы, однако американская компания «Карбон Нанотекнологиз» (Carbon Nanotechnologies, Inc.) к началу 2005 г. планировала выпускать таким способом до 45 кг/сут. материала, содержащего ОУНТ. В 2005 г. производство, как объявлено, должно было возрасти до 454 кг в смену.

Аппаратура для осуществления пиролиза с катализатором на носителе более разнообразна. Процессы могут проводиться в неподвижном, перемешиваемом, фильтрующем и взвешенном слоях.

Реакторы с *неподвижным слоем* могут быть двух типов – с обогреваемыми и с холодными стенками. Первые представляют собой обогреваемую трубу, в которую помещают лодочку с катализатором и подают исходный углеродсодержащий газ. Вторые используют обогреваемую (в частности, джоулевым теплом) подложку. Все реакторы с неподвижным слоем работают периодически, малопроизводительны и используются исключительно в лабораториях.

Производительность реакторов с *фильтрующим слоем* катализатора (катализатор уложен на пористое ложное днище, через которое снизу вверх подается газ) несколько выше, поскольку обеспечивают участие в процессе не только внешней поверхности слоя. Однако они также работают периодически или полупериодически и имеют гидродинамические ограничения.

Взвешенный слой катализатора реализуется в нескольких вариантах: падающий слой, восходящий слой, псевдооживленный (кипящий) слой, фонтанирующий слой и виброоживленный (виброкипящий) слой. Реактор полупериодического действия с падающим слоем описан в патенте американской компании «Хайперин Кетелисиз». Его диаметр 0,3 м, общая высота 20 м, высота реакционной зоны 10 м. Компания производит МУНТ диаметром ~10 нм под фирменным названием FIBRIL®.

Лабораторный реактор восходящего слоя разработан в Исследовательском институте компании «Хонда» (г. Колумбус, США). Его производительность составляет 30 г/ч по катализатору, или ~6 г/ч по ОУНТ чистотой ~95%. Катализатор Fe–Al₂O₃ с продуктом отделяют от газового потока в серии циклонов. Процесс может быть легко масштабирован.

Реакторы с псевдооживленным слоем используются в процессе CoMoCAT (см. выше), реализуемом американской компанией «Саутвест Нанотекнолоджиз» (SouthWest NanoTechnologies, Inc), а также для пиролиза углеводородов компаниями Англии, Франции и КНР.

Так, компания «Томас Сван» (Thomas Swan & Co. Ltd.), используя разработки Кембриджского университета, в 2004 г. объявила о пуске пилотной установки по производству ОУНТ диаметром меньше 2 нм под маркой Elicarb™. Пиролиз CH₄, наполовину разбавленного Ar, предположительно проводят на псевдооживленных частицах силикагеля, содержащего Ni.

Компания «Наноледж» (Nanoledge) во Франции в 2003 г. выпускала 150 г. ОУНТ в сутки.

Еще в 2001 г. специалистами из университета г. Циньхуа (КНР) была создана установка для полупериодического производства УНВ с производительностью до 15 кг/ч. Китайские специалисты считают, что процесс проходит в реакторе со слоем агломерированных наночастиц.

В университете Кентукки (США) предложена схема каталитического разложения CH₄ в непрерывно действующем реакторе кипящего слоя, сочетающегося с производством электроэнергии из выделяемого водорода с помощью топливных элементов и возвращения непрореагировавшего CH₄ в цикл.

Пилотная установка периодического действия с реактором виброоживленного слоя для каталитического пиролиза метана создана в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Главный недостаток описанных процессов в псевдооживленном и виброоживленном слоях состоит в трудности организации противоточного движения фаз, что накладывает ограничения на производительность и эффективность использования катализаторов. Кроме того, гидродинамические особенности процесса псевдооживления также накладывают некоторые ограничения. В этом отношении горизонтальные противоточные реакторы имеют преимущества.

Непрерывно действующие лабораторные реакторы горизонтального типа с виброожиженным или перемешиваемым слоем и противотоком газовой и твердой фаз разработаны в РХТУ им. Д.И. Менделеева (рис. 118). При диаметре трубы 60 мм и ее длине 1000 мм производительность виброреактора в процессе каталитического пиролиза CH_4 достигала 12–15 г/ч по УНВ и до 7 г/ч по МУНТ.

Разработана и испытана близкая по устройству и принципу действия пилотная установка с перемешиваемым слоем в трубчатом вращающемся реакторе (Форро, 2003). При диаметре кварцевой трубы 80 мм и ее длине 750 мм производительность установки по пиролизу C_2H_2 составила 100 г МУНТ в сутки.

Своеобразный реактор с обновляемой реакционной поверхностью (ссыпного типа) создан в Московской академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова и испытан на Воскресенском производственном объединении «Минеральные удобрения».

5.3. Другие методы получения нанотрубок. Нанобумага. Макроволокна. Природные нанотрубки.

Дуговая возгонка графита в среде газообразных или жидких углеводородов может приводить к повышению выхода УНТ, поскольку наряду с возгонкой-десублимацией графита здесь протекает пиролиз углеводородов. Ее варианты, а также использование графитового анода, заполненного смесью поливинилового спирта с сульфатом или нитратом железа, применение электродугового распыления никелевого анода в среде органических растворителей (Институт проблем материаловедения, Украина) можно классифицировать как комбинированные.

Помимо описанных выше двух групп, разработано большое число других методов получения УНТ. Классифицировать их можно по используемым источникам углерода. Исходными соединениями служат: *графит и другие формы твердого углерода, органические соединения, неорганические соединения, металлоорганические соединения.*

Графит может быть превращен в УНТ несколькими путями: интенсивным шаровым помолом с последующим высокотемпературным отжигом; электролизом расплавленных солей; расщеплением на отдельные графеновые листки и последующим самопроизвольным скручиванием этих листков.

Установлено, что при шаровом помоле в результате механохимического воздействия образуются зародыши, которые представляют собой наночастицы металлов и деформированные графеновые слои, содержащие пятиугольные циклы, а также полностью разупорядоченный углерод. Последующий отжиг вызывает

формирование МУНТ двух типов: диаметром менее и более 20 нм. Источником первых служит разупорядоченный углерод, из которого образуются базальные плоскости (002) графита, вторых – частицы катализатора, на которых реализуется механизм «твердое тело – жидкость – твердое тело». В том и другом случае вырастают закрытые нанотрубки.

Для образования МУНТ рулонной структуры используют интеркаляцию щелочных металлов (калия) в графит с последующим погружением интеркалата в воду и озвучиванием.

Описаны процессы электролиза расплавленных LiCl, NaCl или LiCl–SnCl₂ в электролизере с угольными электродами. Электроэрозия электродов вызывает образование шлама, в котором среди сферических и полиэдрических частиц содержатся МУНТ. Метод позволяет выделять и ОУНТ.

Учеными из Кембриджского университета в 2003 г. было установлено, что при продолжительном ведении процесса в расплавленном NaCl катод сильно эродирует, плотность тока меняется и процесс нарушается. Даже после преодоления этого явления, а также анодного эффекта и образования на катоде слоя жидкого натрия половина получаемых УНТ была покрыта слоем аморфного углерода.

Весьма простой метод синтеза МУНТ из графита описан китайскими учеными из университета г. Чанчуня. Стержень из чистого графита нагревается до температуры красного каления (выше 800 °С) на воздухе и затем погружается в ледяную воду. Происходит небольшой хлопок, вода становится замутненной за счет появления нанотрубок. Повторение циклов позволяет выделить трубки с выходом до 40%.

Аморфный углерод может быть превращен в УНТ при обработке в гидротермальных условиях. Из **технического углерода** (сажа) УНТ получались при высокотемпературной трансформации в присутствии катализаторов или без них, а также при взаимодействии с водяным паром под давлением.

Нанотрубчатые структуры содержатся в продуктах вакуумного отжига (1000 °С) пленок **алмазоподобного углерода** в присутствии катализатора. Несколько более сложный прием, названный авторами «быстрой термической обработкой», включает две стадии: напыление на подложку аморфного углерода вместе с катализатором (Fe) и последующий отжиг при 1200 °С в течение 30–60 с в токе N₂ или Ar с образованием МУНТ.

Наконец, каталитическая высокотемпературная трансформация **фуллерита** C₆₀ или его обработка в гидротермальных условиях также ведут к образованию УНТ.

Почти фантастическим представляется проект получения длинных однородных ОУНТ путем непрерывного введения молекул фуллерена во внутреннюю полость УНТ с одного конца, коалесценции этих молекул при ~1200 °С и вытягивании получающейся ОУНТ с другого конца УНТ, которая служит матрицей. Расчеты с

помощью молекулярно-динамического моделирования показывают, что такой процесс вероятен.

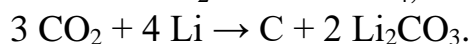
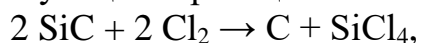
Напыление углерода в вакууме на наностержни из Ag с последующим растворением матрицы позволяет синтезировать аморфные УНТ.

Среди **органических соединений** для синтеза НТ непиролитическими методами использованы *ацетилен* (электрохимический синтез при температурах ниже комнатной), *этанол* (взаимодействие с магнием при высоких температурах в автоклаве), *раствор гексахлорбензола в бензоле* (восстановление в автоклаве металлическим калием при 350 °С в присутствии солей Co и Ni в качестве катализатора), *динитробензол*, *пикриновая кислота* и другие энергонасыщенные производные (взрывной синтез), *перфторированные углеводороды* (восстановление амальгамами щелочных металлов), а также *политетрафторэтилен*, *поливинилиденхлорид*, *поливинилхлорид* и другие полимеры (твердофазный метатезис).

Взаимодействие в автоклаве при высоких температурах магния с этанолом ведет к образованию МУНТ со средним диаметром 50 нм, а магния с бутанолом (500 °С) – многослойных микро- и наноконусов с наибольшим диаметром 100–600 нм и углом конусности около 30°. В продуктах восстановления этанола обнаружены также Y-образные и сильно разветвленные УНТ.

Исходным веществом для сольвотермического синтеза МУНТ при 310 °С служил также *этоксигированный полиоксиэтиленэфир*, который взаимодействует с Na в присутствии добавок SiCl₄.

Число **неорганических источников** НТ невелико: это *карбиды и карбонитриды металлов*, которые используются для термического разложения в вакууме или хлорирования, *диоксид углерода*, участвующий в реакции восстановления литием:



Уже в первых экспериментах по каталитическому синтезу УНТ электродуговым методом было замечено, что частицы катализатора (карбиды) покрываются оболочкой из нескольких графитизированных слоев, которые служат источниками УНТ. Механизм формирования таких частиц, получивших название «морские ежи», состоит в образовании пересыщенных растворов углерода в металле или карбиде, последующем выделении углерода из этих растворов и корневом росте УНТ. «Морские ежи» наблюдались на частицах YC₂, LaC₂, GdC₂, TiC и твердого раствора C в Ni.

Нагревание карбонитрида кремния в статической атмосфере N₂ при 1400 °С или в токе N₂ при 1850 °С позволяет получать МУНТ диаметром 10–25 нм и длиной до 1 мкм.

Разложение SiC может быть проведено при лазерном или резистивном нагревании аморфных порошков в вакууме. Для

разложения можно использовать монокристаллический SiC. При выдерживании монокристаллических пластинок гексагонального SiC (политип 6H-SiC) в глубоком вакууме при 1650 °C на полированной Si-стороне с ориентацией (0001) образовывались ОУНТ, причем их распределение не было случайным.

Трубки ориентировались под определенными углами к ступенькам на поверхности (например, на поверхности с параллельными ступеньками – параллельно или перпендикулярно ступенькам).

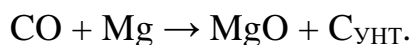
При разложении монокристаллического SiC, ориентированного по (0001) и отполированного, при 1500 °C в вакууме удалось за 10 ч получить пленку толщиной 225 нм из ДУНТ. Трубки диаметром около 1 нм были выстроены перпендикулярно поверхности и, что обращает на себя внимание, принадлежали к типу зигзага. Такая структура связана с проявлением топотактического соответствия графенов, образующих ДУНТ, и подложки.

Исследование разложения ориентированной пленки монокристаллического SiC показало, что скорость роста УНТ на грани C втрое выше, чем на грани Si.

Хлорирование SiC, B₄C и тугоплавких карбидов других химических элементов обычно используется для получения пористого углерода с высокой удельной поверхностью. Предполагается, что при этом образуются и УНТ.

Изменение температуры хлорирования карбидов позволяет регулировать размер пор с высокой точностью. Наиболее узкое распределение пор по размерам достигнуто при хлорировании Ti₃SiC₂.

К неорганическим предшественникам можно отнести Co(CO)₃NO, из которого при взаимодействии в замкнутом сосуде с Mg при 1000 °C формируются МУНТ. В действительности предшественником является CO, который выделяется при разложении карбонила и создает в реакционном пространстве давление. Реакция описывается простым уравнением:



Интересно, что получаемый после кислотной отмывки катализатора продукт помимо обычных трубок содержал сплюснутые, несколько похожие на ленты нити. Стенки сплюснутых УНТ содержали 13–40 графеновых слоев, их внутренний диаметр менялся от 29 до 80 нм, а отношение диаметра к толщине составляло 2,04–2,22. Кроме того, в определенных условиях с большим выходом выделялись МУНТ, заполненные нанопроволоками Co. Диаметр нанопроволок составлял около 20 нм, а длина – несколько микрон.

В 2003 г. был предложен метод получения НТ путем термического разложения металлоорганических соединений, которые одновременно служат источником углерода и катализатора. Одним из таких соединений является дифениленовый комплекс карбонила кобальта, разложение которого с 1,2,4,5-тетракис(фенилэтинил)бензолом (рис. 119) при 650–1400 °C дает МУНТ.

Почти количественный выход УНТ достигается при термическом разложении дифенилэтилкобальта и дифенилэтилникеля.

Углеродные нанотрубки существуют *в природе*. Группа мексиканских исследователей обнаружила их в образцах нефти, извлеченных с глубины 5,6 км (Веласко-Сантос, 2003). Диаметр МУНТ составлял от нескольких нанометров до десятков нанометров, длина достигала 2 мкм. Некоторые из них были заполнены различными наночастицами.

Конические формы, образованные графенами, также существуют в природе. Они образуются под действием метаморфических жидкостей и были обнаружены при исследовании образцов минералогического музея Мичиганского технологического университета (г. Хьюстон, США). В отличие от материалов, полученных в лабораториях, они характеризуются довольно большим разбросом углов конусности. Большая их часть имеет угол, равный 60° , т. е. образована при внедрении трех пятиугольных циклов в сетку из шестиугольников. Предполагается, что они являются не правильными конусами, а представляют собой подобие спирали (конического «бумажного кулька»).

5.4. Очистка углеродных нанотрубок

Ни один из распространенных способов получения УНТ не позволяет выделить их в чистом виде. Примесями к НТ могут быть фуллерены, аморфный углерод, графитизированные частицы, частицы катализатора.

Применяют три группы методов очистки УНТ:

- 1) разрушающие,
- 2) неразрушающие,
- 3) комбинированные.

Разрушающие методы используют химические реакции, которые могут быть окислительными или восстановительными и основаны на различиях в реакционной способности различных углеродных форм. Для окисления используют либо растворы окислителей, либо газообразные реагенты, для восстановления – водород. Методы позволяют выделять УНТ высокой чистоты, но связаны с потерями трубок.

Неразрушающие методы включают экстрагирование, флокуляцию и селективное осаждение, микрофильтрацию с перекрестным током, вытеснительную хроматографию, электрофорез, селективное взаимодействие с органическими полимерами. Как правило, эти методы малопродуктивны и неэффективны.

Вместе с тем, показано, что очистка ОУНТ, полученных лазерно-термическим методом, путем фильтрации с озвучиванием позволяет получить материал чистотой более 90% с выходом 30–70% (в зависимости от чистоты исходной сажи).

Экстрагирование применяется исключительно для удаления фуллеренов, при большом количестве которых их извлекают сероуглеродом или другими органическими растворителями.

Основную массу катализатора и носителя катализатора удаляют отмывкой в серной и азотной кислотах, а также их смеси. Если носителем катализатора служит силикагель, кварц или цеолиты, применяют фтористоводородную кислоту или растворы щелочей. Для удаления оксида алюминия применяют концентрированные растворы щелочей. Металлы-катализаторы, окклюдированные в полости УНТ или окруженные графитовой оболочкой, при этом не удаляются.

Аморфный углерод удаляют либо окислением, либо восстановлением. Для восстановления используют водород при температуре не ниже 700 °С, для окисления – воздух, кислород, озон, диоксид углерода или водные растворы окислителей. Окисление на воздухе начинает протекать при 450 °С. При этом часть УНТ (преимущественно наименьшего диаметра) окисляется полностью, что способствует раскрытию остальных трубок и удалению не удаленных при первичной кислотной обработке частиц катализаторов. Последние выводят вторичной отмывкой в кислоте. Для получения наиболее чистого продукта операции кислотной и газовой очистки могут повторяться несколько раз, сочетаться друг с другом и с физическими методами.

В некоторых случаях первичную кислотную очистку проводят в две стадии, с использованием сначала разбавленной кислоты (для удаления основной массы катализатора и носителя), а затем концентрированной (для удаления аморфного углерода и очистки поверхности УНТ) с промежуточными операциями фильтрации и промывки.

Поскольку частицы оксидов металлов катализируют окисление УНТ и вызывают снижение выхода очищенного продукта, используется дополнительная операция их пассивирования путем перевода во фториды действием SF_6 или других реагентов. Выход очищенных УНТ при этом повышается.

Для очистки материалов, получаемых дуговым и лазерно-термическим методом в университете Райса (США), было разработано несколько методов. «Старый» метод включал операции окисления 5 М HNO_3 (24 ч, 96 °С), нейтрализацию $NaOH$, диспергирование в 1%-ном водном растворе Тритона X-100, фильтрацию с перекрестным током. К его недостаткам относится соосаждение гидроксидов Ni и Co вместе с УНТ, трудности удаления графитизированных частиц и органических солей Na , вспенивание при сушке в вакууме, низкая эффективность фильтрации, большая длительность процесса и низкий выход очищенных трубок.

«Новый» метод предусматривал окисление 5 М HNO_3 в течение 6 ч, центрифугирование, промывку и нейтрализацию осадка $NaOH$, повторное окисление HNO_3 с повторным центрифугированием и нейтрализацией, промывку метанолом, диспергирование в толуоле и отфильтровывание. Этот метод также не позволяет

добиться полной очистки, хотя по выходу УНТ (50–90%) превосходит «старый» метод.

Использование органических растворителей непосредственно после кипячения в кислоте позволяет удалить 18–20% примесей, половина которых приходится на фуллерены, а другая – на растворимые углеводороды.

Полученные дуговым методом ОУНТ (5% катализатора, состоящего из Ni, Co и FeS с отношением 1:1:1) сначала окисляли на воздухе при 470 °С в течение 50 мин во вращающейся лабораторной печи, затем удаляли примеси металлов многократной промывкой 6 М HCl, добиваясь полного обесцвечивания раствора. Выход ОУНТ, содержащих менее 1 мас.% нелетучего остатка, составил 25–30%.

Разработан процесс очистки дуговых ОУНТ, включающий помимо окисления на воздухе и кипячения в HNO₃, обработки раствором HCl и нейтрализации УЗ-диспергирование в диметилформамиде или *N*-метил-2-пирролидоне с последующим центрифугированием, испарением растворителя и вакуумным отжигом при 1100 °С.

Описана очистка пиролитических ОУНТ и МУНТ в две стадии: путем длительного (12 ч) озвучивания при 60 °С в растворе H₂O₂ для удаления углеродных примесей на первой стадии и озвучивания 6 ч в HCl для удаления примеси Ni на второй. После каждой стадии проводили центрифугирование и фильтрацию.

Для очистки ОУНТ, полученных методом NiPco и содержащих до 30 мас.% Fe, также описан двухстадийный метод, включающий окисление на воздухе (в частности, в микроволновой печи) и последующую отмывку концентрированной HCl.

Еще большее число стадий (диспергирование в горячей воде при озвучивании, взаимодействие с бромной водой при 90 °С в течение 3 ч, окисление на воздухе при 520 °С в течение 45 мин, обработка 5 М HCl при комнатной температуре) использовано для очистки МУНТ, полученных пиролизом раствора ферроцена в бензоле и содержащих до 32 мас.% Fe. После промывки и сушки при 150 °С в течение 12 ч содержание Fe снизилось до нескольких процентов, а выход составлял до 50%.

Окисление газами может привести к развитию пористости НТ и НВ, длительное кипячение в азотной кислоте – к полной деградации этих веществ.

При относительно большом количестве кремния (лазерно-термический способ) первичный продукт нагревают в концентрированной фтористоводородной кислоте, затем добавляют HNO₃ и ведут обработку при 35–40 °С еще 45 мин. Операции связаны с использованием сильно корродирующих сред и выделением ядовитых газов.

Для удаления цеолита, используемого при получении ОУНТ каталитическим пиролизом паров этанола, окисленный на воздухе продукт обрабатывают водным раствором NaOH (6 н) при кратковременном (5 мин) озвучивании, а собранный на фильтре остаток отмывают HCl (6 н).

Отделение ОУНТ от примесей других форм углерода и металлических частиц может быть проведено при ультразвуковом диспергировании трубок в растворе полиметилметакрилата в монохлорбензоле с последующей фильтрацией.

Для очистки ОУНТ часто рекомендуют использовать их функционализацию. Описан, в частности, метод, включающий три последовательных операции: функционализацию с использованием

азометинилида в среде диметилформаида (см. разд. 4.5), медленное осаждение функционализированных ОУНТ при добавлении диэтилового эфира к раствору трубок в хлороформе, удаление функциональных групп и регенерация ОУНТ нагреванием при 350 °С и отжигом при 900 °С. На первой стадии происходит удаление металлических частиц, на второй – аморфного углерода. Содержание Fe в трубках NiPco, очищенных таким методом, снижается до 0,4 мас. %.

Взаимодействие с ДНК может использоваться для разделения металлических ОУНТ от полупроводниковых. В лабораториях имеется широкий набор разнообразных однониточных ДНК, выбирая которые удается добиться селективного обволакивания и последующего разделения исходной смеси на фракции хроматографическим методом.

К физическим методам относится переводение исходной смеси в водный раствор с помощью длительной ультразвуковой обработки в присутствии поверхностно-активных веществ или обволакивающих растворимых полимеров, микрофльтрация, центрифугирование, высокоэффективная жидкостная хроматография, гель-проникающая хроматография. Получение дисперсий, пригодных для хроматографии, использовали прививку цвиттер-ионов (см. разд. 4.5).

Предполагается, что развитие хроматографических методов позволит разделять УНТ не только по длине и диаметру, но и по хиральности, отделять трубки с металлическими свойствами от трубок с полупроводниковым типом проводимости. Для разделения ОУНТ с различными электронными свойствами испытано селективное осаждение металлических трубок в растворе октадециламина в тетрагидрофуране (амин прочнее адсорбируется на полупроводниковых трубках и оставляет их в растворе).

Примером использования неразрушающих методов очистки и разделения УНТ по размерам служит также способ, разработанный учеными из Швейцарии и США. Исходный материал, полученный дуговым методом, с помощью додецилсульфата натрия переводили в водный коллоидный раствор (концентрация ПАВ была слегка выше критической концентрации мицеллообразования). При повышении концентрации ПАВ получали агрегаты УНТ, которые отфильтровывали при интенсивном озвучивании через трековые мембраны с порами 0,4 мкм. После повторного диспергирования в воде операцию повторяли несколько раз, добиваясь желательной степени очистки УНТ.

Метод капиллярного электрофореза малопроизводителен, хотя позволяет не только очищать УНТ, но и разделять их по длине или диаметру. При разделении используют дисперсии, стабилизированные ПАВ или растворимыми полимерами. Об очистке и разделении УНТ методом диэлектрофореза см. в разд. 4.13.

Разработан неразрушающий метод разделения очищенных и укороченных УНТ по фракциям с отличающимися по размеру трубками в перекрестных (асимметричных) потоках жидкости.

Для укрупнения частиц металлов-катализаторов проводят отжиг в водороде при 1200 °С, после чего растворяют металлы в кислоте. Полное

удаление металлов-катализаторов и носителей катализаторов вне зависимости от формы их нахождения в смеси может быть проведено высокотемпературным (1500–1800 °С) вакуумным отжигом. При этом удаляются и фуллерены, УНТ увеличиваются в диаметре и становятся менее дефектными. Для полного отжига дефектов требуются температуры выше 2500 °С. Вакуумный отжиг при 2000 °С использован для повышения устойчивости МУНТ к кислотной обработке.

Для очистки от примесей углеродных волокон, образующихся при пиролизе углеводородов, рекомендовано замораживание жидким азотом.

Выбор того или иного варианта очистки зависит от состава очищаемой смеси, структуры и морфологии НТ, количества примесей и от требований к конечному продукту. В пиролитических УНТ и особенно УНВ содержится меньше аморфного углерода или вовсе его нет.

При оценке чистоты УНТ наибольшую трудность представляет определение содержания примеси аморфного углерода. Раман-спектроскопия (см. гл. 8) дает лишь качественную картину. Более надежным, но в то же время и трудоемким методом является спектроскопия в ближней ИК-области (Иткис, 2003).

В США создан стандарт чистоты ОУНТ.

5.5. Получение композитов с углеродными нанотрубками

Композиты, как известно, состоят из наполнителей и матрицы. Для достижения хороших механических свойств композитов используют наполнители из механически прочных материалов, которые способны воспринимать напряжения, в менее прочной матрице, которая распределяет напряжения. Наибольшее значение имеют прочные композиты с волокнистыми наполнителями, причем волокнами считаются все частицы, длина которых превышает диаметр или ширину не менее чем в 100 раз.

Матрицами композитов с УНТ могут быть *полимерные* и *керамические* материалы, *металлы* и сплавы. Наибольшее внимание привлекают композиты на полимерной основе.

Роль УНТ в композитах *на полимерной основе* может быть множественной. Во-первых, трубки придают композитам *жесткость*, что связано с высоким модулем упругости при растяжении (~1 ТПа). Во-вторых, УНТ обладают высокой упругой деформацией (до 5%), что повышает *предел прочности при растяжении* на порядок по сравнению с обычными полимерами. В-третьих, УНТ значительно повышают *удельные* (отнесенные к массе) *значения прочности и жесткости*. Это значит, что заметные улучшения свойств достигаются при меньших по сравнению с другими наполнителями количествах вводимых УНТ, а

также что при больших объемных концентрациях УНТ могут получаться композиты со свойствами, которые не могут быть достигнуты с другими наполнителями. В-четвертых, УНТ *многофункциональны*, поскольку их введение значительно повышает не только механические характеристики, но также электропроводность и теплопроводность полимеров. Наконец, добавки УНТ позволяют *расширить диапазон рабочих температур* композитов на основе некоторых полимеров благодаря повышению температуры перехода в стеклообразное состояние.

Небольшие количества УНТ в полимерной матрице позволяют снимать электростатические заряды и повышают теплостойкость термически неустойчивых материалов. Композиты с УНТ могут поглощать и рассеивать радиоизлучение, а так как они обладают функциональными свойствами, то способны быть основой разнообразных приборов и устройств.

Вместе с тем при создании композитов на основе полимеров с УНТ встречаются специфические трудности.

Во-первых, они связаны с необходимостью достижения *определенной прочности связи* матрицы и наполнителя. Слишком низкая или слишком высокая прочность связи не обеспечивает достижения хороших механических свойств композита. В случае слабой связи УНТ могут выщелушиваться в условиях динамических (переменных) нагрузок. Для достижения оптимальной прочности используют функционализированные УНТ.

Во-вторых, склонность УНТ к образованию сrostков и агрегированию затрудняет *однородное распределение* трубок в объеме композита.

В-третьих, еще труднее достигается укладка *ориентированных* УНТ (например, уложенных параллельно или перекрестно друг другу).

В-четвертых, морфология и свойства самих УНТ сильно отличаются. Однослойные нанотрубки могут быть высокочистыми и очищенными в разной степени, отожженными и неотожженными, отожженными при той или иной температуре, в течение того или иного времени, функционализированными и нефункционализированными, функционализированные теми или иными группами, функционализированные в той или иной степени, – все эти материалы сильно отличаются по свойствам друг от друга и от различных МУНТ или УНВ, которые образуют еще более широкий перечень разнообразных материалов.

В-пятых, пока отсутствуют модели поведения УНТ в полимерах и композитов с УНТ, слабо изучены реологические свойства композитов.

В-шестых, для промышленного применения важно соотношение *себестоимость–эффективность* (цена–качество), которое в первые годы производства УНТ было явно сдвинуто в сторону цены, сильно

ограничивало области применения композитов с УНТ и лишь постепенно меняется с понижением себестоимости трубок.

Предполагается, что в системе МУНТ–поликарбонат вокруг каждой трубки формируется полимерный слой, структура и свойства которого отличаются от присущих самой матрице. Подвижность молекул полимера в пределах этого слоя ограничена. Растрескивание композита при механических нагрузках происходит не на поверхности раздела МУНТ–матрица, а в пределах этого слоя. Толщина переходного слоя увеличивается при функционализации УНТ. Так, введение до 2,5 об.%

МУНТ в полипропилен повышает модуль упругости, но не влияет на предел прочности при растяжении. Трубки, несмотря на большое отношение их длины к диаметру, обычно являются довольно короткими (длина не превышает 10–20 мкм), поэтому не оказывают такого же упрочняющего действия, как обычные волокна. Кроме того, при слабом межфазном взаимодействии с матрицей они просто выталкиваются (вышелушиваются) при динамических нагрузках.

Введение МУНТ в полистирол вызывает сначала снижение предела прочности на растяжение, причем чем больше объемная доля трубок, тем ниже предел прочности. Однако при достижении некоторой концентрации МУНТ предел прочности перестает уменьшаться, а при дальнейшем увеличении концентрации растет, достигает и превосходит значение для чистого полистирола. Функционализированные МУНТ характеризуются меньшей величиной падения предела прочности и при меньшей объемной концентрации обеспечивают превышение предела прочности, свойственного полистиролу.

Введение 1,5 мас.% МУНТ с ковалентно привязанными молекулами белка ферритина вдвое повышают модуль поливинилового спирта.

При создании композитов с использованием дисперсий УНТ определенное значение имеет выбор растворителя. Небольшие остаточные количества растворителя в композите влияют на его механические свойства.

Несмотря на трудности, уже созданы композиты с полиэтиленом высокой плотности (кристаллическим и аморфным), полипропиленом, хлорированным полипропиленом, полистиролом, эпоксидной смолой, нейлоном, полианилином, полипирролом, полиамидами, полиэфирами, поликарбонатами и их смесями, поливиниловым спиртом, полиметилметакрилатом, полибутилентерефталатом, полифениленсульфидом, полиэфирэфиркетонем, полиимидами, поли-9-винилкарбазолом, поли-*n*-фениленбензотриазолом, поливинилиденфторидом, сополимерами трифторэтилена, фторзамещенными эластомерами. При этом использованы такие процессы, как введение УНТ в расплав, введение в растворы,

полимеризация *in situ*, в частности миниэмульсионная полимеризация, УЗ-полимеризация, радиационная полимеризация (см. Брейер, Сундарарадж, 2004).

Плохие механические свойства композитов из-за слабого взаимодействия УНТ с полимерной матрицей и трудности достижения структурной однородности могут быть существенно улучшены путем создания многослойных полиэлектролитных композитов (Мамедов, 2002). Для этого подложку (стеклянная пластинка, кремниевый диск и др.) попеременно окунали в дисперсии карбоксилированных ОУНТ и в раствор полиэлектролита. После каждых пяти циклов вместо раствора разветвленного полиэтиленimina использовали раствор полиакриловой кислоты. Получаемые таким образом композиты содержат до 50% ОУНТ с толщиной, зависящей от числа циклов. По величине предела прочности на разрыв композит приближается к керамике.

Разработан способ однородного распределения УНТ в геле с получением материала, свойства которого могут изменяться под действием электрического тока. При растирании смеси ОУНТ с ионной жидкостью, содержащей катион имидазола и PF_6^- , в агатовой ступке образуется очень вязкий «баки-гель». Гель можно наносить с помощью струйного принтера или полимеризовать, если использовать ионную жидкость, способную полимеризоваться при нагревании. Полученный композит с 3,8 мас.% УНТ имеет динамическую прочность, в пять раз превышающую прочность полимера и проводимость при комнатной температуре 0,56 С/см. Понижение температуры геля приводит к дальнедействующему упорядочению молекул ионной жидкости и образованию материала, напоминающего кристалл.

Однослойные УНТ, покрытые ДДБСН, удается ввести в матрицу из полимерного *N*-изопропилакриламидного геля с поперечными связями. Объем геля сильно зависит от температуры, поэтому ее изменение может вызывать сжатие. При этом концентрация упорядоченно уложенных УНТ сильно повышается. Сжатый таким образом гель повышает концентрацию трубок до значений, недостижимых при диспергировании в воде.

На упрочняющее действие УНТ в полимерной матрице влияет величина удельной поверхности трубок.

Одним из приемов создания высокопрочных композитов на основе полимеров является использование в качестве наполнителей МУНТ с тонкими покрытиями из SiO_2 .

В одной из первых работ такого рода трубки функционализировали полиаллиламингидрохлоридом, водную дисперсию функционализированных трубок вводили в золь, который после тщательного перемешивания гелировали добавлением аммиака и тетраэтоксисилана.

Композиты с керамической матрицей могут быть получены каталитическим пиролизом, соосаждением с использованием стабилизированных водных дисперсий или методом золь-гель с применением также водных дисперсий. Обычные методы спекания порошков для таких композитов не всегда эффективны, поэтому применяют спекание с помощью искровой плазмы и других методов.

Механическая прочность керамических композитов, содержащих SiO_2 и ~6 мас.% УНТ, примерно вдвое выше, чем у обычной керамики. Созданы композиты на основе керамики Si_3N_4 . Керамический композит на основе Al_2O_3 с 5–10% УНТ и 5% порошкообразного Nb оказался в 5 раз более устойчивым к растрескиванию и в 10^{13} раз более электропроводным, чем обычная керамика из Al_2O_3 . Поскольку УНТ были уложены параллельно друг другу, тепловые свойства композита оказались необычны: он проводит тепло в одном направлении и отражает в перпендикулярном ему.

Перспективно введение УНТ в бетон, например путем предварительного покрытия частиц портланд-цемента небольшим количеством трубок.

Интересные свойства проявил композит MgB_2 -УНТ. Его температура перехода в сверхпроводящее состояние падает по мере увеличения концентрации УНТ, однако даже при 40 ат.% остается на уровне 24 К (при такой концентрации Al композит с MgB_2 теряет свойства сверхпроводника). При концентрации УНТ между 24 и 40 ат.% и температуре выше 40 К композит является полупроводником, а при температуре ниже 32 К – сверхпроводником.

Композиты УНТ с металлами имеют свои особенности и отдельные области применения. Созданы композиционные материалы медь-нанотрубки с коэффициентом теплопроводности 1,3 кВт/(м·К) и высокотеплопроводные композиты алюминий-нанотрубки.

5.6. Получение нанобумаги и макроволокон из углеродных нанотрубок и с углеродными нанотрубками

Нанобумага из спутанных УНТ или УНВ является своеобразным аналогом бумаги и углеродной бумаги. Она может быть получена несколькими путями: фильтрованием взвеси через тонкопористые фильтры, испарением растворителя из коллоидного раствора, прессованием смеси УНТ или УНВ с добавками. Тонкая нанобумага может быть прозрачной или полупрозрачной. Один из образцов, полученных И.В.Аношкиным в РХТУ им. Д.И. Менделеева, показан на рис. 120.

Фильтрование взвеси ОУНТ в магнитном поле с последующим отжигом в вакууме позволяет получать плотную нанобумагу с

ориентированными трубками (их оси параллельны направлению магнитного поля).

Во избежание образования сростков при фильтрации дисперсии УНТ используют разбавленные дисперсии и вакуумную фильтрацию с высокой скоростью.

Таким путем из дисперсии ОУНТ в хлороформе (0,2 мг/л) при фильтрации в течение нескольких секунд получали тонкую (10–20 нм) прозрачную электропроводную нанобумагу.

Японская компания «Мицуи» (Mitsui), упомянутая в разд. 2.5 как производитель фуллеренов, в 2002 г. создала мощности по производству нескольких килограммов наностручков в год. Объявлено о выпуске 120 т в год МУНТ диаметром 20 нм.

Макроволокна, содержащие УНТ, должны, как и сами трубки, иметь рекордные механические характеристики, поэтому разработке методов их получения уделяется большое внимание. Намечено несколько методов получения макроволокон с УНТ: непосредственный синтез пиролизом с летучим катализатором; нанопрядение; вытягивание из органических дисперсий; вытягивание из дисперсии в олеуме.

Кроме того, разрабатываются методы получения макроволокон, содержащих УНТ в матрице из полимерных материалов или обычных углеродных волокон.

В совместной пионерской работе Университета г. Циньхуа (КНР) и Политехнического института Ренсселер (США) использовали пиролиз с «летучим» катализатором, в частности пиролиз паров *n*-гексана, ферроцена и тиофена, разбавленных водородом (Чжу, 2002). Раствор ферроцена и тиофена в гексане впрыскивали в поток водорода, подаваемого в верхнюю часть вертикального обограваемого реактора. Нити диаметром ~0,3 мм из сростков ОУНТ (диаметр индивидуальных трубок находился между 1,1 и 1,7 нм) собирали в донной части реактора. Модуль Юнга этих нитей составлял 49–77 ГПа. Производительность лабораторной установки составляла ~0,5 г/ч.

Исследование получаемых нитей показало, что они содержат ОУНТ диаметром от 1,1 до 1,7 нм, примеси Fe и аморфного углерода. Длина нитей достигала 20 см, диаметр – ~0,3 мм. Модуль Юнга волокон оценен величиной 49–77 ГПа, однако с учетом неплотности укладки для самих ОУНТ он должен по расчетам составлять 100–150 ГПа. Позднее было показано, что получаемые таким путем волокна имеют иерархическую структуру: отдельные ОУНТ собраны в сростки, которые, в свою очередь, образуют нити диаметром 1–10 мкм.

Процесс был существенно модифицирован в Кембриджском университете (Ли, 2004). Раствор ферроцена (0,23–2,3 мас.%) и тиофена (1,0–4,0 мас.%) в этаноле впрыскивали в диспергированном виде в верхнюю часть нагретого до 1050–1200 °С вертикального реактора, куда

одновременно подавали водород. По словам авторов работы, образовывался аэрогель, который напоминает «упругий дым», содержит слабо связанные между собой УНТ и может либо увлекаться газовым потоком, либо механически извлекаться из нижней части реактора (рис. 121). При оптимизации условий проведения процесса пиролиз сопровождался образованием ОУНТ диаметром от 1,6 до 3,5 нм, которые были собраны в сростки диаметром 30 нм. Описанным методом удалось получить макроскопические волокна, состоящие из МУНТ. Объявлено о разработке усовершенствованного процесса, который предполагается довести до промышленных масштабов.

Нанопрядение – процесс вытягивания и скручивания сразу множества УНТ из пленки, представляющей собой «лес» упорядоченно расположенных трубок, – напоминает обычное прядение кудели, получение ниток из хлопка или коконов тутового шелкопряда.

Спутанные волокна при ручном прядении одной рукой выдергивают из кудели, расправляют, при необходимости вытягивают, равняют, собирают в пучок определенной толщины, а другой рукой с помощью веретена, к которому прикрепляют конец нити, скручивают. Скручивание придает материалу прочность.

Нанопрядение первоначально вели вручную. Исходным материалом здесь служили пленки толщиной около 100 мкм, которые укладывали перпендикулярно направлению вытягивания (УНТ при этом располагаются параллельно направлению вытягивания нити), захватывали несколько десятков или сотен расположенных на краю пленки УНТ или их сростков и вытягивали, одновременно закручивая (рис. 122). Удивительным оказалось то, что сравнительно короткие УНТ, длина которых соответствует толщине пленки, позволяют получать непрерывное волокно. Оказывается, что для этого достаточно ван-дер-ваальсовых сил, которые обуславливают образование сростков трубок.

Диаметр получаемого макроволокна (в первых экспериментах – от ~150 мкм до ~3 мм) определяется количеством одновременно вытягиваемых УНТ, т. е. шириной захвата при вытягивании. По оценкам, из 1 см² пленки можно получить 10 м пряжи. Предел прочности на растяжение волокна из одиночной скрученной нити составляет 150–300 МПа, а волокна из двух скрученных нитей от 250 до 460 МПа. Прочность удалось увеличить при инфильтрации поливинилового спирта, а также (более чем в 6 раз) при вытягивании нагретого волокна.

Вытягивание из дисперсий основано на процессах самосборки УНТ, которая может происходить под действием электрического или магнитного поля, поверхностных акустических волн, а также за счет капиллярных явлений.

Ориентирование УНТ в электрическом поле происходит благодаря их поляризации, которая связана с большим отношением длины трубок к их диаметру. Для демонстрации ориентирования в дисперсию ОУНТ в диметилформамиде ($\sim 0,01$ г/л) вводили неподвижный отрицательный платиновый электрод и перемещаемый электрод из обычного углеродного волокна. Углеродное волокно располагали перпендикулярно поверхности жидкости и медленно вытягивали. После полного вывода углеродного волокна из раствора на его кончике образовывалось волокно диаметром 2–10 мкм (зависит от длительности и скорости вытягивания) и длиной до 5 см, состоящее из ориентированных УНТ.

Близкий к описанному метод был использован для получения макроволокна из ОУНТ, диспергированных в водном растворе ПАВ. Небольшую порцию раствора удерживали в кольцевом металлическом противоэлектроде, расположенном перпендикулярно поверхности Земли, а вытягивание вели с помощью электрода из заостренной вольфрамовой проволоки при напряжении 10 В и частоте тока 2 МГц. При скорости вытягивания 100 мкм/мин диаметр получаемых волокон составлял 30–200 нм, длина – до 1 см. В отдельных опытах из раствора вытягивали сразу два таких волокна.

Вытягивание из дисперсии ОУНТ в олеуме занимает особое место благодаря особым свойствам этой дисперсии. Из жидкокристаллической фазы, содержащей УНТ (см. разд. 4.13) удается получать волокна без добавления ПАВ или полимеров.

Первые волокна были сформованы из дисперсии, содержащей 4 мас.% ОУНТ. Более приемлемым оказалось использование 8%-ной дисперсии в 102%-ной кислоте. Дисперсию выдавливали через капилляр диаметром менее 125 мкм и коагулировали водой, диэтиловым эфиром или разбавленной H_2SO_4 , затем наматывали на фторопластовый барабан, проводя все операции в сухом боксе. Затем волокна сушили в вакуумной печи при 100 °С и отжигали в токе H_2 –Ar (1:1) при 850 °С.

Волокна состоят из «сверхсростков» (канатов) диаметром 200–600 нм, образованных сростками диаметром около 20 нм. Индивидуальные УНТ располагаются в них преимущественно вдоль оси волокон. Модуль Юнга и предел прочности на растяжение волокон равны примерно 120 МПа, их плотность – от 0,87 до 1,11 г/см³ (зависит от режима коагуляции).

Для получения макроволокон из УНТ в принципе можно использовать капиллярные силы (см. разд. 4.13).

Волокна из полимеров, содержащие УНТ, – второй по значимости волокнистый материал, который может найти очень широкое применение. Для их получения предложено несколько методов. В промышленности применяют три основных метода вытягивания полимерных волокон: из расплава; из раствора с испарением растворителя («сухой» метод); из раствора с коагуляцией в жидкости («мокрый» метод).

Первый способ пригоден для легкоплавких полимеров, расплав которых имеет сравнительно малую вязкость, второй и третий – если полимеры при плавлении склонны к разложению или образуют вязкий расплав. Примером третьего способа является получение волокна кевлар, которое вытягивают из раствора поли-*n*-фенилентеревфаламида в H_2SO_4 , короткое время охлаждают на воздухе и подвергают коагулированию в специальной ванне.

Одна из главных проблем, возникающих при введении УНТ в расплав или раствор полимеров перед вытяжкой волокон, заключается в трудности однородного диспергирования трубок. Такое диспергирование удастся провести лишь при очень низких концентрациях УНТ (обычно не более 0,5 мас.%). При повышении концентрации трубки образуют комковатые агрегаты, которые не только не улучшают механические свойства композитов, но могут ухудшать их.

Прочность получаемых волокон с наполнителем из УНТ сильно зависит от того, как уложены трубки, являются ли они прямыми или изогнутыми, поэтому упорядоченной укладке и ориентированию УНТ в волокнистых композитах уделяют большое внимание. Укладку УНТ параллельно оси волокна и выпрямление часто проводят вытягиванием готового волокна с уменьшением диаметра.

Для получения пленок и волокон на основе полиметилметакрилата ОУНТ диспергировали в диметилформамиде путем длительного озвучивания. Образовавшиеся после испарения растворителя таблетки расплавляли, расплав экструдировали через отверстие диаметром 0,60 мм и вытягивали с большой скоростью, получая волокна диаметром 10–75 мкм. Было отмечено, что повышение концентрации УНТ ведет к резкому росту вязкости расплава и ухудшению качества получаемого волокна, поэтому концентрация была ограничена величиной 8 мас.%.

Композиционные волокна на основе полистирола или полиэтилена с ориентированными ОУНТ получали с помощью двухвалкового экструдера. Последующее вытягивание волокон диаметром 100 мкм из расплава полиэтилена при концентрации УНТ 20 мас.% позволило увеличить модуль упругости на 450%.

Введение УНТ в полимеры может не привести к улучшению свойств композита из-за слабого взаимодействия трубок с матрицами. Для усиления этого взаимодействия УНТ предварительно функционализируют (см. разд. 4.2, 4.3 и 4.5).

Так, УНТ функционализировали *n*-бутиллитием, ковалентно связывали с хлорированным полипропиленом и только после этого вводили в полимерную матрицу. Бутиллитий реагировал в местах дефектов, привитые цепочки полимера обеспечивали очень интенсивный межфазный перенос нагрузки. В результате при введении всего 0,6 об.% УНТ модуль Юнга увеличился в 3 раза, предел прочности на растяжение – в 3,8 раза, а прочность – в 4 раза. По прочности материал приближался к стали.

Выпускаемое в промышленных масштабах волокно зайлон – поли-*n*-фениленбензоксобистиазол (ПБО, самое прочное полимерное волокно) – имеет предел прочности при растяжении 5,8 ГПа. Его получают из

раствора в полифосфорной кислоте и применяют для изготовления баллистических материалов, например в бронежилетах. Сотрудники Технологического института штата Джорджия, Исследовательской лаборатории ВВС, Исследовательского центра в Ленгли и Университета им. Райса (все – США) ввели 10 мас.% НТ в виде сростков в волокно зайлон и добились повышения прочности на 50%. Кроме того, удвоилась жесткость, на 50% снизилась усадка, возросла на 40 °С температура размягчения и повысилась стойкость к растворителям. Если же разбить сростки ОУНТ на отдельные трубки, их концентрацию можно снизить до 0,1 мас.%.

Трубки могут способствовать улучшению ориентации полимерных цепочек в композите, снижению степени их спутанности и повышению скорости кристаллизации. ПБО был синтезирован в присутствии ОНТ в полифосфорной кислоте, из полученного лиотропного жидкористаллического раствора волокно вытягивали сухим методом.

Сопоставление свойств волокон из ПБО с разным количеством введенных ОУНТ приведено в табл. 10.

Таблица 10. Влияние добавок ОУНТ на механические свойства волокна

	Диаметр, Напряжение мкм	Модуль упругости, ГПа	Деформация до разрушения, %	Деформация при растяжении, ГПа	Напряжение при сжатии, ГПа
ПБО/0	22	138	2,0	2,6	0,35
ПБО/5	25	156	2,3	3,2	0,40
ПБО/10	25	167	2,8	4,2	0,50

В ПБО/5 и ПБО/10 трубки не были собраны в сростки или агрегаты. В то же время при введении в ПБО 15% ОНТ наблюдалось большое количество их сростков.

Из растворов получены и волокна на основе полиакрилонитрила с ОУНТ. Введение 10 мас.% трубок привело к существенному повышению механических свойств волокна: модуль растяжения почти удвоился и достиг 16,2 ГПа, предел прочности на растяжение увеличился до 0,33 ГПа, температура стеклования возросла до 143 °С.

Для вытягивания волокон из полиакрилонитрила с МУНТ использовали раствор полимера в диметилацетамиде. Вытяжка волокна с 5 мас.% МНТ сухим способом привела к укладке трубок параллельно оси волокна. Испытано введение МУНТ трех типов: полученных пиролизом из газовой фазы, графитизированных при 2800 °С и обработанных NaCN для прививки CN-групп. Получены волокна с

улучшенными механическими характеристиками: прочность на разрыв увеличилась на 31%, модуль – на 36%, предел текучести – на 46%.

Растворный метод использован для формирования волокон на основе полипропилена. Введение всего 1 мас.% ОУНТ привело к увеличению предела прочности при растяжении на 40% и повышению модуля на 55%.

Особое место при изготовлении полимерных волокон занимает *электростатическое формование* – процесс, запатентованный еще в 1934 г. и состоящий в создании на струе исходного раствора или расплава полимера электрического заряда и направлении удлиняющихся в высоковольтном поле капель раствора в виде тонких волокон на перемещаемый (вращающийся) электропроводный коллектор (рис. 123). При изменении концентрации полимера и параметров процесса метод позволяет получать волокна диаметром от 20 нм до нескольких микрон.

Волокна с УНТ методом электростатического формования были получены из сополимера полианилина с полистиролом и из полиуретана. Процесс может быть использован для выделения нановолокон из полиакрилонитрила с последующим их превращением пиролизом при 1000 °С в углеродные нановолокна. Для введения в полиакрилонитрил поверхность очищенных ОУНТ функционализировали. Процесс вели при потенциале ~1,5 кВ/см. Готовые волокна с 10 мас.% УНТ имели диаметр 300–350 нм и неоднородную (негладкую) поверхность, напоминающую булыжную мостовую. Их модуль Юнга был близок к 2,0 ГПа, что вдвое выше свойственного волокну без добавок, а термическую устойчивость, несколько превышающую показатель для исходного волокна.

Волокна с гладкой поверхностью были получены при уменьшении концентрации ОУНТ до 4 мас.%. Их формовали из раствора, содержащего полилактоновую кислоту, полиакрилонитрил и диметилформамид, стабилизировали 30 мин при 200 °С на воздухе, карбонизировали 1 ч в токе азота при 750 °С и графитизировали 1 ч тоже в токе азота при 1100 °С. Показано, что прочность волокон при введении УНТ заметно возрастает (табл. 11).

Таблица 11. Характеристики волокон

Образец	Максимальная прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа	Удлинение, %
ПАН	8,9	0,23	18,9
ПАН + 1% ОНТ	19,4	0,65	8,4

Для введения МУНТ в полиэтиленоксид трубки диспергировали в воде (0,35 мас.%), используя в качестве стабилизаторов додецилсульфат натрия или гуммиарабик, и к дисперсии добавляли раствор полиэтиленоксида (3–6 мас.%) в водном растворе спирта (40 об.% этанола).

Оригинальный метод получения макроволокон с УНТ был разработан во Франции (Виголо, 2000). Сущность этого метода, который можно назвать *динамической экстракцией растворителя*, состоит в том, что ОУНТ диспергируют в водном растворе додецилсульфата натрия при УЗ-воздействии и через стеклянный капилляр вводят струю этого раствора в попутный поток полимерного раствора, содержащего 5 мас.% поливинилового спирта.

Скорость струи поддерживают ниже скорости потока. В струе спирт частично вытесняет ПАВ, что приводит к нарушению стабильности коллоидной системы, выделению ОУНТ и образованию из них сетки, которая при сжатии и уплотнении струи также сжимается. При этом за счет различия в скоростях движения струи и основного потока происходит укладка отдельных ОНТ преимущественно вдоль оси волокна. Важным условием является более высокая вязкость раствора поливинилового спирта и ламинарный режим движения жидкости при образовании волокон.

Использование капилляров определенного сечения позволило получать либо волокна (диаметр капилляра 1 мм), либо ленты (сечение капилляра 0,5 мм x 50 мкм или 1 мм x 100 мкм). Эти волокна промывали чистой водой для удаления ПАВ и полимера, затем сушили. Несмотря на наличие в исходном материале ~50% примесей нетрубчатых углеродных материалов, модуль упругости волокон составлял до 15 ГПа, что на порядок выше, чем для трубок, получаемых в виде нанобумаги. Скорость получения волокна составляла около 1 см/мин, длина лабораторных образцов волокна – до 10 см.

Эффектной демонстрацией превосходства полученных волокон над обычными углеродными волокнами служат фотографии, на которых волокна из ОУНТ завязаны узлом (обычные волокна при изгибании ломаются).

Схема использованной лабораторной установки приведена на рис. 124. Волокна состоят из сростков однослойных НТ, цепочек поливинилового спирта, графитизированных частиц и частиц катализатора. При этом УНТ и цепочки полимера ориентированы преимущественно вдоль оси волокна.

Морфология волокон весьма своеобразна: в центральной их части находятся спутанные сростки диаметром 10–30 нм из однослойных НТ (своего рода «фетр»), в то время как вблизи поверхности – оболочка из расположенных параллельно оси волокна и плотно упакованных отдельных нитей диаметром примерно 0,2–2,0 мкм. Объем пор волокон составлял 0,2 см³/г, размер пор находился в диапазоне от 1,5 до 20 нм со средним размером около 8 нм.

В усовершенствованном процессе исходными служили ОУНТ, полученные методом HiPco и переведенные с помощью раствора додецилсульфата натрия (1,2 мас.%) в дисперсию (0,3 мас.% НТ). Коагулирование проводили в водном растворе, содержащем 5 мас.% поливинилового спирта, при скорости подачи дисперсии 50 мл/ч и скорости вращения раствора полимера 100 мин⁻¹. Волокна трижды промывали водой, сушили на воздухе при комнатной температуре и затем пропитывали водным раствором ацетона (массовое отношение компонентов раствора 1:1).

Важной операцией является растягивание разбухших волокон под нагрузкой, которая позволяла улучшать степень укладки НТ в волокнах. После этого волокна, растянутые в разной степени, отжигали в инертной среде при 1000 °С. Показано, что электрическое сопротивление исходных волокон составляет более 800 Ом·см, в то время как растягивание на 35% понижает его до 200 Ом·см. У отожженных волокон эти показатели равны соответственно ~0,025 и ~0,010 Ом·см и достигают 0,007 Ом·см при растягивании на 80%. Коэффициент теплопроводности при 300 К при вытягивании волокон сильно увеличивался и достигал ~ 10 Вт/(м·К) при растяжении на 58,4%.

Компания «Нанолеж» (Nanoledge, г. Монпелье, Франция) предполагает довести процесс до промышленных масштабов.

Недостатком волокон, получаемых по французскому способу, является их склонность к набуханию в водных растворах электролитов (диаметр волокон увеличивался примерно на 200%). Даже после многодневной отмывки волокон от поливинилового спирта, который удерживается трубками довольно прочно, увеличение диаметра превышает 50%. Во избежание этого рекомендовано отжигать волокна в вакууме при 400 °С в течение 1 ч.

Непрерывный или полунепрерывный метод получения волокон из стабилизированных ПАВ коллоидных растворов состоит во введении стабилизированной дисперсии ОУНТ в центральную часть потока поливинилового спирта в стеклянной трубке, расположенной соосно со шприцем, и наматывании получающегося волокна на специальную бобину (Долтон, 2004). Волокно затем пропускать через несколько промывочных ванн с ацетоном и водой. Метод позволяет получать несколько сотен метров композитного волокна диаметром 50 мкм.

В качестве ПАВ здесь использовали додецилсульфат лития. Волокно, содержащее 60 мас.% ОНТ и 40 мас.% поливинилового спирта, в 7 раз прочнее, в 300 раз жестче и более чем в 10000 раз длиннее полученного ранее (200 м за одну операцию). По пределу прочности на растяжение (1,8 ГПа) оно превосходит волокна, полученные французскими специалистами (Виголо, 2000), в 7 раз, а методом нанопрядения – в 10^4 раз.

Уникальным природным материалом, который обладает высокой прочностью и рекордной способностью поглощать энергию, является паутина. Она часто служит образцом для создания искусственных материалов и ориентиром при сравнении свойств. Оказалось, что предел прочности на растяжение волокна из поливинилового спирта при введении УНТ был повышен до 3,2 ГПа, что вдвое превосходит значения для лучшей паутины. Это волокно до разрыва поглощает 570–600 Дж/г, в то время как лучшая паутина – 165, волокно «спектра» и кевлар – 33 Дж/г. По величине нормализованного по плотности модуля Юнга оно вдвое превосходит стальную проволоку, а по жесткости превышает ее в 20 раз. При оптимальном составе волокон они могут растягиваться до разрыва на 400%.

Главными проблемами при промышленном производстве волокон к началу 2005 г. являлись низкая скорость вытягивания (~100 см/мин) и высокая цена (более 0,03 долл. США за 1 м волокна диаметром 10 мкм).

Сообщалось об изготовлении с волокнами из ОУНТ тканей и актюаторов (исполнительных механизмов, см. разд. 6.3), из тканей возможен выпуск военного обмундирования нового поколения

Волокно из ОУНТ получено из дисперсии, стабилизированной молекулами ДНК. Оно оказалось менее электропроводным, но более прочным, чем при стабилизации ДДСН.

Вопросы и задания к главе 5

1. Дайте классификацию методов получения углеродных нанотрубок.
2. Перечислите разновидности электродугового метода синтеза углеродных нанотрубок.
3. Опишите принципы электродугового метода синтеза углеродных нанотрубок.
4. Какова роль катализаторов при синтезе углеродных нанотрубок методом возгонки-десублимации графита?
5. Охарактеризуйте лазерно-термический метод синтеза углеродных нанотрубок и попытайтесь оценить его перспективность.
6. Назовите разновидности пиролитических методов синтеза углеродных нанотрубок, сравните их с другими методами.
7. Углеводороды каких классов используются для пиролитического синтеза углеродных нанотрубок, какие вещества можно считать наиболее перспективными?
8. Дайте характеристику процессу NiPco.
9. Расскажите о получении углеродных нанотрубок пиролизом с катализатором на носителе.
10. В чем особенности процессов получения углеродных нанотрубок пиролизом углеводородов с «летучим» катализатором.
11. Перечислите способы активирования процессов пиролиза.
12. Какие катализаторы используют при получении углеродных нанотрубок пиролизом, как получают катализаторы?
13. Каковы особенности кинетики пиролитического синтеза углеродных нановолокон?
14. В чем состоит роль катализатора при пиролитическом синтезе углеродных нанотрубок?
15. Опишите основные механизмы образования углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом.
16. Охарактеризуйте основные типы реакторов для производства углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом.
17. Каковы основные операции очистки углеродных нанотрубок?
18. Как получают композиты с углеродными нанотрубками?
19. В чем состоят трудности введения углеродных нанотрубок в полимерные матрицы?
20. Каковы методы получения макроволокон с углеродными нанотрубками?

6. Области применения углеродных нанотрубок и нановолокон

6.1. Композиты

Многообразие углеродных нанотрубок и нановолокон, широкий диапазон их свойств и почти неограниченные возможности модифицирования позволяют говорить о них как об основе принципиально нового поколения материалов. Наиболее представительными обещают стать композиты с нанотрубками.

Интерес к композитам обусловлен тремя основными причинами: высокими электропроводностью, теплопроводностью и прочностью ОУНТ и МУНТ с малым числом слоев. Описаны композиты на основе полимеров, керамики, металлов и сплавов, однако наибольшее внимание уделяется полимерам (см. разд. 5.5). В настоящее время созданы композиты на основе термопластов и термоусадочных полимеров. Введение УНТ или УНВ придает полимерам функциональные свойства. Для авиации и космической техники особое значение имеют легковесные композиты.

При создании *электропроводных композитов* с диэлектрической матрицей и электропроводным наполнителем имеют значение три фактора: собственная проводимость частиц наполнителя, количество введенного наполнителя, форма частиц наполнителя. При введении электропроводных частиц одного и того же вещества проводимость композита (или его сопротивление) меняется в зависимости от количества введенного наполнителя примерно так, как показано на рис. 125. Ниже определенной концентрации добавок проводимость не меняется. Лишь при достижении концентрации, отвечающей *порогу перколяции* (для изометричных частиц металлов он близок к 30%), когда хотя бы часть зерен наполнителя оказывается соединенной в непрерывные цепочки или сети, проводимость начинает довольно резко увеличиваться. Нитевидные частицы образуют электропроводные сети при гораздо меньших концентрациях и значительно снижают порог перколяции. Однако ОУНТ и МУНТ, имеющие разное отношение длины к диаметру и разную плотность, отнесенную к единице длины, ведут себя по-разному (рис. 126).

При использовании матрицы из эпоксидной смолы и ОУНТ порог перколяции снижается до 0,1–0,2%, что в 10 раз ниже, чем при введении углеродных волокон диаметром 200 нм. Еще более значительно в этом отношении УНТ, у которых длина превышает диаметр в 1000 и более раз, превосходят обычно применяемую сажу (технический углерод). Большие добавки сажи (до 50% по объему) к тому же заметно снижают механическую прочность композитов, в то время как небольшие добавки НТ увеличивают прочность.

Композиты на основе пластиков с наполнителями из УНТ могут применяться для снятия электростатических зарядов и защиты от электромагнитного излучения.

Установлено, что для получения композитов, не накапливающих статическое электричество, в полимеры необходимо ввести всего 0,03–0,04 мас.% ОУНТ или 1–3 мас.% МУНТ диаметром 10–12 нм, 7–9 мас.% углеродных волокон и 12–15 мас.% сажи. Электропроводные композиты необходимы, например, для изготовления шлангов и трубок, по которым подаются горючие газы или жидкости. Здесь нанотрубки далеко превосходят наполнители из частиц металлов и пока не имеют конкурентов среди материалов для бытовой электронной техники.

Тонкие полимерные пленки с ОУНТ хорошо проявили себя в космосе (покрытия антенн, оптики, зеркал). В США особое значение придают созданию кузовов и деталей автомобилей из электропроводных композитов на основе полимеров. Электропроводность в этом случае необходима для того, чтобы окрашивание кузовов проводить наиболее эффективным и экологичным электростатическим методом (с использованием заряженных капелек краски).

Благодаря высокой теплопроводности УНТ многие композиты отличаются повышенной теплостойкостью по сравнению с исходными полимерами и меньшей склонностью к возгоранию.

Так, МУНТ и наночастицы глины при введении этилен-винилацетат в количестве по 2,4 мас.% проявляют своеобразный синергетный эффект и снижают пиковую мощность выделения тепла с 580 кВт/м² без добавок до 370 кВт/м² (введение 4,8% глины снижает мощность до 470 кВт/м²).

Введение нанотрубок в полимеры позволяет создавать новые классы композитов конструкционного назначения.

Например, твердость по Виккерсу при введении 2% ОУНТ увеличивается в 3,5 раза, а коэффициент теплопроводности при введении 1% ОУНТ удваивается. Добавки 1% трубок повышают модуль упругости полистирола и прочность на разрыв соответственно на 42 и 25%.

Композиты с УНТ и УНВ могут служить средством защиты от электромагнитного излучения с высокой эффективностью (однократное и множественное отражение волн). Из композитов с УНТ можно создавать антирадарные покрытия. На основе термопластичных эластомеров созданы композиты, содержащие до 30 мас.% УНТ и обладающие памятью формы.

Заполнение фотоактивных полимеров (например, поли-*n*-фениленвинилена) УНТ с определенными характеристиками позволяет создавать функциональные композиты с фотолюминесцентными и электролюминесцентными свойствами. Введение УНТ в поли-*m*-фениленвинилена-ко-2,5-диоктокси-*n*-фениленвинилена увеличивает его электропроводность почти на 8 порядков и мало сказывается на фотолюминесцентных и электролюминесцентных свойствах полимера.

При введении ОУНТ в прозрачные полимеры получают материалы, способные заменить единственный прозрачный электропроводный композит из оксидов индия и олова. Высокая

технологичность новых материалов обусловлена тем, что они гибки, в то время как оксиды отличаются хрупкостью.

Перспективны композиты медицинского назначения.

Интересные свойства проявили композиты на основе эпоксидной смолы с МУНТ. Оказалось, что по амортизирующему действию они в 15 раз превосходят саму смолу. Модуль потерь (Loss modulus), определяющий общее количество рассеиваемой энергии в цикле, у композита на два порядка превышает значения для традиционных вязкоэластичных полимеров.

Композиты с МУНТ в виде уплотнительных колец в конструкции автомобилей проявили значительно лучшие свойства, чем композиты с техническим углеродом.

Следует указать на некоторые противоречивые тенденции при создании композитов с УНТ: их прочность увеличивается при параллельной укладке трубок, в то время как более высокие и однородные по всем направлениям значения электро- и теплопроводности достигаются при хаотичной укладке.

Введение стабилизированных дисперсий УНТ в органических растворах полимеров (например, полиметилметакрилата) в воду позволяет добиться однородного распределения трубок в композите.

Разработан метод нанесения композитной пленки, содержащей полимеры и НТ, на различные подложки с помощью лазерной абляции мишени соответствующего состава.

Введение УНТ в никелевое электролитическое покрытие на нержавеющей стали значительно увеличивает его коррозионную устойчивость.

Композиты на основе Al_2O_3 с 15 об.% ОУНТ имеют проводимость, превышающую свойственную матрице на 13 порядков величины. В то же время создать композиты на керамической основе, в которых УНТ проявили бы свои прочностные характеристики, долгое время не удавалось. Лишь в 2003 г. методом плазменно-искрового спекания были получены композиты на основе Al_2O_3 , содержащие 10 об.% ОУНТ и имеющие трещиностойкость (коэффициент интенсивности напряжений) $9,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, что значительно выше показателей для матрицы ($3,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$).

6.2. Функциональные устройства

Исключительно малые размеры нанотрубок и нановолокон позволяют создавать *полевые эмиттеры электронов* (см. Бонар, 2001; Елецкий, 2002). Это очень важная потенциальная область использования УНТ и УНВ, поскольку источники электронов широко применяются в информационных технологиях и играют немалую роль в жизни

общества. Распространенные ныне довольно громоздкие электронно-лучевые трубки с горячими катодами уже интенсивно вытесняются жидкокристаллическими средами и полевыми эмиттерами для плазменных дисплеев. Полевые эмиттеры по большинству показателей превосходят не только горячие катоды, но и жидкокристаллические устройства. Они не требуют затрат энергии на подогрев, являются безынерционными и могут применяться для создания осветительных ламп, газоразрядных трубок, генераторов рентгеновского и микроволнового излучения, электронных проекторов, приборов для электронной литографии. Хотя устройства с полевыми эмиттерами уже производятся в промышленных масштабах (используются эмиттеры из алмазов, тугоплавких или благородных металлов), поиск эмиттерных материалов продолжается.

Идеальный материал для эмиттеров должен быть электропроводным, механически прочным, дешевым, удобным при обработке и находиться в виде частиц нанометрических размеров, преимущественно волокнистых и выстроенных перпендикулярно поверхности электропроводной подложки. Всем этим требованиям отвечают нанотрубки. Привлекает то, что радиус кривизны кончиков УНТ чрезвычайно мал, а массовое производство трубок может быть легко организовано. В больших уличных табло в качестве эмиттеров могут использоваться пленки из хаотично уложенных НТ.

Величина тока эмиссии с металлических поверхностей в вакуум подчиняется уравнению Фаулера–Нордхейма:

$$I = C_1 E^2 \exp(-C_2/E),$$

где E – напряженность электрического поля у поверхности эмиттера, C_1 и C_2 – постоянные, зависящие помимо прочих факторов от работы выхода электрона (C_1) и от геометрии эмиттера (C_2).

Работа выхода электрона ϕ зависит от наличия и плотности дефектов и функциональных групп. Величина ϕ для углерода по данным разных авторов составляет 5–7 эВ (расчетная величина для кромок графенов составляет 6,3 эВ). Постоянная C_2 пропорциональна диаметру кончика эмиттера. На характеристики влияет также величина межэлектродного пространства.

Полевая эмиссия УНТ была впервые зарегистрирована в России. (Чернозатонский, 1995). Характеристиками эмиттеров являются пороговые значения напряженности поля E_{to} (напряженность включения) и E_{thr} (рабочая напряженность), при которых достигаются значения плотности тока 10 мкА/см² и 10 мА/см². Для пленок из МУНТ E_{to} составляет 1–2 В/мкм, E_{thr} – 1,5–5,0 В/мкм, хотя экспериментальные значения варьируют в более широких пределах. Достигнута плотность тока в 4 А/см², что значительно выше величин, требуемых для создания приборов.

Производство полевых эмиттеров с УНТ намного проще, чем, например, с вольфрамовыми или алмазными острями; они могут изготавливаться простым и производительным методом трафаретной печати.

Схема полевого эмиттера с катодами из УНТ приведена на рис. 127. Оригинальная конструкция полевого эмиттера разработана в НИИФП (г. Зеленоград). Как видно из рис. 128, этот эмиттер плоский, причем УНТ выращиваются на катализаторе, слой которого задает диаметр трубок.

Главной проблемой, которую не удалось до конца преодолеть, является деградация ОУНТ. В этом отношении у ДУНТ и тонких МУНТ, имеющих такое же пороговое напряжение, как и ОУНТ, есть преимущество благодаря большему времени жизни. С целью увеличения времени жизни в качестве эмиттеров испытаны кольца диаметром 80–200 нм из сростков УНТ. Для устройств с УНТ требуются более совершенные люминофоры. Кроме того, эмиссия идет с определенных энергетических состояний, в отличие от металлов, для которых характерно плавное ее изменение. Светильники с нанотрубками безопаснее ртутных люминесцентных ламп.

В 2000 г. на фирме «Самсунг» был создан первый 9-дюймовый цветной дисплей с полевыми эмиттерами из УНТ. Фирма «Оксфорд Инструментс» (Oxford Instruments) с 2002 г. выпускает портативные источники рентгеновского излучения.

Развивается применение НТ в качестве *носителей электрохимических катализаторов* в низкотемпературных топливных элементах с полимерными мембранами. Определяющую роль здесь играют наряду с электропроводностью высокая удельная поверхность нанотрубок и возможность получения на них частиц катализаторов (платина, палладий, сплавы платина-рутений) оптимального нанометрового размера при высокой плотности. В Японии для этой цели в переносных топливных элементах на метаноле предполагается использовать углеродные нанорожки.

Эффективность топливных элементов с углеродными наноматериалами может в несколько раз превышать эффективность элементов с наиболее популярным в последнее время материалом из специально подготовленной сажи «Вулкан» (Vulcan XC-72)» Японская корпорация «Ниппон электроникс» (NEC) объявила о разработке топливных элементов на метаноле, которые за счет использования углеродных нанорожек по эффективности на 20% превосходят другие топливные элементы и к 2005 г. предполагала выпустить их в продажу в качестве питания для переносных бытовых приборов и устройств типа ноут-бука. Топливные элементы имеют в 10 раз большую энергетическую емкость, чем литиевые батареи.

Высокой эффективностью обладают *суперконденсаторы* (ультраконденсаторы, молекулярные конденсаторы, молекулярные накопители) на основе углеродных НТ и НВ. Как и обычные конденсаторы, топливные элементы, а также электромеханические *актюаторы* (исполнительные механизмы), суперконденсаторы обычно

состоят из двух электродов, разделенных изолирующим слоем, способным транспортировать ионы.

Суперконденсаторы представляют собой два электрода, погруженных в электролит (апротонная жидкость) и разделенных мембраной-сепаратором. В них используется эффект двойного электрического слоя. Емкость обычных плоских конденсаторов C обратно пропорциональна межэлектродному расстоянию, в то время как емкость суперконденсаторов определяется расстоянием d между зарядами на электроде и противозарядами в электролите. Кроме того, она прямо пропорциональна удельной поверхности материала электродов S : $C = AS/d$ (A – коэффициент пропорциональности). В случае УНТ величина d может составлять нанометры (у обычных конденсаторов – микроны), S – сотни $\text{м}^2/\text{г}$, поэтому суперконденсаторы с УНТ отличаются весьма высокой емкостью, достигающей около 200 Ф/г. Поскольку МУНТ имеют большие значения доступной поверхности, то суперконденсаторы на их основе по емкости превосходят приборы с ОУНТ. Особое значение играет модифицирование МУНТ, ведущее к увеличению удельной поверхности и достигаемое взаимодействием их с HNO_3 , твердым КОН или иными способами. В суперконденсаторах можно монтировать МУНТ в виде нанобумаги из спутанных трубок,

Запас энергии в конденсаторах зависит от применяемого при заряде напряжения U и емкости C : $W = CU^2/2$. Суперконденсаторы с УНТ отличаются высокой плотностью достигаемой мощности (до 30 кВт/кг) и энергии (до 7 Вт·ч/кг) и в этом отношении превосходят электрические батареи и аккумуляторы.

Заряд суперконденсаторов происходит при небольшом электрическом напряжении и требует очень мало времени. Так, созданы конденсаторы с МУНТ, сохраняющие прямоугольную форму вольтгаммограмм при скорости сканирования 1000 мВ/с.

Для получения тонких пленок из УНТ, работающих как электроды суперконденсаторов с высокой плотностью энергии, используют осаждение из концентрированных дисперсий УНТ или активированных УНВ. Для консервации высокой пористости после активирования с помощью КОН используют функционализированные УНВ, например олигоанилином.

Осаждением МУНТ на Al-электроды (каталитическим пиролизом C_2H_2 , разбавленного N_2) изготовлены суперконденсаторы с удельной емкостью $120 \text{ Ф}/\text{см}^3$

Существуют приемы активирования материалов на основе УНТ для использования в суперконденсаторах. Так, электрохимическая обработка в HNO_3 позволила уменьшить удельную поверхность сростков ОУНТ и количество в них мезопор при одновременном увеличении количества микропор. Фторирование

ОУНТ с последующим нагреванием при 900 °С также изменяет пористость и структуру пор материала и увеличивает удельную емкость.

Главное, что сдерживает широкое применение УНТ в суперконденсаторах, – высокая цена материалов.

Электрохимические *актюаторы* (преобразуют электрическую энергию в механическую) с УНТ требуют для работы напряжения всего в несколько вольт, в то время как пьезоэлектрические блоки – порядка 100 В, а электрострикционные актюаторы (здесь деформация пропорциональна квадрату напряженности поля) – более 1000 В. К достоинствам актюаторов с нанотрубками относится их возможность работать при высоких температурах: на воздухе – до 350 °С, в инертной среде – до 1000 °С. Они отличаются высокой деформацией (более 1%), которая на порядок превышает этот показатель у других устройств. По генерируемому механическому напряжению (достигнутое значение 26 МПа) устройства с УНТ в 100 раз превосходят человеческие мускулы и приближаются к высокомолекулярным промышленным ферроэлектрикам (~40 МПа).

Актюаторы могут работать в среде биологических жидкостей и заменять естественные мускулы. Предполагается использовать их, например, в микрохирургических инструментах, для работы в условиях открытого космоса и при высоких температурах, для регулирования шага лопаток авиационных двигателей.

На основе МУНТ созданы актюаторы размером ~300 нм, способные поворачивать ротор на 180 ° и вращать его на 360 °, причем все устройство смонтировано на кремниевом чипе. Такое устройство, в отличие от био-актюаторов и био-моторов, способно действовать в широком диапазоне частот, температур и при различных внешних условиях (глубокий вакуум, агрессивные среды и др.).

Электроды из НТ благодаря высокой обратимой емкости могут использоваться в *литиевых* (литий-ионных) *батареях*. В современных батареях катоды выполнены из оксидов переходных металлов (Li_xCoO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$), а аноды – из графита или разупорядоченного углерода. Металлический литий и ионы лития могут быть интеркалированы в межтрубные пространства сростков трубок, между слоями МУНТ рулонной структуры или УНВ, содержащих множественные дефекты. Литий может заполнять внутренние полости открытых УНТ.

Максимально достигнутое значение емкости для ОУНТ составляет 1200 мА·ч/г, однако оно сильно зависит от способа изготовления электрода. Полученные пиролизическим методом МУНТ имеют больше дефектов, чем дуговые трубки, и проявляют более высокую емкость. К непреодоленным недостатками устройств относится наличие необратимой емкости, изменение напряжения при разряде, большой гистерезис в циклах заряд-разряд.

Промышленные батареи в начале 2000-х гг. имели емкость 330 мА·ч/г. В конце 2004 г. специалисты из США продемонстрировали лабораторную батарею, которая

характеризовалась удельной энергией 600 Вт ч/кг и импульсной удельной мощностью 3 кВт/кг.

Введение УНТ в обычные свинцово-кислотные аккумуляторы увеличивает срок их службы.

«Лес» нанотрубок проявил себя как функциональный материал в эффективных *солнечных батареях*.

Применение УНТ в электронике обещает значительное уменьшение размеров электронных схем и электронных устройств при одновременном снижении затрат энергии и резком повышении быстродействия. Можно говорить о том, что УНТ сегодня являются одним из важнейших материалов нанoeлектроники.

Простейшие *диоды* из ОУНТ могут быть «собраны» сочленением двух трубок с различным характером проводимости или путем локального внедрения дефектов в одиночную трубку. Такие диоды принадлежат к молекулярным устройствам (Бучаченко, 2003). Адсорбция некоторых газов может превратить полупроводниковую УНТ в металлическую.

Транзисторы из ОУНТ (рис. 129) также довольно просты по устройству. Полевые транзисторы – устройства, в которых перенос заряда управляется внешним полем. При этом обычные транзисторы требуют переноса большого числа электронов и, следовательно, связаны с необходимостью отвода тепла. При создании сверхминиатюрных устройств этот отвод становится главной проблемой. Использование полупроводниковых УНТ снимает эту проблему, резко уменьшая силу тока. Голландские физики из Дельфтского университета технологии во главе с Деккером создали первый одноэлектронный транзистор, работающий при комнатной температуре. Этот транзистор имел ширину 1 нм и длину 20 нм: всего одна изогнутая УНТ.

В 2004 г. фирма «Инфиньон Текнолоджиз» (Infineon Technologies) сообщила о разработке транзистора на основе ОУНТ диаметром 0,7–1,1 нм с рабочим каналом длиной 18 нм. Устройство дает токи несколько выше 15 мкА при напряжении 0,35 В.

Для изготовления транзисторов с вертикальным расположением УНТ последние выращивали матричным методом с помощью мембраны из пористого Al_2O_3 , что позволяет достигать плотности элементов в 10^{12} на квадратный сантиметр.

При массовом производстве главная трудность состоит в сортировке УНТ по диаметру, хиральности и, следовательно, по электронным свойствам. Необходимо также преодолеть проблемы связывания НТ в интегральные схемы и с устройствами вывода информации.

Для разделения полупроводниковых и металлических ОУНТ предложено использовать селективное выжигание металлических при пропускании электрического тока.

Электронные устройства из ОУНТ могут быть изготовлены тремя основными способами: локальным введением в трубки примесей или

дефектов, сочленением двух трубок с различной геометрией и горизонтальным расположением трубки между двумя электродами.

Разработана конструкция транзистора с вертикальным расположением УНТ и затвором, окружающим эту трубку, что позволяет упростить отвод тепла и использовать для производства процесс химического осаждения из газовой фазы. Специалисты компании «Интел» (Intel) считают, что такой тип транзисторов обеспечит лучший баланс между подвижностью электронов и утечками тока. Предполагается, что применение УНТ и УНВ в микросхемах начнется в 2013–2019 гг.

Созданы прототипы *запоминающих устройств (элементов памяти)* из полупроводниковых ОУНТ, сохраняющих заряды в течение 12 суток. Имеются проекты таких устройств из наностручков с одиночными молекулами металлофуллеренов (эндофуллеренов металлов) в полости замкнутой ОУНТ. Эндофуллерены заряжены отрицательно (см. разд. 2.4), что позволяет перемещать их из одной части трубки в другую, «записывая» единичную информацию. Каждый бит информации при этом может занимать площадь 2 нм^2 , а скорость переключения достигать терагерц.

Разработаны первые *логические элементы* из полевых транзисторов на основе УНТ. Для того чтобы трубки имели проводимость не только *p*-типа, но и *n*-типа, транзисторы отжигали в вакууме. Возможно создание амбиполярного (электронного и дырочного) характера транспорта в УНТ.

Синтезированы *молекулярные переключатели*, состоящие из мономолекулярного слоя бистабильных молекул катенанов или ротаксанов между двумя электродами (полупроводниковые ОУНТ служат нижним электродом). Двухслойная липидная мембрана, полученная самосборкой на МУНТ, в перспективе может стать основой фотопереключаемого устройства.

Специалисты из компании «Интернейшнл бизнес машин» (IBM) во главе с Ф. Авоурисом создали первую интегральную схему с УНТ. В принципе, возможно создание интегральных схем целиком из УНТ (и даже «углеродного компьютера»), хотя на первых этапах такая задача перед разработчиками новых приборов не ставится. Напротив, сейчас считается целесообразным создать гибридные схемы, включающие элементы хорошо разработанной кремниевой электроники. В приборах на основе обычных полупроводников УНТ могут применяться для отвода тепла.

В области *оптоэлектроники* устойчивые дисперсии ОУНТ и пленки композитов на основе полимеров, обладающие нелинейными оптическими свойствами, могут служить как сверхбыстродействующие (1 пс) оптические переключатели в ближней ИК-области и логические затворы. Дисперсии ОУНТ и МУНТ могут использоваться для создания *оптических ограничителей*, которые с ростом флюенса (число фотонов,

падающих в единицу времени на единицу площади) увеличивают долю поглощенного излучения. Тонкие пленки из ОУНТ (толщиной до 100 нм) прозрачны и перспективны как основа светодиодов, излучающих синий свет, а также модуляторов света.

Функциональные устройства могут быть построены на основе *электролюминесцентных* свойств композитов с УНТ.

Углеродные НТ уже сейчас позволяют на практике реализовать один из основных принципов возникающей нанотехнологии: создание приборов и устройств путем сборки *большого из меньшего*. Одним из приемов здесь является применение самосборки и позиционной сборки (см. разд. 4.13). Трубки и другие углеродные наночастицы представляют особый интерес для этого междисциплинарного направления не только благодаря своим малым размерам, но также из-за простоты химического состава (состоят из одного простого вещества, содержат один химический элемент) и возможности определения свойств путем расчетов. Многие характеристики ОУНТ были первоначально вычислены и лишь затем измерены, а некоторые предсказанные расчетом свойства экспериментально не определены с необходимой точностью до сих пор.

Механические и электрические свойства НТ благоприятны для создания устройств и их отдельных деталей устройств (валов, подшипников, зубчатых передач и др.).

Проведены измерения сил трения в МУНТ при вытягивании внутренней трубки из внешней и предложено использовать конструкцию «меч и ножны» в качестве пружины (см. разд. 3.4).

В 2003 г. специалисты из университета г. Нагоя (Япония) осуществили первые механохимические роботизированные синтезы наноструктур из УНТ: одиночную МУНТ разорвали и две ее части вновь соединили с образованием *ковалентных* связей.

В 2004 г. в Национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли (США) сростки УНТ были использованы для транспортирования по их поверхности расплавленных наночастиц индия от одного конца до другого с помощью приложенного электрического потенциала. Метод может быть использован для перемещения отдельных молекул и, вероятно, атомов и создания из них устройств и приборов в атомном масштабе.

Теоретически рассмотрены возможности создания вибраторов, моторов, сопел и других деталей наноэлектромеханических систем. Мотор может приводиться в движение потоком газа или с помощью направленного лазерного излучения.

В 2004 г. в Корнельском университете (США) создан электромеханический вибратор из одиночной НТ, который может найти применение как генератор радиоволн и сверхчувствительный датчик масс, например в масс-спектрометрах. Устройство можно использовать как частотный фильтр в радиоприемниках и мобильных телефонах.

Из таких вибраторов можно создать струны наногитары.

Большие потенциальные возможности имеют *химические сенсоры* с УНТ. Это приборы для преобразования химических или физических характеристик датчика (чувствительного элемента) при его взаимодействии с отдельными анализируемыми компонентами в измеряемый сигнал, который обычно пропорционален концентрации анализируемого компонента. Химические сенсоры помимо чувствительных элементов содержат переносчики и преобразователи информации. Чувствительными элементами могут выступать полупроводниковые УНТ, переносчиками сигнала – металлические или полупроводниковые УНТ. Как переносчики сигнала УНТ обладают лучшими характеристиками, чем обычные угольные электроды или электроды из стеклоуглерода.

Для преобразования сигнала *электрическими методами* используют *кондуктометрию* (измерение электрической проводимости), *потенциометрию* (измерение потенциала электрода в разомкнутой цепи при нулевом токе), *амперометрию* (измерение электрического тока при постоянном потенциале), *вольтамперометрию* (иначе, *вольтамметрию*, измерение силы тока при изменении потенциала). Все эти методы широко применяются в аналитической практике при исследовании растворов.

Сопротивление полупроводниковых УНТ сильно зависит от природы и количества адсорбированных на их поверхности молекул, что позволяет использовать хорошо развитые сегодня кондуктометрию и амперометрию для детектирования и определения концентрации тех или иных газов или растворенных веществ. Химические сенсоры с УНТ отличаются малым размером при большой удельной поверхности, высокой чувствительностью, быстрым откликом и хорошей обратимостью.

Рациональное химическое легирование или декорирование УНТ, особенно ОУНТ меняет их электронные свойства и может вызвать изменения проводимости и термоЭДС, что дает возможность регулировать чувствительность и другие характеристики сенсора.

Так, датчик концентрации молекулярного H_2 можно изготовить из ОУНТ, покрытых наночастицами Pd.

Сенсорные свойства пленок УНТ зависят также от природы и концентрации дефектов. Рациональное химическое модифицирование УНТ позволяет изготавливать сенсоры с хорошей молекулярной селективностью. Сенсорные свойства УНТ расширяются за счет использования композитов с конъюгированными полимерами.

Для повышения чувствительности УНТ покрывают, например, нафионом или смесью полиэтиленimina и крахмала.

Трубки можно использовать в виде пленок, электроды из которых легко формируются на стеклоуглероде или других углеродных материалах.

Либо наносят пленки поверх штыревых или встречно-штыревых металлических электродов, либо напыляют электроды поверх УНТ. Электрические свойства пленок УНТ регулируют обработкой в плазме. Прототип первого сенсора на ОУНТ был описан в 2000 г., когда удалось показать, что небольшие концентрации NO_2 вызывают значительные изменения проводимости. Позднее была установлена возможность использования тонких пленок МУНТ для измерения очень малых (10 – 100 частей на млрд, или 10^{-6} – 10^{-5} мас.%) концентраций NO_2 в сухом воздухе с максимальным выходным сигналом при 165 °С.

Изучены сенсорные характеристики МУНТ применительно к определению влажности, парциального давления He , N_2 , H_2 , NH_3 , CO , CO_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Создан сенсор NH_3 , действующий при комнатной температуре. Продемонстрированы широкие возможности изготовления сенсоров, чувствительных к парам растворителей, особенно этанола, ацетона и хлороформа. Показано, что порог чувствительности сенсоров с УНТ к некоторым нервно-паралитическим газам ниже 1 части на млрд ($\sim 1 \cdot 10^{-7}$ мас.%). Предложена простая конструкция газового сенсора для детектирования паров нитротолуола.

Некоторые газовые сенсоры основаны на регистрации различий *ионизационных характеристик газов*. Обычные устройства сложны по устройству, потребляют много энергии и опасны из-за высокого электрического напряжения. Сенсоры на основе пленок МУНТ лишены этих недостатков.

Предложено и проверено использование в качестве сенсоров пленок УНТ, легированных бором или азотом. Показано, что сенсоры NH_3 из индивидуальных пленок CN_x –НТ обладают лучшим быстродействием и достигают насыщения в течение 2–3 с.

Действие *электромеханических сенсоров* основано на изменении электрических свойств УНТ при механическом воздействии. Так, при изменении внешнего давления или температуры происходит смещение линии в спектре рамановского рассеяния света.

Возможно использование УНТ с *оптическими преобразователями* сигнала. Для этого используют действие определенных металлов на флюоресцентные свойства некоторых полимеров.

Наиболее интенсивно развивается область *биосенсоров* (см., например, Кац, Вилнер, 2004; Ван, 2004). Биосенсоры – сенсоры, содержащие биологический материал (ДНК и олигонуклеотиды ДНК, энзимы, антитела, мембраны, клетки, микроорганизмы и др.). В отличие от газовых сенсоров, биосенсоры действуют в жидкой среде, которая может представлять собой биологические жидкости. Преимущества УНТ как основы биосенсоров обуславливаются их малым размером, высокой удельной поверхностью, химической инертностью, возможностью исследования проб исключительно малого объема,

высокой чувствительностью, быстрым откликом и хорошей обратимостью.

Современная концепция биосенсора появилась в 1960-е годы и уже в 1980-х годах была реализована в большом числе приборов. Наибольшее развитие уже тогда получили амперометрические сенсоры.

Действие амперометрических биосенсоров основано на взаимодействии биомолекул, иммобилизованных на электроде сенсора, с определяемым веществом. Взаимодействие влияет на электрический ток, сила которого пропорциональна концентрации вещества и может быть измерена.

Электроды из нефункциализованных УНТ использовались при электрохимическом окислении допамина и норэпинефрина, при определении содержания тироксина. Амперометрия применима также для исследования окислительно-восстановительных реакций с участием аскорбиновой кислоты, мочевой кислоты, допамина, уксусной кислоты и ее производных, фенолов, триптофана, пероксида водорода и нитрит-ионов.

В биосенсорах могут использоваться белки с относительно большой молекулярной массой (~150 кДа).

Большой интерес для разработчиков биосенсоров представляет изучение ДНК человека. Электрод из массива УНТ, функционализированных ДНК, способен фиксировать гибридизацию целевых ДНК из пробы.

Разработан наноэлектрод из вертикально уложенных МУНТ, погруженных в SiO₂. К кончикам МУНТ селективно присоединяли зонды из олигонуклеотидов. Гибридизация целевых молекул ДНК при их концентрации на уровне ниже аттомолярной фиксировалась окислением гуанина с участием бипиридинрутения.

Следовые количества олигонуклеотидов и полинуклеотидов легко детектируются после небольшого индукционного периода с чувствительностью по олиго(dG)(21), олиго(dG)(11), ss и da ДНК теллячьего тимуса соответственно 25, 60, 126 and 219 мкг/л.

Перспективны чувствительные элементы из ферментов типа оксидаз (катализирует окислительно-восстановительные реакции) или дегидрогеназ (катализирует реакции отщепления водорода). Большой практический интерес представляют новые биосенсоры глюкозы на основе электродов, модифицированных УНТ. Оксидаза глюкозы (GOx) – энзим флавина, широко используемый на практике для регулирования содержания сахара в крови при диабете. Оксидаза самопроизвольно адсорбируется на УНТ и способна далее обратимо окисляться без полной утраты каталитической активности. В массивах вертикально расположенных УНТ молекулы GOx неспецифически адсорбируются на кончиках трубок. Изменение концентрации глюкозы вызывает изменение силы тока.

В качестве молекулярных проволок биосенсоров часто используют «лес» УНТ, выращенный на подложке-электроде. Приборы изготавливают так, чтобы на поверхности, взаимодействующей с анализируемой средой, находились только кончики УНТ («верхушки

деревьев»), в то время как основную их длину погружают в изолирующий слой. Для переноса электронов этого оказывается вполне достаточным. К «верхушкам» привязывают биомолекулы.

У ОУНТ, вмонтированной в полевой транзистор, имеется несколько преимуществ перед обычными сенсорами, что связано с высокой чувствительностью и возможностью измерений в реальном времени. Такой подход использован, например, для создания биосенсора для анализа стрептавидина. Специфическая реакция на молекулы обеспечивалась покрытием УНТ полимерным слоем, функционализированным белком биотином. Для функционализации УНТ биоактивными белками были использованы два метода: фрагментарная конденсация полностью защищенных белков и селективная химическая сшивка.

Биосенсоры могут диагностировать болезни, в частности онкологические, детектировать патогенные микробы и токсины, фосфорорганические пестициды и нервно-паралитические газы, непосредственно определять общий уровень холестерина в крови.

Многие биосенсоры содержат антитела. Проведены исследования по иммобилизации белков анти-*Salmonella* и анти-*Staphylococcus aureus* на УНТ, нанесенных на Si-подложку. Показано, что гидрофилизированные УНТ проявляют большую склонность к связыванию бактерий, чем гидрофобные.

Описан электрохимический биосенсор с УНТ и таким биокатализатором, как орнанофорфорная гидролаза в качестве реагента биоузнавания. Чувствительность оптимизированного сенсора по параоксону и паратиону составила 25 и 6 нА/мкМ.

Согласно теоретическим выкладкам, сростки УНТ, возбуждаемые ближним ИК-излучением, способны контролировать активность белков *in vivo*. При адсорбции биомолекул на поверхности НТ меняются не только электрические, но и оптические свойства, что также можно использовать при создании биосенсоров. Захват определенных бактерий специфическими антителами регистрируется различными путями, например с помощью сенсоров на акустических волнах, использующих пьезоэлектрический резонатор. Потенциально УНТ могут служить основой биосенсоров с ионным каналом.

Реальные биологические системы являются весьма сложными и содержат большое число компонентов. Однако проблема повышения селективности определения компонентов сложных смесей пока еще не всегда решается.

У нанотрубок благодаря малым размерам, высокой прочности и эластичности УНТ не имеют конкурентов при изготовлении зондов атомно-силовых и туннельных микроскопов. Их применение позволяет повысить разрешающую способность микроскопов и расширить количество пригодных для исследования объектов. Свойства зондов из УНТ таковы, что микроскопы можно использовать для биологических объектов без их повреждения. Функционализация кончиков нанотрубок

делает диагностические возможности микроскопов еще более широкими.

6.3. Другие области применения нанотрубок

Использование УНТ – это один из путей интеграции нанотехнологии с *биологией* и *биотехнологией*. Здесь возникает вопрос о биологической совместимости УНТ, которая пока исследована слабо.

Как и вдыхание наночастиц многих веществ, вдыхание УНТ представляет определенную опасность. Взаимодействие эпителиальных клеток бронхов человека с УНТ вызывает разложение антиоксидантов, морфологические изменения и отравление клеток.

Предварительные исследования показали, что при работе с неочищенными ОУНТ могут образовываться аэрозоли. Однако при обычно применяемых приемах работы концентрация таких аэрозолей в воздухе не превышает 53 мкг/м^3 , а количество осевших на перчатки работников ОУНТ находится между 0,2 и 6,0 мг на каждую руку.

Физиологические испытания, проведенные на животных, показали, что введение нитевидных углеродных наночастиц в трахеи не вызывает каких-либо нарушений дыхания. Однако большие дозы вдыхаемых УНТ вызывают грануломатозное воспаление легких, фиброз и нарушение дыхания. По воспалительному действию УНТ превосходят ультратонкую сажу в 10 раз, а тонкокристаллический SiO_2 в 25 раз.

При функционализации токсическое воздействие нанотрубок, как и фуллеренов, ослабевает или исчезает. Так, ОУНТ, стабилизированные в водном растворе с помощью ПАВ Плуороник F-108, токсичны (вызывают гибель 50% клеток за 48 ч) при концентрации около $2 \cdot 10^{-6}\%$, а функционализированные – более $2 \cdot 10^{-5}\%$. Найдены способы функционализации, повышающие предел токсичности до $2 \cdot 10^{-4}\%$.

Хотя полных данных о влиянии УНТ на организм человека и животных пока не получено, работа с ними требует соблюдения мер предосторожности.

Боковые стенки УНТ для достижения биосовместимости и создания селективных связывающих центров могут быть функционализированы. Функционализированные УНТ считаются биосовместимым материалом, что открывает широкие возможности их применения в *биоэлектронике*, и особенно в *нанобиоэлектронике*. К основным направлениям такого применения УНТ, помимо производства и применения биосенсоров, относятся:

- синтез молекулярных структур для *транспорта* (доставки) *вакцин и лекарств* непосредственно к тем или иным органам;
- получение и применение *антимикробных покрытий*;
- использование УНТ в качестве стерильных *матриц* для *выращивания клеток*;
- создание имплантируемых *биоэлектронных устройств*.

Использование УНТ для доставки лекарственных средств к тем или иным органам исследовано слабо. Установлено, что трубки,

функционализованные флуоресцирующими веществами, не оказывают токсического действия на клетки. Функционализованные биоактивными белками УНТ действуют как средство переноса белков через клеточные мембраны. Конъюгат ОУНТ–стрептавидин удалось ввести в промиелоцитозные лейкоминозные клетки и Т-клетки млекопитающих посредством эндоцитоза.

Созданы композиты, содержащие УНТ и обладающие биокаталитической активностью.

Для этого использовали, например, диспергирование ОУНТ и α -химотрипсина непосредственно в толуольном растворе полиметилметакрилата, из которого получали пленку.

Нанобумага оказалась пригодной для трансплантации клеток в сетчатку глаза.

В экспериментах подложка действовала как клеточный каркас для культивации клеток сетчатки белых кроликов и для последующей имплантации этих клеток другим кроликам.

На подложке из химически модифицированных ОУНТ были успешно выращены нервные клетки. Более того, при замене носителей заряда (различной функционализации) оказалось возможным управлять характером разрастания и ветвления этих клеток.

Функционализованные ОУНТ, содержащие концевые NH_4^+ -группы, способны конденсировать ДНК, проявляют способность к трансфекции (заражению и трансформации клеток изолированными вирусными ДНК) и повышению иммуностимулирующего действия олигонуклеотидов, имеющих CpG-мотив.

При введении в белые кровяные тельца УНТ не оказывают на них вредного воздействия, причем помеченные флуоресцирующими веществами трубки сохраняют свои оптические свойства. Белые тельца способны «переваривать» УНТ, скорость этого процесса зависит от концентрации трубок и при концентрации 7 мкг/мл достигает одной трубки на одно тельце в секунду. Пока эти исследования лишь открывают возможность использования нанотрубок в лабораторной практике, поскольку их введение в организм требует проведения длительных испытаний на токсичность и накопление в тех или иных органах.

К важным свойствам УНТ относится их способность блокировать ионные каналы биологических мембран. В этом отношении ОУНТ диаметром 0,9–1,3 нм при блокировании каналов ионов K^+ оказались более эффективными, чем фуллерен C_{60} , МУНТ и гиперфуллерены.

Очищенные пиролитические МУНТ проявили хорошие свойства как *наполнители колонок* для газовой хроматографии.

Нанобумага из УНТ или УНВ пригодна для применения в качестве фильтра для молекулярного транспорта.

Сравнительно высокая удельная поверхность ОУНТ привлекла к ним внимание как к *аккумуляторам водорода* (см. разд. 4.11). Появлялись публикации о высокой удельной емкости нанотрубок. Однако тщательные измерения показали, что в действительности

водород адсорбируется на УНТ физически, а высокая емкость, достигнутая в некоторых экспериментах, является следствием ошибок (в частности, загрязнения испытуемых образцов).

Как и фуллерены, УНТ обладают нелинейными оптическими свойствами и могут в виде устойчивых коллоидных растворов использоваться в качестве *оптических ограничителей и оптических сенсоров*. Покрытие УНТ полимерами не меняет их оптических свойств.

Углеродные НТ и НВ перспективны как коррозионно- и термоустойчивые микро- и мезопористые фильтры. Наиболее простые из них состоят из нанобумаги. Вместе с тем методом химического осаждения из газовой фазы с летучим катализатором созданы цилиндрические мембраны, в которых оси отдельных УНТ расположены по радиусу мембраны.

Трубки могут служить адсорбентами для извлечения органических примесей из водных растворов.

Многослойные УНТ с удельной поверхностью 134 м²/г способны поглощать 1,2-дихлорбензол из растворов, содержащих 20 мг/л, и за 40 мин достигать емкости в 30,8 мг/г. Сорбент действует в широком диапазоне рН (3–10). Трубки с малой удельной поверхностью по сорбционной способности близки к саже.

Перспективно использование УНТ для синтеза сверхтвердых материалов.

Вопросы и задания к главе 6

1. Какие дополнительные свойства придают композитам углеродные нанотрубки при введении в полимерные матрицы?
2. Приведите примеры конструкционных и функциональных композитов с углеродными нанотрубками.
3. Перечислите функциональные устройства с углеродными нанотрубками и сформулируйте роль нанотрубок в этих устройствах.
4. Какие принципы используются для создания сенсоров с углеродными нанотрубками?
5. Каковы потенциальные области применения углеродных нанотрубок в биологии и биотехнологии?

7. Нанотрубки неорганических веществ

Трубчатые формы неорганических соединений можно разделить на два класса: «собственные» и «матричные» НТ (см. Ивановский, 1999; Ивановский, 2004; Захарова 2005). «Собственные» НТ образуют вещества, имеющие слоистую структуру (Раков, 1999). Из простых веществ – это некоторые модификации серы и фосфора. Теоретически

подобные структуры можно построить и для других простых веществ (бор, кремний, германий), причем Р-НТ, В-НТ* и другие могут иметь строение «кресла», «загага» или быть хиральными.

Помимо простых веществ, «собственные» НТ образуют некоторые бориды, карбиды, нитриды, карбонитриды, оксиды, халькогениды, галогениды, нитридогалогениды. Из двойных соединений слоистую структуру и, следовательно, возможность образовать «собственные» нанотрубки имеют также такие вещества, как BC_3 , гексагональный BN , NC_x , дихалькогениды циркония, ниобия, тантала молибдена, вольфрама и рения, дихлорид никеля, дихлориды и диiodиды кадмия и некоторых других металлов, V_2O_{5-x} . К перечню можно добавить метастабильную модификацию InS , которая также является слоистой.

К тройным соединениям со слоистой структурой, способным образовывать НТ, относятся BC_2N , β -модификации нитридогалогенидов циркония и гафния MNX ($X = Cl, Br, I$).

Слоистая структура характерна для многих металлатов (титанаты,

* Нанотрубки сокращенно обозначены далее в виде X-НТ или MU_n -НТ, где X – простое вещество, MU_n – химическое соединение (оксид, галогенид, халькогенид и др.).

ванадаты, ниобаты и другие). Особую группу формируют силикаты, алюмосиликаты, сложные оксиды и халькогениды, обладающие *структурами несоответствия*.

Трубчатые, двухмерные структуры из слоистых веществ образуются легче, чем трехмерные, фуллереноподобные структуры. Предполагается, что свободные, висячие связи в небольших частицах дестабилизируют плоскую слоистую структуру. Возможно, существует некоторый критический размер частиц, при котором замыкание свободных связей становится энергетически выгодным.

Близость структур гексагональных BN , BC_3 , BC_2N и графита позволяет синтезировать НТ в системах В-С и В-С-Н на основе как твердых растворов, так и индивидуальных соединений. Поскольку связи В-В и N-N нестабильны, структуры должны содержать квадраты, шести- или восьмиугольники с чередующимися атомами В и N.

В 1999–2000 гг. было разработано несколько методов получения НТ из *нитрида бора* (каталитическое разложение боразина $B_3N_3H_6$ при 1000–1100 °С; отжиг смеси порошкообразных В и BN в парах лития; шаровой

помол гексагонального BN с последующим отжигом при 1300 °С; шаровой помол порошкообразного бора в атмосфере NH_3 с последующим отжигом при 1000–1200 °С).

Нагревание смеси V_2O_3 , активированного угля и МУНТ в присутствии каталитически активного Fe или смеси активированного угля с наночастицами Fe в атмосфере NH_3 позволяет получить VN-НТ. Измельчение порошкообразного бора в мельнице с шарами из карбида вольфрама в атмосфере аммиака с последующим отжигом в атмосфере азота при температуре 1200 °С ведет к образованию 2–3-слойных индивидуальных или многослойных агрегированных VN-МНТ. Предполагается, что катализаторами процесса являются наночастицы WC. Трубочатый VN может быть получен пиролизом $V_4N_3O_2H$, нагреванием смеси порошков ромбоэдрического β -V и гексагонального VN при 1200 °С в атмосфере паров Li, и выделен в виде упорядоченных массивов в пористом Al_2O_3 .

Нанотрубки VN диаметром 7 нм выделены с помощью химического осаждения из газовой фазы (смесь VCl_3 и NH_3) в порах молекулярного сита SBA-15. Синтезированы одно-, двух-, трех- и многослойные VN-НТ. Тонкие VN-НТ, подобно ОУНТ, образуют сростки.

Строение трубок VN-МНТ своеобразно и отличается от строения УНТ. «Шапочки» этих трубок могут быть плоскими, бульбообразными или грушеподобными, содержат квадратные атомные циклы; межслойные расстояния составляют 0,34 нм. При образовании структур с отрицательной кривизной здесь необходимы восьмичленные кольца.

Нанотрубки VN устойчивы к окислению до высоких температур и имеют очень большой модуль Юнга (измеренная величина составляет около 1,2 ТПа). Внутренняя полость VN-НТ, подобно полости УНТ, может быть заполнена другими веществами. Получены, например, трубки VN, содержащие Fe и Y. Исследовано также заполнение их полости карбидами, нитридами, оксидами и галогенидами. Перед заполнением VN-НТ раскрывают с помощью окисления.

Сначала расчетным путем, а затем экспериментально показана возможность внедрения молекул C_{60} во внутреннюю полость VN-НТ и образования новой формы наностручков, имеющих полупроводниковые свойства.

Смесь раскрытых двухслойных VN-НТ с C_{60} (5:1) нагревали двое суток в эвакуированной ампуле при 630 °С и из трубок диаметром ~2 нм выделили «сжатые наностручки» с расстояниями между центрами молекул C_{60} 0,890 нм, что заметно ниже, чем в $C_{60}@УНТ$ (1,0 нм). Облучение электронами вызывало коалесценцию C_{60} и образование гибридной структуры ОУНТ@VN-НТ. При заполнении VN-НТ, имеющих внутренний диаметр 4,15 нм, молекулы C_{60} образуют стержнеобразные квазитрехмерные кристаллы. Наблюдалась также упаковка молекул C_{60} , напоминающая штопор.

Уникальные МНТ были получены электродуговым синтезом при использовании анода, содержащего HfV_2 и графит: несколько внутренних слоев состояло из углерода, несколько средних (вокруг углеродных слоев) – из VN, несколько внешних слоев – вновь из углерода (рис. 130).

Механизм образования таких НТ (они выделялись одновременно с полиэдрическими частицами, также содержащими слои разного состава) не выяснен. Предполагается, что внутренние слои образовались за счет диффузии с кончика

нанотрубки, однако вероятность такого процесса невелика. Главное значение этого наблюдения (1997) состояло в том, что оно привело к идее создания электронных приборов с радиальными гетеропереходами, так как электронные свойства слоев С и ВN различны.

Лазерной возгонкой получены $B_{0,8}N$ -НТ. Лазерное облучение сложной мишени (С, Si, ВN), сопровождаемое химическими реакциями, также позволило получить НТ из разнородных концентрически расположенных слоев длиной до 50 мкм и диаметром в несколько десятков нанометров. Они имели ядро из SiC, промежуточный слой из SiO и внешнюю оболочку из ВN и С.

Облучение импульсным лазером мишени, содержащей углеродную пасту с порошкообразным бором и Co–Ni-катализатором, приводит к образованию ОУНТ, содержащих 0,05–0,10 ат.% В.

Нанотрубки из тройных соединений В–С–N имеют уникальные электронные свойства и потенциальные области применения в нанотехнологии. Ширина запрещенной зоны таких трубок не зависит от их диаметра и дефектности, однако может регулироваться изменением состава. Так, для BC_3 она равна 0,5 эВ, а для BC_2N – около 2 эВ.

Пиролиз смеси B_2H_6 , CH_4 , H_2 и N_2 в установке с горячей нитью со смещенным потенциалом на подложке позволяет получать ОНТ из В–С–N различного состава, который меняется в широких пределах (Ma, 2004). Такие вещества получают также пиролизом смеси CH_3CN и BCl_3 . Взаимодействием B_2O_3 в атмосфере NH_3 с упорядоченными массивами УНТ образованы массивы $B_xC_yN_z$ -НТ, в которых трубки имеют одинаковые длину и диаметр.

Взаимодействие газовой смеси B_2H_6 , CH_4 , N_2 и H_2 на Ni-подложке при активировании горячей нитью ведет к выделению нановолокон В–С–N, имеющих кактусоподобное строение со множеством нерегулярных перегородок во внутренней полости и «колючками» на внешней поверхности. Состав таких нановолокон регулируется изменением доли B_2H_6 в смеси.

Реакция B_2O_3 с УНТ на поверхности Au_2O_3 в атмосфере N_2 при 1700 °С позволяет получить бездефектные B_xCN_y -НТ ($x = 0,55$, $y = 0,60$). Они содержат 2–4 слоя, имеют внутреннюю полость диаметром 0,9–4,0 нм и длину до 2 мкм. Этот материал склонен образовывать сростки с параллельным расположением отдельных трубок. Атомное отношение В:С:N в сростках отличается от свойственного индивидуальным трубкам.

Углеродные слои в В–С–N-НТ могут быть удалены селективным окислением при 550 °С, в результате чего из многослойных В–С–N-НТ образуются многослойные ВN-НТ.

Близкое к УНТ строение имеют нанотрубки из *нитрида углерода*. В виде массивного тела соединения со строгой стехиометрией CN или C_3N_4 не выделены, хотя предполагается существование по меньшей мере девяти его кристаллических модификаций. Расчетами установлено, что CN-НТ должны быть металлическими, в то время как C_3N_4 -НТ –

полупроводниковыми (вне зависимости от того, какую они имеют конфигурацию – «кресла» или «зигзага»).

Наибольшее атомное отношение N:C в экспериментально полученных НТ составило 0,72, однако эти НТ имели аморфную структуру. Структурированные НТ содержат значительно меньшее количество азота. Так, пиролизическим разложением CH_4 с избытком N_2 ($\text{N}_2:\text{CH}_4 = 50:1$) на Fe-катализаторе при давлении 2 кПа или ниже с помощью микроволновой плазмы были получены МНТ диаметром 20–150 нм, содержащие 2% азота и имеющие форму «наноколокольчиков».

Образование НТ протекает из раствора в частице катализатора, а их состав определяется низкой растворимостью в железе азота по сравнению с растворимостью углерода. Структура НТ задается формой квази-жидких частиц катализатора. Такие материалы были испытаны как носители Li в литий-ионных батареях и проявили обратимую емкость 480 мА·ч/г.

Синтез МУНТ, содержащих до 2,6 мас.% N, можно осуществить пиролизом CH_3CN на Fe-катализаторе, причем введение H_2 позволяет регулировать концентрацию азота, понижая его. При пиролизе раствора $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ в PhCH_2NH_2 в атмосфере Ar при 850 °C формируются упорядоченные массивы CN_x -НТ ($x < 0,05$) с трубками бамбукообразного строения. При этом полости «бамбука» заполнены N_2 . Углеродные нанотрубки, содержащие N, выделены пиролизом аминодихлоразина, бензиламина, меламина и пиридина, из двух последних веществ – с участием летучего катализатора. Азотсодержащие МУНТ являются продуктами пиролиза пиридина и пиримидина в присутствии ферроцена, причем пиримидин позволял повышать содержание в них N до 3,2%.

В аппарате для горячего изостатического прессования в атмосфере N_2 были получены УНТ с атомным отношением N:C = 0,13, которые имели структуру бамбука или менее упорядоченную структуру с множественными нерегулярными перемычками и переменным диаметром. Выделены НТ с составом, близким к C_{12}N (N:C = 0,08). Распределение N в объеме УНТ чаще всего является неравномерным.

Интересно, что взаимодействие N-содержащих УНТ с H_2 в мягких условиях (200 °C) ведет к выделению NH_3 .

Наиболее устойчивые формы нетрубчатых *дисульфидов молибдена и вольфрама* содержат слои металла, с обеих сторон окруженные слоями серы (пространственная группа $R\bar{6}3/mmc$). Эти тройные слои удерживаются вместе силами ван-дер-Ваальса с расстояниями 0,615 нм для MoS_2 и 0,615 нм для WS_2 . Как уже говорилось (разд. 2.8), дисульфиды молибдена и вольфрама могут образовывать фуллереноподобные структуры. Нанотрубки из этих дисульфидов были обнаружены в 1992 г. (WS_2) и в 1993 г. (MoS_2). Они могут выделяться в форме «кресла» или «зигзага», иметь ахиральное строение и быть

открытыми. Их проводимость носит полупроводниковый характер с шириной запрещенной зоны, увеличивающейся с ростом диаметра.

Для синтеза MoS_2 -НТ использовали мягкие гидротермальные условия. В гидротермальных условиях при температуре 493 К и давлении H_2S 2 МПа из водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ и $(\text{NH}_3\text{OH})_x\text{MoS}_y$ ($3 < x < 4$; $4 < y < 5$) был получен также $(\text{NH}_3\text{OH})_4\text{MoS}_5$ в виде нано- и микротрубок.

Одно- и двухслойные MoS_2 -НТ, которые в индивидуальном состоянии неустойчивы, могут быть получены в виде оболочки на МУНТ. Для этого МУНТ покрывают $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ и нагревают в токе H_2 .

Синтез WS_2 -НТ в относительно больших количествах проведен взаимодействием псевдооживленных наночастиц WO_3 с H_2S при высоких температурах в восстановительной атмосфере. Получаемые при этом открытые WS_2 -МНТ имеют, как правило, диаметр около 20 нм и длину до 500 нм. Однослойные WS_2 -НТ удалось получить лишь при использовании углеродных НТ в качестве матриц и последующем выжигании углерода. Недавно WS_2 выделен в виде наноконуса с малым углом конусности.

Характерно, что NbS_2 -НТ любой структуры, в отличие от MoS_2 -НТ и WS_2 -НТ, имеют металлический характер проводимости.

Известны НТ, содержащие одновременно два переходных металла. При взаимодействии наностержней $\text{W}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_x$ с H_2S обнаружены своеобразные $\text{W}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{S}_2$ -НТ с упорядоченным расположением атомов Nb в структуре WS_2 .

Обнаруженные впервые в 1998 г. NiCl_2 -НТ обладают необычными магнитными свойствами (НТ с четным числом слоев, в отличие от НТ с нечетным числом слоев, не проявляют антиферромагнетизма из-за эффекта взаимной компенсации).

Диоксид титана в форе анатаза – уникальное вещество, являющееся эффективным фотокатализатором. Японскими учеными (Касуга, 1998) была обнаружена и запатентована необычная реакция образования TiO_2 -НТ. Эти трубки диаметром около 8 нм и удельной поверхностью до 400 м²/г выделяли при обработке порошкообразных или аморфных исходных оксидов в гидротермальном растворе NaOH (с концентрацией 5–10 М). Исходные оксиды синтезировали гидролизом буюксида титана. Для формирования TiO_2 -НТ использованы также TiOCl_2 , TiCl_4 , TiF_4 и другие соединения Ti(IV), склонные к гидролизу в растворах.

Получаемое гидротермальным методом вещество, как было показано несколько позже, в действительности является титановой кислотой, имеющей слоистое строение, а его формула должна записываться в виде $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Обычно выделяются многослойные НТ с внешним диаметром 4–12 нм и межслоевыми расстояниями 0,75–0,80 нм. Они имеют рулонную структуру.

Показана возможность образования $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -НТ, $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ -НТ, SrTiO_3 -НТ, BaTiO_3 -НТ, Co_xTiO_2 -НТ, а также TiO_2 -НТ, легированных SiO_2 . Так, BaTiO_3 -НТ и SrTiO_3 -НТ являются продуктами взаимодействия в гидротермальных условиях TiO_2 -НТ соответственно с $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и SrCl_2 .

К более сложным слоистым веществам относятся некоторые *силикаты и алюмосиликаты, гидроксиды и двойные гидроксиды металлов*. Еще в 1930 г. Л. Полинг предположил, что склонность некоторых типов асбеста к выделению в форме полых микроскопических усов связана с асимметрией кристаллического строения. Наиболее типичными представителями алюмосиликатов, образующих НТ, являются серпентиновые минералы, в которые входят группы асбестовых и амфиболовых минералов. Хризотил $\text{Mg}_3(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$, один из серпентиновых минералов, содержит двойные слои, состоящие из октаэдров MgO_6 с одной стороны и тетраэдров SiO_4 – с другой. Наличие небольшого несоответствия в геометрии слоев приводит к тому, что при параллельном расположении слоев в них возникают напряжения. Поэтому слои стремятся свернуться и образовать трубки или рулоны. Слой, имеющий несколько больший размер элементарной ячейки, становится верхним.

Интересным нанотрубчатым веществом является имоголит. Этот слоистый минерал имеет формулу $\text{SiAl}_2\text{O}_3(\text{OH})_4$ и может быть получен искусственно в виде НТ с внешним и внутренним диаметром соответственно 2,4 и 0,9 нм.

Позднее были обнаружены целые классы соединений со *структурным несоответствием*. К таким соединениям относятся, например, $(\text{LaS})_{1+x}\text{CrS}_2$, $\text{PbS}_{1,14}\text{NbS}_2$, и другие халькогениды ряда $(\text{MX})_{1+x}(\text{TX}_2)_m$, ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Ln}$; $\text{T} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; $x = 0,08\text{--}0,28$; $m = 1, 2, 3$), $(\text{Pb}_2\text{FeS}_3)_{0,58}\text{NbS}_2$, $\text{Tl}_\alpha(\text{AO})_{1+x}\text{CoO}_2$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$), $\text{Vi}_\alpha(\text{A}_{0,75\pm\epsilon}\text{Vi}_{0,25\pm\epsilon}\text{O})_{(3+3x)/2}(\text{MO}_2)$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}$).

«*Матричные*» НТ могут быть получены вне зависимости от их кристаллической структуры. Они представляют собой осадок на внешней или внутренней поверхности какой-либо матрицы, имеющей цилиндрическую форму. Матрицы могут быть трех видов: нанотрубчатые (в этой роли выступают чаще всего углеродные НТ), нанопористые и молекулярные (жидкие).

Нанотрубчатые матрицы могут использоваться двояко: путем заполнения внутренней полости или образования внешнего покрытия. Первый путь использования УНТ рассмотрен в разд. 4.8. Из-за малого диаметра внутренней полости трубок он лишь в исключительных случаях ведет к образованию трубчатых структур других веществ. Второй путь также частично рассмотрен ранее (см. разд. 4.9 и 4.12) и ниже лишь упоминается с некоторыми дополнениями.

С помощью матриц из УНТ получены нанотрубки из оксидов металлов и кремния, а также разнообразные многослойные нанотрубчатые или наностержневые структуры. Среди последних – BN-НТ, заполненные нанопроволоками SiC и УНТ, покрытые WS₂ или MoS₂.

Наиболее простой метод получения НТ из оксидов – *золь-гель покрытие*. Метод золь-гель включает стадии: образования золя – коллоидных частиц, не связанных между собой и распределенных в жидкой среде, стадию образования геля (гелирование) – объемной сетчатой структуры из связанных между собой частиц, между которыми находится жидкость; сушки и уплотнения геля. Гелирование проводят, например, гидролизом, ведущим к образованию новых химических связей. Тонкое гелевое покрытие на матричных НТ после уплотнения геля превращается в трубчатое оксидное покрытие. Для получения оксидной НТ матрицу удаляют либо растворением, либо, в случае УНТ, – выжиганием на воздухе.

Помимо УНТ, в качестве матриц могут быть использованы наностержни и нанотрубки неорганических веществ.

Так, для получения НТ диаметром 5–50 нм из GaN (полупроводниковый материал для светодиодов, способных работать при высоких температурах, и для других приборов и устройств) были использованы матрицы из нанопроволок ZnO. Последние в виде «лес» из отдельных «стволов» длиной 2–10 мкм были выстроены перпендикулярно поверхности сапфировой подложки. Нанесение GaN проводили методом химического осаждения из газовой фазы, в конце осаждения матрицу испаряли, выделяя свободные GaN-НТ. Для образования Fe₃O₄-НТ использовали лазерное испарение магнетитовой мишени и матрицы из наностержней MgO с последующим химическим травлением матрицы. Нанотрубки Ag выделяли сорбцией ионов или наночастиц Ag на функционализированных силанольными, аминными или тиоловыми группами наностержней SiO₂ с последующим вытравливанием матрицы.

Получены разветвленные структуры из Al₂O₃-НТ.

Нанопористые матрицы – это мембраны из оксида алюминия, некоторые молекулярные сита (см. разд. 5.2), а также поликарбонатные мембраны.

Поликарбонатные трековые мембраны получают облучением полимерных пленок высокоэнергетическими частицами с последующим вытравливанием треков, имеющих повышенную плотность дефектов.

Поры мембран заполняют веществом (расплавом, истинным или коллоидным раствором, парообразным соединением), которое затем переводят в другое, нерастворимое или нелетучее вещество. Используемые при этом процессы подразделяют на несколько групп. В случае растворов применяют золь-гель процесс, гидролиз, осаждение; в случае твердых соединений – термическое разложение, восстановление или окисление. Кроме того, в порах матрицы проводят реакции химического осаждения из газовой фазы. Наконец, используют физические методы, в частности, вакуумное напыление.

Матричные нанотрубки обычно получают в пористом Al_2O_3 .

Разложением $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ в порах мембраны из Al_2O_3 с последующим растворением мембраны в NaOH синтезированы MoS_2 -НТ. Осаждением из раствора CdCl_2 действием тиомочевины при pH 11,5 выделены CdS_2 -НТ. В матрице из Al_2O_3 , модифицированной метил- γ -диэтилентриаминопропил-диметоксисиланом, электрохимическим методом сформированы мембраны из упорядоченных Ni-НТ, проявляющие необычные магнитные свойства.

Для получения таким путем НТ оксидов металлов (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_x , MoO_3 , Fe_2O_3) и смешанных оксидов металлов чаще всего применяют разные варианты золь-гель метода.

Заполнением пористого Al_2O_3 дихлорметаном, содержащим ацетат палладия(II) и поли(D,L-лактид), испарением растворителя и кратковременным нагреванием до 200 °С получены Pd-НТ. С помощью поликарбонатных и оксидных мембран были сформированы нанотрубки из золота, которые проявляют необычно высокую каталитическую активность и способны в присутствии O_2 и воды или H_2O_2 окислять CO до CO_2 при комнатной температуре.

К *молекулярным матрицам* относятся поверхностно-активные вещества, а также соединения, способные образовывать интеркалаты со слоистыми кристаллами. С помощью молекулярных матриц выделяют НТ таких веществ, как ZnO , Ln_2O_3 , $\text{Ln}(\text{OH})_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Ln}(\text{OH})_{2+x}\text{F}_{1-x}$, SiO_2 , TiO_2 , VO_x , MoO_3 , а также ряда более сложных по составу соединений. Процесс образования НТ относится к группе *сольвотермических*.

Механизм действия молекулярных матриц весьма своеобразен. Важную роль в процессе образования веществ, подобных TiO_2 -НТ, предположительно играют процессы расслаивания (расщепления на отдельные слои). Так, слоистый $\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, обработанный кислотой, при взаимодействии с гидроксидом тетра-*n*-бутиламмония дает коллоидный раствор плоских частиц из отдельных слоев. Присоединенные к плоским поверхностям неорганических веществ молекулы аминов распределяются неоднородно. Благодаря этому плоские частицы превращаются в рулоны. Использование разных первичных алкиламинов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ позволяет получать МНТ с различным межслоевым расстоянием (от 0,83 до 3,6 нм).

Первичные алкиламины в качестве матрицы используют при синтезе VO_x -НТ из спиртовых растворов алкоксидов ванадия(V). Взаимодействие сопровождается частичным восстановлением металла. Нанотрубки V_2O_{5-x} выделены при использовании первичных моноаминов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ ($4 \leq n \leq 22$) или α,ω -диаминов $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($12 \leq n \leq 20$).

При гидролизе алкоксида образуются слоистые структуры из оксида и алкиламина (в случае гексадециламина она имеет состав $\text{VO}_{2,4}\text{Am}_{0,34}$), которую выдерживают в автоклаве при 180 °С в течение недели. В зависимости от условий синтеза, VO_x -НТ могут быть открытыми или закрытыми, содержат от 2 до 20 слоев, имеют внешний диаметр 15–100 нм и внутренний диаметр между 5 и 50 нм. Стенки НТ состоят из слоев оксида ванадия, между которыми располагаются молекулы аминов. Межслоевое расстояние равно обычно 0,6–0,8 нм, длина трубок достигает 15 мкм. Межслоевые расстояния зависят от выбора молекул, служащих матрицами. Амины могут участвовать в реакциях катионного обмена.

Длительным нагреванием водного раствора нитрата цинка с метенамином $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ получен микротрубчатый ZnO . Предполагается, что молекулы алкиламинов, играющие роль молекулярных матриц, «размягчают» неупругие оксидные слои, что позволяет образовывать трубчатые структуры рулонного типа.

Матрицей при образовании трубчатых оксидов лантаноидов могут служить додецилсульфат-ионы. Такие нанотрубки были получены из растворов нитратов лантаноидов, содержащих ПАВ, действием мочевины.

Гидрогель из *N*-лауроилаланина был использован для синтеза CuS -НТ. Сольвотермический метод с использованием автоклава позволяет выделить $\text{Cu}_{5,5}\text{FeS}_{6,5}$ (в массивном состоянии – слоистое вещество) в виде трубок со средним диаметром 50 нм и толщиной стенок от 5 до 20 нм.

Сольвотермический метод был использован для синтеза $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -НТ диаметром 80–300 нм: наностержни $\text{Mg}_{10}\text{OH}_{18}\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ выдерживали в автоклаве с этилендиамином или 1,6-диаминогексаном при 120–180 °С. При этом продукт был монокристаллическим с осью, направленной вдоль [111].

Разработаны многочисленные *термические методы* получения НТ. Так, для выделения InP -НТ подложку Si покрывали тонкой (0,2–2,0 нм) пленкой Au и нагревали в парах, получаемых лазерной возгонкой InP (Беккерс, Верхейен, 2003). При температурах 430–500 °С перпендикулярно подложке вырастали наностержни InP , образование которых происходило по механизму «пар – жидкость – кристалл». Нагревание до более высоких температур вызывало образование нанотрубок. Эти трубки удалось в процессе получения легировать S , Se или Zn .

Для синтеза неорганических НТ могут применяться разнообразные *топохимические реакции* (локализованы на поверхности твердого вещества). Окислением кусочков Mg в контролируемых условиях выделены сrostки из десятков полых MgO -НТ диаметром около 100 нм.

Необычные полые нитевидные структуры с квадратным сечением и закрытыми кончиками были получены при нагревании Ga_2O_3 и Mg , помещенных в разные температурные зоны (1300–1400 и 800–900 °С) горизонтальной печи с графитовым индуктором. Их длина составляла 30–100 нм, ширина внутренней полости 20–60 нм, а стенки были образованы монокристаллическим MgO . Заполняющий внутреннюю полость галлий, как и в случае УНТ (см. разд. 4.8), ведет себя как столбик жидкостного термометра и позволяет измерять температуру в диапазоне 30–800 °С.

Слоистые вещества, подобно углероду, могут образовывать наноконусы.

Выдерживанием смеси In_2O_3 и In при 1300 °С в вакууме синтезированы In_2O_3 -НТ. В десублимате, получаемом при охлаждении

паров над смесями In_2O_3 и InP , обнаружены InP -НТ, диаметр которых зависит от концентрации оксида и температуры.

Искусственным путем с использованием принципа структурного несоответствия могут быть созданы трубки и неслоистых веществ. Оригинальный способ получения разнообразных НТ разработан в Институте физики полупроводников СО РАН (Принц, 2004). Он основан на использовании молекулярно-лучевой эпитаксии для получения очень тонких (один–два молекулярных слоя) гетерогенных пленок соединений A_3B_5 или Si/GeSi . При подтравливании подложки напряжения, возникшие при образовании пленок на границе пленка–подложка или пленка–пленка, вызывают их самопроизвольное скручивание (рис. 131). Диаметр D получаемых НТ можно регулировать, меняя толщину напыляемых друг на друга слоев. При предположении о равенстве модуля Юнга двух веществ диаметр определяется равенством:

$$D = (1/3) \frac{1}{\Delta a/a} \frac{(d_1 + d_2)^3}{d_1 d_2},$$

где d_1 и d_2 – толщина каждого из слоев, $\Delta a/a$ – несоответствие параметров кристаллической решетки. Формула справедлива при d больше 4 мономолекулярных слоев.

Как правило, описанным путем получают НТ рулонной структуры, причем число слоев может задаваться и достигать нескольких десятков.

Разработан также прием, позволяющий очень точно регулировать длину НТ. Для этого во многослойных плоских гетероструктурах (подложка состава $\text{AlGaAs-GaAs-AlGaAs-GaAs}$) делают V-образные канавки, слои AlGaAs слегка окисляют, а затем на боковые стенки напыляют напряженный двойной слой InGaAs-GaAs , который селективно образуется лишь на неокисленной поверхности GaAs , и проводят подтравливание, получая InGaAs-GaAs -НТ заданной длины.

Метод может использоваться для получения двухслойных НТ из металлов, поскольку в зависимости от условий напыления получают напряженные металлические пленки двух типов: с напряжениями за счет сжатия или растяжения.

Еще один метод получения НТ, в частности упорядоченно выстроенных НТ- TiO_2 , состоит в анодизации металла. Для титана используют 0,5%-ную HF , при этом получают цилиндрические (постоянное напряжение) или конические (равномерно увеличивающееся напряжение) трубки.

Многие НТ неорганических веществ способны подвергаться функционализации. Так, Y(OH)_3 -НТ, полученные гидротермальным методом, взаимодействуют с метилметакрилатом и образуют композитный материал, растворимый в бензоле, хлороформе и петролейном эфире. Наличие двойных связей позволяет проводить дальнейшую функционализацию.

У НТ всех неорганических веществ с полупроводниковыми свойствами ширина запрещенной зоны должна сокращаться с уменьшением радиуса.

Существуют нанотрубки многих органических веществ, которые здесь не рассматриваются.

Вопросы и задания к главе 7

1. Какие нанотрубки называются «собственными» и «матричными»?
2. Какие матрицы используются при получении нанотрубок?
3. Опишите методы получения нанотрубок, содержащих помимо углерода азот и бор.
4. Чем примечательны нанотрубки из TiO_2 и каковы методы их получения?
5. Что такое вещества со структурой несоответствия и почему они способны образовывать нанотрубки?
6. Можно ли создать искусственные структуры несоответствия?

8. Методы характеристики углеродных нанотрубок

Полная характеристика УНТ требует применения набора разнообразных методов. Двумя наиболее часто применяемыми методами изучения строения нанотрубок являются просвечивающая электронная микроскопия и КР-спектроскопия.

Электронная микроскопия позволяет получать наблюдать и регистрировать изображения объектов, «оттененных» пучками ускоренных электронов в условиях глубокого вакуума. *Просвечивающая электронная микроскопия* обычного разрешения (упрощенная) использует ускоряющее напряжение 60–200 кВ и имеет предел разрешения в несколько нанометров. Как видно из рис. 108, метод позволяет различать МУНТ и УНВ, определять внешний диаметр и длину сростков ОУНТ, отдельных МУНТ и УНВ, грубо различать расположение графеновых плоскостей.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения использует ускоряющее напряжение до 400 кВ, имеет предел разрешения 0,15–0,30 нм и позволяет видеть атомные слои. С ее помощью удается определять диаметр ОУНТ, тонких МУНТ и УНВ,

строение сростков ОУНТ, строение стенок МУНТ и УНВ, измерять расстояния между графеновыми плоскостями в МУНТ.

Меньшее применение находит *растровая (сканирующая) электронная микроскопия*, к которой прибегают обычно для исследования непрозрачных объектов и имеющая предел разрешения 5–20 нм. Ускоряющее напряжение регулируется в пределах от 1 до 30 кВ.

КР-спектроскопия (Раман-спектроскопия) основана на измерении сдвига частоты монохроматического, обычно лазерного, излучения за счет собственных колебаний атомов и групп атомов изучаемого объекта (Дресселхаус, 2003). В типичном КР-спектре ОУНТ имеются несколько характерных линий, соответствующих колебательным модам (фононам): *D*-линия в области 1330–1360 см⁻¹ (характеризует *sp*³-связи, а в случае ОУНТ – топологические дефекты и аморфный углерод), *G*-линия в области 1500–1600 (1575–1592) см⁻¹ (относится к тангенциальному колебанию шестиугольников графеновых плоскостей, характеризует *sp*²-связи). В спектре чистого алмаза присутствует только узкая *D*-линия, графита – только *G*-линия, очень чистых УНТ – несколько смещенная по сравнению с графитом *G*-линия. Для других форм углерода, смесей и дефектных структур свойственно наличие обеих линий. У стеклоуглерода интенсивность *D*-линии выше, чем *G*-линии.

Положение *D*-линии зависит от энергии возбуждения, отвечает 1330 см⁻¹ при энергии 1,85 эВ и 1360 см⁻¹ при энергии 2,55 эВ. Интенсивность *D*-линии растет при легировании УНТ бором.

Форма *G*-линии также зависит от энергии возбуждения: сигнал становится более узким при увеличении этой энергии, при этом более широкий сигнал вызывает рассеяние от металлических УНТ, а более узкий – от полупроводниковых НТ. Интенсивность этой линии зависит и от хиральности ОУНТ.

Зависимость отношения интенсивностей *G*- и *D*-линии от энергии возбуждения E (эВ) выражается уравнением: $I_G/I_D = 10,6 + 0,06 \exp(E/0,46)$.

Группа линий в области 150–250 см⁻¹ характеризует радиальные дыхательные моды A_{1g} , линии связаны с диаметром ОУНТ d равенством: d (нм) = K/ν (см⁻¹), где K – постоянная, принимающая значение от 218 до 248 (в среднем 234) нм·см⁻¹.

Теоретическим путем получено также выражение $\nu = 165 (1,357/d)^{1,0017}$ см⁻¹, в котором величины 165 см⁻¹ и 1,357 нм относятся к трубкам (10,10).

Если ОУНТ собраны в сростки, необходимо учитывать их взаимодействие друг с другом. Линии в КР-спектрах сростков сдвинуты на 8–10% в сторону увеличения по сравнению с индивидуальными ОУНТ. Для УНТ обычно встречающихся диаметров рекомендовано

использовать формулу: d (нм) = $234/(v - 10)$ (см^{-1}) или определять d по уравнению: v (см^{-1}) = $238/d$ (нм)^{0,93}.

Под давлением взаимодействие УНТ в сростках усиливается, что приводит к еще большим изменениям в положении линий сдвигов в КР-спектрах. Изгибание УНТ вызывает сдвиг положения G -моды в низкочастотную область.

Качество ОУНТ определяют по отношению интенсивностей полос G и D (чем выше это отношение, чем лучше качество продукта) и по наличию на спектрах фона. Ширина полосы G также свидетельствует о чистоте УНТ: чем она меньше, тем выше степень «графитизации» продукта и тем ближе межслоевое расстояние к величине d_{002} , свойственной упорядоченному графиту. Однако все эти показатели нельзя считать абсолютными для характеристики чистоты трубок.

Интерпретация КР-спектров двух- и многослойных УНТ значительно сложнее, чем для однослойных. Так, уже для двухслойных трубок количество линий вдвое больше, чем число трубок разрешенного строения. Это связано с расщеплением линий на дублеты и триплеты. В случае многослойных НТ полоса G помимо первичной моды при 1585 см^{-1} имеет плечо при 1620 см^{-1} .

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) позволяет непосредственно измерять хиральность и диаметр УНТ, а по их величинам определять индексы (n,m) . Образцы диспергируют с помощью ультразвуковой обработки в среде органических растворителей и наносят на электропроводную подложку.

Микроскоп был изобретен в 1980 г. сотрудниками швейцарского филиала компании IBM Г. Биннингом и Г. Рорером и позволяет достигать разрешение до $0,01$ нм. Он содержит металлический игольчатый зонд, расположенный перпендикулярно исследуемой поверхности. Зонд с помощью пьезопривода подводится к поверхности до возникновения туннельного тока, величина которого зависит в первую очередь от зазора между кончиком зонда и поверхностью. Если зонд сканировать по поверхности, поддерживать величину тока постоянной и измерять положение зонда, можно получить рельеф поверхности. При сканировании можно также измерять силу тока, а затем преобразовать полученные данные в рельеф поверхности (см. Ламбин, 2000).

С помощью СТМ удастся перемещать молекулы фуллеренов и нанотрубки по поверхности подложки, «вытягивать» молекулы и частицы из растворов и дисперсий. Туннельно-зондовые методы лежат в основе одного из направлений нанотехнологии (Неволин, 2000).

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) создана Г. Биннингом, Дж. Ф. Куате и Ч. Гербером в 1986 г. Она основана на принципе измерения сил трения или притяжения при сканировании подвижной консоли

(кантилевера) по поверхности и позволяет исследовать неэлектропроводные образцы. В классическом варианте АСМ является бесконтактным методом. Он, в отличие от СТМ, дает возможность определять электрические характеристики образцов. Разновидностью АСМ являются лазерно-силовые микроскопы, микроскопы с термическим и магнито-чувствительным зондом. Созданы АСМ с зондами из УНТ.

При закреплении молекулы или частицы одним концом на зонде (кантилевере) АСМ, а другим – на поверхности можно растягивать изучаемый объект и измерять функцию растяжения. В этом случае микроскопия становится спектроскопией.

Чувствительность по силе достигает 10^{-5} нН (нано́ньютон), разрешение по деформации – 0,01 нм.

В российской Компании НТ-МД созданы оригинальные конструкции зондовых микроскопов (Быков, Рябоконе́, 2004).

Дифракция электронов позволяет характеризовать изолированные УНТ, непосредственно измерять их хиральность (см. Ламбин, 2000). Определение строения индивидуальных УНТ осложняется из-за слабого изображения и требует применения совершенной техники.

При анализе функционализированных УНТ используют ИК-спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и Оже-электронную спектроскопию. Проведение *ИК-спектроскопического* исследования, которое обычно дает качественную картину валового химического состава (наличие и характер функциональных групп), требует особого внимания к подготовке проб. Необходимо, в частности, значительно увеличивать степень разбавления пробы инертными веществами.

Фотоэлектронная и *Оже-электронная* спектроскопия также дают возможность определять химический состав функциональных групп и их поверхностную концентрацию.

Первичный анализ продуктов, содержащих УНТ, обычно проводят методом *окислительной термогравиметрии*, позволяющей определить зольность (остаточное содержание металлов-катализаторов), а в ряде случаев оценить количество примесных форм углерода. Последнее связано с тем, что аморфный углерод и фуллерены обладают меньшей устойчивостью к окислению, чем хорошо структурированные УНТ. Сжигание пробы для определения зольности необходимо проводить при постепенном повышении температуры до 850 °С.

Определенную информацию о свойствах наночастиц можно получить с помощью *термо-программированной десорбции* газов.

Для сравнительно полной характеристики УНТ используют сочетание различных методов, причем в лучших лабораториях для этого требуются образцы массой не более 30 мг. Однако количественное

определение содержания отличных от трубчатой форм углерода все еще остается нерешенной проблемой.

Вопросы и задания к главе 8

1. Перечислите основные методы характеристики нанотрубок.
2. Какие разновидности существуют у электронной микроскопии?
3. Какую информацию о нанотрубках можно получить с помощью КР-спектроскопии?
4. Что такое сканирующая туннельная микроскопия?
5. Что такое атомно-силовая микроскопия?

Заключение

Углерод – уникальный химический элемент. Мало того, что его свойства лежат в основе органической химии с миллионами разнообразных соединений, даже как простое вещество он отличается существованием множества кристаллических модификаций. При этом уже можно говорить о самостоятельной химии некоторых групп таких модификаций. Действительно, давно известны слоистые соединения графита и развивается химия графита. В начале 1990-х годов произошло становление химии фуллеренов, а еще через несколько лет зародилась и химия углеродных нанотрубок. Сейчас химия фуллеренов и нанотрубок уже делится на неорганическую и органическую, появились объекты супрамолекулярной химии фуллеренов и нанотрубок, развивается коллоидная химия нанотрубок, зарождается электрохимия нанотрубок. Все эти процессы протекают очень быстро.

К настоящему времени накоплен огромный экспериментальный материал и немалый производственный опыт. Однако для фуллеренов главными практическими задачами все еще остаются разработка эффективной технологии их производства и определение наиболее экономичных областей применения.

Что касается углеродных нанотрубок, то примерно с конца 1990-х годов проявляется несколько тенденций:

- переоценка потенциальной роли ОУНТ в развитии материаловедения по сравнению с ролью других нанотрубок;
- повышение практического интереса к пиролитическим методам синтеза по сравнению с методами возгонки–десублимации графита;
- значительное усиление практического интереса к химии углеродных нанотрубок.

По многим свойствам ДУНТ и тонкие МУНТ превосходят ОУНТ. При функционализации путем ковалентного присоединения ОУНТ сильно

меняют свои свойства (например, механическую прочность, тепло- и электропроводность), в то время как изменения у двух- и трехслойных УНТ выражены значительно слабее, поскольку их внутренняя оболочка не затрагивается. Это особенно важно, поскольку функционализация часто является необходимой стадией при получении дисперсий и композитов. Выход ДУНТ и тонких МУНТ обычно выше, чем ОУНТ, а себестоимость – ниже, что помимо технических дает и экономические преимущества.

Мнение о том, что получаемые пиролизическим методом углеродные нанотрубки всегда имеют худшее качество, чем высокотемпературные, также начинает опровергаться. Именно развитие таких методов позволило основной акцент в исследованиях и разработках в последние годы обратить на применение УНТ, которое невозможно без расширения исследований по химии нанотрубок.

К важнейшим нерешенным научным задачам в области нанотрубок можно отнести следующие:

- установление *механизмов образования УНТ* различной морфологии и структуры в различных условиях и *математическое описание механизмов*;
- определение *функциональной взаимосвязи кинетики образования с морфологией и структурой УНТ*;
- поиск способов *воздействия на морфологию и структуру УНТ, управления морфологией и структурой при синтезе УНТ*;
- разработка способов *глубокой и селективной функционализации УНТ, а также локальной функционализации УНТ*;
- установление *закономерностей поведения УНТ* различной морфологии и структуры *в коллоидных растворах*;
- определение *характера воздействия УНТ и модифицированных УНТ на организмы*.

Этот перечень может быть значительно расширен.

Не меньше нерешенных технологических задач:

- разработка технологии *экономичного промышленного производства УНТ* одинаковой морфологии и структуры;
- создание масштабируемой технологии *разделения (сортировки) УНТ по морфологии, структуре и размерам*;
- разработка способов получения *устойчивых дисперсий индивидуальных УНТ* в водных и органических средах;
- разработка способов *введения индивидуальных УНТ* в полимерные, керамические и металлические *матрицы* и получения композитов с УНТ;

- разработка способов получения *макроматериалов из УНТ*, особенно макрволокон и нанобумаги *с ориентированной укладкой* индивидуальных трубок;
- разработка способов массового производства *функциональных устройств с УНТ* – эмиттеров электронов, транзисторов, сенсоров, актюаторов и др.

Уже ко времени выхода книги знания о фуллеренах и особенно об УНТ значительно расширятся: таково свойство этого направления. Можно предполагать, что некоторые задачи частично уже решены и только ожидают публикации сообщений о способах решения. Однако остающиеся проблемы столь многочисленны и объемны, что их хватит на несколько поколений исследователей и инженеров. Можно быть уверенным, что большую часть проблем со временем удастся решить. Более того, труд и талант молодых исследователей принесут результаты, которые пока невозможно предсказать.

Цитированная литература

Арепалли: *Arepalli S.* Laser ablation process for single-walled carbon nanotube production // *J. Nanosci. Nanotech.* 2004. V. 4. No. 4. P. 317–325.

Беккер: *Becker L., Bada J.L., Winars R.E., Hunt J., Bunch T.E., French B.M.* Fullerenes in the 1.85-billion-year-old Sudbury impact structure // *Science*. 1994. V. 265. P. 642–644.

Беккерс, Верхейен: *Bakkers E.P.A.M., Verheijen M.A.* Synthesis of InP nanotubes // *J. Amer. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 3440–3441.

Бербер: *Berber S., Kwon Y.-K., Tománek D.* Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 4613–4616.

Бетьюне: *Bethune D.S., Kiang C.H., DeVries M.S., Gorman G., Savoy R., Beyers R.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls // *Nature*. 1993. V. 363. P. 605–606.

Бланк: *Blank V.D., Gorlova I.G., Hutchison J.L., Kiselev N.A., Ormont A.B., Polyakov E.V., Sloan J., Zakharov D.N., Zubtsev S.G.* The structure of nanotubes fabricated by carbon evaporation at high gas pressure // *Carbon*. 2000. V. 38. P. 1217–1240.

Бовер: *Bower C., Zhu W., Jin S., Zhou O.* Plasma-induced alignment of carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77. No. 6. P. 830–832.

Болтали́на, Галева: *Болтали́на О.В., Галева Н.А.* Прямое фторирование фуллеренов // *Успехи химии*. 2000. Т. 69. № 7. С. 661–674.

Бонар: *Bonard J.-M., Kind H., Stöckli T., Nilsson L.-O.* Field emission from carbon nanotubes: the first five years // *Solid-State Electronics*. 2001. V. 45. P. 893–914.

Боси: *Bosi S., Da Ros T., Spallutto G., Prato M.* Fullerene derivatives: an attractive tool for biological application // *Eur. J. Medic. Chem.* 2003. V. 38. Nos. 11–12. P. 913–923.

Боувен: *Wenseleter W., Vlasov I.I., Goovaerts E., Obraztsova E.D., Lobach A.S., Bouven A.* Efficient isolation and solubilization of pristine single-walled nanotubes in bile salt micelles // *Adv. Funct. Mater.* 2004. V. 14. No. 11. P. 1105–1112.

Бочвар, Гальперн: *Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г.* О гипотетических системах: карбододекаэдре, *s*-икосаэдре и карбо-*s*-икосаэдре. Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 3. С. 610–612.

Брейер, Сундарарадж: *Breuer O., Sundararaj U.* Big returns from small fibers: a review of polymer/carbon nanotube composites // *Polym. Compos.* 2004. V. 25. No. 6. P. 630–645.

Брониковски: *Bronikowski M.J., Willis P.A., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E.* Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: a parametric study // *J. Vac. Sci. Technol.* 2001. V. A 19. № 4. 1800–1805.

Булычев, Удод: Булычев Б.М., Удод И.А. Линейный углерод (карбин): подходы к синтезу, идентификации структуры и интеркалированию // Российский хим. ж. 1995. Т. 39. № 2. С. 9 – 18.

Бусек: Buseck P.R., Tsipursky S.J., Hettich R. Fullerenes from geological environment // Science. 1992. V. 257. P. 215 – 217.

Бучаченко: Бучаченко А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 419 – 437.

Бхимарасетти: Bhimarasetti G., Sunkara M.K., Graham U., Suh C., Rajan K. Controlled growth of novel hollow carbon structures with built-in junctions // In: Nanoengineered Nanofibrous Materials, Eds. S. Gucery, Y.G. Gogotsi, V. Kuznetsov, NATO Sci. Ser. II. Mathematics, Physics and Chemistry, v. 169, Kluwer Academic Book Publ., 2004, Dordrecht, Netherlands, 83 – 90.

Быков, Рябоконт: Быков В.А., Рябоконт В.Н. Инструменты нанотехнологии: состояние и перспективы развития // Автометрия. 2004. Т. 40. № 2. С. 37 – 45.

Бэкон: Bacon R., Growth, structure and properties of graphite whiskers // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. P. 283 – 290.

Ван и др.: Wang C., Guo Z.-X., Fu S., Wu W., Zhu D. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 29. P. 1079 – 1141.

Ван: Wang J. Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: a review // Electroanal. 2004. V. 17. No. 1. P. 7 – 14.

Веласко-Сантос: Velasco-Santos C., Martínez-Hernández A.L., Consultchi A., Rodríguez R., Castaño V.M. Naturally produced carbon nanotubes // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 373. Nos. 3 – 4. P. 272 – 276.

Виголо: Vigolo B., Pénicaud A., Coulon C., Sauder C., Pailler R., Journet C., Bernier P., Poulin P. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes // Science. 2000. V. 290. P. 1331 – 1334.

Гиллерт, Ланге: Hillert M., Lange N. // Z. Kristallogr. 1958. Bd. 111. S. 24 – 34.

Гинзбург: Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С.Х. // Структура и свойства растворов фуллерена C₆₀ в ароматических растворителях. 2005.

Гогоци: Gogotsi Y., Libera J.A., Kalashnikov N., Yoshimura M. Science. 2000. V. 290. P. 317 – 320.

Гольдшлегер, Моравский: Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Гидриды фуллеренов: синтез, свойства и структура // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 4. С. 353 – 375.

Гольдшлегер, Моравский: Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Применение фуллеренов и фуллеренсодержащих материалов в катализе // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 6. С. 403 – 416.

Да Рос: *Da Ros T., Spalluto G., Prato M.* Biological application of fullerene derivatives: a brief overview. *Croatica Chem. Acta.* 2001. V. 74. No. 4, P. 743 – 755.

Де Гир: *W. A. de Heer, P. Poncharal, C. Berger, J. Gezo, Z. Song, J. Bettini, D. Ugarte* Liquid carbon, carbon-glass beads, and the crystallization of carbon nanotubes // *Science.* 2005. V. 307. P. 907 – 910.

Гружичич: *Grujicic M., Cao G., Gersten B.* Optimization of the CVD process for carbon nanotube fabrication // *Appl. Surf. Sci.* 2002. V. 191. P. 223–239.

Дай: *Dai H., Rinzler A., Nikolaev P., Thess A., Colbert D., Smalley R.E.* Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 260. P. 471–475.

Делл'Аква: *Dell'Acqua-Bellavitis L.M., Ballard J.D., Ajayan P.M., Siegel R.W.* // *Nano Lett.* 2004. V. 4. № 9, 1613–1620.

Джан: *Gao M., Zuo J.M., Twesten R.D., Petrov I., Nagahara L.A., Zhang R.* Structure determination of individual single-wall carbon nanotubes by nanoarea electron diffraction // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. No. 16. P. 2703 – 2705.

Дзеон: *Jeong S.-H., Ko J.-H., Park J.-P., Park W.* A sonochemical route to single-walled carbon nanotubes under ambient conditions // *J. Amer. Chem. Soc.* 2004. V. 126. 15982 – 15983.

Дзи: *Ji L., Lin J., Zeng H.C.* Formation route of carbon nanotubes in a gel matrix // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. P. 3466 – 3471.

Дикий, Кабо: *Дикий В.В., Кабо Г.Я.* Термодинамические свойства фуллеренов C₆₀ и C₇₀ // *Успехи химии.* 2000. Т. 69. № 2. С. 107 – 117.

Дикий: *Diky V.V., Zhura L.S., Kabo A.G., Markov V.Yu., Kabo G.J.* High-temperature heat capacity of C₆₀ fullerene // *Fullerene Sci. Technol.* 2001. V. 9. No. 4. P. 543–551.

Долтон: *Dalton A.B., Collins S., Razal J., Munoz E., Ebron V.H., Kim B.G., Coleman J.N., Ferraris J.P., Baughman R.H.* Continuous carbon nanotube composite fibers: properties, potential applications, and problems // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. P. 1–3.

Дресселхауз: *Dresselhaus M.S.* Future direction in carbon science // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1997. V. 27. P. 1–34.

Дресселхауз: *Dresselhaus M.S., Dresselhaus M., Jorio A., Filho A.G.S., Samsonidze G.G., Saito R.,* Science and application of single-nanotube Raman spectroscopy // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2003. V. 3. Nos. 1 – 2. P. 19 – 37.

Дукло: *Duclaux L.* Review of the doping of carbon nanotubes (multiwalled and single-walled) // *Carbon.* 2002. V. 40. P. 1751 – 1764.

Дьячков: *Дьячков П.Н.* Углеродные нанотрубки. Материалы для компьютеров XXI века // *Природа.* 2000. № 11. С. 23 – 30.

Елецкий: *Елецкий А.В.* Фуллерены в растворах // Теплофиз. выс. температур. 1996. Т. 34. С. 308 – 323.

Елецкий: *Елецкий А.В.* Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172. № 4. С. 401 – 438.

Захарова: *Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л.* Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 240 с.

Ивановский: *Ивановский А.Л.* Моделирование нанотубулярных форм веществ // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 2. С. 119 – 135.

Ивановский: *Ивановский А.Л.* Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 3. С. 203 – 224.

Иидзима: *Iijima S.* Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. V. 354. P. 56 – 58.

Иидзима, Ичихаши: *Iijima S., Ichihashi T.* Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // Nature. 1993. V. 363. P. 603 – 605.

Исмагилов: *Ismagilov Z.R., Fenelonov V.B., Podruchina T.Ye., Derevyankin A.Yu., Avdeeva L.B., Reshetenko T.V., Barnakov Ch.N., Kozlov A.P., Seit-Ablaeva S.K., Chesnokov V.V., Parmon V.N.* Adsorption method of hydrogen and methane storage for the fuel cell application // Euras. Chem.-Technol. J. 2003. V. 5. No. 1. P. 19 – 28.

Иткис: *Itkis M.E., Perea D.E., Niyogi S., Rickard S.M., Hamon M., Hu H., Zhao B., Haddon R.C.* Purity evaluation of as-prepared single-walled carbon nanotube soot by use of solution-phase near-IR spectroscopy // Nano Lett. 2003. V. 3. P. 309–314.

Камингс, Зеттл: *Cumings J., Zettl A.* Resistance of telescoping nanotubes. In: Structural and Electronic Properties of Molecular Nanostructures. Ed. by H. Kuzmany et al. Amer. Inst. Phys. 2002. P. 227 – 230.

Кан, Татон: *Kang Y., Taton T.A.* Micelle-encapsulated carbon nanotubes: a route to nanotube composites // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 5650 – 5661.

Караулова, Багрий: *Караулова Е.Н., Багрий Е.И.* Фуллерены: методы функционализации и перспективы применения производных // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 979 – 998.

Касуга: *Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekuno T., Niihara K.* Formation of titanium oxide nanotube // Langmuir. 1998. V. 14. No. 12. P. 3160 – 3163.

Кац, Вилнер: *Katz E., Willner I.* Biomolecule-functionalized carbon nanotubes: application in nanibioelectronics // ChemPhysChem. 2004. V. 5. P. 1084 – 1104.

Керл: *Керл Р.Ф.* Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза // *Успехи физ. наук.* 1998. Т. 168. № 3. С. 331 – 342.

Ким: *Kim W., Choi H.C., Shim M., Li Y., Wang D., Dai H.* Synthesis of ultralong and high percentage of semiconducting single-walled carbon nanotubes // *Nano Lett.* 2002. V. 2. No. 7. P. 703 – 708.

Конарев, Любовская: *Конарев Д.В., Любовская Р.Н.* Донорно-акцепторные комплексы и ион-радикальные соли на основе фуллеренов // *Успехи химии.* 1999. Т. 68. № 1. С. 23 – 44.

Косаковская: *Косаковская З.Я., Чернозатонский Л.А., Федоров Е.А.* Нановолоконная углеродная структура // *Письма в ЖЭТФ.* 1992. Т. 56. № 1. С. 26 – 30.

Котосонов: *Котосонов А.С.* Текстура и магнитная анизотропия углеродных нанотрубок в катодных осадках, полученных электродуговым способом // *Письма в ЖЭТФ.* 1999. Т. 70. № 7. С. 468 – 472.

Котосонов, Атражев: *Котосонов А.С., Атражев В.В.* Особенности электронной структуры углеродных многослойных нанотрубок // *Письма в ЖЭТФ.* 2000. Т. 72. № 2. С. 76 – 80.

Крашенинников, Нордлунд: *Krasheninnikov A.V., Nordlund K.* Irradiation effects in carbon nanotubes // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 2004. V. B 216. P. 355 – 366.

Крестинин: *Krestinin A.V., Kislov M.B., Ryabenko A.G.* On the mechanism of single-wall carbon nanotube nucleation in the arc and laser processes: why bimetallic catalysts have high efficiency? In: *Nanoengineered Nanofibrous Materials*, Eds. S. Gucey, Y.G. Gogotsi, V. Kuznetsov, NATO Sci. Ser. II. Mathematics, Physics and Chemistry, v. 169, Kluwer Academic Book Publ., 2004, Dordrecht, Netherlands, 107–114.

Крестинин: *Крестинин А.В.* Однослойные углеродные нанотрубки: механизм образования и перспективы технологии производства на основе электродугового процесса // *Рос. хим. ж.* 2004. Т. 48. № 5. С. 21–27.

Кретчмер: *Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R.* Solid C₆₀: a new form of carbon // *Nature.* 1990. V. 347. P. 354 – 358.

Крото: *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E.* C₆₀: Buckminsterfullerene (1985). // *Nature.* 1985. V. 318. P. 162–163.

Крото: *Крото Г.* Симметрия, космос, звезды и C₆₀ // *Успехи физ. наук.* 1998. Т. 168. № 3. С. 343–358.

Кувана: *Kuwana K., Endo H., Saito K., Qian D., Andrews R., Grulke E.A.* Catalyst deactivation in CVD synthesis of carbon nanotubes // *Carbon.* 2005. V. 43. P. 253–260.

Кузнецов: *Kuznetsov V.L.* Mechanism of carbon filaments and nanotubes formation on metal catalysts // In: *Nanoengineered Nanofibrous Materials*, Eds. S. Gucey, Y.G. Gogotsi, V. Kuznetsov, NATO Sci. Ser. II.

Mathematics, Physics and Chemistry, v. 169, Kluwer Academic Book Publ., 2004, Dordrecht, Netherlands, 19–34.

Кузнецов, Бутенко: *Kuznetsov V.L., Butenko Yu.V.* Synthesis and properties of nanostructured carbon materials: nanodiamond, onion-like carbon and carbon nanotubes // In: Nanostructured Materials and Coatings in Biomedical and Sensor Applications, Eds. Y.G. Gogotsi, I.V. Uvarova. NATO Sci. Ser. II. Mathematics, Physics and Chemistry, v. 102. Kluwer Academic Book Publ., Dordrecht, Netherlands, 2003. P. 187–202.

Ламбин: *Lambin Ph., Meunier V., Henrard L., Lukas A.A.* Measuring the helicity of carbon nanotubes // Carbon. 2000. V. 38. P. 1713–1721.

Ли: *Li Y.-L., Kinloch I.A., Windle A.H.* Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis // Science. 2004. V. 304. P. 276–278.

Линь: *Lin C.H., Lee S.H., Hsu C.M., Kuo C.T.* Comparison on properties and growth mechanisms of carbon nanotubes fabricated by high-pressure and low-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition // Diamond Rel. Mater. 2004. V. 13. Nos. 11 – 12. P. 2147 – 2152.

Лиу: *Liu K., Jiang K., Feng C., Chen Z., Fan S.* A growth mark method for studying growth mechanism of carbon nanotube arrays // Carbon. 2005. V. 43. P. 2850–2856.

Лиу: *Huang S., Maynor B., Cai X., Liu J.* Ultralong, well-aligned carbon nanotube architectures on surfaces // Adv. Mater. 2003. V. 15. No. 19. P. 1651 – 1655; *Huang S., Cai X., Liu J.* Growth of millimeter-long and horizontally aligned single-walled carbon nanotubes on flat substrates // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 5636 – 5637.

Лиу, Фань: *Liu L., Fan S.* Isotope labeling of carbon nanotubes and formation of ^{12}C – ^{13}C nanotube junctions // J. Amer. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 11502 – 11503.

Лоу: *Withers J.C., Loutfy R.O., Lowe T.P.* Fullerene commercial vision // Fullerene Sci. Technol. 1997. V. 5. No. 1. P. 1 – 31.

Луцци, Смит: *Luzzi D.E., Smith B.W.* Carbon cage structures in single wall carbon nanotubes: a new class of materials // Carbon. V. 38. P. 1751 – 1756 (2000).

Лучев: *Louchev O.A., Laude T., Sato Y., Kanda H.* Diffusion-controlled kinetics of carbon nanotube forest growth by chemical vapor deposition // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. No. 16. P. 7622 – 7634.

Ма: *Ma R., Golberg D., Bando Y., Sasaki T.* Syntheses and properties of B-C-N and BN nanostructures // Philos. Trans.: Math., Phys. Engin. Sci. 2004. V. 362. No. 1823. P. 2161 – 2186.

Маккей, Терронес: *Mackay A.L., Terrones H.* Diamond from graphite // Nature. 1991. V. 352. P. 762.

Мамедов: *Mamedov A.A., Kotov N.A., Prato M., Guldi D.M., Wicksted J.P., Hirsch A.* Molecular design of strong single-wall carbon nanotube/polyelectrolyte multilayer composites // *Nature Mater.* 2002. V. 1. P. 190 – 194.

Мейер: *Meyer R.R., Sloan J., Dunin-Borkowski R.E., Kirkland A.I., Novotny M.C., Bailey S.R., Hutchison J.L., Green M.L.H.* Discrete atom imaging of one-dimensional crystals formed within single-walled carbon nanotubes // *Science.* 2000. V. 289. P. 1324 – 1326.

Мойсала: *Moisala A., Nasibulin A.G., Kauppinen E.I.* The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes – a review // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2003. V. 15. P. S3011–S3035.

Монтье: *Monthieux M.* Filling single-wall carbon nanotubes // *Carbon.* 2002. V. 40. P. 1809–1823.

Мордкович: *Mordkovich V.Z., Maezawa T., Takeuchi Y.* Formation of various carbon nanoclusters from laser-produced carbon plasma // *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostructures.* 2004. V. 12. Nos. 1 – 2. P. 11 – 16.

Неволин: *Неволин В.К.* Зондовые нанотехнологии в электронике. М.: Техноспера, 2005. – 152 с.

Неретин, Словохотов: *Неретин И.С., Словохотов Ю.Л.* Кристаллохимия фуллеренов // *Успехи химии.* 2004. Т. 73. № 5. С. 492 – 525.

Нестеренко: *Нестеренко А.М., Колесник Н.Ф., Ахматов Ю.С., Сухомлин В.И., Прилуцкий О.В.* Особенности фазового состава и структуры продуктов взаимодействия NiO и Fe₂O₃ с окисью углерода // *Металлы.* 1983, № 3. С. 12 – 17.

Оберлен: *Oberlin A., Endo M., Koyama T.,* Filamentous growth of carbon through benzene decomposition // *J. Cryst. Growth.* 1976. V. 32. P. 335 – 349.

Пен: *Peng H., Leung F.S.M., Wu A.X., Dong Yu., Dong Yo., Yu N.-T., Feng X., Tang B.Z.* Using buckyballs to cut off light! Novel fullerene materials with unique optical transmission characteristics, *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 4790 – 4797.

Принц: *Prinz V. Ya.* Precise semiconductor, metal and hybrid nanotubes and nanofibers // In: *Nanoengineered Nanofibrous Materials*, Eds. S. Gucery, Y.G. Gogotsi, V. Kuznetsov, NATO Sci. Ser. II. Mathematics, Physics and Chemistry, v. 169, Kluwer Academic Book Publ., 2004, Dordrecht, Netherlands, 47 – 64.

Пурецки: *Puretzky A.A., Geohegan D.B., Jesse S., Ivanov I.N., Eres G.* In situ measurements and modelling of carbon nanotube array growth kinetics during chemical vapor deposition // *Appl. Phys.* 2005. V. A 81. P. 223–240.

Радушкевич, Лукьянович: *Радушкевич Л.В., Лукьянович В.М.* О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте // Ж. физ. химии. 1952. Т. 26. № 1. С. 88 – 95.

Раков: *Раков Э.Г.* Нанотрубки неорганических веществ // Ж. неорганич. химии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1827 – 1840.

Раков: *Раков Э.Г.* Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 41 – 59.

Раков: *Раков Э.Г.* Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 10. С. 934 – 973.

Раков: *Раков Э.Г.* Методы непрерывного производства углеродных нановолокон и нанотрубок // Хим. технология. 2003. № 10. С. 2 – 7.

Раков: *Раков Э.Г.* Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // Росс. хим. ж. 2004. Т. 48. № 5. С. 12–20.

Раков: *Rakov E.G.* Chemistry of carbon nanotube // In: Handbook of Nanomaterials. Ed. by Yu. Gogotsi. 2006. CRC Press. P. 103–174.

Роткин: *Rotkin S.V., Gogotsi Yu.* Analysis of non-planar graphitic structures: from arched edge planes of graphite crystals to nanotubes // Mat. Res. Innovat. 2002. V. 5. P. 191 – 200.

Рыбалко: *Рыбалко В.В.* Наноразмерные углеродсодержащие материалы: Учеб. Пособие. М.: Моск. Гос. ин-т электроники и математики. 2003. – 50 с.

Сидоров, Болталинина: *Сидоров Л.Н., Болталинина О.В.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 7. С. 611 – 640.

Сидоров, Иоффе: *Сидоров Л.Н., Иоффе И.Н.* Эндоэдральные фуллерены // Соросов. образов. ж. 2001. Т. 7. № 8. С. 30 – 36.

Слоун: *Sloan J., Friedrichs S., Meyer R.R., Kirkland A.I., Hutchison J.L., Green M.L.H.* Structural changes induced in nanocrystals of binary compounds confined within single walled carbon nanotubes: a brief review // Inorganica Chim. Acta. 2002. V. 330. P. 1 – 12.

Смит: *B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi,* Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes, *Nature*, **396**, 323 – (1998). (К разделу 3.2).

Смолли: *Смолли Р.Е.* Открывая фуллерены // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 3. С. 323 – 330.

Стоун, Уэльс: *Stone A.J., Wales D.J.* Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 128. № 5–6. P. 501–503.

Терронес, Терронес: *Terrones H., Terrones M.* Curved nanostructured materials // New J. Phys. 2003. V. 5. P. 126.1–126.37.

Треси: *Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M.* Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // Nature. 1996. V. 381. P. 678– 680.

Трефилов: *Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., Б.П. Шульга Б.П., Черногоренко А.В., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю.* Фуллерены – основа материалов будущего. Киев: АДЭФ-Украина, 2001. – 146 с.

Фенелонов: *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. Новосибирск: Институт катализа, 1995. – 518 с.

Флахо: *Flahaut E., Peigney A., Laurent Ch.* CCVD synthesis of single and double-walled carbon nanotubes // In: Nanoengineered Nanofibrous Materials, Eds. S. Gucery, Y.G. Gogotsi, V. Kuznetsov, NATO Sci. Ser. II. Mathematics, Physics and Chemistry, v. 169, Kluwer Academic Book Publ., 2004, Dordrecht, Netherlands, 35 – 45.

Фурсиков, Тарасов: *Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.* Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок // Int. Sci. J. Alternat. Energy Ecology. 2004. № 10. С. 24 – 40.

Хайманн: *Heimann R.B., Evsykov S.E., Koga Y.,* Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization, Carbon. 1997. V. 35. P. 1654 – 1658. .

Хайманн, Евсюков: *Хайманн Р.Б., Евсюков С.Е.* Аллотропия углерода // Природа. 2003. № 8. С. 66 – 72.

Хейманн, Дженнескинс: *Heymann D., Jenneskens L.W., Jehlička J., Koper C., Vlietstra E.* Terrestrial and extraterrestrial fullerenes // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2003. V. 11, No. 4. P. 333 – 370.

Харрис: *Harris P.J.F., Tsang S.C., Claridge J.B., Green M.L.H.* High-resolution electron microscopy studies of a microporous carbon produced by arc-evaporation // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 50. P. 2799–2802.

Харрис: *Харрис П.* Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Пер. с англ. под ред. и с доп. Л.А. Чернозатонского. М.: Техносфера, 2003. – 336 с.

Хелвег: *Helveg S., López-Cartes C., Sehested J., Hansen P.L., Clausen B.S., Rostrup-Nielsen J.R., Abild-Pedersen F., Nørskov J.K.* Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth // Nature. 2004. V. 427. P. 426 – 429.

Хилдинг: *Hilding J., Grulke E.A., Zhang Z.G., Lockwood F.,* Dispersion of carbon nanotube in liquids // J. Disp. Sci. Technol. 2003. V. 24. No. 6. P. 1 – 41.

Хирш, Бреттрайх: *Hirsch A., Brettreich M.* Fullerenes: Chemistry and Reactions. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004. - 422 pp. (В 1994 в Германии вышла книга Хирша по химии фуллеренов, которая переиздавалась в 1995, 1999 и 2002 гг.).

Хуан: *Huang Z.P., Wang D.Z., Wen J.G., Sennett M., Ren Z.F.* Effect of nickel, iron and cobalt on growth of aligned carbon nanotubes // Allp. Phys. 2002. V. A 74. P. 387–391.

Хуффман: *Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R.* Solid C₆₀: a new form of carbon // *Nature*. 1990. V. 347. P. 354 – 357.

Чен: *Cheng H.M., Li F., Sun X., Brown S.D.M., Pimenta M.A., Marucci A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 289. P. 602–610.

Чернозатонский: *Chernozatonskii L.A., Gulyaev Yu.V., Kosakovskaya Z.Ya., Sinitsyn N.I., Torgashov G.V., Zakharchenko Yu.F., Fedorov E.A., Val'chuk V.P.* // *Chem. Phys. Lett.* 1995. V. 233. P. 63 – 68.

Чесноков, Буянов: *Чесноков В.В., Буянов Р.А.* // Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах. *Успехи химии*. 2000. Т. 69. № 7. С. 675–682.

Чжу: *Zhu H.W., Xu C.L., Wu B.Q., Wei R., Vajtai R., Ajayan P.M.* Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands // *Science*. 2002. V. 296. P. 884–886.

Чибанте, Хейманн: *Chibante L., Heymann D.* On the geochemistry of fullerenes: Stability of C₆₀ in ambient air and role of ozone // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1993. V. 57. P. 1879 – 1881.

Чхховалла: *Chhowalla M., Teo K.B.K., Ducati C., Rupesinghe N.L., Amaratunga G.A.J., Ferrari A.C., Roy D., Robertson J., Milne W.I.* Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. No. 10. P. 5308 – 5317.

Шлиттер: *Schlitter R.R., Seo J.W., Gimzewski J.K., Durkan C., Saifullan M.S.M., Welland M.E.* Single crystal single-walled carbon nanotubes formed by self-assembly // *Scienceexpress/www.sciencepress.org/5 April 2001/Page 1/10.1126/science.1057823*

Шульга: *Шульга Ю.М., Башкин И.О., Крестинин А.В., Мартыненко В.М., Зверева Г.И., Кондратьева И.В., Осипьян Ю.А., Понятовский Е.Г.* Спектр газов, выделяющихся при ступенчатом нагреве дейтерированных под давлением однослойных углеродных нанотрубок // *Письма в ЖЭТФ*. 2003. Т. 80. № 12. С. 884 – 888.

Эббесен, Аджаян: *Ebbesen T.W., Ajayan P.M.* Large-scale synthesis of carbon nanotubes // *Nature*. 1992. V. 358. P. 220 – 222.

Эрдемир: *Erdemir A.* Design criteria for superlubricity in carbon films and related micrjstructures // *Tribology Int.* 2004. V. 37. P. 577 – 583.

Обзоры по углеродным нанотрубкам (2001 – 2005 гг.)

Ahlskog M., Laurent Ch., Baxendale M., Huhtala M. Electronic properties and applications of carbon nanotubes // *Encyclopedia of*

Nanoscience and Nanotechnology. Ed. by H.S.Nalwa. American Science Publishers. 2004. V. 3. P. 139–161.

Andrews R., Jacques D., Qian D., Rantell T. Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application // *Acc. Chem. Res.* 2002. V. 35. P. 1008–1017.

Avouris Ph. Carbon nanotube electronics // *Chem. Phys.* 2002. V. 281. P. 429–445.

Awasthi K., Srivastava A., Srivastava O.N. Synthesis of carbon nanotubes // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2005. V. 5. № 10. P. 1616–1636.

Baughman R.H., Zakhidov A., de Heer W.A. Carbon nanotubes – the route toward applications // *Science.* 2002. V. 297. P. 787–792.

Bonard J.-M., Kind H., Stöckli T., Nilsson L.-O. Field emission from carbon nanotubes: the first five years // *Solid-State Electronics.* 2001. V. 45. P. 893–914.

Chen Z. Nanotubes for nanoelectronics // *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology.* Ed. by H.S.Nalwa. American Science Publishers. 2004. V. 7. P. 919–942.

Dai H. Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties // *Acc. Chem. Res.* 2002. V. 35. P. 1035–1044.

Dai H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges // *Surf. Sci.* 2002. V. 500. P. 218–241.

Dai L., Patil A., Gong X., Guo Z., Liu L., Liu Y., Zhu D. Aligned nanotubes // *Chem. Phys. Phys. Chem.* 2003. V. 4. P. 1150–1169.

Ajayan P.M., Zhou O.Z. Applications of carbon nanotubes // *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Application. Topics in Applied Physics.* Vol. 80. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, Eds. 2001. Springer Verlag GmbH. P. 391 – 400.

De Jonge N. Carbon nanotube electron sources and applications // *Phil. Trans. R. Soc. London.* 2004. V. 362. P. 2239–2266.

Du F., Winey K.I. Nanotubes in multifunctional polymer nanocomposites // *Handbook of Nanomaterials.* Ed. by Yu. Gogotsi. 2006. CRC Press. P. 565–584.

Duclaux L. Review of the doping of carbon nanotubes (multiwalled and single-walled) // *Carbon.* 2002. V. 40. P. 1751–1764.

Endo M., Hayashi T., Kim Y.A., Terrones M., Dresselhaus M.S. Application of carbon nanotubes in the twenty-first century // *Philos. Trans.: Math., Phys. Engin. Sci.* 2004. V. 362. P. 2223–2238.

Fischer J.E. Chemical doping of single-wall carbon nanotubes // *Acc. Chem. Res.* 2002. V. 35. P. 1079–1086.

Fischer J.E. Carbon nanotubes: structure and properties // In: *Handbook of Nanomaterials.* Ed. by Yu. Gogotsi. 2006. CRC Press. P. 69–102.

Froudakis G.E. Hydrogen and oxygen interaction with carbon nanotubes // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Ed. by H.S.Nalwa. American Science Publishers. 2004. V. 4. P. 1–11.

Fuhrer M.S. Single-walled carbon nanotubes for nanoelectronics // Adv. Semicond. Organic Nano-Techniq. (Part II). Ed. by H. Morkoç. 2003. Elsevier Science. P. 293–339.

González J. Electronic properties of carbon nanotubes // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Ed. by H.S.Nalwa. American Science Publishers. 2004. V. 3. P. 163–180.

Harris P.J.F. Carbon nanotube composites // Int. Mater. Rev. 2004. V. 49. № 1. P. 31–43.

Hirsch A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 11. P. 1853–1859.

Huang Z.P., Tu Y., Carnahan D.L., Ren Z.F. Field emission of carbon nanotubes // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Ed. by H.S.Nalwa. American Science Publishers. 2004. V. 3. P. 401–416.

Katayama M., Honda S.-i., Ikuno T., Lee K.-Yi, Kishida M., Murata Y., Oura K. Synthesis of nanostructured hybrid between carbon nanotube and inorganic material towards nanodevice application // e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol. 2004. V. 2. P. 244–255.

Khabashesku V.N., Margrave J.L. Chemistry of carbon nanotubes // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Ed. by H.S.Nalwa. American Science Publishers. 2004. V.1. P. 849–861.

Kim D. Multiwall carbon nanotubes // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Ed. by H.S.Nalwa. American Science Publishers. 2004. V. 5. P. 879–894.

Kim H., Sigmund W.M. Modification of carbon nanotubes // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Ed. by H.S.Nalwa. American Science Publishers. 2004. V. 5. P. 619–631.

Kingston C.T., Simard B. Fabrication of carbon nanotubes // Analyt. Lett. 2003. V. 36. № 15. P. 3119–3145.

Kukovecz Á., Kónya Z., Kiricsi I. Single wall carbon nanotubes // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Ed. by H.S.Nalwa. American Science Publishers. 2004. V. 9. P. 923–946.

Launois P., Poulin P. Macroscopically aligned carbon nanotubes // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Ed. by H.S.Nalwa. American Science Publishers. 2004. V. 4. P. 763–774.

Lin T., Bajpai V., Ji T., Dai L. Chemistry of carbon nanotubes // Austral. J. Chem. 2003. V. 56. № 7. P. 635–651.

Liu X., Lee C., Han S., Li C., Zhou C. Carbon nanotubes: synthesis, devices, and integrated systems // Molecular Nanoelectronics. Ed. by M.A.Reed and T.Lee. American Science Publishers. 2003. P. 1–20.

McEuen P.L., Fuhrer M.S., Park H. Single-walled carbon nanotube electronics // *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2002. V. 1. № 1 P. 78–85.

Meyyappan M., Delzeit L., Cassell A., Hash D. Carbon nanotube growth by PECVD: a review // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2003. V. 12. P. 205–216.

Meyyappan M. Carbon Nanotubes: Science and Applications. CRC Press, 2004. 304 pp.

Meyyappan M. Carbon nanotube growth by chemical vapor deposition // *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Ed. by H.S.Nalwa. American Science Publishers. 2004. V. 1. P. 581–589.

Petit P., Loiseau A. Carbon nanotubes: from science to application // *Compt. Rend. Phys.* 2003. V. 4. P. 967–974.

Seo J.W., Couteau E., Umek P., Hernadi K., Marcoux P., Lukić B., Mikó Cs., Milas M., Gaál R., Forró L. Synthesis and manipulation of carbon nanotubes // *New J. Phys.* 2003. V. 5. P. 120.1–120.22.

Sinha N., Yeow J. T.-W. Carbon nanotubes for biomedical applications // *IEEE Trans. Nanobiosci.* 2005. V. 4. № 2. P. 180–195.

Sun Ya-P., Fu K., Lin Yi, Huang W. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications // *Acc. Chem. Res.* 2002. V. 35. P. 1096–1014.

Tenne R. Inorganic nanotubes and fullerene-like materials of metal dichalcogenide and related compounds // *Handbook of Nanomaterials*. Ed. by Yu. Gogotsi. 2006. CRC Press. P. 315–336.

Teo K.B.K., Singh C., Chhowalla M., Milne W.I. Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers // *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Ed. by H.S.Nalwa. American Science Publishers. 2004. V. 1. P. 665–686.

Teo K.B.K., Lacerda R.G., Yang M.H., Teh A.S., Robinson L.A.W., Dalal S.H., Rupesinghe N.L., Chhowalla M., Lee S.B., Jefferson D.A., Hasko D.G., Amaratunga G.A.J., Milne W.L., Legagneux P., Gangloff L., Minoux E., Schnell J.P., Pribat D. Carbon nanotube technology for solid state and vacuum electronics // *IEE Proc.-Circuits Devices Syst.* 2004. V. 151. № 5. P. 443–451.

Terrones M. Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and application of carbon nanotubes // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003. V. 33. P. 419–501.

Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review // *Compos. Sci. Technol.* 2001. V. 61. P. 1899–1912.

Wang X., Liu Y., Zhu D. Aligned carbon nanotube // *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Ed. by H.S.Nalwa. American Science Publishers. 2004. V. 1. P. 1–15.

Xie R.-H., Zhao J., Rao Q. Doped carbon nanotubes // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Ed. by H.S.Nalwa. American Science Publishers. 2004. V. 2. P. 505–535.

Yang Q., Li L., Cheng H., Wang M., Bai J. Inner-tubular physicochemical processes of carbon nanotubes // Chinese Sci. Bull. 2003. V. 48. № 22. P. 2395–2403.

Zhang H., Chen Y. Boron nitride nanotubes: synthesis and structure // Handbook of Nanomaterials. Ed. by Yu. Gogotsi. 2006. CRC Press. P. 337–358.

Zhou O., Shimoda H., Gao Bo, Oh S., Fleming L., Yue G. Materials science of carbon nanotubes: fabrication, integration, and properties of macroscopic structures of carbon nanotubes // Acc. Chem. Res. 2002. V. 35. P. 1045–1053.