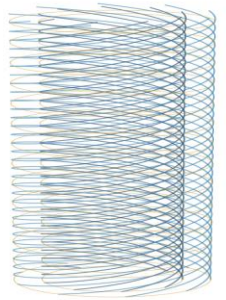
103265 · Көміртекті нанотүтікшелер, графендер, фуллерендер және гидрофобты күйе

Көміртекті нанотүтікшелер: құрылымы, түрлері және негізгі қасиеттері



Дәрістің мақсаты және оқу нәтижелері

Мақсаты

Көміртекті нанотүтікшелердің атомдық құрылымын, хиральдылығын және құрылым–қасиет байланысын ғылыми тұрғыдан түсіндіру.

- SWCNT, DWCNT және MWCNT түрлерін ажырату
- (n,m) индекстері бойынша түтікше геометриясын сипаттау
- Электрондық, механикалық және жылулық қасиеттердің себептерін түсіндіру
- Раман, TEM және басқа әдістердің ақпараттық мүмкіндігін бағалау
- Материал сапасын, дисперсиясын және қолдану шектеулерін талдау

Дәрістің мазмұны

01

Тарих және анықтамалар

02

Графеннен түтікшеге: атомдық құрылым

03

Бірқабырғалы және көпқабырғалы түрлер

04

Хиральдылық пен электрондық қасиеттер

05

Механикалық, жылулық, беттік қасиеттер

06

Зерттеу әдістері және қолданылуы

Көміртекті нанотүтікшелер туралы түсінік

Анықтама

Көміртекті нанотүтікше (CNT) — көміртек атомдарының көбіне sp^2-байланысқан алтыбұрышты торы цилиндрлік геометрия түзетін наноқұрылым.

Бірқабырғалы түтікше графен қабатын ойша орау моделі арқылы түсіндіріледі.

Негізгі ерекшеліктер

Диаметрі нанометрлік, ұзындығы диаметрінен әлдеқайда үлкен болуы мүмкін.

Қасиеттері диаметріне, хиральдылыққа, ақауларға, қабырғалар санына және ортаға тәуелді.

Iijima (1991), DOI: 10.1038/354056a0

Тарихи даму: негізгі кезеңдер

1970–80 жж.	Көміртекті талшықтар мен түтікшелі құрылымдарды ерте сипаттау
1991	S. Iijima: көпқабырғалы көміртекті нанотүтікшелерді TEM арқылы сипаттау
1993	Бірқабырғалы көміртекті нанотүтікшелер бойынша тәуелсіз жарияланымдар
2000–2020 жж.	Бақыланатын синтез, бөлу, функционалдандыру және электроника
2020 жж.	Хиральдылықты іріктеу, масштабтау, сенсор және энергия жүйелері

Iijima (1991); Nature 354, 56–58

Атомдық негіз: sp^2-байланыс және π-электрондар

sp^2-гибридтену

Әрбір көміртек атомы көрші үш атоммен негізінен σ-байланыс түзеді.

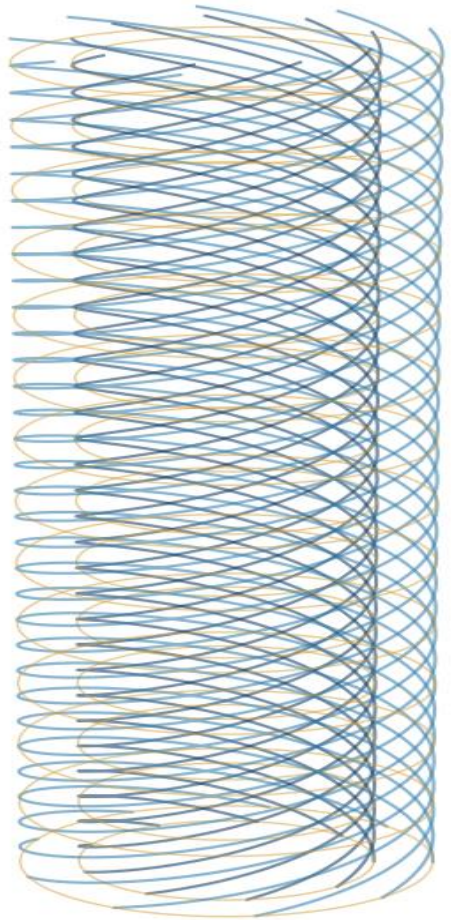
Жазық графен торындағы делокальданған π-электрондар түтікшенің электрондық қасиеттеріне әсер етеді.

Қисықтық әсері

Торды цилиндрге орау геометриялық шектеулер туғызады.

Диаметр азайған сайын қисықтық күшейіп, байланыс пен электрондық құрылымға ықпал етуі мүмкін.

Көміртекті нанотүтікшенің сызбалық құрылымы



Құрылымды түсіну

Түтікшенің осі — бойлық бағыт.

Шеңбер бойындағы периодтылық электрондық күйлерді кванттайды.

Сыртқы беттік аймақ пен ішкі арна адсорбциялық және тасымалдау процестеріне қатыса алады.

SWCNT және MWCNT: құрылымдық айырмашылық

SWCNT / DWCNT

SWCNT — бір графендік қабырғадан тұратын нанотүтікше.

DWCNT — концентрлі орналасқан екі қабырғалы құрылым.

Хиральдылық пен диаметр әр қабырғаның электрондық сипатын анықтайды.

MWCNT

MWCNT — бірнеше концентрлі графиттік цилиндрден тұратын көпқабырғалы құрылым.

Қабырғалар арасында ван-дер-Ваальс әрекеттесулері болады.

Механикалық және электрлік сипаттамалар қабырғалар арасындағы байланысқа да тәуелді.

Түрлерін салыстыру

Көрсеткіш	SWCNT	MWCNT
Қабырғалар саны	1	2 және одан көп
Хиральдылықтың рөлі	Өте маңызды	Әр қабырға үшін әртүрлі
Диаметр	Көбіне ~1–2 нм*	Бірнеше–ондаған нм*
Сипаттау күрделілігі	(n,m) ажырату маңызды	Қабырғалар мен ақауларды бағалау
Қолданылуы	Электроника, сенсорлар	Композиттер, электродтар

** Кең таралған бағалау диапазондары; нақты өлшемдер синтез әдісіне және үлгіге тәуелді.*

Хиральдылық индекстері (n,m)

Хираль векторы

$C_h = n\,a_1 + m\,a_2$

a_1 және a_2 — графен торының базистік векторлары; n,m — бүтін индекстер.

Бұл индекстер түтікше диаметрін және оралу бағытын белгілейді.

Геометриялық түрлер

Armchair: (n,n)

Zigzag: (n,0)

Chiral: (n,m), мұнда $0 < m < n$

Әртүрлі (n,m) комбинациялары бірдей элементтен жасалған түтікшелерге әртүрлі қасиет береді.

Нанотүтікшенің диаметрін есептеу

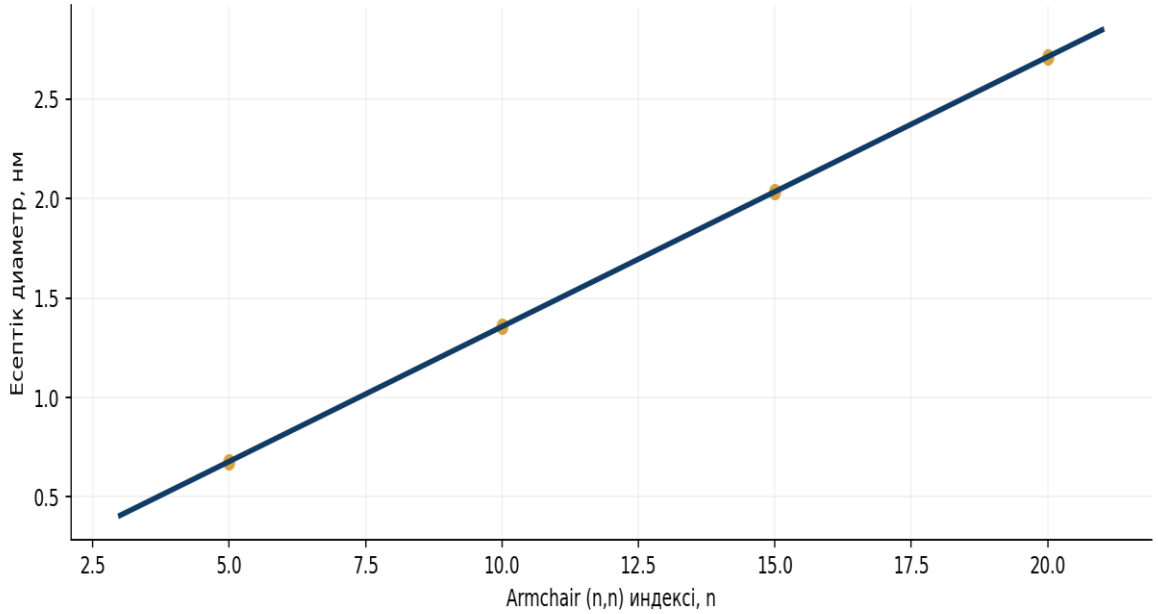
$$d = (a / \pi)\sqrt{(n^2 + nm + m^2)}, \quad a \approx 0{,}246 \text{ нм}$$

Есептеу мысалы: (10,10)

d = (0,246/π) × √300

d ≈ 1,36 нм

Нәтиже идеал графен торына негізделген геометриялық бағалау.



Электрондық құрылым: металл және жартылай өткізгіш

Бірінші жуықтау

(n − m) саны 3-ке бөлінсе, идеал зоналық модельде түтікше металдық топқа жатады.

Бөлінбесе — жартылай өткізгіштік мінез байқалады.

Маңызды нақтылау

Armchair (n,n) — шын металдық SWCNT үлгісі.

Басқа «металдық» (n,m) құрылымдарда қисықтық әсерінен шағын саңылау ашылуы мүмкін.

Ақаулар мен қоршаған орта да әсер етеді.

Chirality engineering (2024), Nature Reviews Electrical Engineering

Хиральдылық бойынша мысалдар

(6,6)	Armchair	Металдық
(9,0)	Zigzag	Бірінші жуықтауда металдық; қисықтық маңызды
(10,0)	Zigzag	Жартылай өткізгіш
(10,5)	Chiral	Жартылай өткізгіш
(12,6)	Chiral	Металдық топ; қисықтық ықтимал

Механикалық қасиеттер

Жоғары бойлық беріктік

C–C коваленттік байланыстары бойлық бағыттағы жоғары серпімділік пен беріктікке негіз болады.

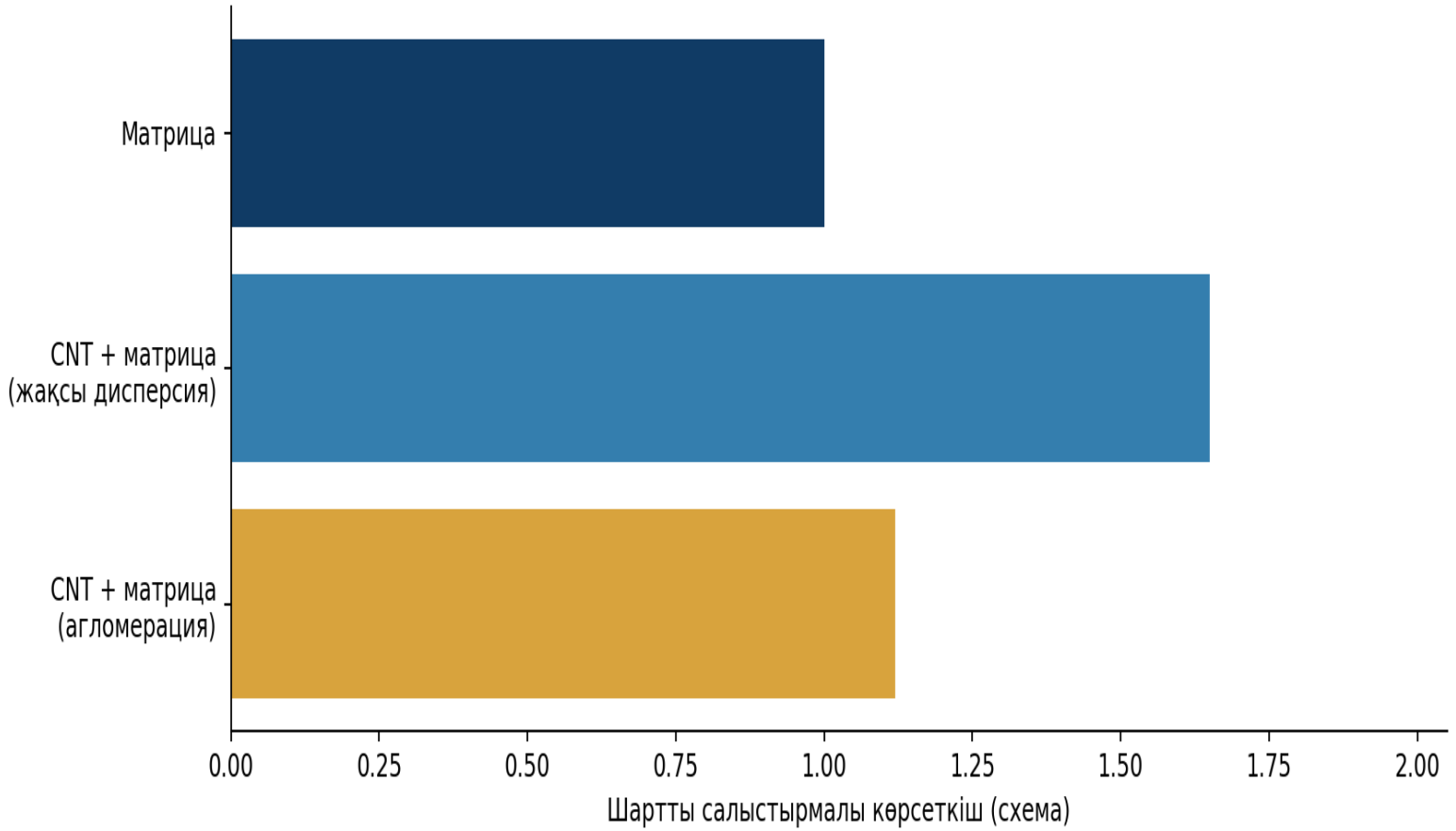
Жеке сапалы CNT үшін Юнг модулі шамамен ТПа ретіндегі мәнге жетуі мүмкін.

Нақты үлгідегі шектеулер

Ақаулар, қабырғалардың сырғуы, түтікшелердің ұзындығы және бағдарлануы нәтижені өзгертеді.

Композиттегі тиімділік интерфейске және агломерацияға байланысты.

Композит қасиеті: дисперсия мен интерфейс



Ескертпе

Диаграмма — иллюстрациялық мысал, эксперименттік өлшем емес.

Жүктемені тасымалдау интерфейстің адгезиясына, дисперсияға және CNT ұзындығына тәуелді.

Электрөткізгіштік және перколяция

Жеке CNT деңгейі

Электрлік қасиет хиральдылық пен диаметрге, ақау мен жанасу кедергісіне тәуелді.

Жеке нанотүтікше мен CNT торының өткізгіштігі бірдей ұғым емес.

Композиттегі перколяция

Өткізгіш арналар құралатын көлемдік үлес шегінен кейін композиттің өткізгіштігі тез өсуі мүмкін.

Шек CNT аспект қатынасына, таралуына және бағдарлануына тәуелді.

Жылулық қасиеттер және жылу тасымалы

Жоғары жылуөткізгіштік әлеуеті

Мінсізге жақын жеке түтікшелерде бойлық фонондық тасымал тиімді болуы мүмкін.

Бұл мәндерді көптүйіршікті CNT ұнтағына тікелей көшірмейді.

Практикалық шектеулер

Түтікшелер арасындағы түйісу, ақау, матрица және интерфейс жылу тасымалын шектейді.

Бағдарланған және ретсіз құрылымдардың қасиеттері айқын ерекшеленеді.

Беттік қасиеттер және адсорбция

Адсорбция орталықтары

SWCNT сыртқы беті, шоғыр аралық саңылаулар және ашық түтікше ішкі арналары адсорбцияға қатыса алады.

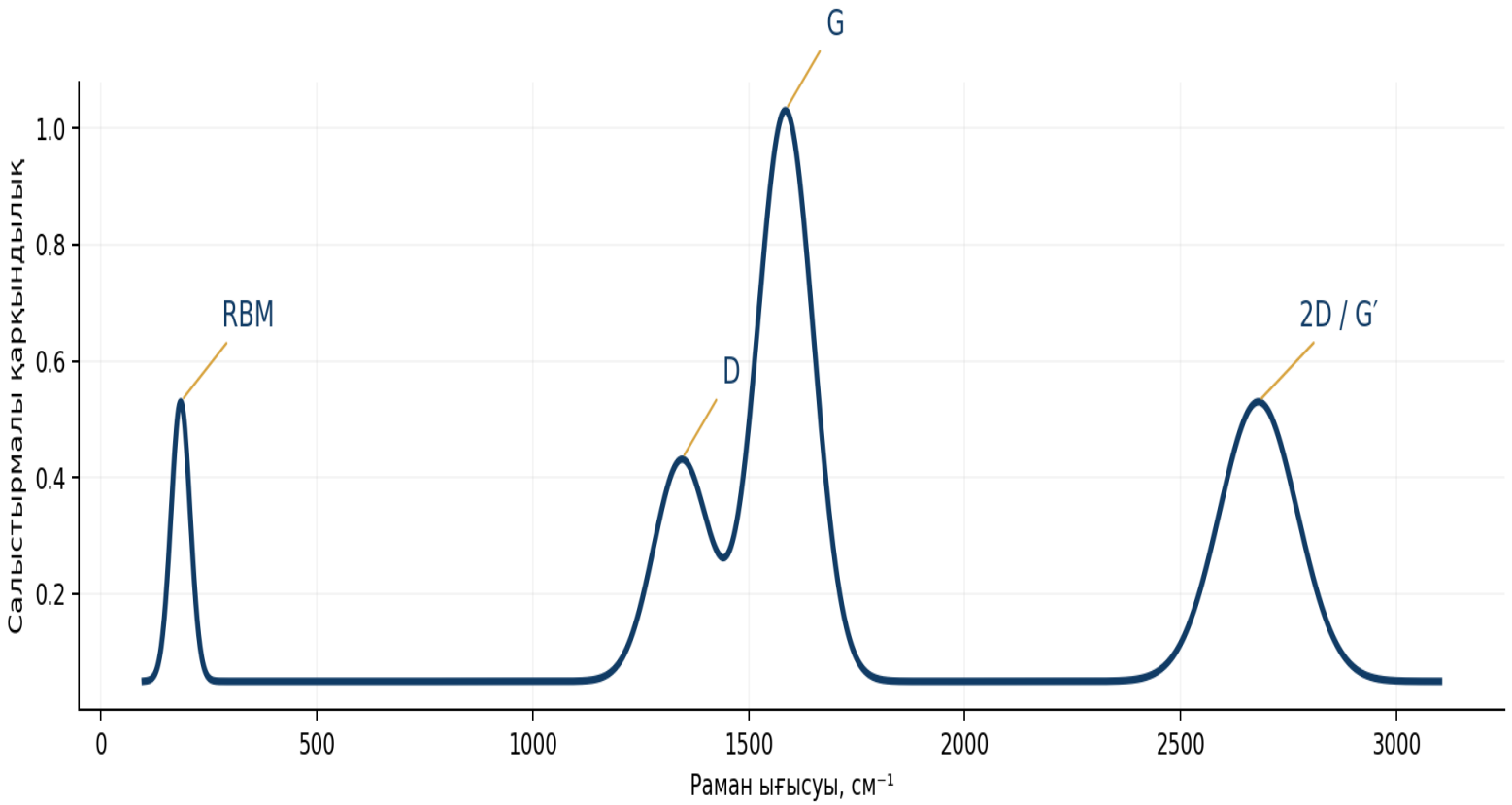
Қолда бар бет газға/ерітіндіге қолжетімділікпен анықталады.

Функционалдандыру

Карбоксил, гидроксил және өзге топтарды енгізу гидрофильділікке, дисперсияға және адсорбциялық селективтілікке әсер етуі мүмкін.

Өңдеу ақаулар санын арттыруы ықтимал.

Raman спектроскопиясы: құрылымдық ақпарат



Диагностикалық жолақтар

RBM — радиалдық тербеліс; диаметр туралы ақпарат.

D — ретсіздікке сезімтал.

G — графиттік тербелістер.

2D/G′ — екінші реттік спектрлік аймақ.

График сызбалық, өлшенген спектр емес.

Jorio et al. (2004), DOI: 10.1098/rsta.2004.1443

Микроскопиялық сипаттау

TEM / HRTEM

Қабырғалар саны, диаметр, ішкі арна және құрылымдық ақаулар туралы тікелей бейнелік ақпарат береді.

Үлгі дайындау мен статистикалық репрезентативтік маңызды.

SEM және AFM

SEM — шоғырлар морфологиясы мен тор құрылымы.

AFM — беттегі биіктік профилі және диспергирленген түтікшелерді бақылау.

Бір әдіс толық сипаттаманы бермейді.

Қосымша сипаттау әдістері

XPS, XRD, TGA

XPS — беттік химиялық құрам және функционалдық топтарға қатысты ақпарат.

XRD — графиттік реттелу мен қосымша фазалар.

TGA — тотығу тұрақтылығы және қоспалар туралы жанама ақпарат.

BET, UV–Vis–NIR

Газ адсорбциясы — қолжетімді меншікті беттік аудан және кеуектілік.

UV–Vis–NIR — электрондық өтулер және кейбір SWCNT түрлерінің үлестірімі туралы ақпарат.

Синтез әдістеріне қысқаша шолу

Доға және лазерлік абляция

Доға разряды көміртек электродтарын буландырып CNT түзуге мүмкіндік береді.

Лазерлік буландыруда көміртек нысанасы буландырылады; параметрлер өнімге ықпал етеді.

Каталитикалық CVD

Көмірсутек прекурсоры катализатор нанобөлшектерінің қатысуымен ыдырап, CNT өсуін қамтамасыз етеді.

Катализатор, температура және газ құрамы диаметр мен тазалыққа әсер етеді.

Қолдану бағыттары

Нанокомпозиттер

Механикалық арматура, электрөткізгіш жабындар

Энергия сақтау

Батарея және суперконденсатор электродтарына қоспа

Датчиктер

Газдар мен биомолекулаларға сезімтал жүйелер

Электроника

SWCNT негізіндегі транзисторлық құрылғылар

Мембраналар

Іріктемелі массалық тасымал және нанофлюидика

Адсорбция

Сорбенттер, функционалданған гибридтер

Қауіпсіздік, тұрақтылық және шектеулер

Өндірістік мәселелер

Хиральдылық пен диаметрді біркелкі бақылау, катализатор қалдықтары, тазарту шығыны және ірі көлемге масштабтау.

Жекелеген CNT қасиеті бүкіл өнім партиясының қасиеті емес.

Қауіпсіз жұмыс

Ұнтақтардың аэрозольденуін азайту, жабық жүйелер, жергілікті сорғыш және тиісті қорғаныс құралдары қажет.

Қауіп-қатер ұзындыққа, биотұрақтылыққа және әсер ету жолына тәуелді.

Қорытынды: негізгі ғылыми тұжырымдар

- CNT — sp^2-көміртектен тұратын жоғары аспект қатынасты цилиндрлік наноқұрылым.
- SWCNT және MWCNT құрылымы мен сипаттау стратегиясы бойынша ерекшеленеді.
- (n,m) индекстері геометрияны және электрондық сипаттың бірінші жуықтауын анықтайды.
- Механикалық және жылулық қасиеттер ақаулар мен интерфейске сезімтал.
- Raman, TEM, XPS және газ адсорбциясы бір-бірін толықтыратын әдістер.
- Практикалық қолдануда синтез сапасы, дисперсия және қауіпсіздік шешуші.

Бақылау сұрақтары

- SWCNT мен MWCNT негізгі айырмашылықтары қандай?
- Хираль векторы мен (n,m) индекстерінің физикалық мағынасы қандай?
- Неліктен бір CNT металдық, екіншісі жартылай өткізгіш болуы мүмкін?
- Диаметрді (10,10) жағдайында қалай есептейміз?
- Raman-дағы RBM, D және G жолақтары қандай ақпарат береді?
- CNT композиттерінің қасиеттері неге дисперсияға тәуелді?

Негізгі әдебиеттер мен DOI

1. Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354, 56–58. DOI: 10.1038/354056a0

2. Jorio, A. et al. (2004). Determination of nanotubes properties by Raman spectroscopy. Phil. Trans. R. Soc. A, 362, 2311–2336. DOI: 10.1098/rsta.2004.1443

3. Dresselhaus, M. S. et al. (2010). Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. Phil. Trans. R. Soc. A. DOI: 10.1098/rsta.2010.0213

4. Structure and Electronic Properties of Carbon Nanotubes. J. Phys. Chem. B (2000). DOI: 10.1021/jp993592k

5. Chirality engineering for carbon nanotube electronics. Nature Reviews Electrical Engineering (2024). DOI / publication: nature.com/articles/s44287-023-00011-8