

Seminar

Ogljikove nanocevke

Matjaž Humar

Kazalo

KAZALO	2
UVOD	3
STRUKTURA	3
ENOPLASTNE NANOCEVKE	3
<i>Opis nanocevk</i>	3
VEČPLASTNE NANOCEVKE	5
SINTEZA	6
LASERSKA SUBLIMACIJA	6
ELEKTRIČNI OBLOK	7
SINTEZE NA PODLAGI PLINASTEGA VIRA OGLJIKA	8
LASTNOSTI NANOCEVK	8
MEHANSKE LASTNOSTI	8
ELEKTRIČNE LASTNOSTI.....	9
TOPLOTNA PREVODNOST	10
KEMIJSKE LASTNOSTI.....	10
APLIKACIJE OGLJIKOVIH NANOCEVK	10
ZAKLJUČEK	12
VIRI	13

Uvod

Prvo omembo ogljikovih struktur, ki imajo na sredini luknjo, najdemo že leta 1958. Prave večplastne nanocevke pa so odkrili šele leta 1991, kot stranski produkt pri sintezi fulerenov. Dve leti kasneje sta Iijima in Bethune odkrila še enoplastne nanocevke. Od takrat se obseg raziskovanja teh čudovitih fizikalnih objektov eksponentno veča. Svetovni trg ogljikovih nanocevk je bil leta 2004 vreden okrog 430 milijonov dolarjev, za leto 2009 pa napovedujejo, da bo zrasel na nekaj milijard dolarjev. Razlog za tako intenzivno raziskovanje so izjemne lastnosti ogljikovih nanocevk. Natezno trdnost imajo skoraj 10-krat večjo kot najboljši materiali danes, pri čemer imajo samo polovico gostote aluminija. Električni tok prevajajo bolje kot baker, s kar tri velikostne rede večjo maksimalno gostoto toka. Tudi pri prevajanju toplote nimajo tekmeča.

Struktura

Enoplastne nanocevke

Enoplastne cevke si je lahko predstavljati. Vzamemo eno ravnino grafita – to so sp^2 hibridizirani C atomi zvoženi v heksagonalno mrežo – ki jo zvijemo v cevko. Pri tem moramo paziti, da heksagonalne obročje spojimo koherentno, pri čemer ne moremo več ločiti, kje smo ravnino spojili skupaj. V primeru zaprte cevke vsak konec zaključimo s polovico fulerena primerne premera.

Opis nanocevk

Na heksagonalni mreži si izberemo dva lastna vektorja \mathbf{a}_1 in \mathbf{a}_2 :

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\mathbf{x} + \frac{a}{2}\mathbf{y} \quad \text{in} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\mathbf{x} - \frac{a}{2}\mathbf{y},$$

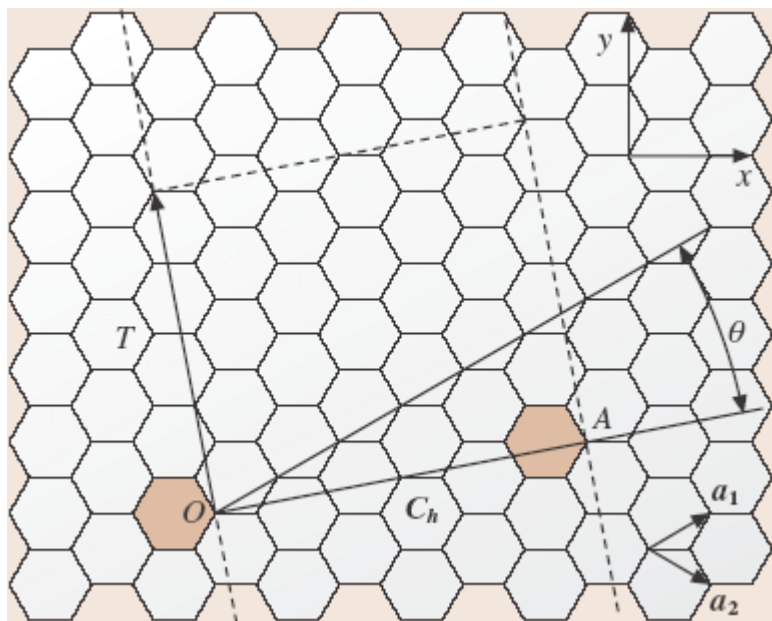
kjer je $a = 2.46\text{\AA}$.

Za opis cevke uporabimo kiralni vektor \mathbf{C}_h (vector of helicity), ki je definiran kot

$$\mathbf{C}_h = OA = n \mathbf{a}_1 + m \mathbf{a}_2$$

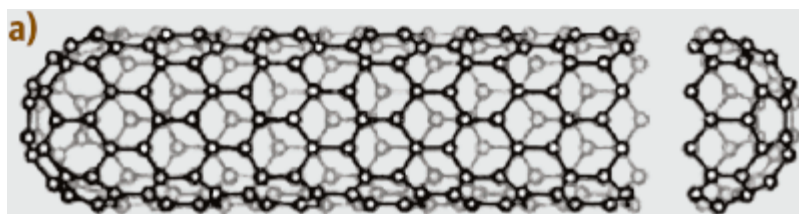
Za lažjo predstavo vpeljemo še kiralni kot; to je kot med \mathbf{a}_1 in \mathbf{C}_h :

$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$$

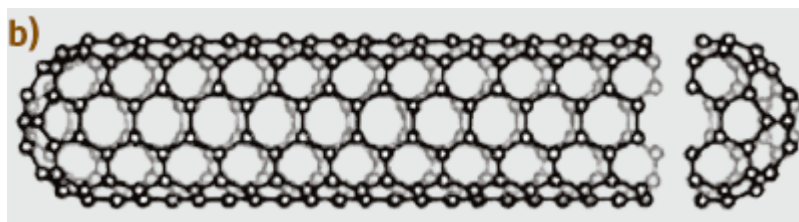


Glede na kiralni kot ločimo tri vrste ogljikovih nanocevke:

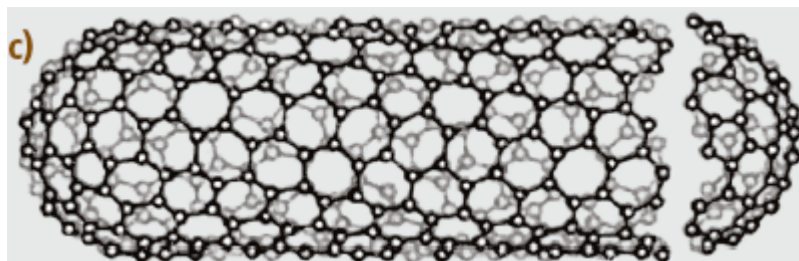
- Zig-zag nanocevke: $\theta = 0^\circ$



- Armchair nanocevke: $\theta = 30^\circ$



- Kiralne nanocevke: $0^\circ < \theta < 30^\circ$



Premer cevke geometrijsko ni omejen. Če pa gledamo energijo pa je cevka stabilna nekje do premera 2.5 nm. Večje cevke se sesedejo v dvoplastni trak, ki je energijsko ugodnejši. Po drugi strani pa so tudi cevke majhnega premera nestabilne. To je posledica velike ukrivljenosti in napetosti ki se pojavijo, zaradi česar tako stanje potrebuje več energije za nastanek. Uspešno so sintetizirali cevke do najmanjšega premera 0.4 nm. Energijsko najbolj ugodne pa so cevke premera približno 1.4 nm, ki so tudi najbolj pogoste neodvisno od načina njihove sinteze. Dolžina nanocevk pa je neomejena in je odvisna od načina sinteze. Dolžine segajo tja do mikrometra ali celo milimetra.

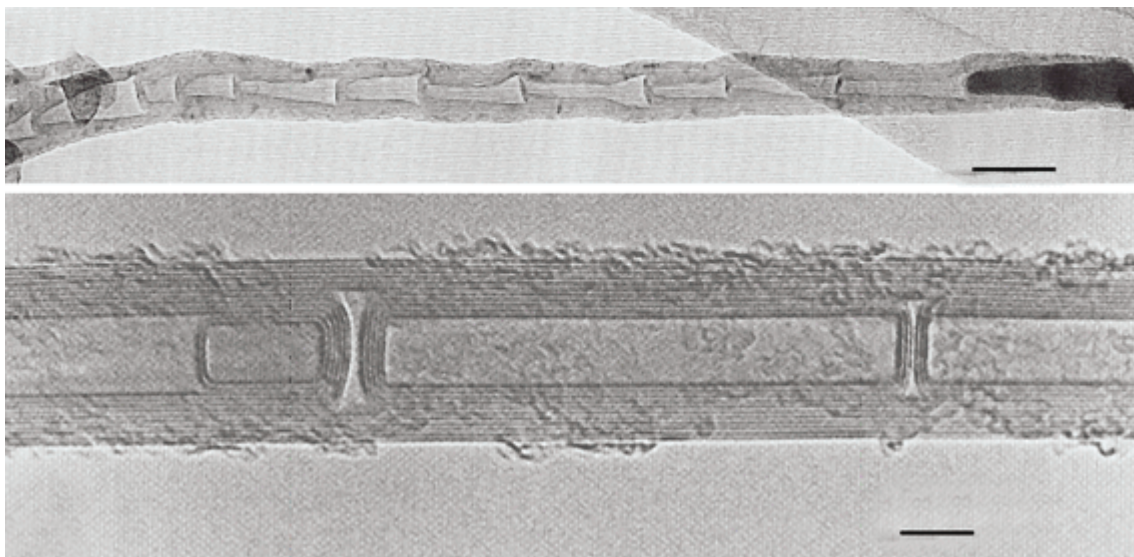
Večplastne nanocevke

Večplastne cevke so bistveno bolj kompleksne. Sestavljene so iz več cevk, ene znotraj drugih, podobno kot koaksialni kabel. Število plasti (cevk) je poljubno, od dveh pa do poljubno mnogo. Razdalja med plastmi (0.34 nm) je podobna kot razdalja med plastmi v grafitu (0.335 nm).



Včasih nastale strukture sploh nimajo luknje znotraj in jim zato ne moremo reči nanocevke ampak nanovlakna.

Pogosto nastanejo večplastne cevke v obliki bambusa.



Sinteza

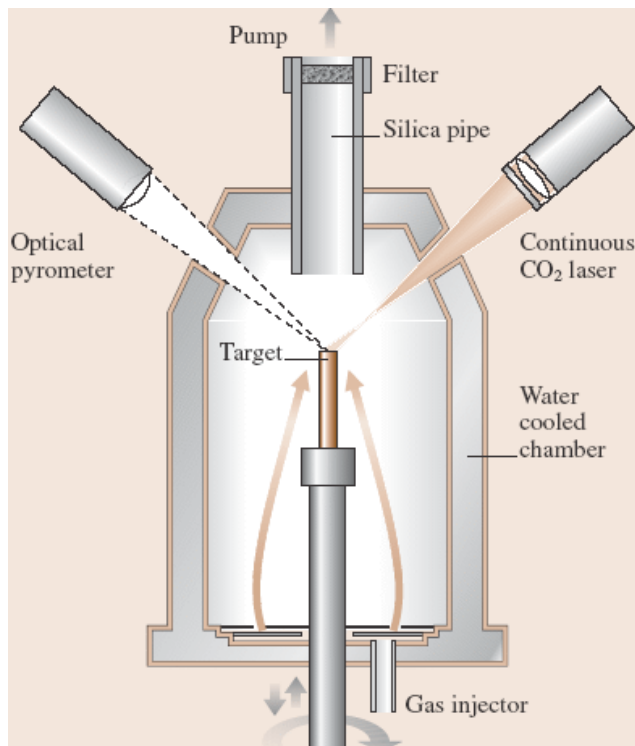
Da bi lahko izdelovali ogljikove nanocevke določenega tipa, dovolj čiste, strukturno dobre in po sprejemljivi ceni, bi morali dobro poznati mehanizem njihove sinteze. Ta pa je kljub intenzivnim raziskavam po celem svetu še vedno dokaj nepoznan. Glede na to, da obstaja veliko načinov izdelave ogljikovih nanocev, pri katerih se pogoji precej razlikujejo, lahko sklepamo, da obstaja več mehanizmov, ki sodelujejo pri nastajanju nanocev.

Sinteze na podlagi trdnega vira ogljika

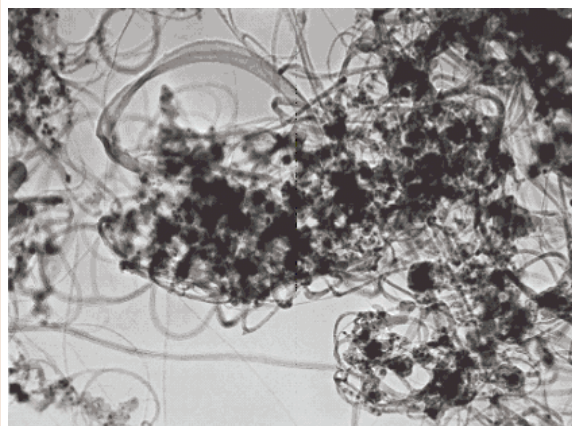
Ti postopki temeljijo na sublimaciji grafitu pri visoki temperaturi ob prisotnosti katalizatorja v inertni atmosferi. Nekoč in še danes so to najpopularnejši načini za izdelavo fullerenov, ki nastajajo v večini, če ne dodamo katalizatorja. Obstajata dva glavna načina sinteze nanocev na tej osnovi.

Laserska sublimacija

Z laserjem moči od 100W do 1600W svetimo na grafit, ki se nahaja v inertnem plinu. Temperatura izparevanja je med 1000K in 2100K. Brez katalizatorja nastajajo predvsem večplastne nanocevke tja do dolžina 300 nm. Takoj ko grafitu dodamo majhno količino (nekaj procentov ali manj) prehodnih elementov (Cu, Co) začnejo nastajati enoplastne nanocevke. Vse imajo zelo podoben premer. Združujejo se v vrvi z premerom 5 do 20nm, katere so lahko dolge tudi več sto μm . Cevke so zaprte in ne kažejo nobene povezanosti s kakšnim delcem katalizatorja. Na ta način do decembra 2002 izdelovali enoplastne nanocevke po ceni 1000 USD/g.



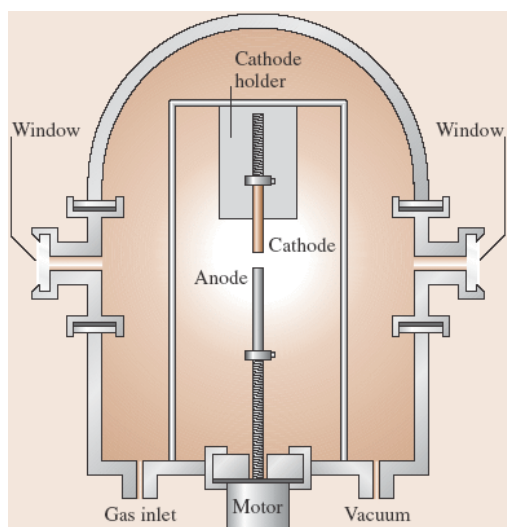
Laserski postopek sinteze



Neobdelan produkt (črni delci so ostanki katalizatorja)

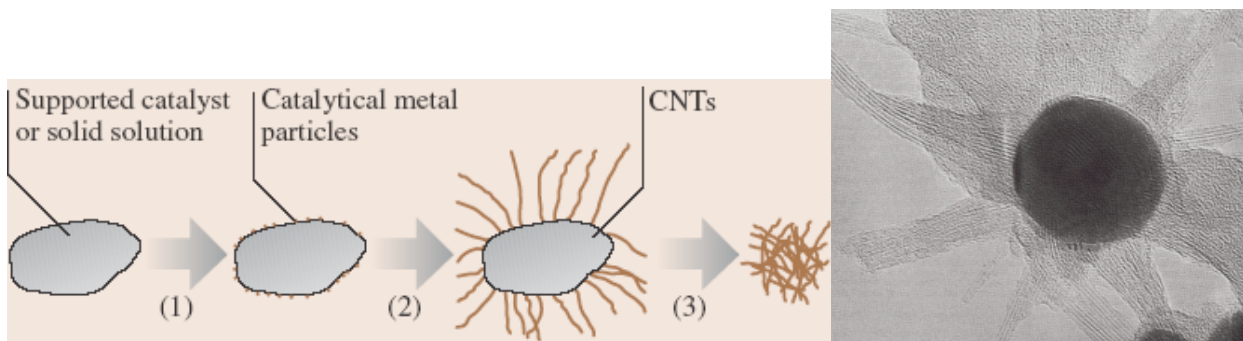
Električni oblok

Princip je popolnoma enak kot pri laserski tehniki, le da potrebno temperaturo ustvarimo s pomočjo električnega oblaka. Ravno tako potrebujemo katalizator in inertni plin. Tipičen tok je 80A in razdalja me elektrodama 1mm. Kakšne vrste nanocevk nastanejo je zelo odvisno od pogojev. V Francoskem podjetju Nanoledge proizvedejo 20kg enoplastnih nanocevk na leto po ceni 90 EUR/g.



Sinteze na podlagi plinastega vira ogljika

Pri temperaturi med 600 in 1000°C vodimo plin (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_6H_6 ali CO) preko majhnih delcev katalizatorja (Fe, Co, Ni). Pri tem nastajajo razne vrste nanocevpk in nanovlaken, kar je precej odvisno od katalizatorja. Najbolj pogosto nastajajo eno in dvoplastne nanocevpke premera med 1 in 3 nm. Združujejo se v tanjše vrvi dolžine do 100 μm .



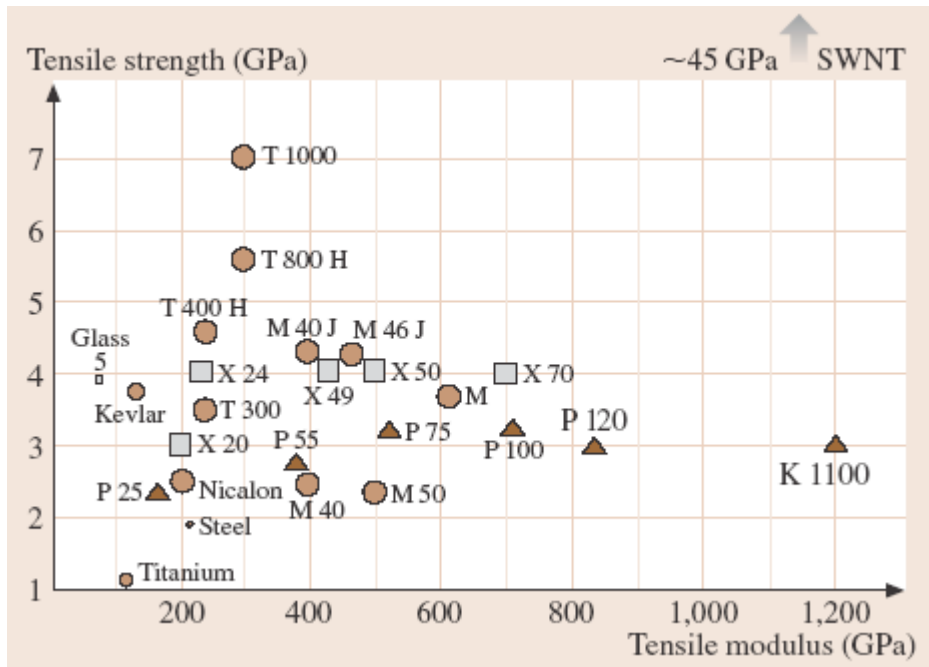
Obstaja še veliko drugih metod sinteze nanocevpk, ki ciljajo na specifične tipe nanocevpk in na cenejšo proizvodnjo.

Lastnosti nanocevpk

Ogljikove nanocevpke imajo v vseh pogledih edinstvene lastnosti. Najbolj zanimive so enoplastne nanocevpke. Že sam ogljikov atom je edinstven. V primeru nanocevpk tvori tri zelo močne vezi in se tako veže v stabilne enoatomne plasti.

Mehanske lastnosti

Vezi med C atomi (sp^2 hibridizacija) so močnejše kot v diamantu (sp^3 hibridizacija). Posledično so izjemno stabilne na deformacije. Natezna trdnost je tudi do 20-krat večja kot pri jeklu, zanša pa okrog 45 GPa. Pri skoraj idealnih (brez defektov) večplastnih cevkah so izmerili natezno trdnost celo do 150 GPa. Youngov modul nanocevpk je okrog 1.2 TPa, kar je enako kot najboljši material na trgu. Pri tem pa imajo pol manjšo gostoto kot aluminij. So tudi izjemno elastične, podobno kot guma. Če nanocevko upognemo za pravi kot in več se bo sama nazaj zravnila, brez da bi utrpela kakšne poškodbe.



Veliki krogi, trikotniki in kvadrati so kompozitni materiali večinoma iz ogljikovih vlaken. Ogljikove nanocevpke (SWNT) padejo daleč izven grafa.

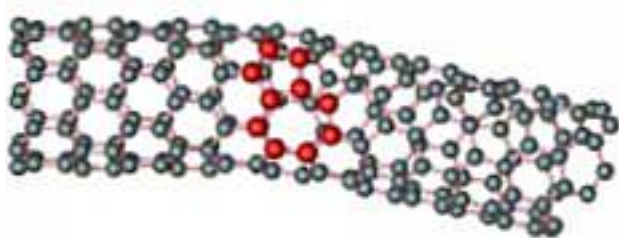
To so lastnosti posamezne nanocevpke in da bi jih izkoristili moramo iz nanocevk narediti makroskopska vlakna. Cevke zmešajo v alkohol ali olje. To raztopino obsevajo z ultrazvokom in jo

potiskajo skozi majhno luknjo. Pri tem nastanejo vlakna debeline človeškega lasu, ki pa imajo lastnosti daleč od posameznih nanocevk. Razlog je v tem, da nanocevpke drsijo ena ob drugi. Da bi to preprečili jih obsevajo z rentgenski žarki, da nastanejo vezi med cevkami. Na ta način pa oslabijo samo strukturo cevk, zato mora biti sevanje dobro odmerjeno. S tem postopkom so uspeli narediti vlakna ki imajo podobne mehanske lastnosti kot jeklo. Torej je do supertrdnega materiala iz nanocevk še dolga pot.

Električne lastnosti

Pri nanocevkah se elektronskim stanjem grafita pridružijo še enodimenzionalna stanja. Elektroni lahko zaradi kvantno omejenega prostora potujejo le vzdolž nanocevpke. Zaradi kvantne narave prevodnost nanocevk ni odvisna od njihove dolžine. Prevajajo lahko ogromno gostoto toka: 10^9 A/cm², kar je tri velikostne rede več kot baker. Nenavadna lastnost je tudi to da so lahko polprevodne ali pa kovinske, kar zavisi samo od kiralnega kota. Nanocevpka ima kovinski značaj, če velja $n - m = 3q$, kjer je q celo število, drugače pa je polprevodna. Približno ena tretjina nanocevk je kovinskih ostale pa so polprevodne. Polprevodne cevke imajo energijsko režo 1.1 eV, podobno kot silicij.

Če ima nanocevpka v svoji strukturi ravno primeren defekt (peterokotnik + sedmerokotnik), je na eni strani polprevodna na drugi pa kovinska, kar se obnaša kot Schottky dioda.



Pri nizkih temperaturah (~1K) postanejo enoplastne cevke superprevodne. Kritični tokovi so vse do 0.05 μA na cevko. Nekateri raziskovalci so celo izmerili, da so večplastne nanocevke superprevodne celo do 400K. Te meritve pa so precej negotove in bo potreba še počakati na njihovo potrditev.

Toplotna prevodnost

Zardi svojih močnih vezi so nanocevke izjemno dobri toplotni prevodniki. Toplotna prevodnost je enaka kot pri izolirani ravnini grafita ali pri diamantu (~3000W/mK). Nekatere meritve kažejo, da je toplotna prevodnost celo večja od 6000W/mK.

Kemijske lastnosti

Enoplastne ogljikove nanocevke so stabilne na zraku do 750°C. V inertni atmosferi pri temperaturi 1500 - 1800°C začnejo razpadati v grafitu podobno snov.

Nanocevke imajo zelo veliko površino (400-900m²/g), preko katere lahko interagirajo z okoljem. Imajo sposobnost absorpcije zelo velike količine raznih snovi.

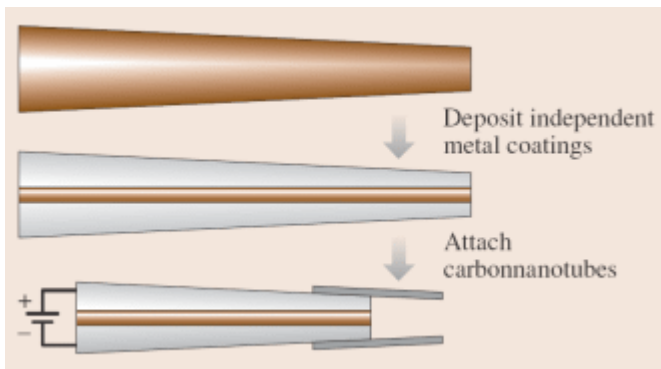
Aplikacije ogljikovih nanocevk

Vozila na vodik so zelo perspektivna, tako zaradi varstva okolja kot dejstva da ima vodik zelo visoko energijsko vrednost. Današnji sistemi za shranjevanje vodika pa so vsaj 4-krat dražji od sistemov za shranjevanje bencina. Razlog je v tem, da mora biti vodik pri temperaturi -252°C brez da bi prehitro hlapel. Vodik v plinastem stanju je cenejši, vendar zavzame neprimerno več prostora. Vodik se pri visokem tlaku (100 bar) absorbira na nanocevkah, kar omogoča njegovo shranjevanje. Do sedaj jim je uspelo z zelo čistimi vzorci nanocevk shraniti do 8% teže vodika glede na težo absorberja. Teoretično pa pričakujejo vrednosti do 14% (160kgH₂/m³). Tako shranjen vodik mora biti ohlajen na -190°C, desorbpcija pa poteka pri sobni temperaturi.

Nanocevke absorbirajo tudi strupene snovi kot so dioksini, svinec, alkoholi in to najboljše od vseh poznanih snovi (do 10-krat bolje kot aktiviran ogljik). Zato bi bile zelo uporabne za čiščenje tako zraka kot vode.

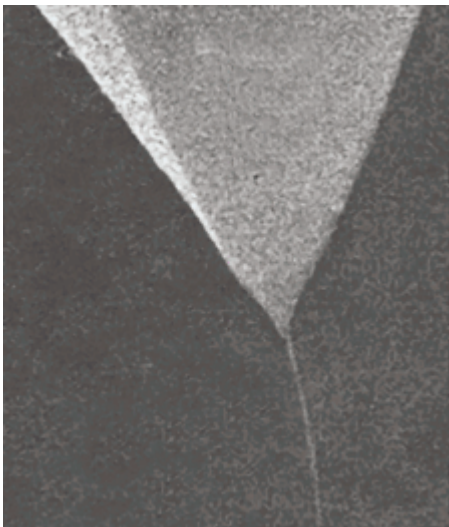
Nanocevke so tudi uporabne kot senzorji raznih snovi. Če vežemo na njihovo površino specifične molekule lahko postanejo izjemno selektivne za absorbcijo točno določene snovi. Pri adsorbpciji, se jim spremenijo električne lastnosti, ki jih je lahko izmeriti.

Ogljikove nanocevke se rahlo deformirajo če jih električno nabijemo. Na tej osnovi bi lahko naredili cel kup nano orodij. Primer je nanopinceta, s kateri lahko prijemljemo delce velike samo 500 nm.

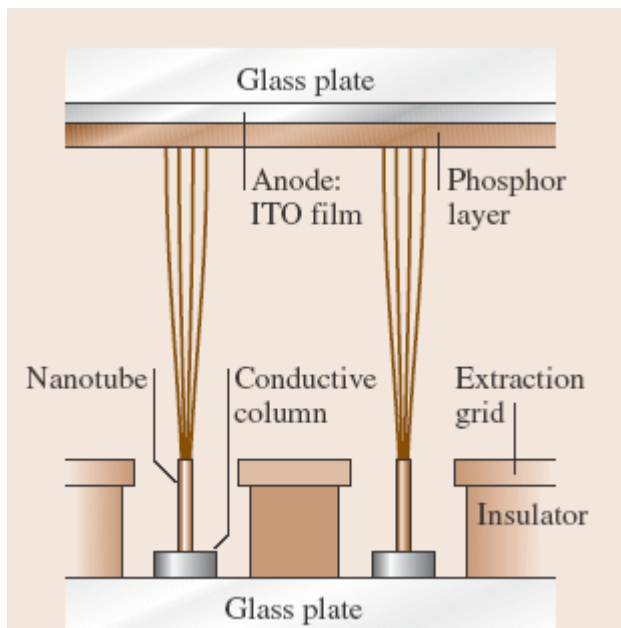


Iz nanocevk so že uspeli narediti kondenzator s kapaciteto 200 F/g. To je približno enako kot pri kondenzatorjih iz navadnih ogljikovih materialov, le da imajo kondenzatorji iz nanocevk precej večji maksimalni polnilni tok (350mA).

Zadnje čase so zelo popularni mikroskopi na atomsko silo. Namesto navadne konice se lahko uporabi nanocevko. Taka konica je precej bolj ostra in omogoča boljše resolucijo. Ker so nanocevke zelo prožne je taka konica tudi zelo odporna na mehanske obremenitve. Nanocevka se lahko drugače obnaša do različnih snovi. Tako lahko ločujemo med različnimi snovmi ali celo deli posameznih molekul. Tak mikroskop se imenuje »mikroskop na kemijsko silo«. Žal pa so zaenkrat konice iz ene same nanocevke še precej drage (200 dolarjev/kos), zaradi zahtevne izdelave.



Ogljikove nanocevke so tudi zelo dobri sevalci elektronov. Gostota toka elektronov doseže med 10^6 A/cm² in 10^8 A/cm². Uporabljale bi se lahko za elektronske mikroskope, rentgenske cevi in monitorje. Da dobimo tok elektronov ne potrebujemo gretja kot je to pri navadnih katodnih ceveh, kar drastično zmanjša porabo energije. Taki zasloni imajo tudi prednosti pred tekočokristalnimi in plazemskimi zasloni.



Zaključek

Ogljikove nanocevke so ena tistih stvari, ki so jih znanstveniki naredili po naključju, vendar bodo najverjetneje naredile revolucijo v tehniki in vsakdanjem življenju. Zaenkrat kaže na to da bodo ogljikove nanocevke oblikovale našo civilizacijo podobno kot so jo že oblikovala silicijeva vezja. Vedno sanjamo vesoljska vozila, ki bodo potovala v vesolje po najmočnejši žici med žicami, kompaktna vozila na vodik, umetne mišice, nepredstavljivo hitre in majhne računalnike. Ogljikove nanocevke imajo ogromen potencial, vendar nič še ni dorečeno in gotovo. Primer so fullereni, od katerih smo pričakovali precej preveč. Danes, 20 let po njihovem odkritju, je na trgu le peščica aplikacij povezanih z njimi. Kljub temu pa se še vedno od ogljikovih nanocevk pričakuje veliko. Človeška narava je taka, da hočemo vedno višje, hitreje, dlje, izdelovati manjše, močnejše,... Primer je elektronika, kjer se bo današnja tehnologija izdelovanja čipov vsak hip dotaknila dna. Vsekakor ne bomo prepustili, da bodo naši prenosni telefoni, računalniki in kamere ne bodo postajali vse manjši, lažji in zmogljivejši. Ogljikove nanocevke nam bodo vsekakor omogočale izpolniti naša pričakovanja o konstantnem tehnološkemu razvoju, kot temelju za dobro življenje. Zato je raziskovanje ogljikovih nanocevk skupaj s preostalo nanotehnologijo izjemno perspektivno.

Viri

- Bhushan: Springer Handbook of Nanotechnology, Springer, 2004
- Science News
- <http://physicsweb.org/articles/world/11/1/9>
- <http://optlab.ijs.si/SpLABFiles/Nanotubes/odkritje.htm>
- C.Y. Yau: Possible 400 K superconductivity of carbon nanotubes, 2002
- <http://www.phys.psu.edu>