

Лекция 3

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ



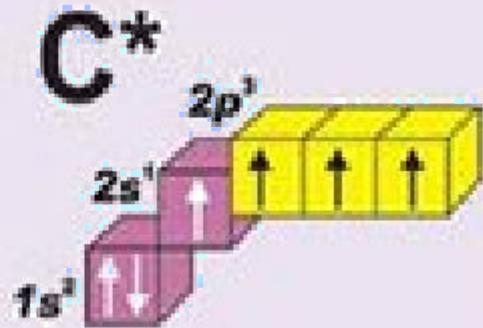
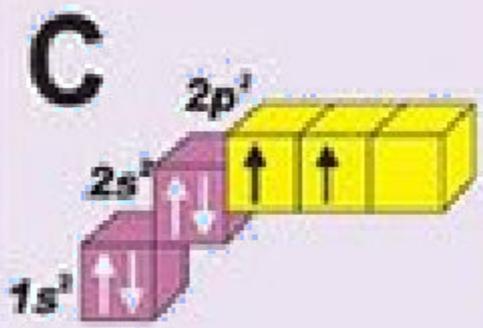
Элемент-строитель образуют длинные цепочки

Энергии гомоядерных связей (кДж/моль)

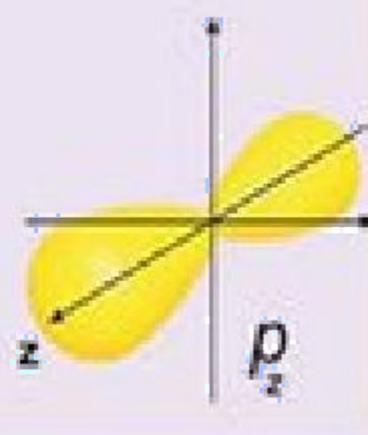
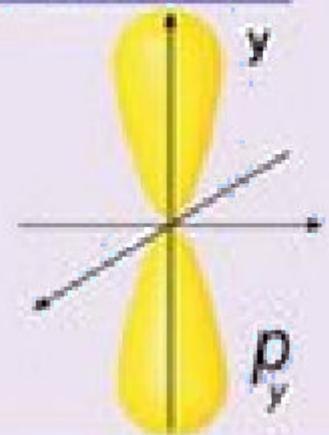
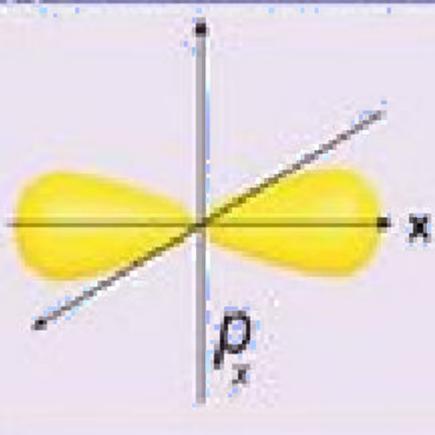
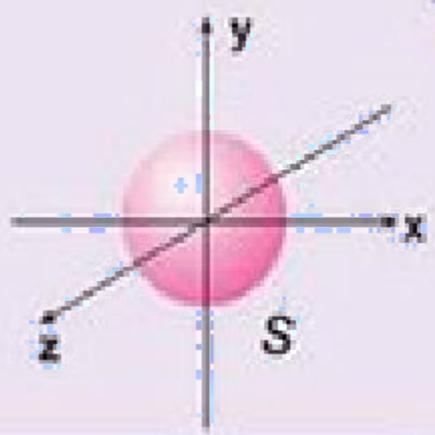
Химическая связь	C-C	N-N	O-O	Si-Si	P-P	S-S
Энергия связи	348	163	146	226	201	264

Энергии связей углерод-углерод (кДж/моль)

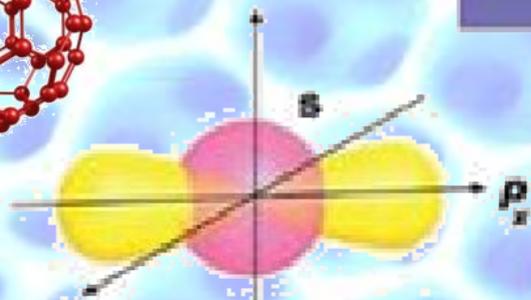
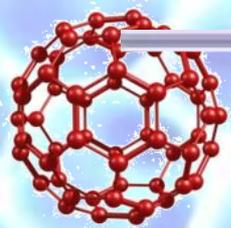
Химическая связь	C-C	C=C	C≡C
Энергия связи	348	612	838
Гибридное состояние атома углерода	sp ³	sp ²	sp



ВИДЫ ЭЛЕКТРОННЫХ ОРБИТАЛЕЙ



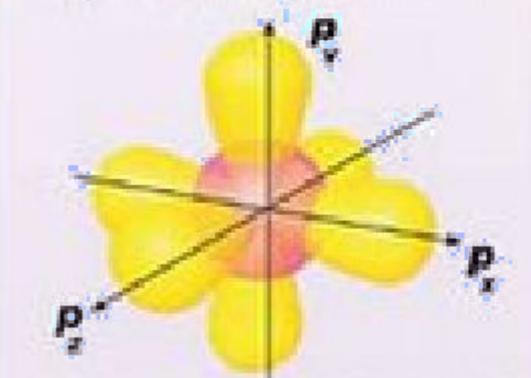
ВИДЫ ГИБРИДИЗАЦИИ



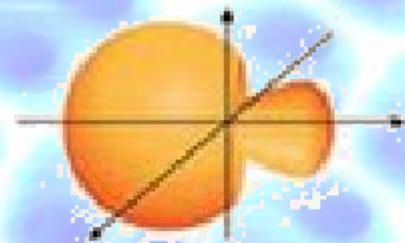
(s+p)-орбитали



(s+p+p)-орбитали



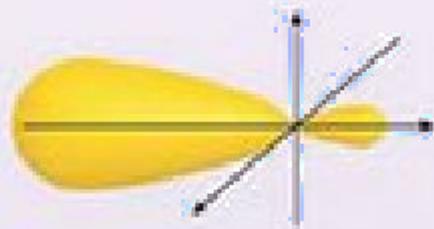
(s+p+p+p)-орбитали



sp-орбиталь



sp²-орбиталь



sp³-орбиталь



две sp-орбитали



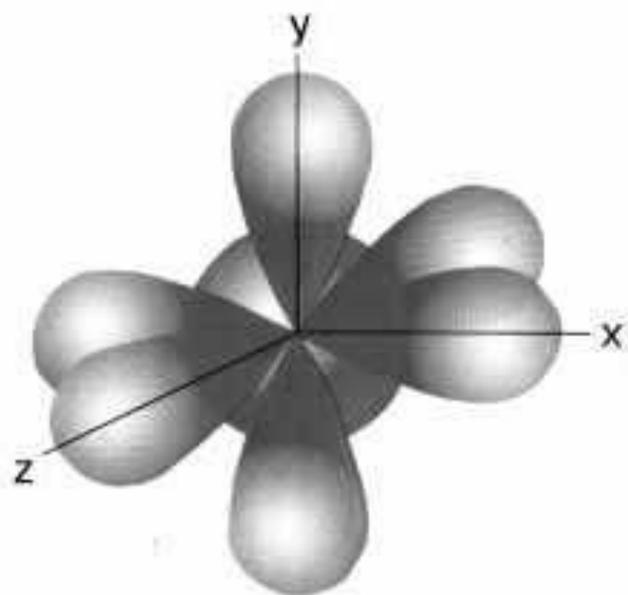
три sp²-орбитали



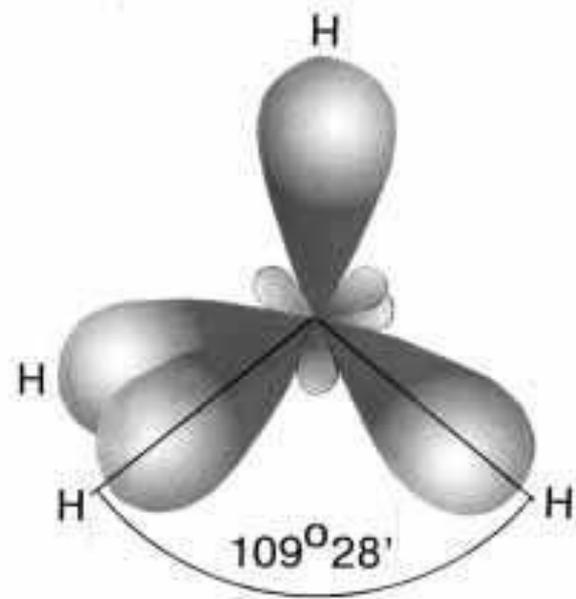
четыре sp³-орбитали



Метан



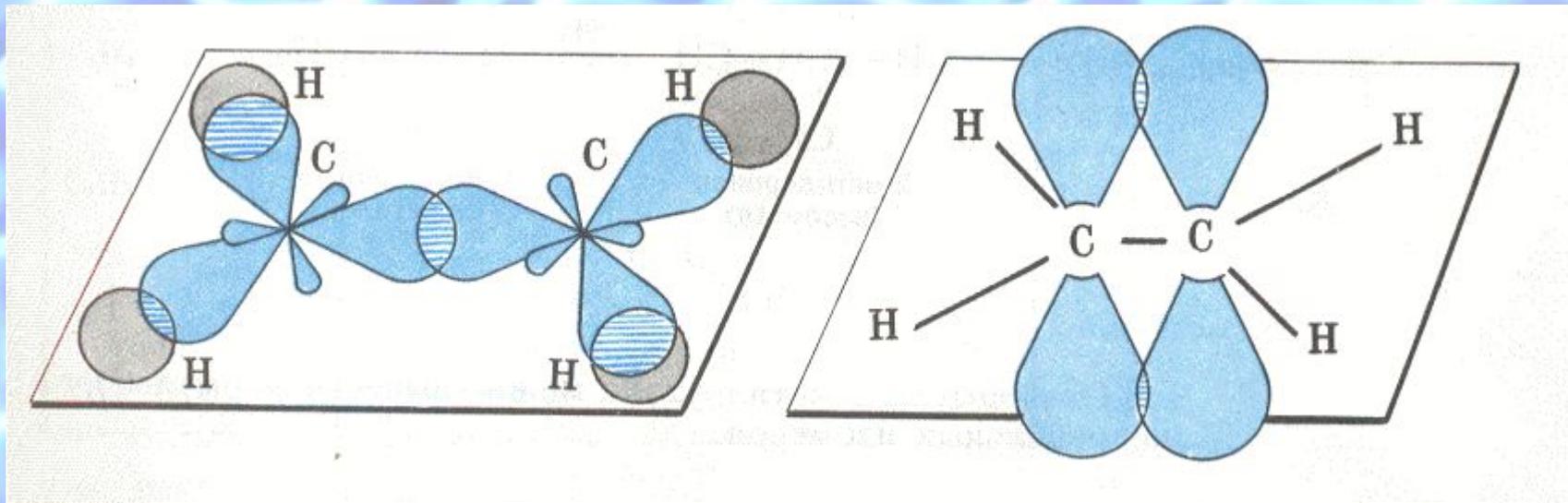
$(s+p_x+p_y+p_z)$ -орбитали
атома углерода в возбужденном
состоянии



четыре sp^3 -гибридные
орбитали молекулы CH_4

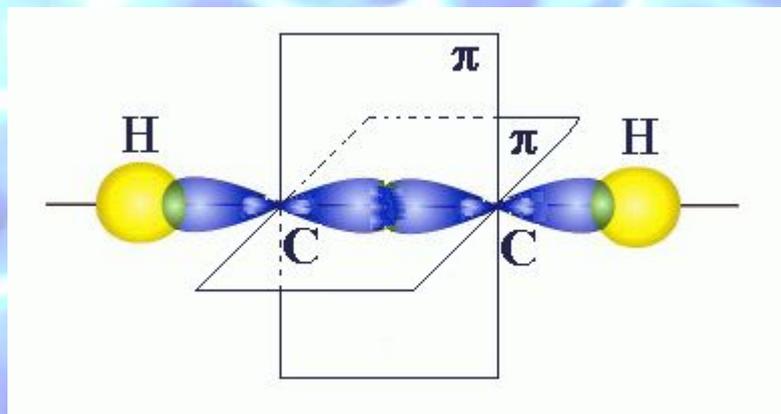


Этилен, угол 120 градус



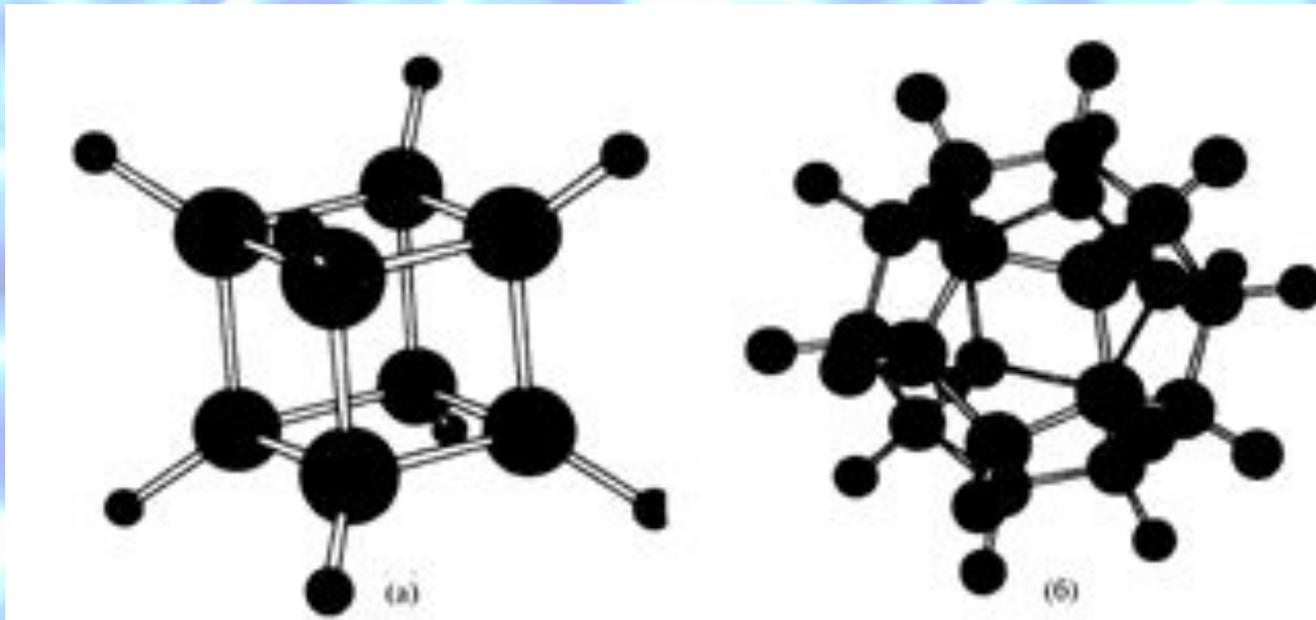


Ацетилен, угол 180 град





108-110), Кубан (углеводород град)

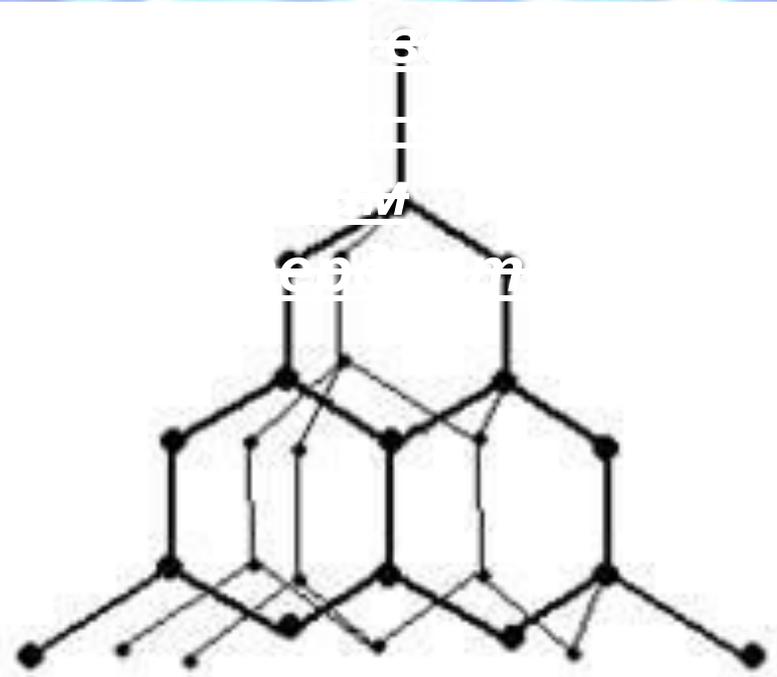


Кубан — химическое соединение с формулой C_8H_8 — каркасный углеводород, атомы углерода которого расположены в пространстве в углах куба. Впервые получен в 1965 году П. Дайтом на университетском газе Брайера. Уникальное явление — молекулу $C_{20}H_{20}$ додекаэдрической формы, которая образована соединением



Алмаз sp^3

Каждый атом углерода в алмазе окружен четырьмя другими, расположенными от него в направлении от центра в тетраэдрое к вершинам. Расстояние между атомами в тетраэдрах равно 0,154 нм, длина связей одинакова. Таким образом алмазе «упакованы» очень плотно, объясняется его исключительная твердость.

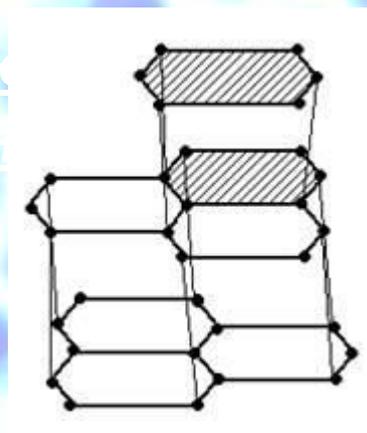




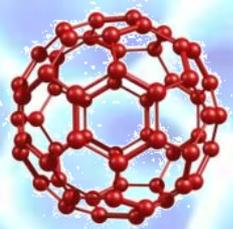
Графит sp^2

Углы между направлениями связей равна 120° градусов. В результате образуется сетка, состоящая из правильных шестиугольников. Расстояние между соседними ядрами атомов углерода внутри слоя составляет $0,142$ нм.

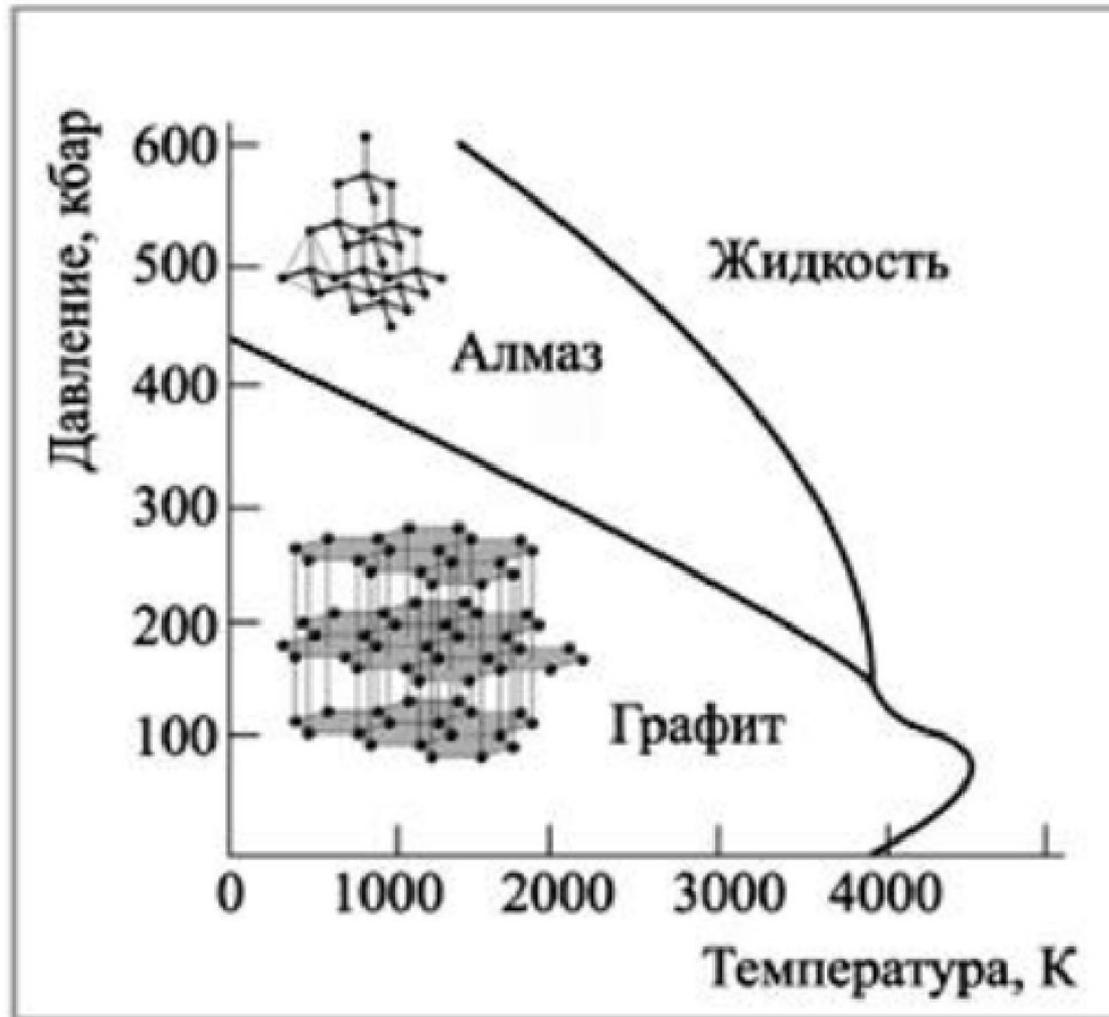
Графит имеет низкую механическую прочность и легко расщепляется на чешуйки, которые себе очень прочны.

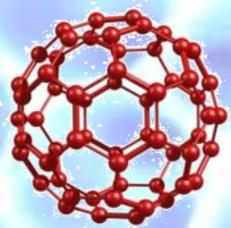


слабо
по

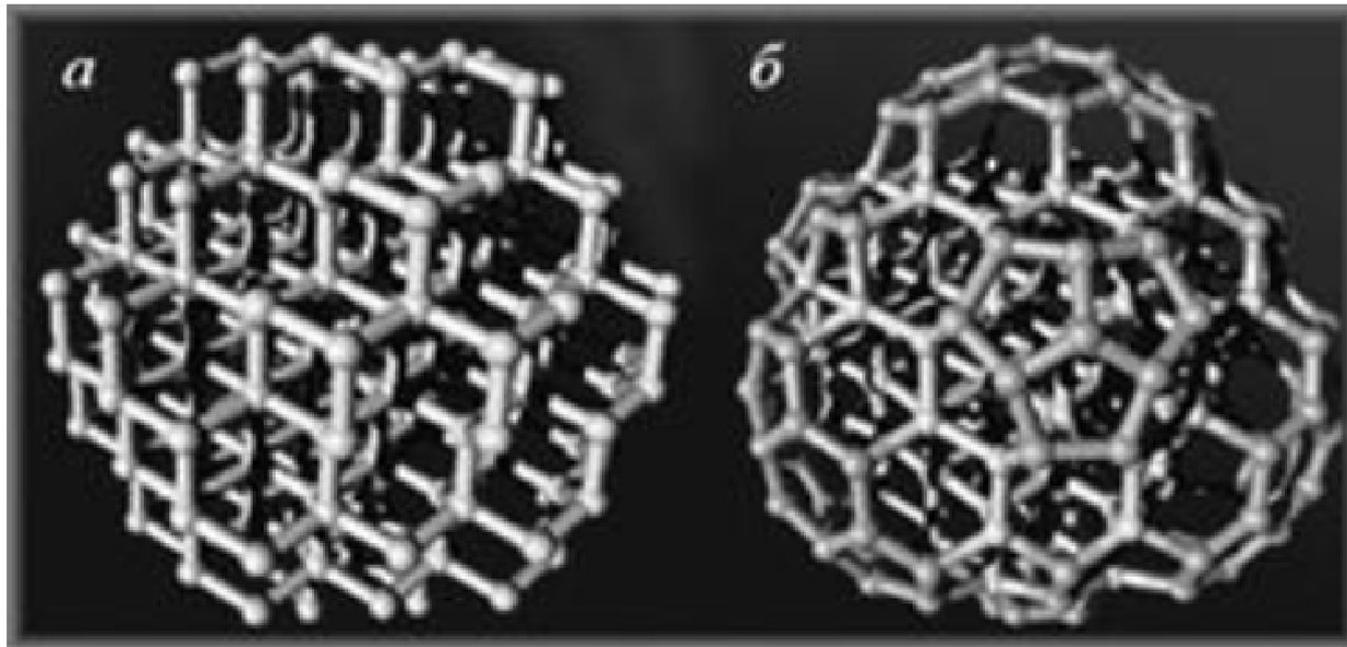


устойчивых аллотропных формы





Нанодалмазы





Наноалмазы

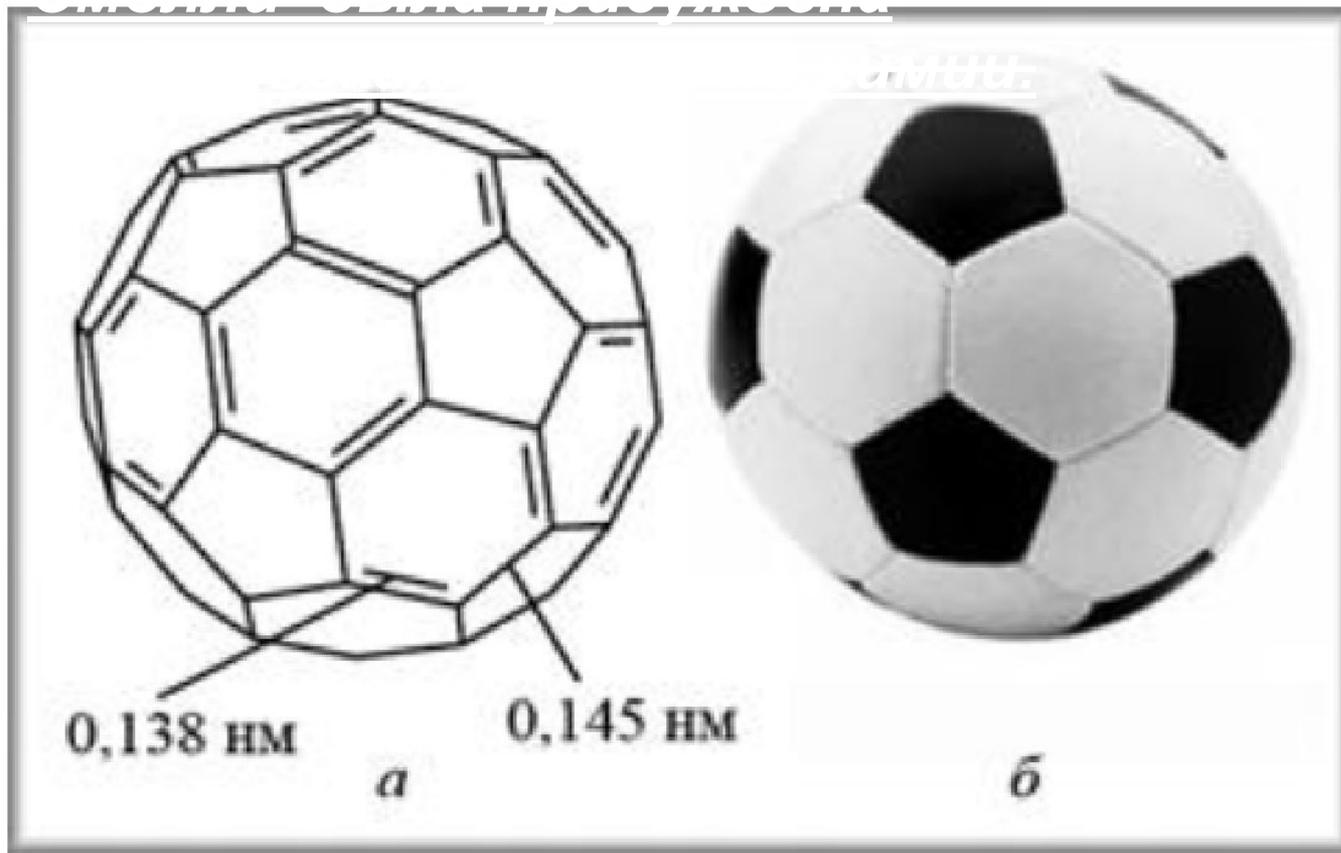
Теплоты образования алмаза и наноалмаза

Вид алмаза	$Q_{\text{обр}}(298 \text{ K}), \text{ кДж/моль}$	$\Delta H_{\text{обр}}(298 \text{ K}), \text{ кДж/моль}$
Обычный алмаз	-1,8	+1,8
Наноалмаз (5 нм)	+4,0	-4,0



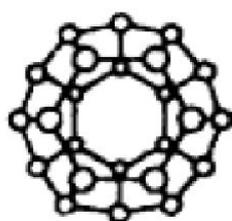
Бакминстера (buckyballs)

В 1996г. первооткрывателям
фуллеренов Р. Керр, Х. Крото, Р.
Смитта была присуждена

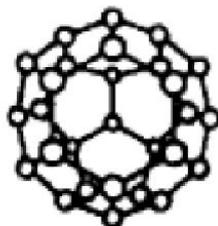




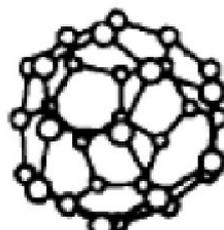
Разнообразие фуллеренов



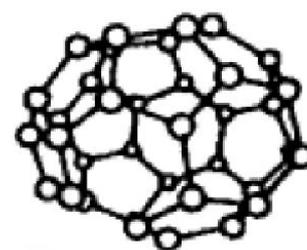
C_{24}



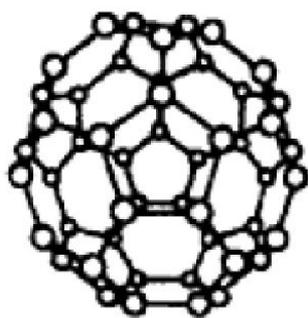
C_{28}



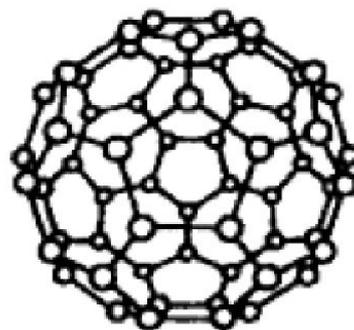
C_{32}



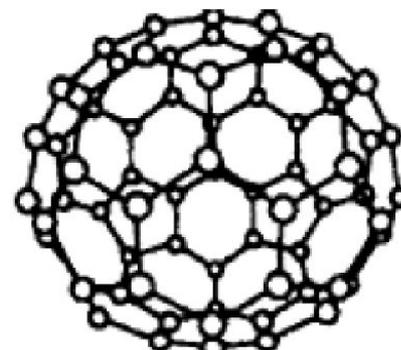
C_{36}



C_{50}



C_{60}



C_{70}



Сверхпроводимость

Молекулярные кристаллы фуллеренов -
полупроводник

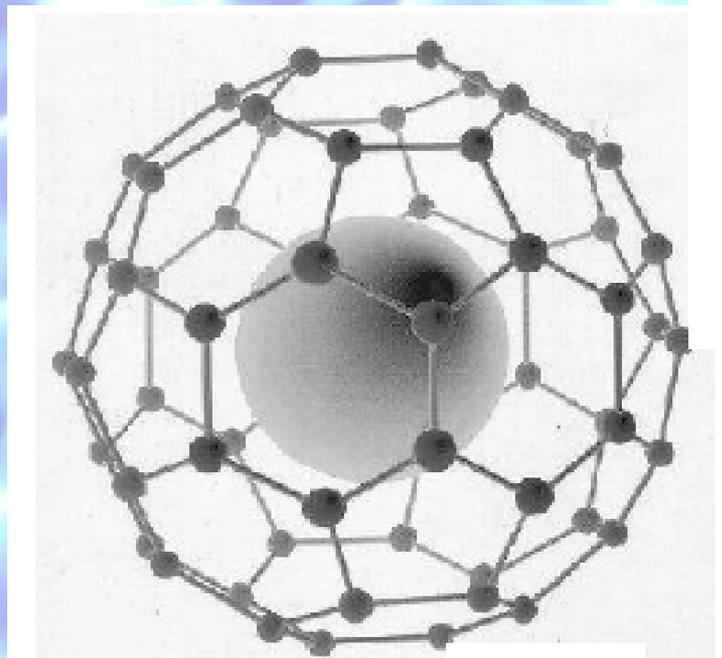
В начале 1991 г. было установлено, что легированный
твердого C₆₀ небольшим количеством щелочного
металла приводит к образованию материала

соединения типа K₃C₆₀ и Rb₃C₆₀ являются сверхпроводниками ми
ни температурах перехода в сверхпроводящее состояние

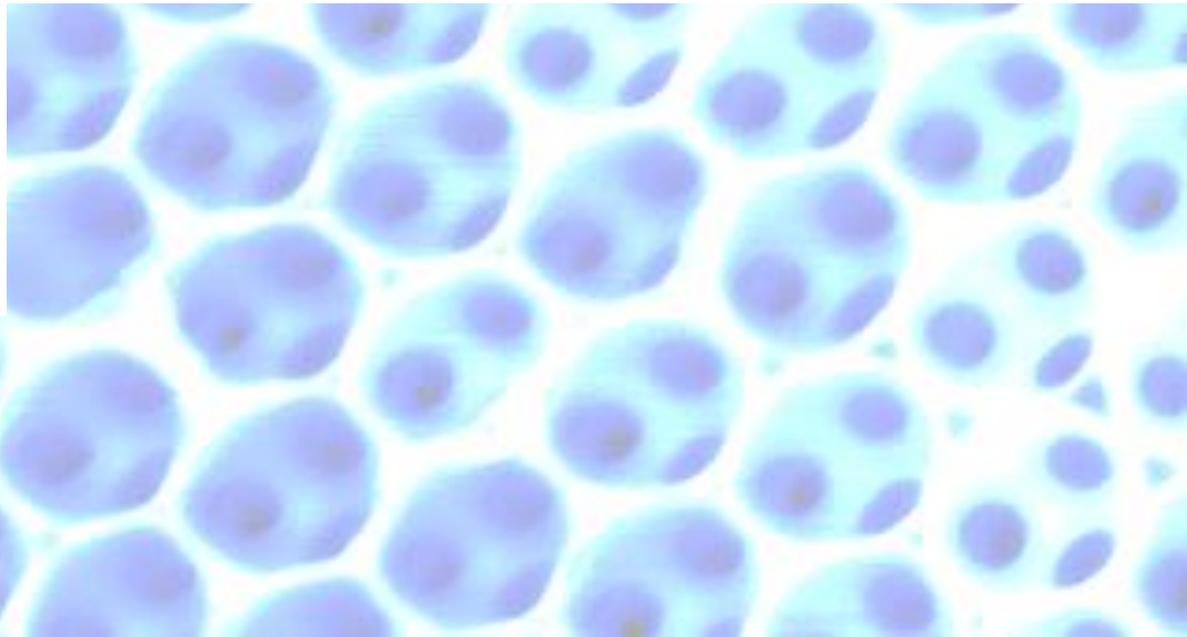


Возможность инкапсулирования радиоактивных элементов

Особенностью заполненных фуллеренов является то, что атомы, заключенные в фуллереновую оболочку, с одной стороны, практически теряют свои индивидуальные химические свойства, а, с другой стороны, оказываются блокированными фуллереновой оболочкой, что можно эффективно использовать для утилизации радиоактивных отходов – путем внедрения радиоактивных атомов в клетки фуллеренов. Действительно, поскольку фуллерены не растворяются в воде, то инкапсулированные атомы радиоактивных элементов могут длительное время содержаться в подземных хранилищах, не вступая в реакцию с окружающей средой и не оказывая на нее вредного воздействия.

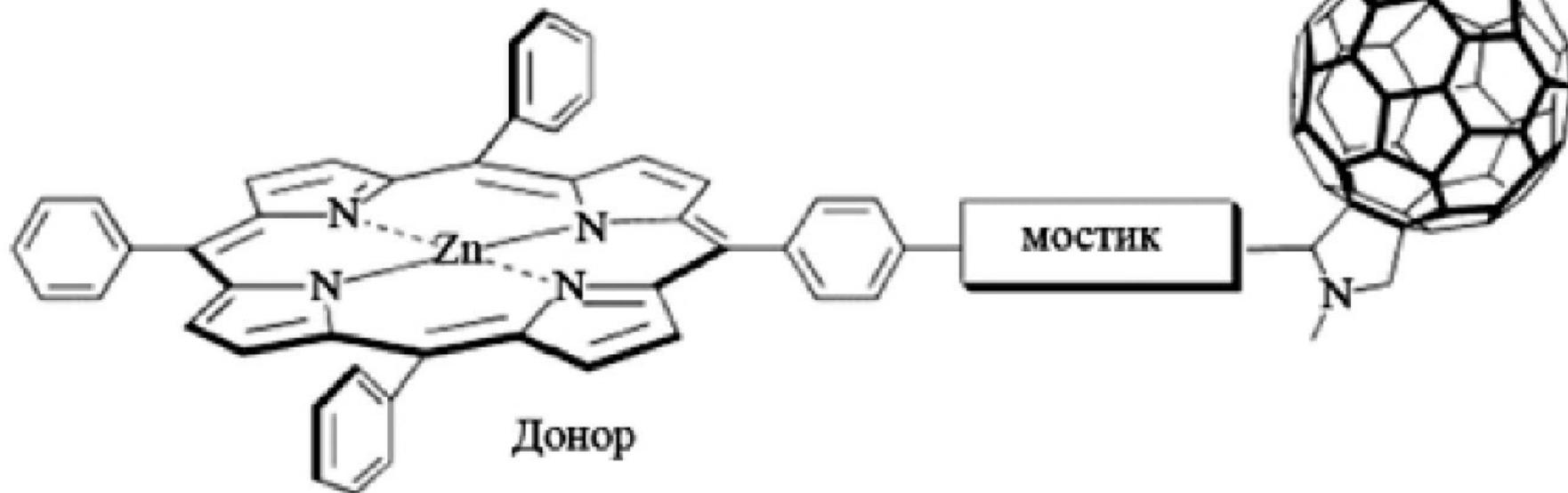


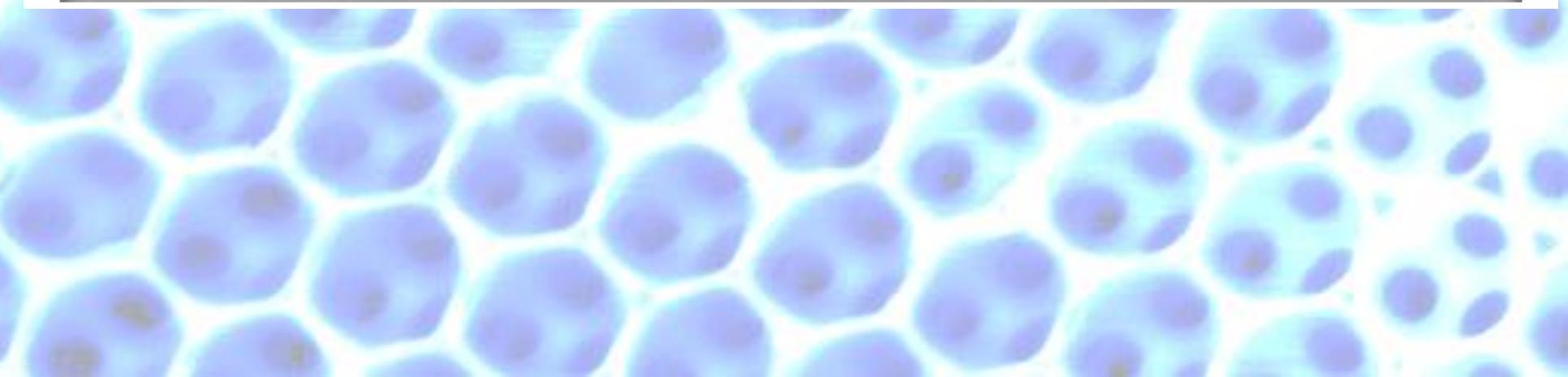
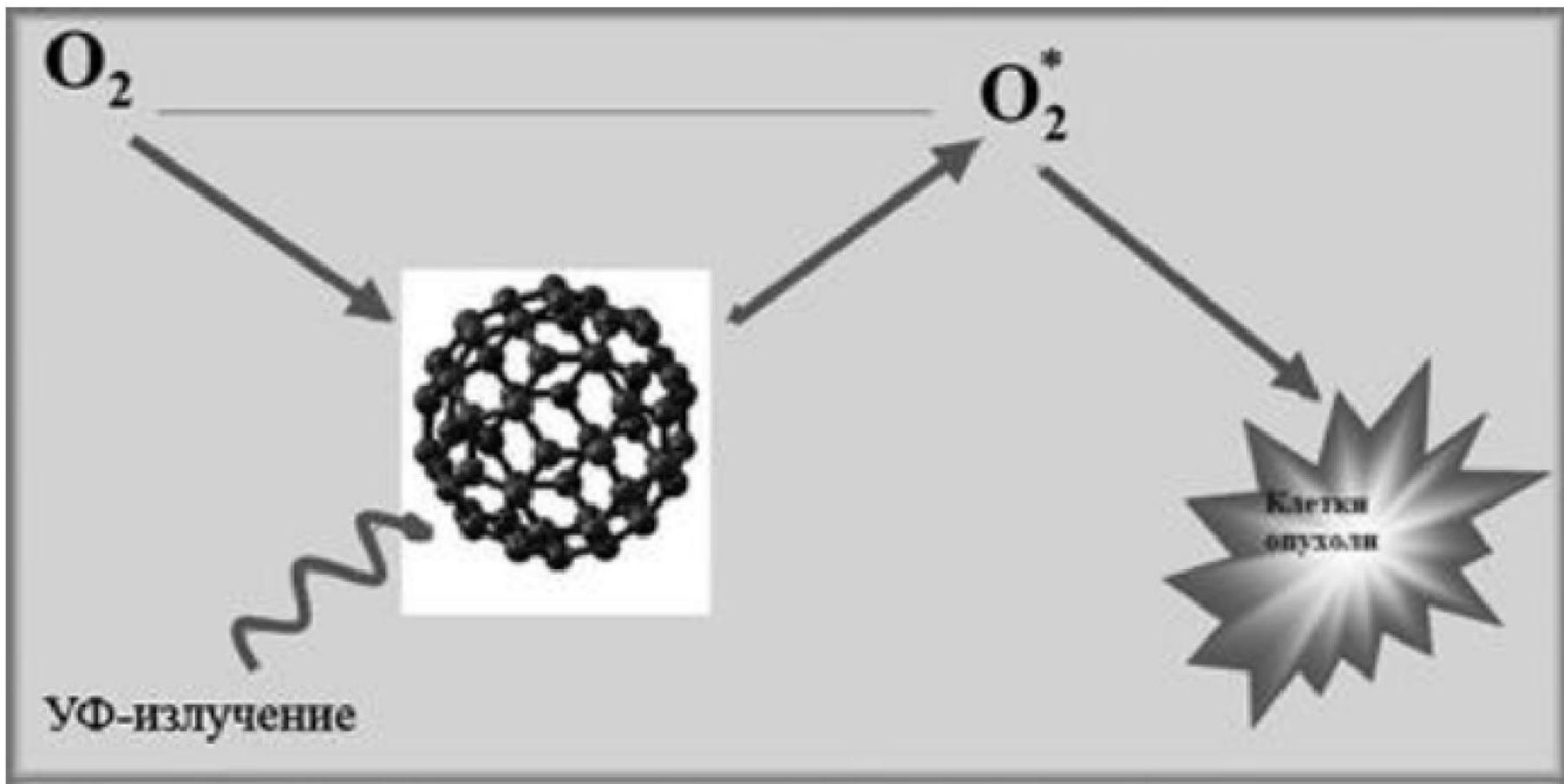
La@C₆₀





Солнечные батареи





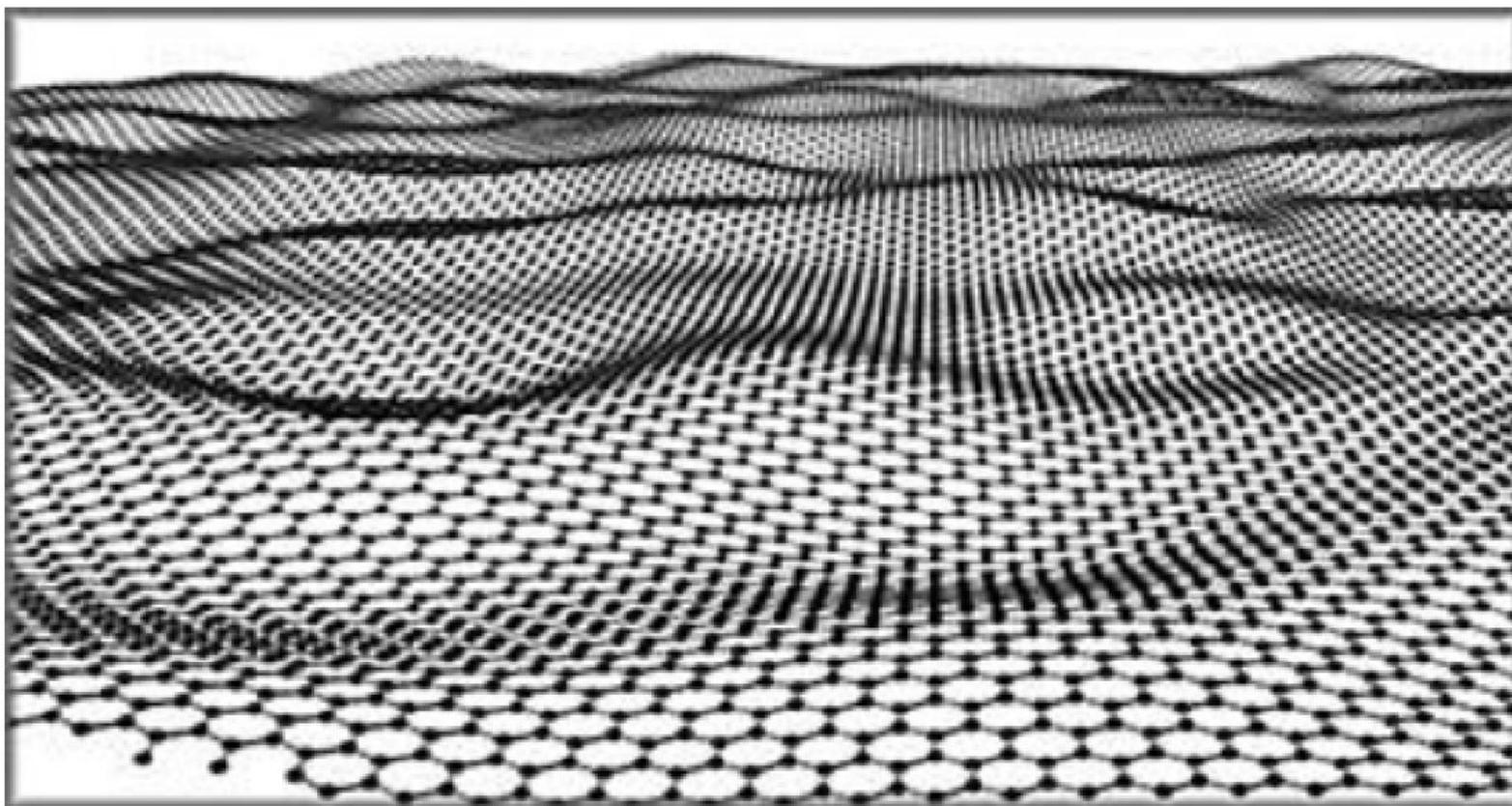


Рис. 12. Структура графенового монослоя



Впервые экспериментально получен и описан в 2004 году группой российских и британских ученых

- В 2010 году К. Новоселову и А. Гейму присуждена Нобелевская премия по физике: «за новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала графена»

Графен очень прочен и гибок. Он уникален тем, что способен проявлять свойства как проводника, так и полупроводника

Ожидается, что графен:



заменит кремний в микросхемах: считается, что чипы на основе графена станут легче, производительнее, стабильнее в работе, будут потреблять меньше электроэнергии и меньше ее рассеивать в виде тепла



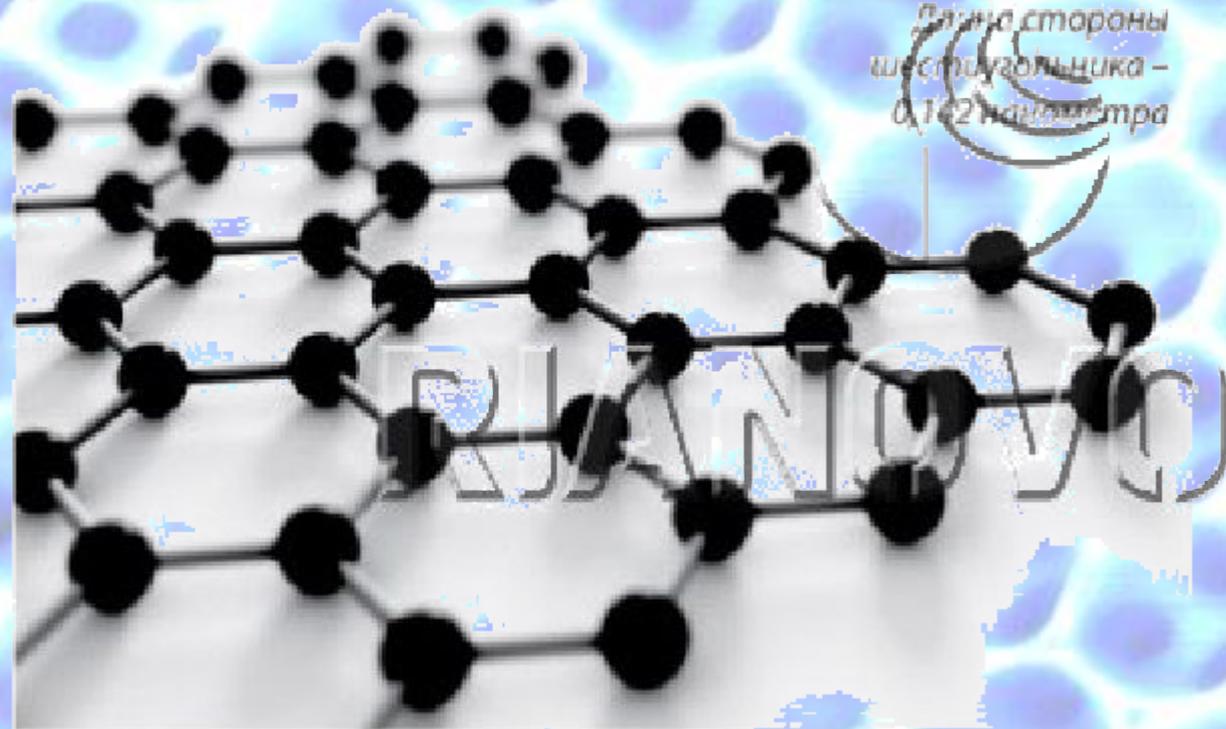
придет на смену тяжелым медным проводам в авиации и космонавтике



будет использован при создании гибких сенсорных дисплеев и солнечных батарей



найдет применение в качестве сенсора для обнаружения отдельных молекул химических веществ



Плоская сторона шестиугольника - 0,142 нанометра

Графен – углеродный наноматериал, слой атомов углерода толщиной в один атом, соединенных в двумерную кристаллическую решётку из правильных шестиугольников



Как известно, фуллерен (C₆₀) был открыт группой Эмеля, Крото и Кёрла в 1985 г., за что в 1996 г. эти исследователи были удостоены Нобелевской премии по химии. Что касается углеродных нанотрубок, то здесь нельзя назвать точную дату их открытия. Хотя общеизвестным является факт наблюдения структуры многослойных нанотрубок Иисакимей в 1991 г., существуют более ранние свидетельства открытия углеродных нанотрубок. Так, например в 1974—1975 гг. Эндо и др. опубликовали ряд работ с описанием тонких трубок с диаметром менее 100 Å, приготовленных методом конденсации из паров, однако более детального исследования структуры не было проведено. В 1992 в Nature была опубликована статья, в которой утверждалось, что нанотрубки наблюдались в

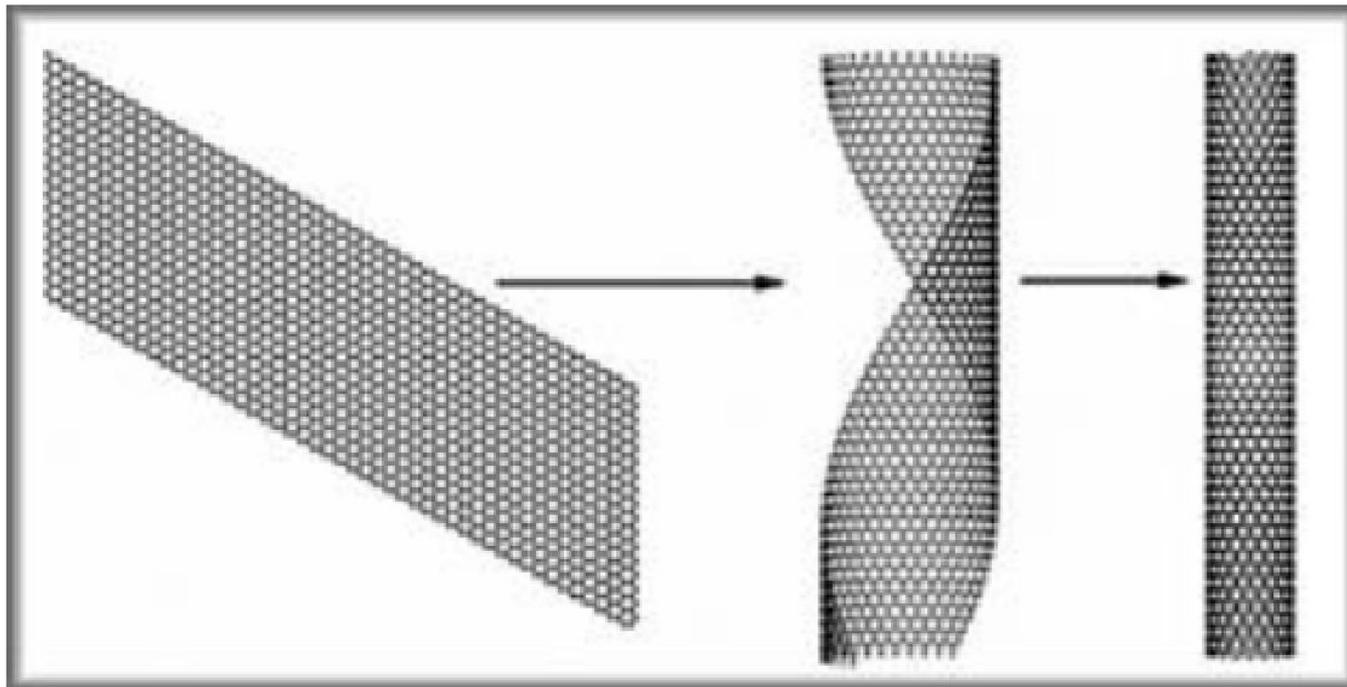


Рис. 13. Образование одностенной трубки при сворачивании графенового слоя

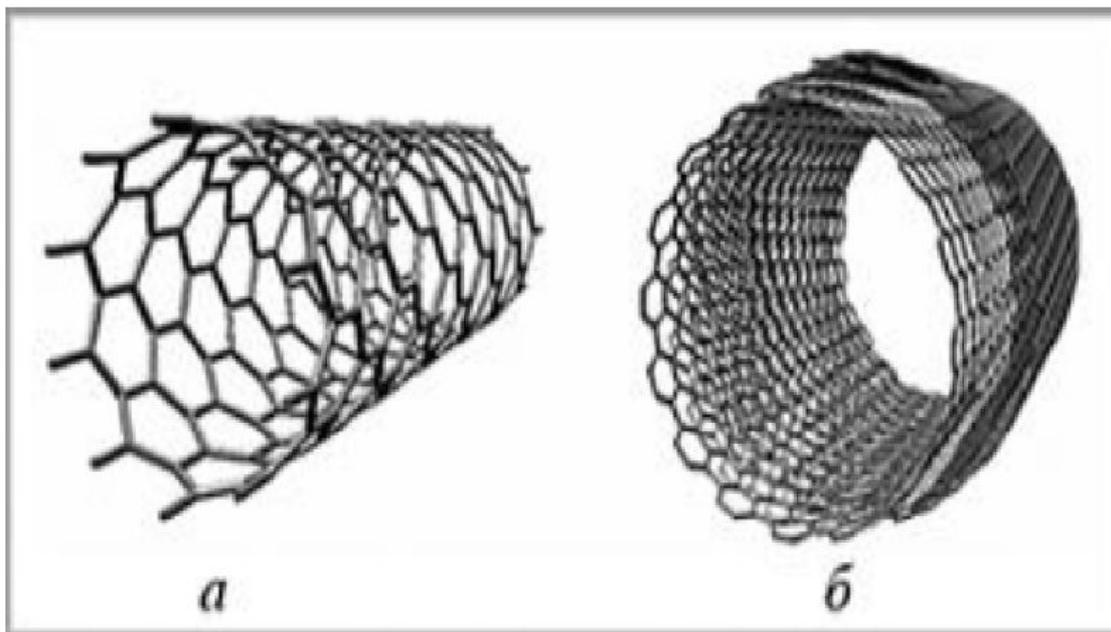


Рис. 14. Одностенные (а) и многостенные (б) углеродные нанотрубки



Удельная поверхность открытых одностенных углеродных нанотрубок равна $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, а плотность составляет $1.3 \text{ г}/\text{см}^3$. Считая, что у всего материала отношение объема к поверхности – такое же, как и у одной трубки, оцените диаметр нанотрубки.

Решение

Возьмем 1 г материала, его объем равен $1/1.3 = 0.77 \text{ см}^3 = 7.7 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3$, а площадь поверхности, по условию, составляет 1000 м^2 . Отношение объема к поверхности:

$$V/S = 7.7 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 / 1000 \text{ м}^2 = 7.7 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

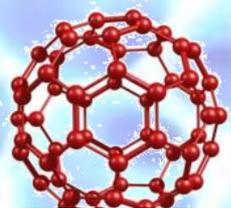
Открытые одностенные нанотрубки можно представить в виде цилиндра диаметром d и длиной l . Для цилиндра отношение объема к поверхности равно:

$$\frac{V}{S} = \frac{(\pi d^2 / 4)l}{\pi dl} = \frac{d}{4}$$

Отсюда $d = 4 \cdot 7.7 \cdot 10^{-10} = 3.1 \cdot 10^{-9} \text{ м} \approx 3 \text{ нм}$.

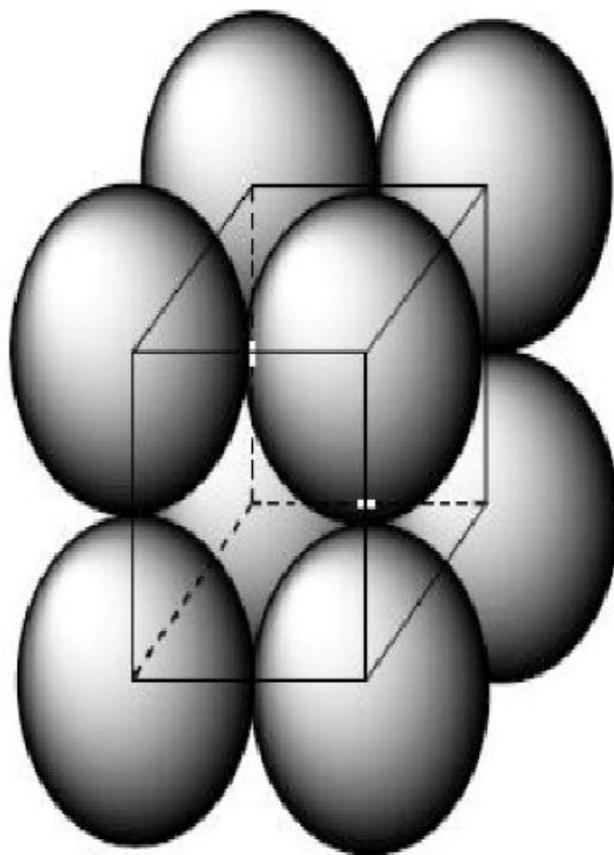
На самом деле, у материала отношение V/S больше, чем у одной трубки, так как трубки не могут плотно заполнить весь объем, и между ними существует свободное пространство. Поэтому реальный диаметр таких нанотрубок – меньше, чем 3 нм.

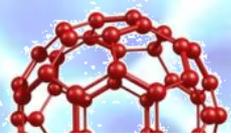
Ответ. 3 нм.



Найдите расстояние между центрами соседних молекул фуллерена в его низкотемпературной модификации (плотность 1.7 г/см^3), которая имеет примитивную кубическую решетку, где молекулы находятся только в вершинах кубической элементарной ячейки.

В примитивной кубической решетке каждая молекула в вершине куба принадлежит 8 соседним элементарным ячейкам. На одну ячейку приходится $8 \cdot 1/8 = 1$ молекула C_{60} .





Объем одного моля фуллерена составляет:

$$V_m = M / \rho = 720.6 / 1.7 = 424 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Объем одной элементарной ячейки:

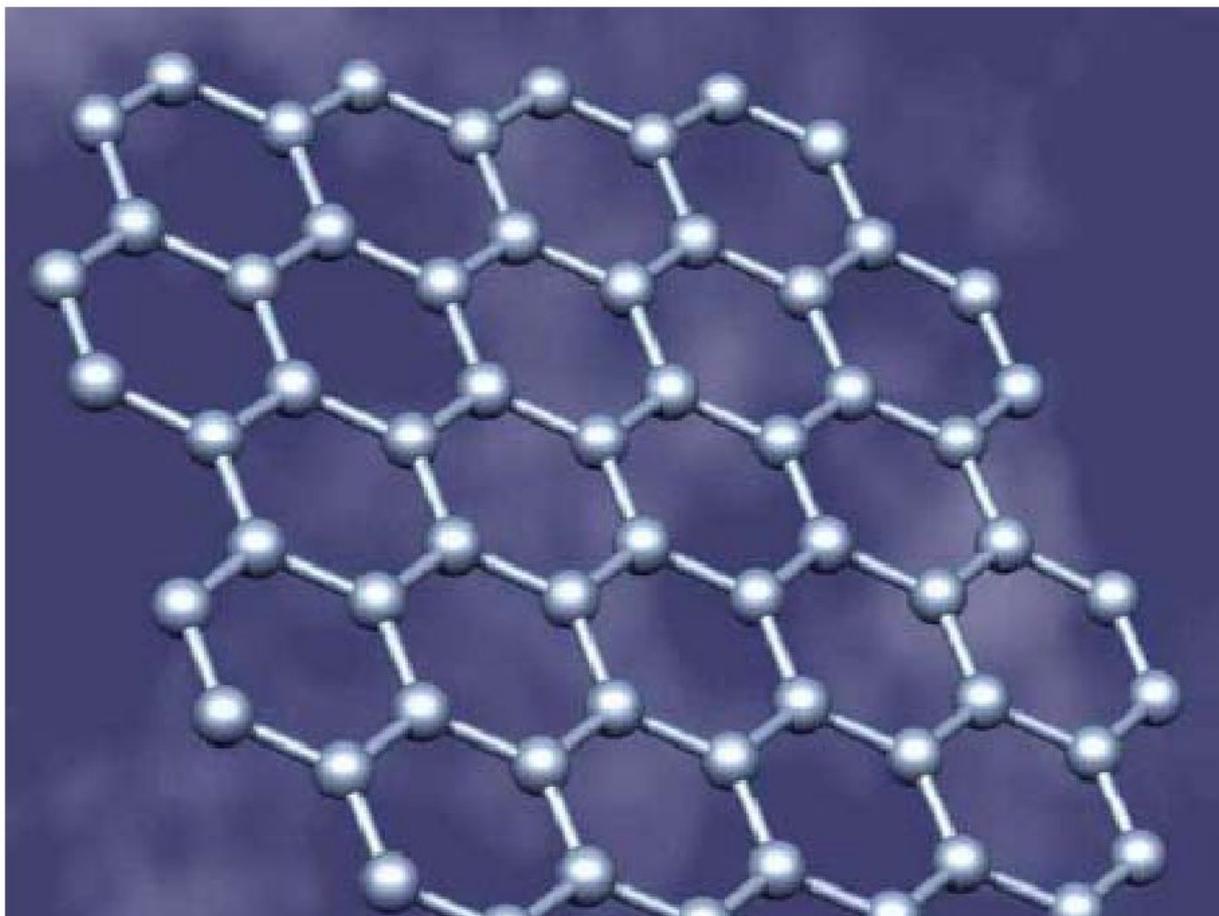
$$V_{\text{яч}} = V_m / N_A = 424 / 6.02 \cdot 10^{23} = 7.04 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 = 0.704 \text{ нм}^3.$$

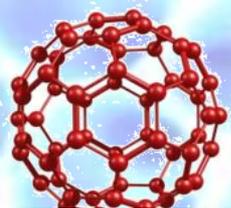
Расстояние между центрами соседних молекул равно ребру элементарной ячейки:

$$a = V_{\text{яч}}^{1/3} = 0.89 \text{ нм}.$$

Ответ. 0.89 нм.

Монослой графита – двумерную сетку правильных шестиугольников из атомов углерода – называют графеном.





В 2004 г. А. Гейм и К. Новоселов, работающие в Англии, смогли выделить такой слой из монокристалла графита и разместить его в виде пленки на поверхности кремниевой подложки. В октябре 2010 г. это достижение было отмечено Нобелевской премией по физике.

Рассчитайте массу графенового квадрата размером 10×10 мм. Длину связи С-С в графите найдите в справочной литературе.

Для насыщения свободных валентностей углерод в графене способен образовывать связи с газообразными веществами. Чему равно максимальное число атомов водорода, которые может присоединить указанный выше графеновый квадрат?