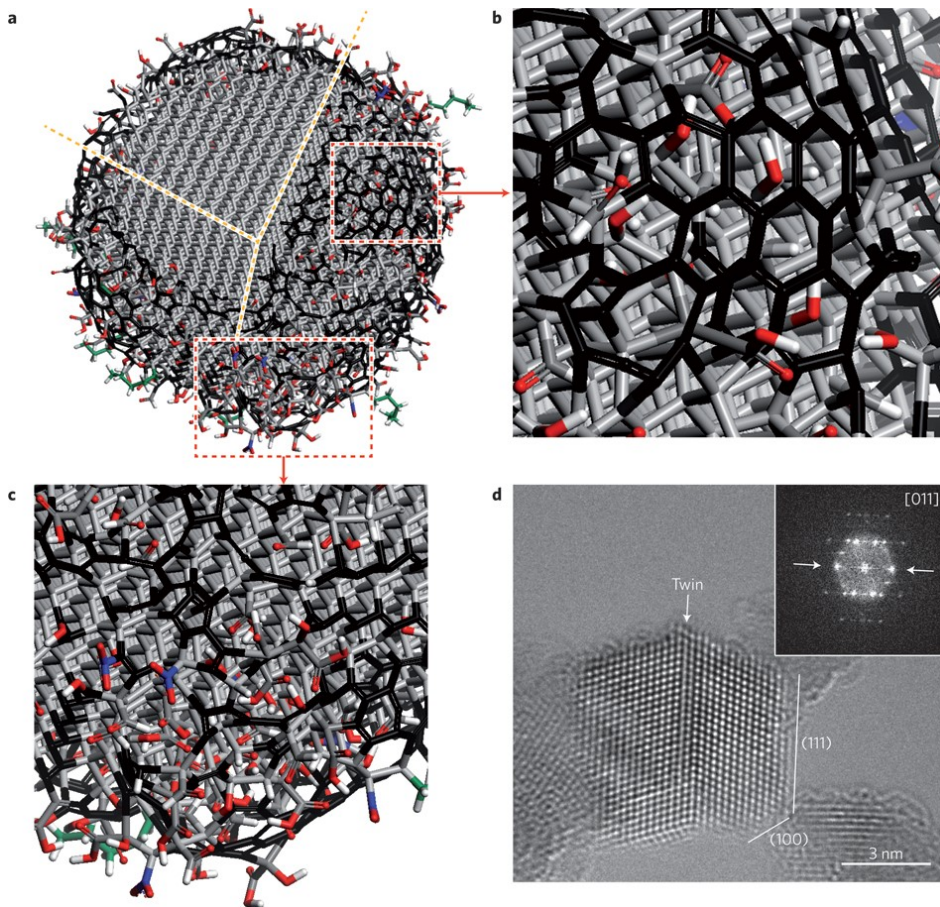


Материали на въглеродна основа в нанотехнологиите - част 2:

Нанодиаманти и фулерени – структура, свойства, методи за синтез, методи за изследване и приложения

доц. д-р Мария Александрова

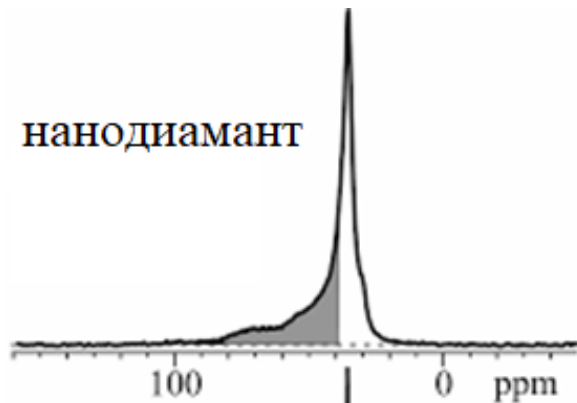
- Структура на нанодиамантите
- Стабилност в наноразмерния обхват
- Получаване на нанодиаманти
- Електронни свойства на нанодиамантите
- Механични свойства на нанодиаманта
- Химични свойства на нанодиамант
- Какво е фулерен и от къде идва наименованието?
- Свойства и потенциални приложения на фулерените



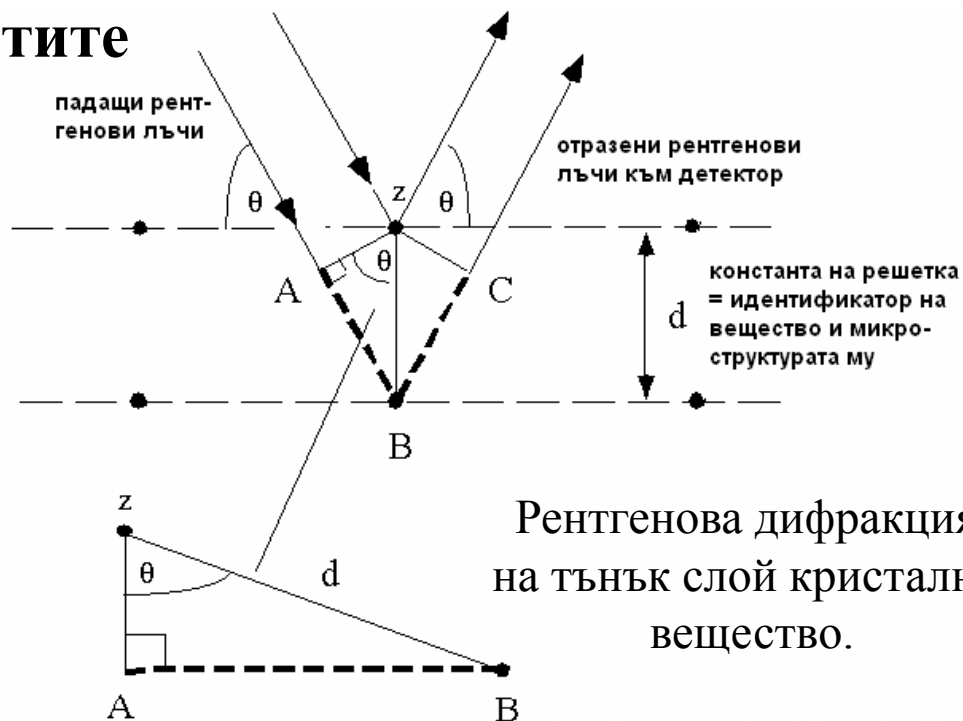
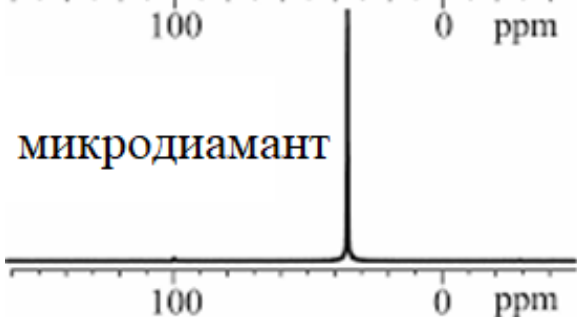
Нанодиамантът е диамант, притежаващ същата решетъчна кристална структура, като на макроскопичния материал, но синтетично създаден и с размери по-малки от 50 nm.

Структура на нанодиамантите

нанодиамант

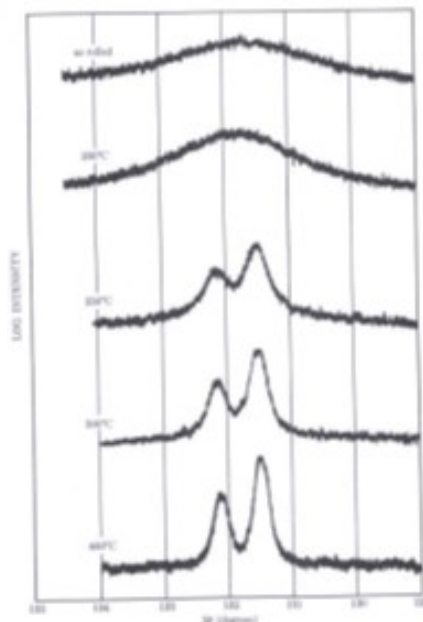
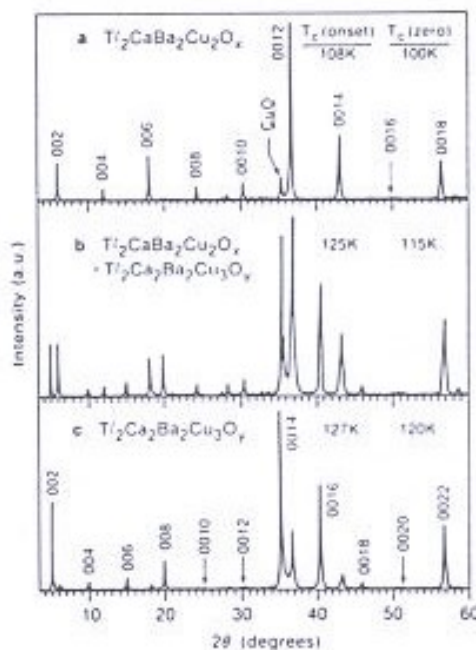
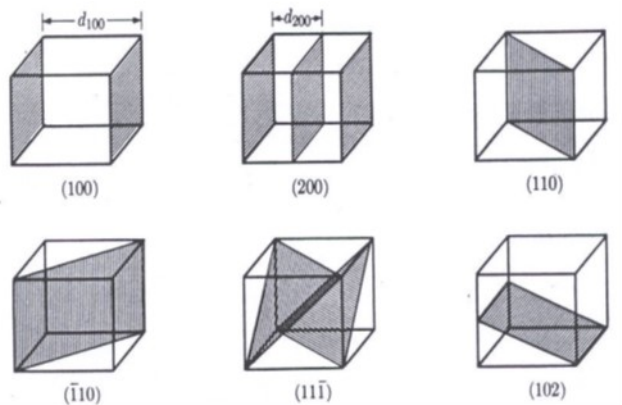


микродиамант



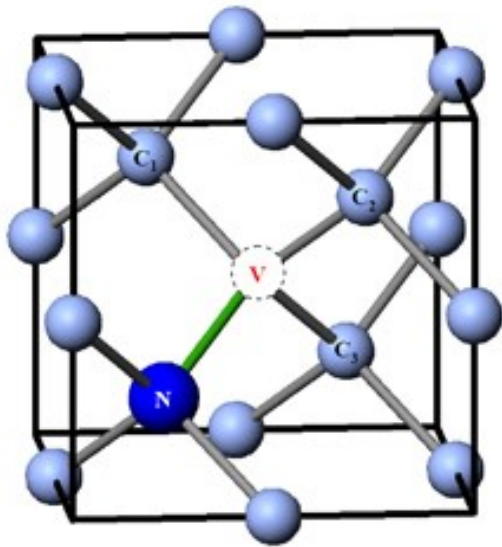
Рентгенова дифракция на тънък слой кристално вещество.

Рентгенова дифракция на макро- и нанодиамант

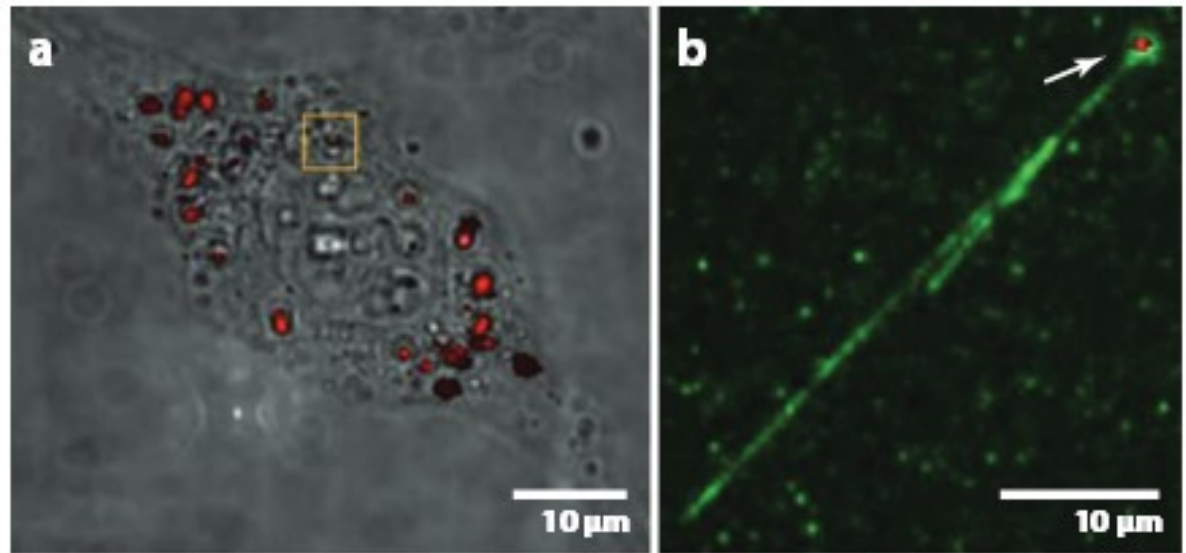


Вътрешно-решетъчни дефекти при нанодиамантите

Един възможен дефект, намерен в нанодиамант, е така нареченият N - V- център (вакантно място в близост до азотен център), състоящ се от азотен атом, включен в решетката и липсващ въглероден атом в съседство, където се формира еквивалентен отрицателен заряд.



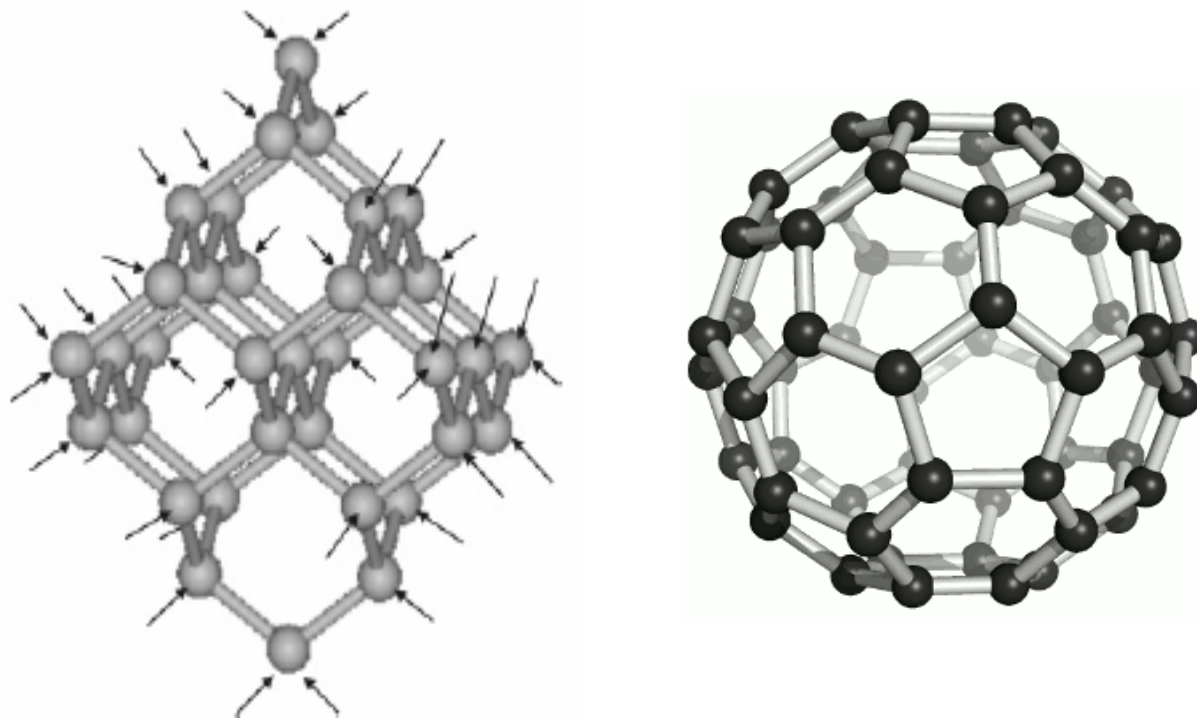
Institute for Molecular Engineering, <http://ime.uchicago.edu/>



Annu. Rev. Phys. Chem. 2014. 65:83–105

N-V дефект в диамантената структура: вакантно място (с пунктир) и заместващия азотен атом (тъмно синьо). Вдясно модулация на интензитета или дължината на вълната на флуоресценция при взаимодействие на N-V центъра с електромагнитно, електрично или магнитно поле.

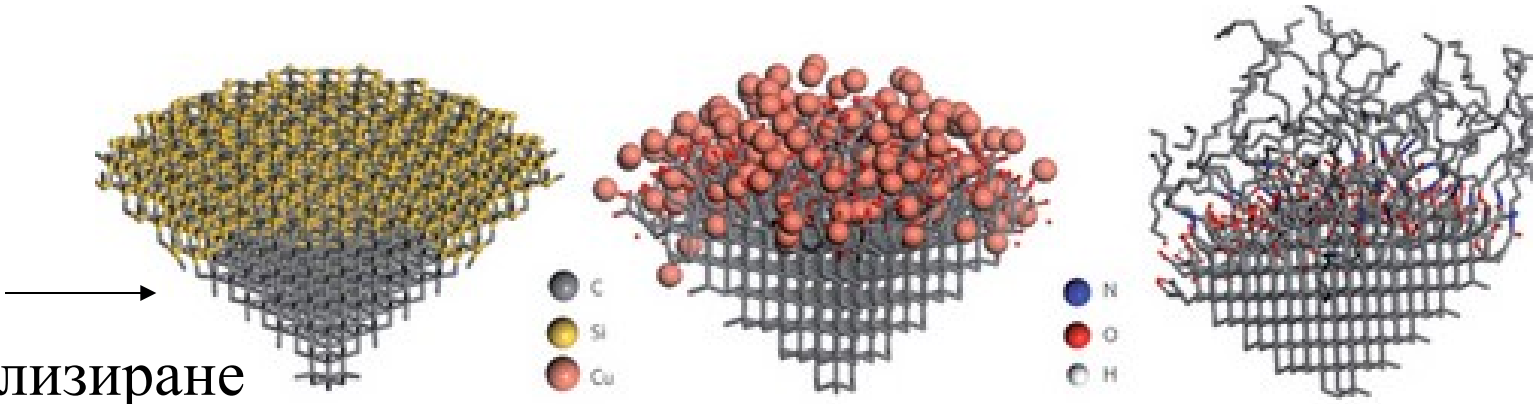
Повърхностна структура на нанодиамант



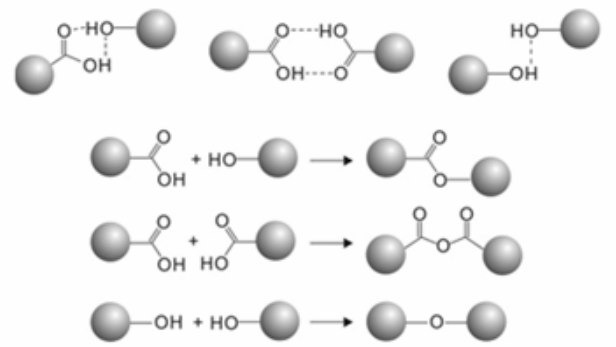
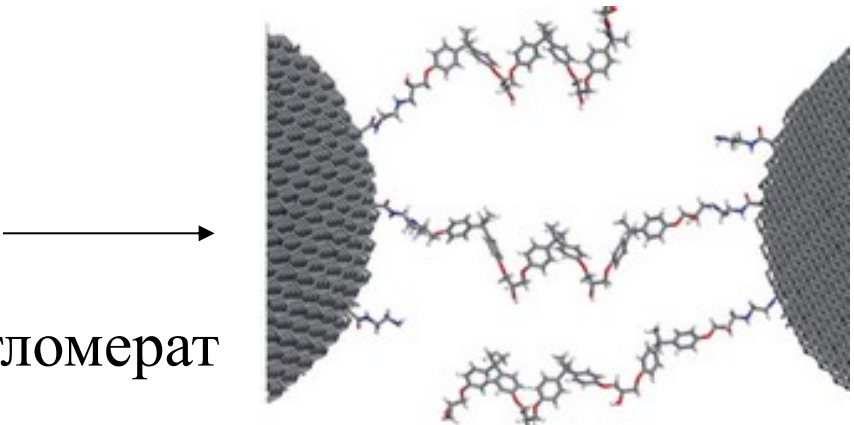
Структура на нанодиамантена частица с ненаситени връзки (обозначени със стрелки) вляво и с наситени връзки вдясно (BUCKY диамант).

Тези така наречени „висящи” (тоест свободни или несвързани) връзки са енергетично неблагоприятни и силно реактивни, и протичат различни процеси, които завършват тези връзки, за да не са свободни. Те включват реакции с външни частици (примеси), както и преизграждане на повърхността

Функционализиране

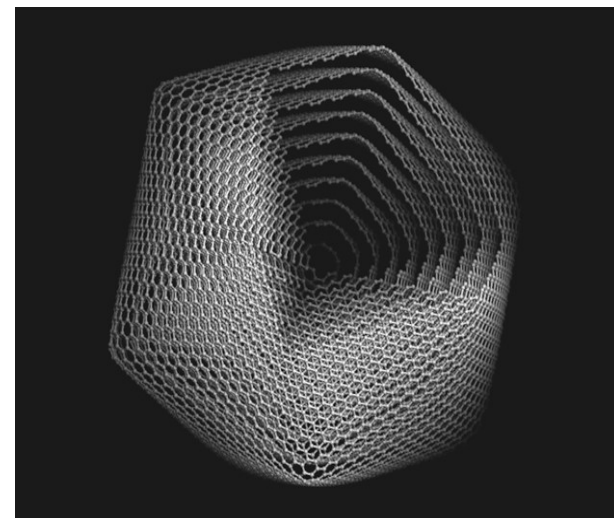
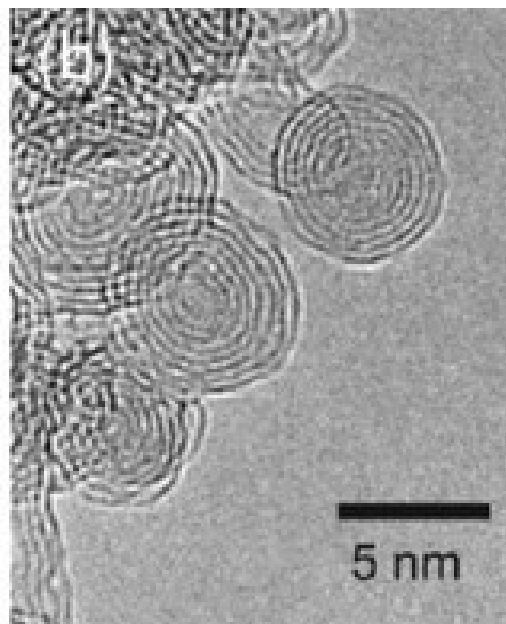
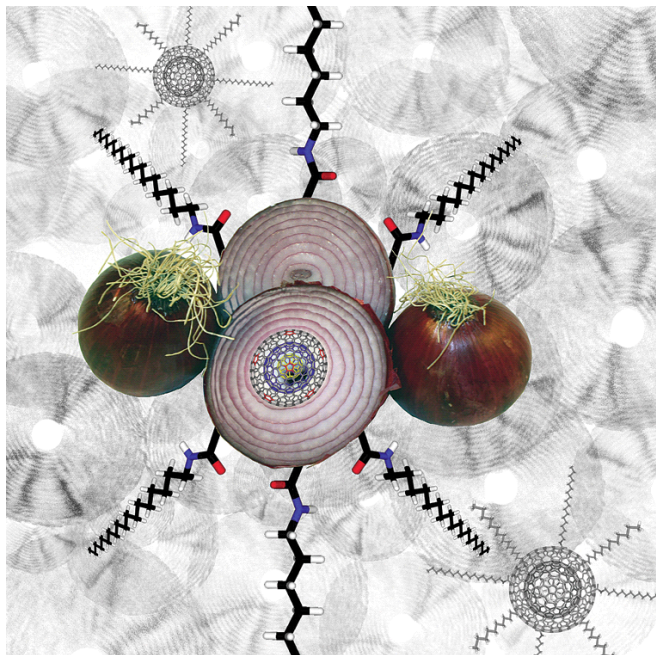


Агломерат



Третирането на дадена повърхност с цел химично активирание и увеличаване на възприемчивостта на повърхностните слоеве от материала към друго вещество, се нарича функционализиране. Агломератите тук имат смисъл на групи частици, получени от обединение на по-малки частици, разположени близо една до друга при определени условия, като състояние и енергия на повърхността, върху която се образуват.

Стабилност в наноразмерния обхват



www.rsc.org

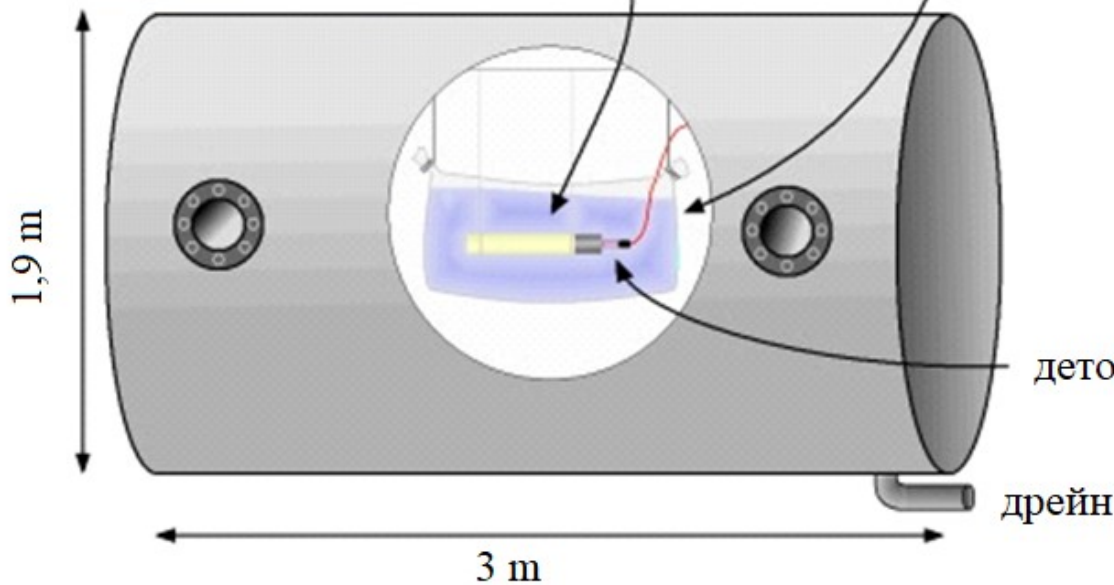
“Carbon nano onions”

www.scienceart.org

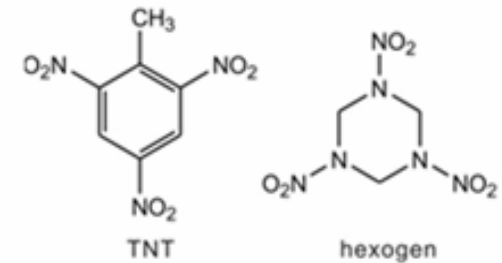
www.beilstein-journals.org

Нанодиаментените частици с размер 2-5 nm, се превръщат във вид на въглеродна лукоподобна по форма структура, наречена **onion-структура**, при нагряване над ~ 800 °C. Това са фулерени с различен диаметър, вложени едни в други. По време на тази трансформация от чист нанодиамант в nano-onion-структура, започва увеличаване на броя на графенови слоеве от повърхността на частицата навътре, така се получава междинен SP^3/SP^2 хибридизиран нанокомпозиционен материал.

Получаване на нанодиаменти чрез взривен синтез

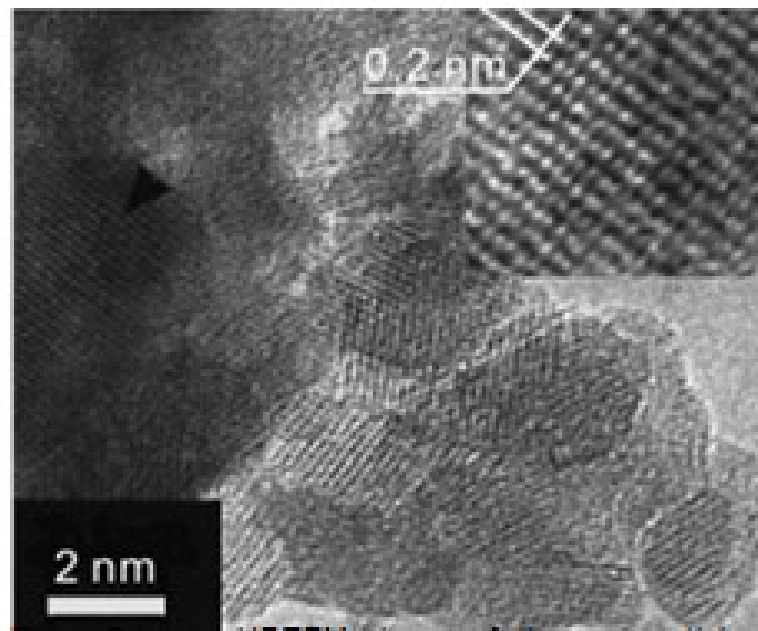
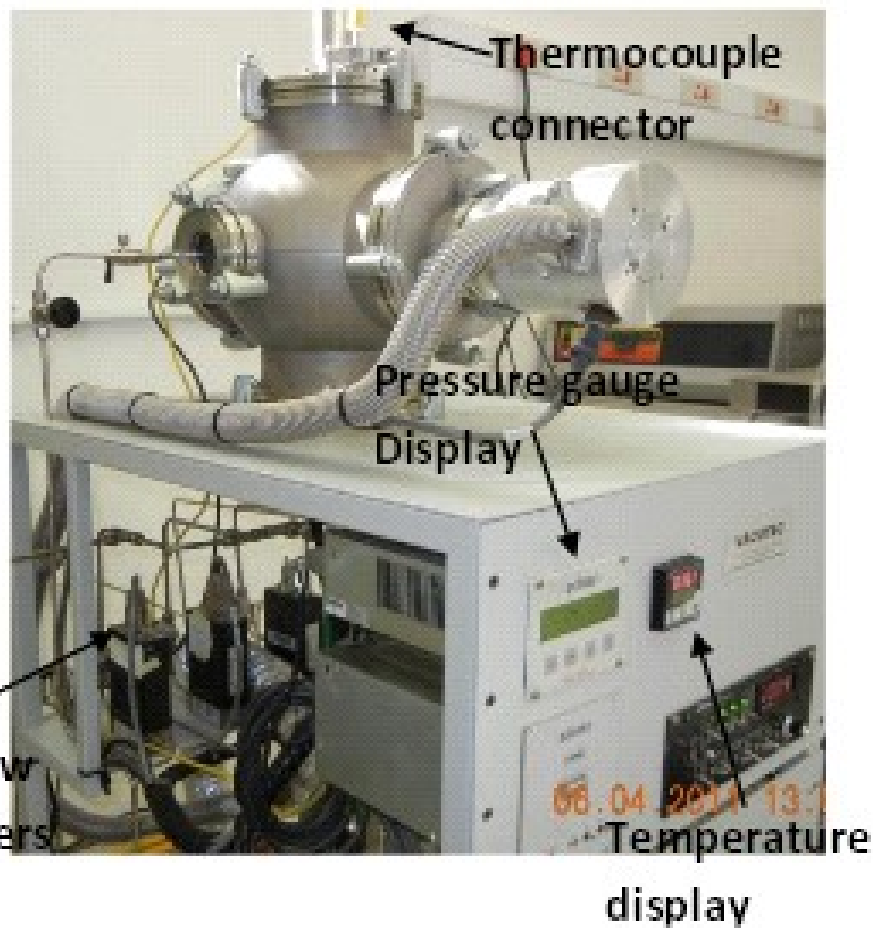


Провеждане на реакцията в инертен газ води до образуването на първични частици с размери около 20 nm. Когато се осъществява във въздуха, частиците са големи само 8 nm.



Добивът е между 10% и 25%.

Шоков синтез на нанодиаманти



© Elsevier 1998 г.

Първичните частици са с размери около 10-20 nm.

Добивът е между 10% и 25%.

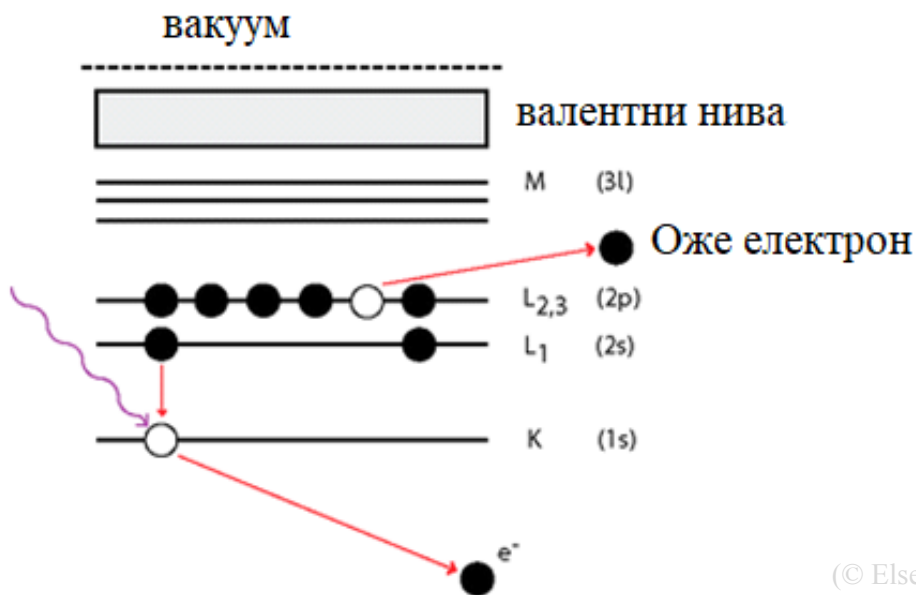
George Chimowa, Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Diamond Films, 2011

Лабораторна установка за шоков синтез на нанодиаманти и високорезолуционна трансмисионна електронна микроскопска снимка на диамантени частици, образувани при шоков синтез в лабораторен реактор.

Електронни свойства на нанодиамантите



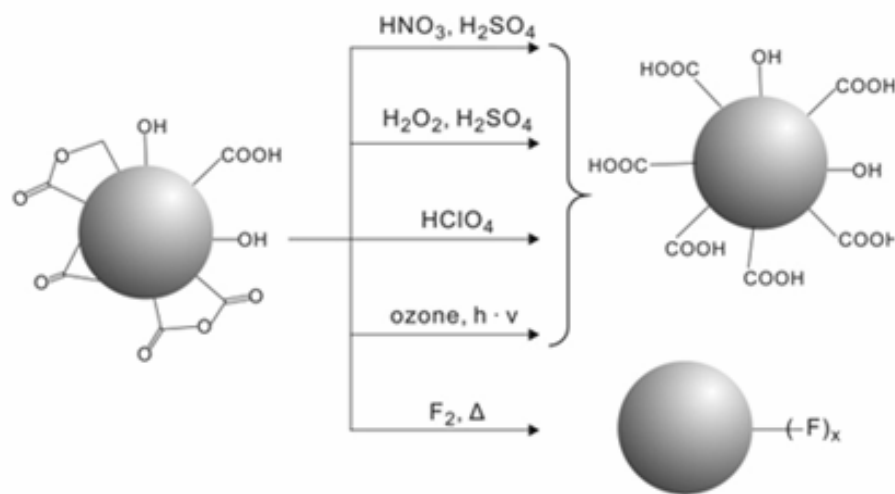
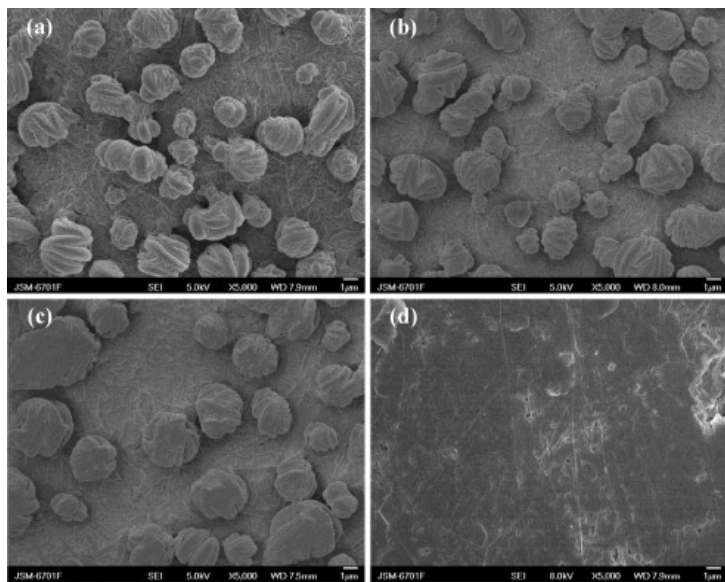
Сравнение на зонната диаграма за обемен диамант и нанодиамант, и модел, представящ структурата на диамантените частици с размер около 2 nm с частично графитирана повърхност.



Принцип на Оже електронната спектроскопия за изследване на електроните и техните енергийни нива.

Механични свойства на нанодиаманта

- Най-високата твърдост, някога измервана за естествен материал;
- Висока устойчивост при надраскване;
- Дефектите са слабо подвижни в решетката му и материалът се характеризира с много висока повърхностна енергия, също допринасяща за твърдостта;
- Прилага се като абразив.

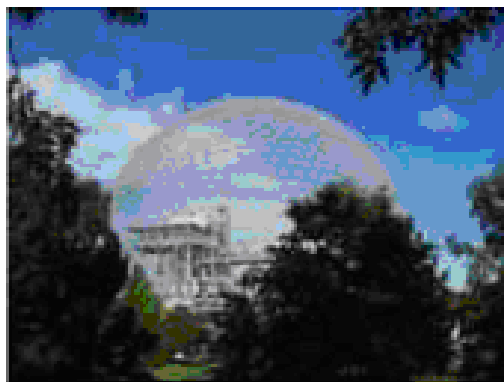
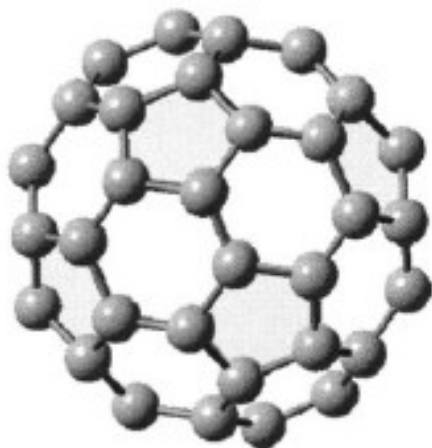


- Оксидиране на диамантена повърхност

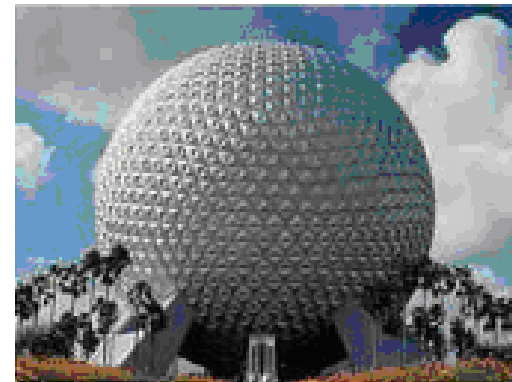
Химични свойства - реактивност на нанодиамант

Целта на химическата редукция е да превърне съществуващите карбонилни групи в хидроксилни. Хидроксилната група е удобна за прикачването на други функционални единици – подходящо е за сензорни наноструктури.

Какво е фулерен и от къде идва наименованието?



US pavilion, World Expo
1967, Montreal



Spaceship Earth, Disney
World's Epcot, Florida

Формирование, състоящо се от 60 въглеродни атома, свързани по такъв начин, че образуват формата на футболна топка. Тази структура наподобява известна архитектурна конструкция на сгради, проектирани от Buckminster Fuller.

Синтез – чрез електрическа дъга генерирана от променлив ток, като процесът протича в среда на хелий. Пречистването е чрез хроматография.



Свойства и потенциални приложения на фулерените:

C₆₀ се причислява като широкозонен полупроводник (1,5 eV е забранената му зона), тоест проводимостта му е по-скоро слаба. Прозрачността му за дължини на вълната около 800 nm му придава оранжево-червен цвят, когато е под формата на тънък слой. Устойчиви на високи температури, което едновременно с оптичната абсорбция в ИЧ диапазон ги прави подходящи за термопреобразуватели от топлината на слънцето.

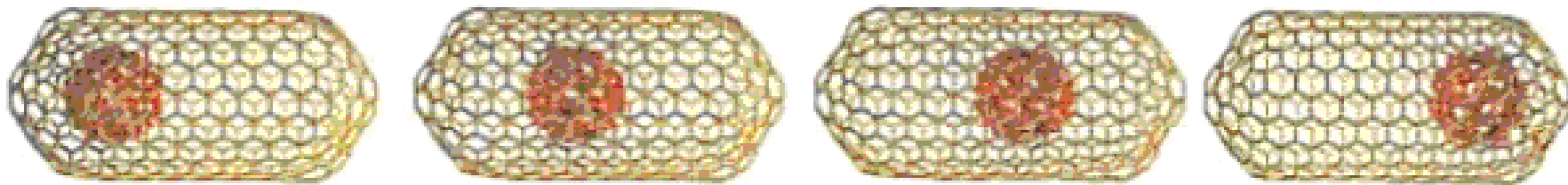
Сферичната форма на фулерена позволява електронен трансфер да протича във всички пространствени направления без преференциална посока – изотропни са.

Фулерените могат да се използват за селективна абсорбция на газове, тоест като газови сензори.

Фулерените са молекули, които са добри акцептори на електрони, но могат да бъдат и n-тип полупроводници и тогава много добре си взаимодействат с p-тип полимерни полупроводници, с които създават множество локални p-n преходи с малка контактна потенциална бариера. Това ги прави по-високо ефективни при слънчевите клетки, в сравнение с чисто полимерните такива, тъй като улеснява дисоциацията на екситоните.

В лабораториите на Bell са правени експерименти, които доказват, че фулерените притежават свръхпроводимост (нулево електрическо съпротивление) при температури много по-високи от тази на втечняване на азота ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). Отново там се доказва, че при комбинация от фулерен и определен полимер се създава материал с магнитни свойства и това е първият неметален, а пък магнитен материал.

Университетите във Филаделфия и Сеул правят опити, в които запълват кухите въглеродни нанотръбички (ВНТ) с фулерени, които могат да се придвижват от крайно ляво към крайно дясно положение, което може да се приеме за преход от логическа нула към логическа единица.



В медицината фулерените се използват като транспортни среди (капсули) за доставка на лекарства до увредени тъкани, където капсулата се разтваря и съдържанието се освобождава целево върху увреденото място.

БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО!