

# Горошины в стручке,

## или Фуллерены и нанотрубки — в одном флаконе

Доктор химических наук  
**А.Л.Ивановский**

### Горошины и стручки

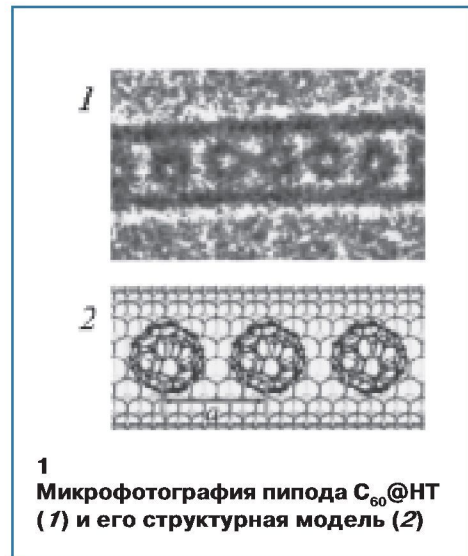
Не успел ученый мир прийти в себя после открытия в 1985 году новой формы углерода — фуллеренов, как в 1991-м открыли нанотрубки. Весь научный цикл повторился снова — все принялись исследовать эти необычные объекты — число публикаций начало расти в геометрической прогрессии, ученые предлагали все новые применения этим замечательным углеродным наноструктурам. Прошел всего десяток лет, и фуллерены и нанотрубки перестали быть химической экзотикой. Из уникальных объектов загадочного наномира эти структуры превратились во вполне привычные предметы научных исследований, которые находят свое практическое применение и становятся коммерческими продуктами.

Фуллерены и нанотрубки — это обширные классы интереснейших наноструктур. Например, среди фуллеренов известно множество частиц и изомеров от малых ( $C_{20}$ ,  $C_{28}$ ) до гигантских ( $C_{240}$ ,  $C_{1840}$ ) с совершенно различными свойствами. Получены многооболочечные фуллерены (углеродные «луковичи»), состоящие из нескольких вложенных друг в друга структур. Уже можно составить своего рода периодическую систему фуллереновых элементов, из которых формируются многие «фуллереновые вещества». Синтезированы фуллереновые полимеры, пленки, кристаллы (фуллериты), допированные кристаллы (фуллериды) как с собственными структурами, так и повторяющие строение обычных кристаллов. Например, фуллерен  $C_{28}$  имеет ту же валентность, что и атом угле-

рода, и образует устойчивый кристалл со структурой алмаза — гипералмаз. В последние годы обнаружено много молекул неорганических веществ (оксидов, дихалькогенидов металлов и прочих), по своей структуре подобных фуллеренам.

Другой большой класс наноструктур — углеродные и неорганические нанотрубки. Помимо множества разнообразных нанотрубок, существуют их ассоциаты — «жгуты», кристаллы и т. д. Из нанотрубок получают очень интересные материалы, например уникальной прочности нанобумагу: это плотные пленки из переплетенных, подобно растительным волокнам, жгутов нанотрубок. Недавно китайские специалисты научились прясть нанотрубки и получать таким образом углеродные нитки. Если вспомнить, что прочность нанотрубок в 50–100 раз больше, чем у стали, то становится понятно, что подобные ниточки человечеству весьма пригодятся. Найдены вполне реальные области применения нанотрубок — например, в плоских дисплеях (фирма «Motorola»), которые превосходят плазменные и жидкокристаллические аналоги, и в нановесах, позволяющих взвесить объекты массой около 20 фемто-грамм (1 фг =  $1 \cdot 10^{-15}$  г) — в частности, вирусы.

Химические и физические свойства фуллеренов и нанотрубок резко различаются, и эти наноструктуры обычно рассматривают как отдельные классы. Более того, если полученные нанотрубки загрязнены фуллеренами, от этой досадной примеси приходится избавляться. Для этого предусмотрены специальные методики очистки.



### Фуллерен + нанотрубка = пипод

Ученым предстояло удивиться еще раз. Оказалось, что фуллерены и нанотрубки могут реагировать не только с себе подобными, но и друг с другом, формируя новые уникальные симбиозные структуры — нанотрубки, внутри которых находятся фуллерены. Впервые такую структуру увидели с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВПЭМ) в 1998 году. Это был материал, полученный при лазерном испарении графита с металлическими катализаторами. Позже ученые получили четкие изображения (рис. 1) и увидели, что где-то трубки заполнены фуллеренами регулярно, а в отдельных секциях видны скопления этих частиц (пары, тройки и т. д.) или вытянутые нанокapsулы длиной около 2 нм. Чтобы доказать, что фуллерены находятся именно в трубках, исследователи обрабатывали новые объекты смесью серной и соляной кислот, выщелачивали, а потом растворяли в толуоле. В спектрах растворов были четко видны свободные фуллерены, выделившиеся из внутренней полости трубок через дефекты стенок. В литературе новые наноструктуры стали называть углеродными пиподами (reapods — горошины в стручках), и обозначать, например,  $C_{60}@NT$  (фуллерен  $C_{60}$  внутри нанотрубок).

Итак — горошины в стручках, фуллерены в нанотрубках. Новый объект конечно же поставил перед учеными новые вопросы:

— как образуются углеродные пиподы? Все ли фуллерены и трубки могут образовывать такую симбиозную форму?

— какие свойства отличают пиподы от их исходных элементов — трубок и фуллеренов? Можно ли сделать из пиподов что-нибудь полезное?

— Пиподы — это уникальная структура для углерода или другие соединения тоже могут формировать стручки с горошинами? Если да, то какими свойствами должны обладать исходные неуглеродные фуллереновые молекулы и трубки — кандидаты для получения пиподов?

С момента открытия углеродных пиподов прошло чуть больше пяти лет, а их активное изучение началось только в 2000 году. Тем не менее ответы на многие вопросы уже получены, и сейчас мы знаем об этих структурах достаточно много.

## Разборчивость в наномире

Понятно, что наибольший научный и практический интерес привлекают те материалы, которые имеют постоянные и воспроизводимые характеристики. Пиподы, полученные в первых экспериментах, часто не удовлетворяли данному критерию. Это объяснимо, ведь фуллерены заполняли внутренние полости нанотрубок неплотно (всего на 5–10%), из-за чего получались случайные области скопления или разрежения горошин. Кроме того, в трубке могли оказаться разные частицы — от высших ( $C_n$ ,  $n > 60$ ) до низших фуллеренов ( $n < 60$ , вплоть до  $C_{36}$ ) в неконтролируемых соотношениях. Чтобы избежать этого, ученые разработали специальные методы синтеза пиподов, обеспечивающие практически полное заполнение трубок фуллеренами одного типа.

Оказалось, что диаметры трубок для синтеза пиподов с фуллеренами  $C_{60}$  не

могут быть любыми — они должны попасть в диапазон от 1,3 до 1,5 нм. Не больше и не меньше. Почему именно так, удалось понять с помощью методов квантовой химии. По расчетам, в пиподах оптимального диаметра ни трубка, ни фуллерены не испытывают структурных искажений, увеличивающих энергию и дестабилизирующих структуру (рис. 2, 3). Если уменьшать диаметр трубки, то при размещении в ней фуллеренов деформируются и трубка и фуллерены. Система становится неустойчивой, и пиподы не образуются. Это подтвердили и проведенные в 2001 году расчеты энергий образования пиподов. Оказалось, что реакция внедрения  $C_{60}$  в трубку с  $D \sim 1,35$  — экзотермическая, тогда как для трубок меньших размеров, начиная с  $D = 1,28$  нм, включение горошин в стручки — эндотермический процесс. Это и объясняет нижний «критический» диаметр трубок, образующих симбиозные структуры с  $C_{60}$  (диаметр фуллерена  $C_{60}$  равен 0,71 нм).

Трубки для пиподов не должны быть и очень большими. Дело в том, что для трубок с оптимальным диаметром 1,3–1,5 нм потенциальная кривая взаимодействия с  $C_{60}$  имеет единственный симметричный минимум, который приходится ровно на ось трубки, где и располагаются фуллерены. А для трубки с  $D = 2,04$  нм эта кривая имеет минимумы вблизи стенок трубки и максимум на оси. Следовательно, в трубках больших диаметров ( $D > 1,5$  нм) частицы сместятся с оси трубки и прилипнут к ее стенкам, что нарушит необходимую линейную периодичность в распределении фуллеренов.

Модель идеального пипода  $C_{60}@HT$  — это цепь фуллеренов  $[C_{60}]^n$ , расположенная по оси бесконечного цилиндра — углеродной трубки. Расстояние между центрами соседних фуллеренов составляет около 0,97 нм, а расстояние между фуллереном и стенкой трубки — 0,35 нм. Это так называемая щель Ван-дер-Ваальса третьего типа; первый тип образуется между стенками

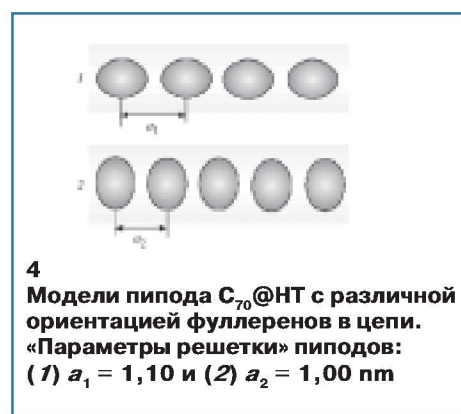
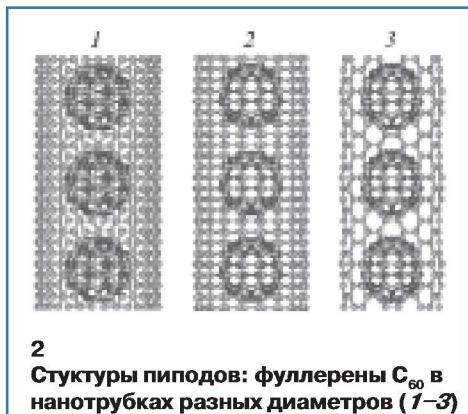


## ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ

соседних коаксиальных цилиндров в многослойных трубках, а второй — между внешними стенками соседних нанотрубок в их жгутах.

Как известно, фуллерен  $C_{60}$  имеет сферическую форму, то есть горошины в нашем стручке действительно круглые. Если в трубки поместить высшие фуллерены ( $C_{70}$ ,  $C_{80}$  и другие), которые имеют другую форму, то получатся другие типы пиподов. Например, для  $C_{70}@HT$  ученые обнаружили два типа структур с периодами решетки 1,00 и 1,10 нм, которые различались взаимной ориентацией  $C_{70}$  (рис. 4). Наблюдается и смешанная ориентация фуллеренов — например, в пиподах  $C_{80}@HT$ . Ученые предполагают, что взаимное расположение несферических фуллеренов (то есть «период решетки» симбиозной структуры) можно контролировать с помощью диаметра углеродных трубок.

Пиподы необычны не только своей формой, но и свойствами. При нагревании с ними происходят чрезвычайно интересные превращения. Например, структура  $C_{60}@HT$  не меняется до 800°C, а если нагревать дальше, то соседние фуллерены слипаются и образуют димеры, тримеры, а затем превращаются в вытянутые нанокapsулы и трубчатые фрагменты цилиндрической формы. Когда температура достигает 1200°C, отдельные фуллерены  $C_{60}$  практически полностью исчезают, а пипод превращается в две углеродные трубки, вложенные одна в другую, — двухслойную трубку. При этом диаметр внутренней трубки, выращенной из фуллеренов, полностью



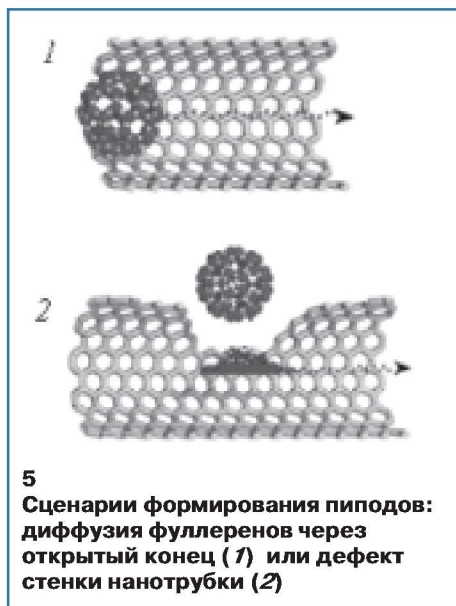
контролируется диаметром внешней.

Все эти чудеса могут происходить не только при отжиге пиподов, но и при их облучении лазером (фотополимеризация в трубке), под действием электронного пучка, в присутствии катализаторов (например, калия).

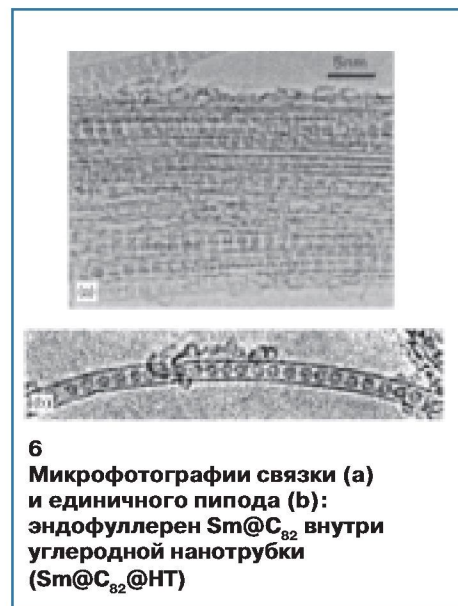
Очень важно, что превращения фуллеренов в пиподах могут происходить только внутри трубки (стручка), которая служит уникальным нанореактором. Вполне возможно, что исследование таких процессов — химия в нанотрубках, приведет еще ко многим неожиданным открытиям. Например, почему бы таким способом не производить нанокабель — проводник внутри изолирующей оболочки. Такой оболочкой могли бы стать нанотрубки нитрида бора (BN), которые известны как хорошие изоляторы. Остается заполнить BN трубки углеродными фуллеренами (то есть синтезировать пиподы  $C_n@BN$ ) и отжигать их. В результате внутри изолирующей BN трубки вырастет вторая — углеродная, которая будет проводником.

Быстро развиваются эффективные и достаточно простые методы синтеза пиподов. Например, в качестве исходных реагентов берутся нанобумага из трубок с диаметрами 1,3–1,4 нм и фуллереновый порошок. Все перемешивают, смесь нагревают до 600°C, и остается лишь удалить избыточные фуллерены. В результате получается лист нанобумаги из пиподов с высокой степенью заполнения трубок фуллеренами.

Вот мы дошли и до любимого вопроса ученых: каков механизм образования? Сегодня обсуждаются несколько возможных сценариев. Например, предполагают, что пиподы формируются в несколько этапов. Сначала на частице металла-катализатора (например, никеля) растет пустая углеродная трубка, причем при определенных условиях внутри нее может образоваться вторичная трубка меньшего диаметра. В некоторый момент конец внутренней трубки заземляется и отделяется в виде фуллерена  $C_n$ . Поскольку фуллерены обладают остаточной термической энер-



**5** Сценарии формирования пиподов: диффузия фуллеренов через открытый конец (1) или дефект стенки нанотрубки (2)



**6** Микрофотографии связки (а) и единичного пипода (b): эндофуллерен  $Sm@C_{82}$  внутри углеродной нанотрубки ( $Sm@C_{82}@HT$ )

гией, то они продолжают двигаться внутри первичной трубки — как жидкость в капилляре, в конце концов заполняя ее, то есть образуя цепи  $C_n$  внутри трубки. Конечно, эта модель относится к частному случаю — росту пиподов в присутствии катализаторов.

Другие механизмы заполнения трубок предполагают, что фуллерены диффундируют внутрь через открытые концы трубок либо проникают через дефекты их стенок, а потом самоорганизуются в цепи  $[C_n]_\infty$  за счет сил Ван-дер-Ваальса (рис. 5). Расчеты показали, что диффузия по обоим сценариям возможна, так как не требует большой энергии активации, но более вероятно заполнение трубок через дефекты в стенках.

## Новое качество

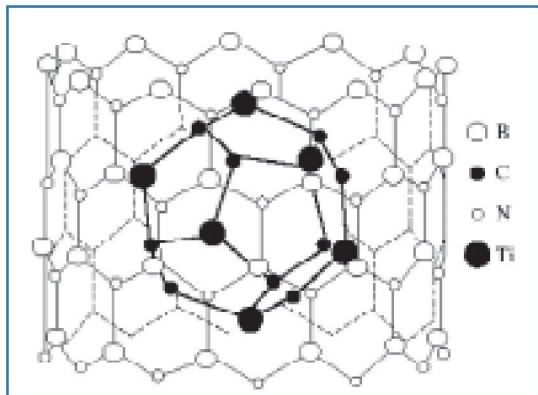
Конечно, самое интересное — это свойства новых соединений. В первую очередь внимание ученых привлекли электронные свойства пиподов. Исследователи получили вольт-амперные зависимости для различных участков пипода  $C_{60}@HT$ , и оказалось, что эти системы — проводники, где носители распределены как по трубке, так и по цепи фуллеренов. Важно, что для симбиозной структуры (в отличие от чистых трубок) существует заметное изменение плотности электронов вдоль оси пипода, которая определяется периодичностью в расположении фуллеренов  $C_{60}$ .

А что же произошло с прочностью? Как показали расчеты, пиподы менее прочны, нежели чистые трубки. Но это означает, что, вводя в трубки фулле-

рены, их можно сделать более гибкими.

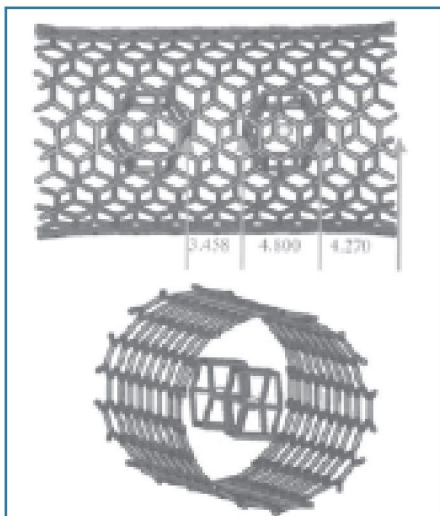
Вскоре после открытия углеродных горошин в стручках оказалось, что поскольку набор чистых углеродных фуллеренов ограничен, то и возможностей увеличить семейство пиподов не так много. Возникла естественная идея: разнообразить их свойства, усложняя химический состав. Например, ввести в трубки вместе углеродных фуллеренов их так называемые эндоэдральные комплексы (металлофуллерены эндоэдрального типа, иначе — эндофуллерены). Это углеродные фуллерены, внутри которых помещен атом (атомы) металла —  $M@C_n$ . Впервые такие пиподы синтезировали в 2000 году с помощью газовой фазы синтеза. Для этого нагревали в стеклянной ампуле образцы, содержащие жгуты трубок, и эндофуллерены (атом гадолиния внутри фуллерена  $C_{82}$  —  $Gd@C_{82}$ ) в виде пара. Получились углеродные трубки с регулярными цепями эндофуллеренов  $Gd@C_{82}$  внутри (такой пипод записывают как  $Gd@C_{82}@HT$ ). Существуют и другие способы получения структур типа  $M@C_n@HT$ . Сейчас число симбиозных структур с эндофуллеренами стремительно растет (рис. 6).

Ученые получили еще более экзотические структуры, содержащие эндофуллерены с димерами атомов металла внутри углеродной оболочки:  $La_2@C_{80}$ . «Стручки» предварительно обрабатывали кислотой (чтобы удалить концевые шапочки и создать дефекты в стенках трубок), а потом погружали в раствор  $La_2@C_{80}$  в толуоле и  $CS_2$ . Раствор выпарили и обнаружили отдельно кристаллиты эндофул-

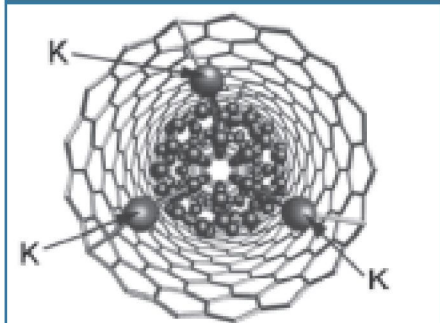


**7**  
**Модель «смешанного» пипода**  
**(меткар в бор-азотной нанотрубке):**  
 $Ti_8C_{12}@BN-NT$

**ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ**



**8**  
**Модель «смешанного» пипода:**  
**димер эндокластеров  $W@Si_{12}$**   
**в нанотрубке**



**9**  
**Модель пипода  $C_{60}@NT$ ,**  
**допированного калием:  $K_3C_{60}@NT$**

леренов и чистые трубки. Затем смесь поэтапно отжигали (при 400–600°C) — только после этого  $La_2@C_{80}$  внедрились в трубки и сформировали регулярные цепи с плотной упаковкой. Атомные пары La-La внутри  $C_{80}$  для соседних частиц  $La_2@C_{80}$  в составе  $La_2@C_{80}@NT$  имеют различную взаимную ориентацию, которую можно менять.

Исследования свойств пиподов типа  $M@C_n@NT$  начали совсем недавно, но уже есть кое-что интересное. Например, для  $Dy@C_{82}@NT$  обнаружен эффект температурного  $p-n$  перехода. При комнатной температуре

$Dy@C_{82}@NT$  — полупроводник, с понижением температуры он становится металлом. Этот факт привлек большое внимание и стал предметом специальных исследований (на примере  $Gd@C_{82}@NT$ ). Дело в том, что ученые активно ищут материалы, которые могли бы заменить кремний в производстве сверхминиатюрных электронных изделий (диодов, транзисторов, элементов памяти и др.).

Пристальный интерес к пиподам связан также с тем, что они — идеальная модель квазиодномерных кристаллов, на которой можно изучать многие фундаментальные вопросы физикохимии конденсированного состояния вещества. Вдобавок состав пиподов можно изменять (общая формула  $(M_l@C_n)_m@NT$ , где  $l, n, m$  — переменные величины) и получать смешанные системы с несколькими типами различных металлофуллеренов.

Одновременно с изучением уже синтезированных пиподов ученые предложили (пока теоретически) набор новых горошин в стручках на основе неуглеродных нанотрубок и (или) с использованием в качестве горошин различных неорганических фуллереноподобных молекул (рис.7,8). Так, расчеты цепей  $C_{60}$  в бор-азотных трубках показали, что реакция образования таких структур — экзотермическая, а фуллерены в BN трубке будут подвижны. Собственно пиподы  $C_{60}@BN-NT$  — полупроводники, но ввод дополнительных электронов может перевести систему в проводящее и даже сверхпроводящее состояние. Целый класс пока еще не синтезированных пиподов — трубки малых диаметров, в которые включены маленькие фуллерены  $C_{20}$  и  $C_{28}$ . Особенности электронного строения этих частиц (например, ненасыщенные внешние связи) могут стать причиной их спонтанной полимеризации и образования внутри трубки множества новых наноформ на основе  $C_{20}$  и  $C_{28}$  — димеров, тримеров, различных нанокапсул и т.п.

Известно, что ввести в углеродные нанотрубки чистые атомы  $d$ -металлов IV–VI групп пока не удалось. Дело в том, что атомы щелочных металлов,

Al, Pb, Zn, Ni, Cu, легко проникают внутрь углеродных трубок, поскольку эти элементы инертны по отношению к углероду (рис.9). Наоборот,  $d$ -металлы активно взаимодействуют с углеродом и образуют карбиды. Поэтому при введении  $d$ -атомов в трубки их стенки деформируются и разрушаются. Вот если ввести  $d$ -металлы IV–VI групп в трубки в составе стабильных фуллереноподобных частиц, тогда есть надежда, что структура будет устойчива. Такие частицы сравнительно недавно открыты. Это — так называемые металлокарбоздрены (меткары, состав  $M_3C_{12}$ ). В отличие от эндофуллеренов  $M@C_n$ , где атом металла помещен внутри углеродной оболочки, в меткарах сама оболочка формируется с участием M-атомов. По теоретическим оценкам, в симбиозных структурах (типа  $Ti_8C_{12}@NT$ ) цепь  $[Ti_8C_{12}]_\infty$  стабилизируется внутри трубки, которая при этом не разрушается. Изменяя химический состав меткаров, можно регулировать свойства и стабильность этих систем. Другой способ изменить состав и свойства пиподов — использовать в качестве оболочки неуглеродные трубки.

Пиподы на сегодняшний день — интереснейший и перспективный материал для микро- и наноэлектроники (диодов, транзисторов, элементов памяти, логических схем), аккумуляторов водорода, высокотемпературных сверхпроводников. Безусловно, этот список можно продолжить, что и заставляет ученых искать новых представителей «симбиозного семейства».

**Что еще можно**  
**прочитать о пиподах:**

- «Nature», 1998, V. 396, P. 323;
- «Phys. Rev. Letters.», 2000, V. 85, P. 5384;
- «Phys. Rev.», 2001, V. B64, P. 1303;
- «Nature», 2002, V.415, P.100561.

