

Uhlíkové nanostruktury

Otakar Frank

(oddělení elektrochemických materiálů;
T: 266053804, otakar.frank@jh-inst.cas.cz)

Základní rozlišení modifikací uhlíku v nanorozměru stejně jako v makrosvětě spočívá v hybridizaci sp orbitalů uhlíku. Máme tedy nanodiamant s hybridizací sp^3 , i když vlastně nejmenšími členy této rodiny jsou diamantoidy, počínaje adamantanem. V makrorozměru grafit s hybridizací sp^2 má svůj základ v grafenu – jedné grafitové vrstvě. Ovšem stejnou hybridizaci mají i fullereny, které jsou od svého objevu v roce 1985 již klasickými zástupci nanosvětla. Stejně tak i uhlíkaté nanotrubičky, které vzniknou „sbalením“ grafenové vrstvy a jejich různé kombinace. Závisejí jen na množství pěti- a sedmiúhelníků vložených do základní šestiúhelníkové struktury grafenu a získáme objekty v podstatě libovolných tvarů. Fullereny existují v pevném stavu jako *fullerit*, kde jsou jednotlivé fullereny spojeny *van der Waalsovskými* silami a tvoří tak krystalovou strukturu. A nakonec hybridizaci sp^1 máme v karbynech, uhlíkatých lineárních řetězcích. Ty se mohou vyskytovat jako *polyyny*, kde jsou atomy C střídavě spojovány trojnou a jednoduchou vazbou, nebo *polykumuleny*, kde jsou atomy C spojovány vždy dvojnými vazbami.

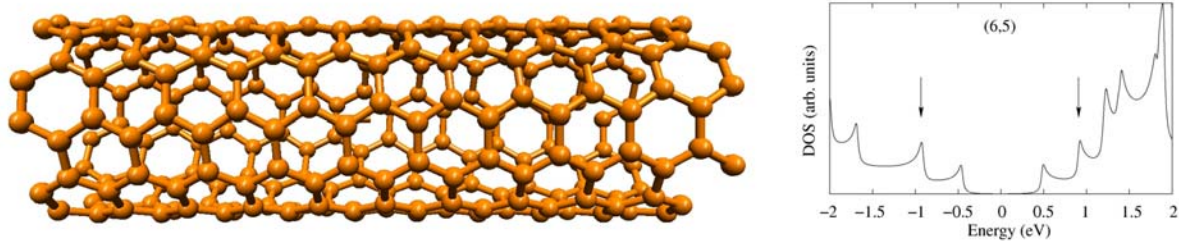
Některé z výše uvedených látek můžeme nalézt i v přírodě nebo ve vesmíru. Adamantan byl nalezen v ropě, nanodiamanty jsou nacházeny všude tam, kde i diamanty větších rozměrů, tedy v kimberlitových horninách (zdrojem uhlíku je plášťový CO_2) a impaktových kráterech, kde vznikly hp/hT přeměnou grafitu. Nanografit, *s.s.*, tedy krystaly grafitu do velikosti 100 nm, což je většinou hranice, do které jsou útvary označované *nano* (od 100nm do 1 μm bývají označovány jako submikronové), nalézáme v podstatě také všude tam, kde je rozptýlený grafit v horninách. Otázka přírodního výskytu fullerenů je výrazně komplikovanější a je od prvního nálezů v šungitické hornině stále ne úplně vyjasněná [1]. Přes sporné otázky týkající se jak analytické metodiky, tak detailu vzniku i zachování fullerenů, je možné vyčlenit hlavní skupiny nálezů na 1) „impaktové“: kráter Sudbury, hranice křída-terciér a perm-trias, které jsou spojovány s dopadem meteoritu, 2) v pevných bitumenech (Šunga v Rusku, Mítov v Čechách). Do první skupiny je možno také přiřadit nálezy v uhlíkatých meteoritech. Nálezy nanotrubiček a dalších podobných uhlíkatých struktur pouze pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM) je nutno brát s rezervou. Je známo, že samotné nosné sítě pro TEM pokryté pyrolytickým uhlíkem mohou obsahovat artefakty z výroby. Nálezy karbynů, přesně řečeno chaoitu, což je minerál tvořený karbyny, jsou spojovány také s dopady meteoritů. První nález je z kráteru Ries v Německu. Ovšem i chaoit byl v minulých letech zpochybňován.

Jedním z těžišť práce oddělení elektrochemických materiálů je výzkum základních vlastností uhlíkatých nanotrubiček. Jednotlivé nanotuby jsou určeny chirálním vektorem C_h , který je definován v ploše na grafenové vrstvě rovnicí:

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (1),$$

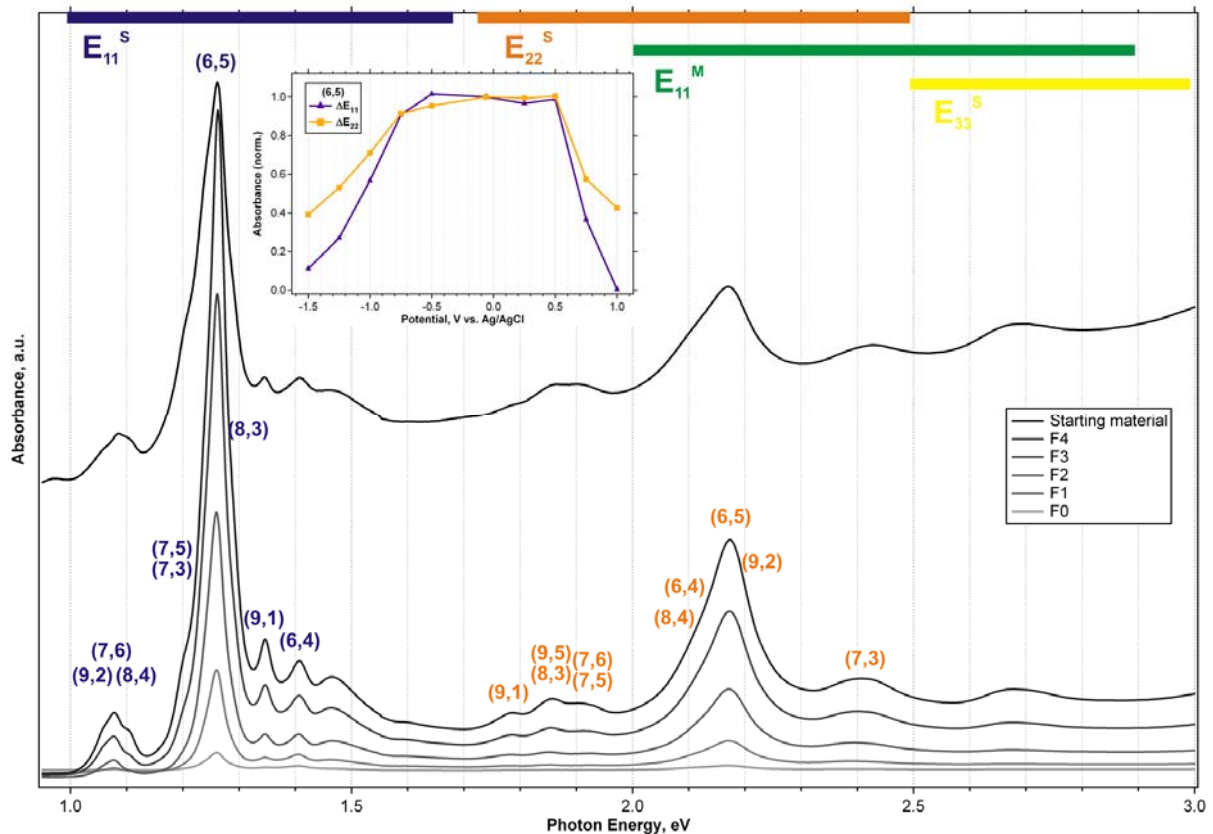
kde a_1 a a_2 jsou jednotkové vektory hexagonální struktury. Jednotkový vektor tvoří po „sbalení“ grafenové vrstvy do nanotrubičky její obvod. Nanotrubička je pak definována chirálním indexem (n,m) .

Pokud je $n-m$ dělitelné 3, pak má nanotrubička kovový charakter, v opačném případě polovodivý. Elektronová struktura nanotrubičky je odvozena od struktury grafenu, ale modifikována její jednorozměrnou povahou. Obr. 1 ukazuje polovodivou nanotrubičku (6,5) a její hustotu elektronových stavů (*density of states* – DOS), jak byla vypočtena ve spolupráci s Universitou v Budapešti [2].



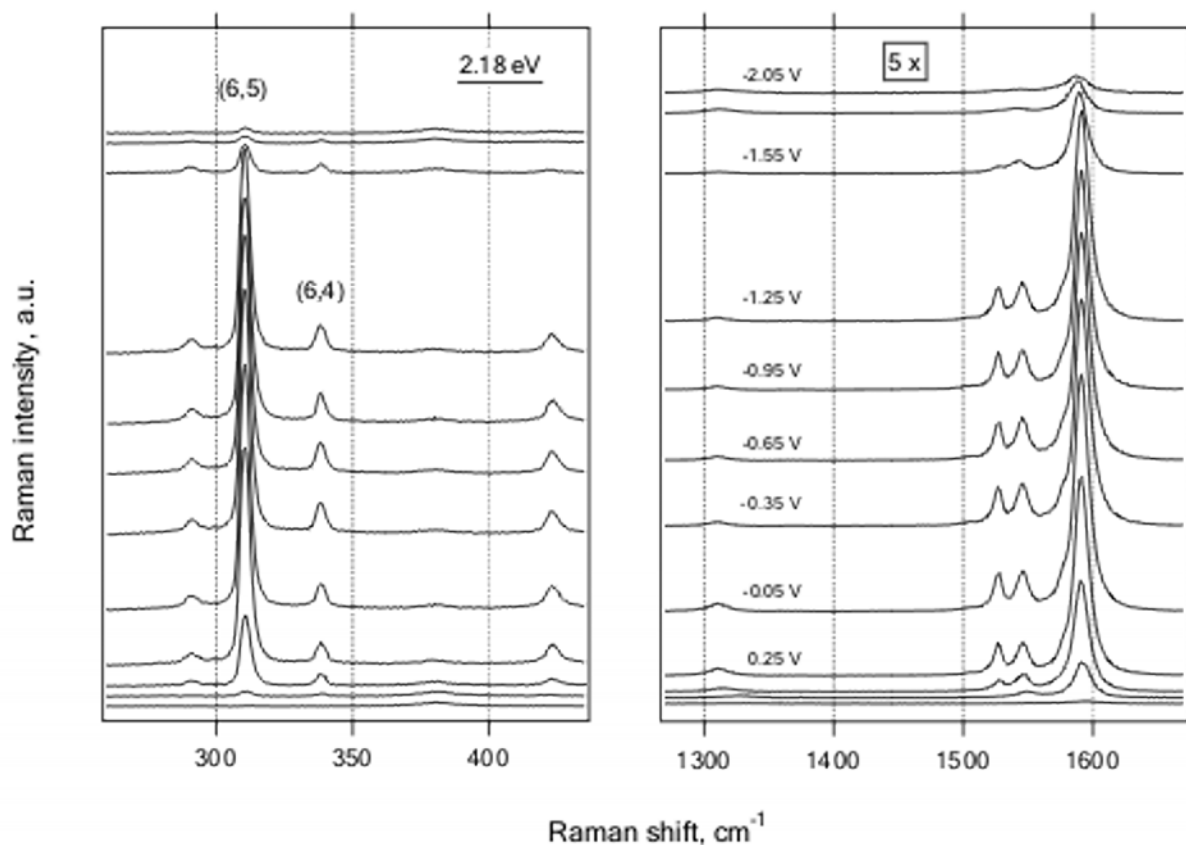
Obr. 1. Vlevo uhlíkatá nanotrubička (6,5) a vpravo její hustota elektronových stavů (DOS) [2].

Jednotlivé píky na obr. 1 představují tzv. *Van Hoveho singularity* – VHS. Jednotlivé páry VHS určují elektronové přechody v nanotrubičce, na obr. 1 jsou šipkami označeny VHS druhého přechodu. Energie přechodu je daná rozdílem energií VHS, v našem případě je ΔE_{22}^S . Hodnoty těchto energií jsou experimentálně přímo dostupné pomocí optických metod.



Obr. 2. Optické absorpční spektrum vzorku obohaceného o nanotrubičky chiraloty (6,5). Výřez: změna intenzity pásů chiraloty (6,5) v závislosti na aplikovaném elektrochemickém potenciálu [3].

Obr. 2 ukazuje optické absorpční spektrum roztoku nanotrubiček, které jsou pomocí ultracentrifugace s hustotním gradientem obohaceny právě o chiralitu (6,5). Pásky na 1,25 eV a 2,17 eV odpovídají přechodům ΔE_{11}^S a ΔE_{22}^S . Na výřezu obr. 2 je pak znázorněn průběh spektroelektrochemického experimentu, kdy na zkoumaný vzorek ve formě filmu aplikujeme elektrický potenciál a *in-situ* měříme změnu optického spektra. Jak je vidět, při určitém potenciálu, ať už v katodické nebo anodické oblasti, dochází k poklesu intenzity sledovaných přechodů, až posléze k jejich úplnému vyhasnutí. To je způsobeno vyprázdněním elektronů z valenčního pásu (p-dopování), nebo naopak zaplněním elektrony do vodivostního pásu (n-dopování) [4].



Obr. 3. Ramanské spektrum vzorku obohaceného o nanotrubičky chiralit (6,5) při různých potenciálech. Energie laseru 2.18 eV.

Tyto efekty jsou pozorovatelné také pomocí Ramanské spektroskopie. V Ramanském spektru uhlíkatých nanotub je několik základních oblastí. Mezi 100-400 cm^{-1} jsou pásy *Radial Breathing Mode (RBM)*, které jsou výrazně rezonančně zesíleny. Odpovídá-li energie budícího záření přibližně energii přechodu mezi VHS, bude tento pás zesílen. Navíc jeho vlnočet je nepřímo úměrný průměru tuby. Díky tomu je poté možno ve spektru identifikovat pásy odpovídající jednotlivým chiralitám. Ovšem většinou je chiralit ve vzorku mnoho, pozice pásů také bývají ovlivněny okolím tub, a tak může být jednoznačná identifikace obtížná. V takovém případě může opět spektroelektrochemický experiment pomoci k přesnému rozlišení. Platí rezonanční pravidlo: čím přesnější rezonance (tj. čím blíže je energie laseru k energii přechodu mezi VHS), tím rychlejší pokles intenzity Ramanského signálu s aplikovaným potenciálem. Další sledované

oblasti v Ramanském spektru odpovídají grafitu - oblast okolo 1350 cm^{-1} , kde se nachází D pás (odvozeno od *defects*) a oblast okolo 1600 cm^{-1} – G pás. Na obr. 3 je Ramanské spektrum filmu nanotub obohacených (6,5) při různých potenciálech.

Uhlíkaté nanotrubičky jsou považovány za jeden z materiálů budoucnosti. Počítá se s jejich využitím v nanoelektronice (transistory, sensory), v medicíně, v kompozitních materiálech, při uchování energie (superkapacitory) atd. Pro jejich větší nasazení ale stále chybí některé poznatky o jejich základních vlastnostech a také výroba větších množství (a/nebo separace) jednotlivých chiralit. Naše výzkumy ve spolupráci mj. s Northwestern University v Illinois, IFW Dresden, Universitou v Budapešti snad pomohou některé z otazníků vyřešit.

Literatura

- [1] Frank O. (2005). Origin of Fullerenes in Rocks. PhD Thesis. Charles University in Prague, Faculty of Science, 2005, 194 p.
- [2] Kavan L., Frank O., Green A.A., Hersam M.C., Koltai J., Zólyomi V., Kürti J. and Dunsch L. (2008). In-situ Raman spectroelectrochemistry of single-walled carbon nanotubes: Investigation of materials enriched with (6,5) tubes. *Journal of Physical Chemistry C*, in press.
- [3] Frank O., Kavan L., Green A.A., Hersam M.C. and Dunsch L. (2008) In-situ Vis/NIR spectroelectrochemistry of single-walled carbon nanotubes enriched with (6,5) tubes. *Physica Status Solidi B*, in press.
- [4] Kavan L. and Dunsch L. (2008). Spectroelectrochemistry of carbon nanostructures. *Chemphyschem* 8 (7): 974-998.