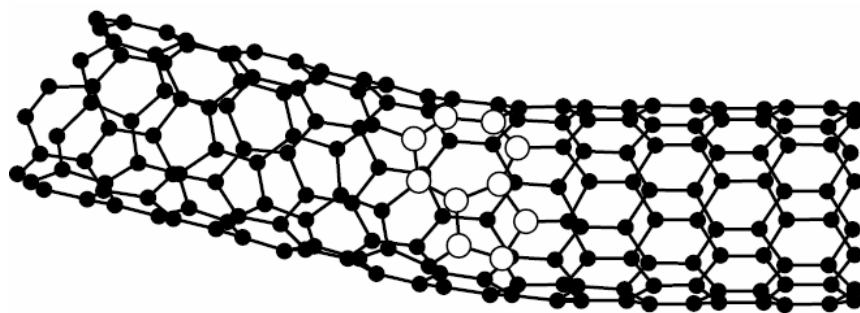


**И.В. Сухно, В.Ю. Бузько**

# **Углеродные нанотрубки.**

**Часть I. Высокотехнологичные приложения**



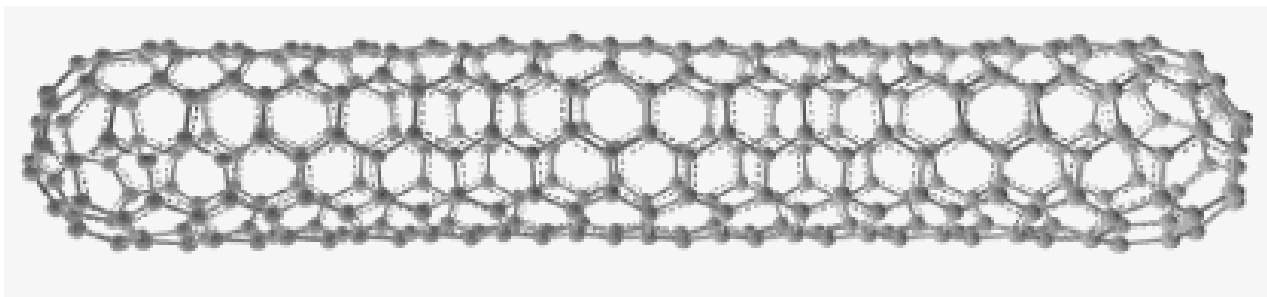
**Краснодар 2008**

В 1889 году двум англичанам был выдан патент США на способ получения нанотрубок из болотного газа – метана. Он предполагал производство «угольных волосков», предназначенных для электрического освещения. Согласно патенту, кроме полезных электрических свойств, «эти волоски могут быть изогнуты и закручены в любой форме, и они возвращаются к первоначальной форме, как только это возможно». В 60-70-х годах XX века изготовлением и изучением нанотрубок занимались две исследовательские группы из национальной угольной компании Парма, штат Огайо, США, и из Кентеберийского университета, Кристчерч, Новая Зеландия. Активная PR-компания вокруг нанотрубок началась в 1991 году, после того, как S. Iijima получил длинные углеродные цилиндры в исследовательской лаборатории электроники транснациональной компании NEC в Цукубе, Япония.

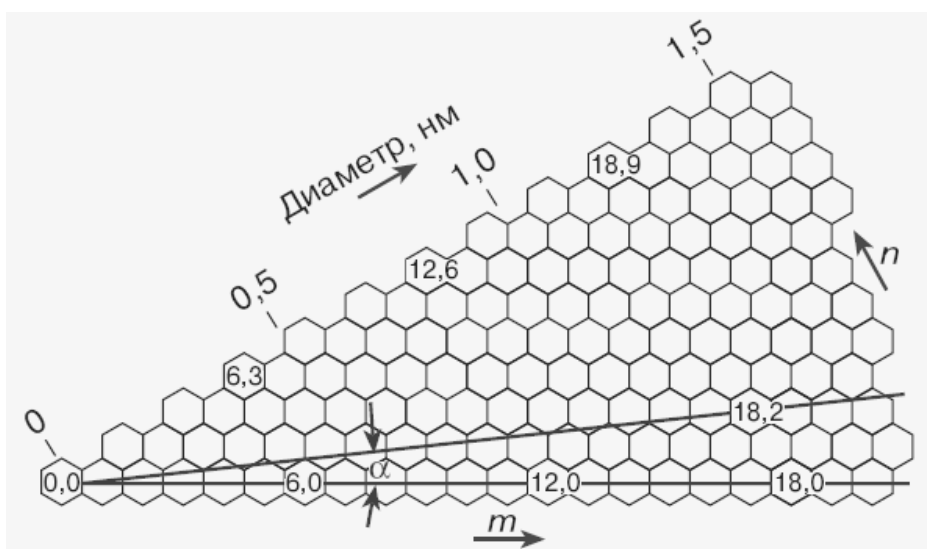
## ГЛАВА I. СТРОЕНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

### 1.1 Структура углеродных нанотрубок

Углеродная нанотрубка (УНТ) – это цилиндр, полученный при свертывании плоской гексагональной сетки графита без швов.

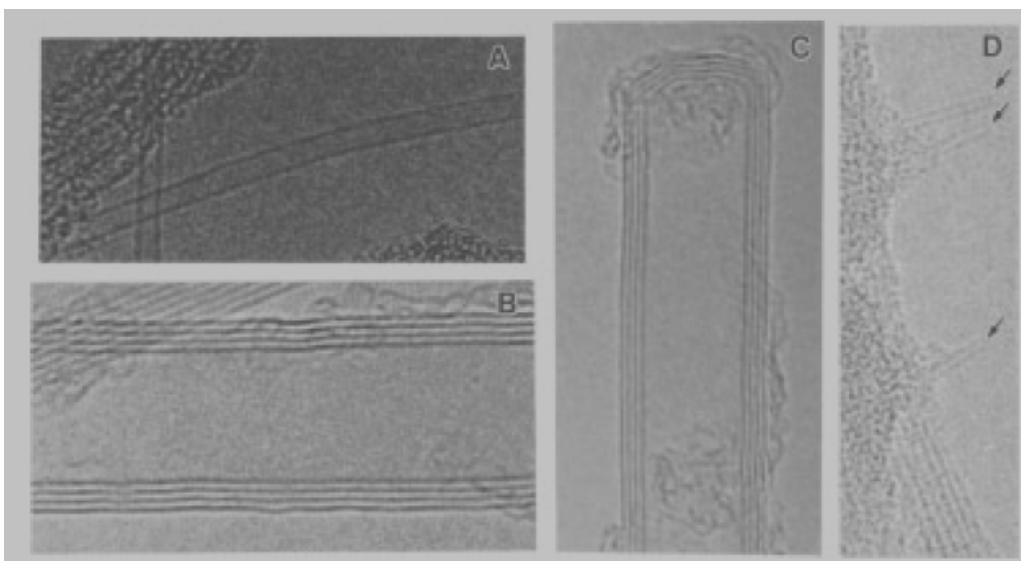


Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет важную структурную характеристику – хиральность.



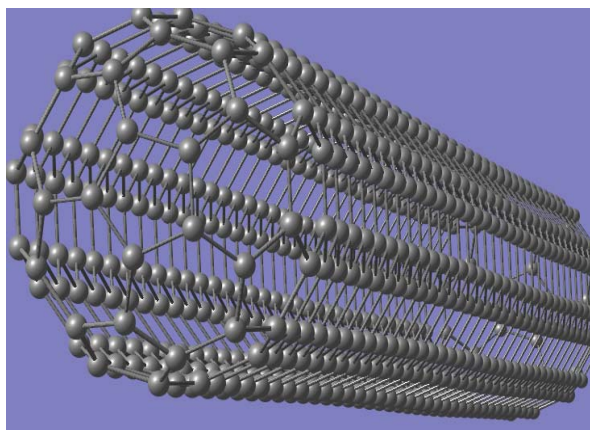
Хиральность характеризуется двумя целыми числами  $(m, n)$ , которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником в начале координат.

Нанотрубки бывают разной формы: однослойные и многослойные, прямые и спиральные, с открытыми и закрытыми концами.

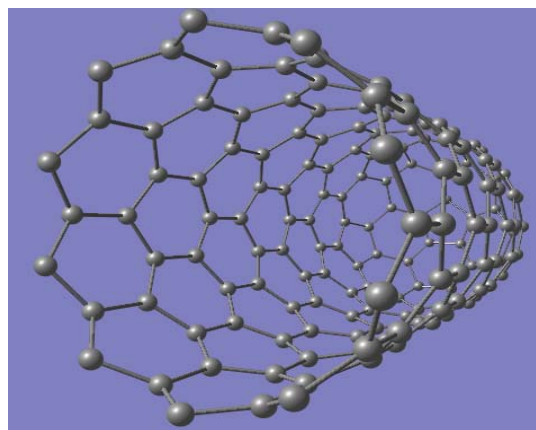


Электронные микрофотографии:  
 А – одностенные,  
 В – многостенные нанотрубы, С, D – закрытые многостенные и одностенных нанотрубы

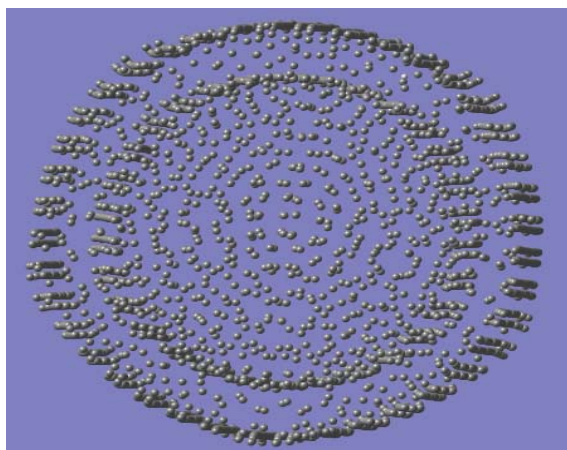
Модели нанотруб



нанотруба (5, 5)



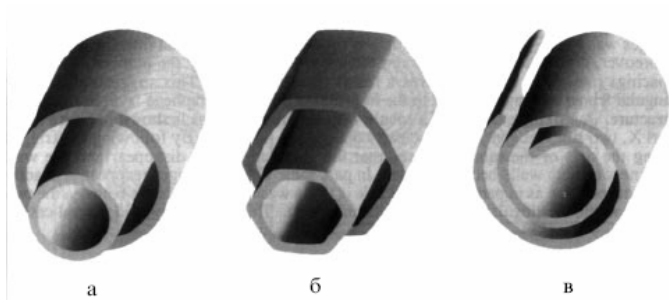
нанотруба (10, 0) закрытая



Закрытая с обоих концов двухслойная нанотруба (15,15)@(20,20)



Поверхность нанотрубок при сильном увеличении

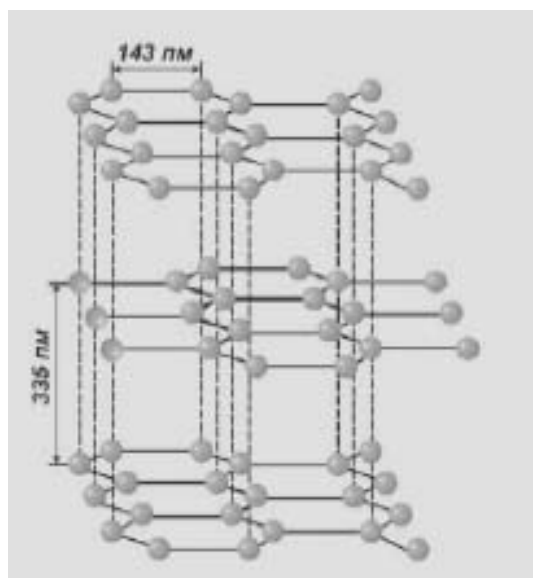


Модели поперечных структур многослойных нанотрубок:

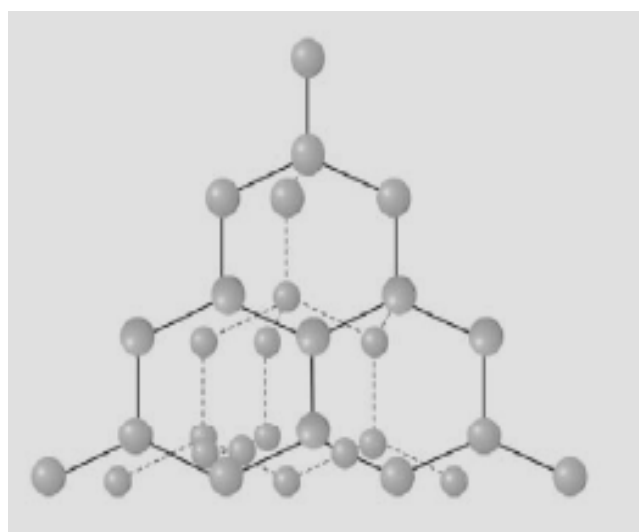
- а) – русская матрешка
- б) – шестигранная призма
- в) – свиток

Еще задолго до экспериментального открытия фуллеренов, нанотрубок и других каркасных форм элементарного углерода, они были теоретически описаны с применением и квантовохимических подходов. Зарождение науки об элементарных формах углерода стало триумфом теоретических квантовохимических методов, в рамках которых основные типы углеродных структур были предсказаны и описаны в 1973 году. Уже после экспериментального открытия фуллеренов, эти данные были во многом подтверждены электронной и фотоэлектронной спектроскопией, колебательной спектроскопией, рентгеновской и оптической спектроскопией, спектроскопией магнитного резонанса, Мессбауровской спектроскопией, различными вариантами сканирующей туннельной электронной спектроскопии и другими экспериментальными методами, с помощью которых получают информацию об атомной и электронной структуре вещества.

В чем причина того, что до сих пор химические и физические свойства элементарных форм углерода продолжают удивлять и химиков, и физиков? Почему, казалось бы, давно известные и хорошо понятные структуры алмаза и графита (на которые больше всего и похожи вновь открытые структуры) не проявляют, например, окислительных свойств, как это имеет место в случае фуллеренов и нанотрубок?

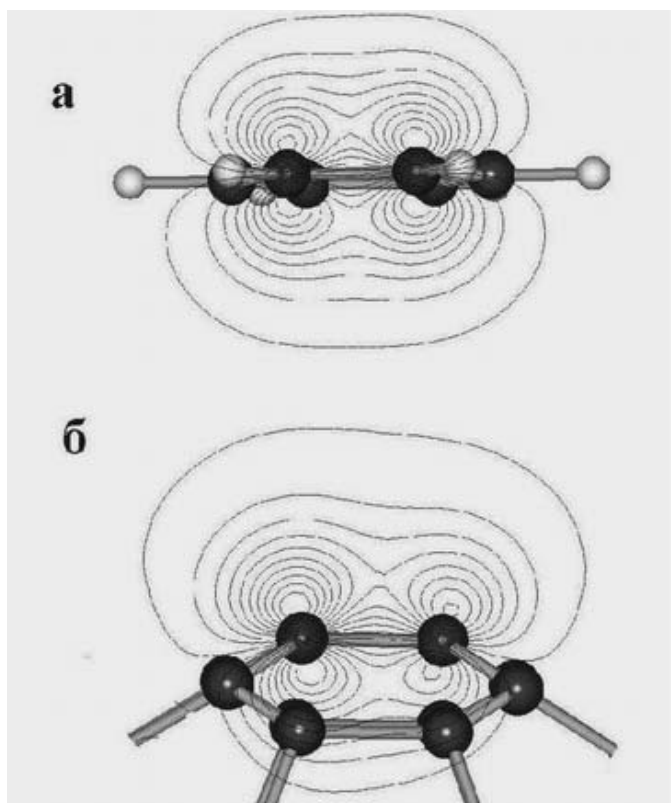


Структура графита



Структура алмаза

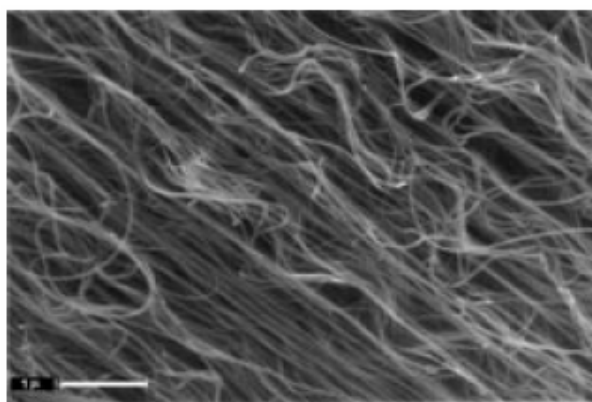
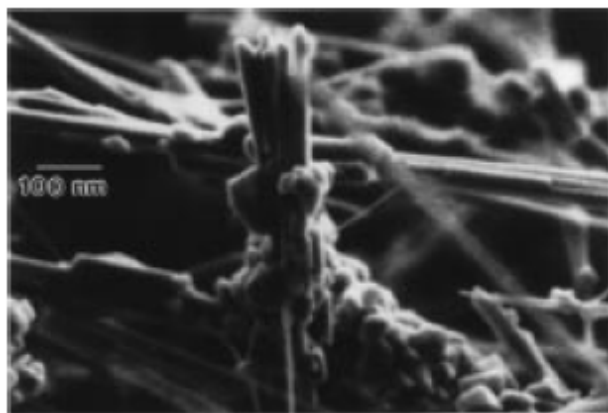
Ответ кроется в особенностях электронной и атомной структур этих соединений. Если в «классических» плоских ароматических структурах  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи геометрически являются ортогональными, то в фуллеренах и нанотрубках, за счет ненулевой кривизны поверхностей – нет. Эта неортогональность и определяет практически все многообразие и отличие их свойств. Электронные и атомные свойства нанотрубок изучают широким набором теоретических методов, включающим в себя различные версии метода Хартри-Фока, методы функционала локальной плотности, зонные методы и различные модельные методы, в рамках которых описываются эффекты сильных электронных корреляций. В последнее время для исследования этого класса объектов применяется метод молекулярной динамики.

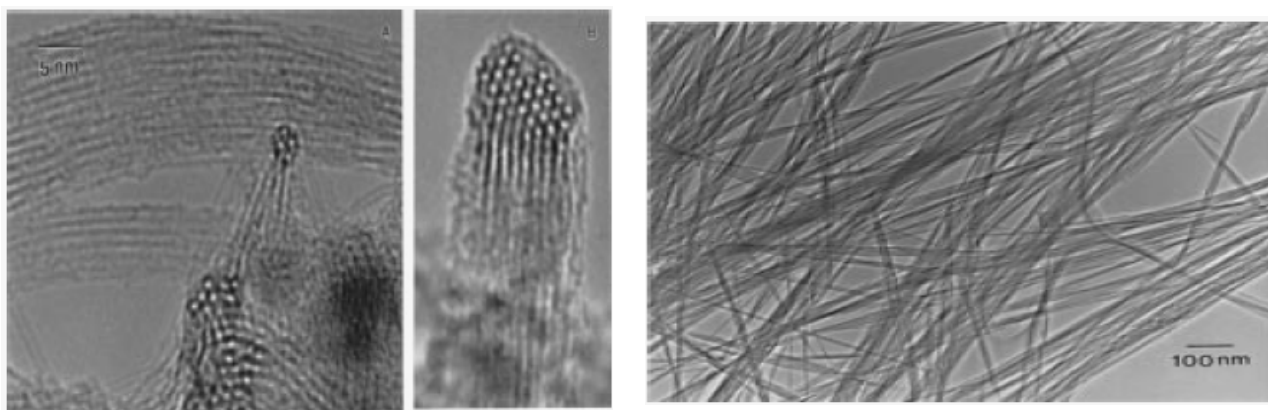


Пространственное распределение верхней заполненной орбитали в молекулах  $C_6H_6$  (а) и  $C_{60}$  (б)

## 1.2 Получение углеродных нанотрубок

Как правило, углеродные нанотрубки получают термическим распылением графитового электрода в плазме дугового разряда в атмосфере гелия. Катодный осадок содержит нанотрубки самого разнообразного строения (одностенные, многостенные) и свойств (проводники, полупроводники).





Микрофотографии различных нанотрубок, полученных различными способами

Наряду с трубками, в катодном осадке обычно наблюдаются также многообразные наночастицы, поэтому существуют специальные методы выделения нанотрубок из катодного осадка. Наиболее широко распространенный из таких методов основан на использовании ультразвукового диспергирования осадка, помещаемого для этой цели в суспензию.

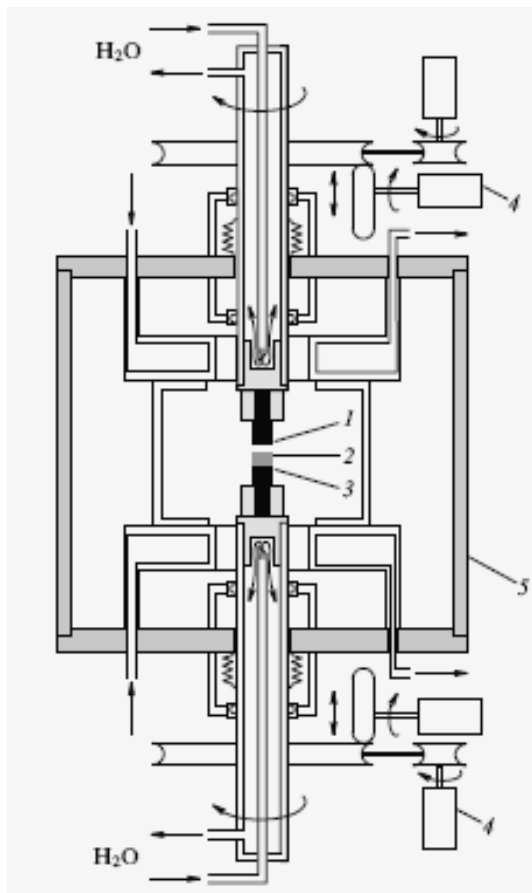


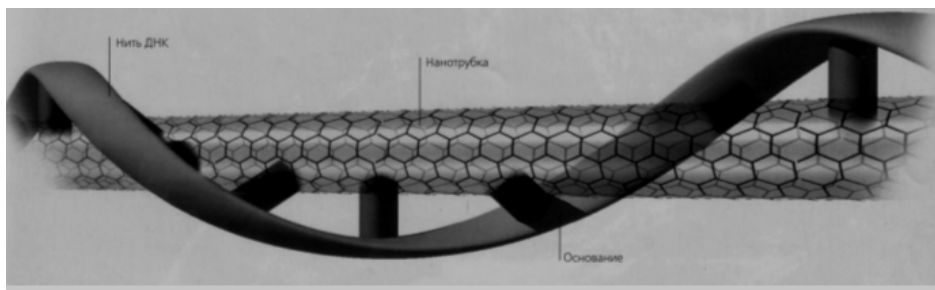
Схема установки для получения нанотрубок: 1 - графитовый анод; 2 - осадок, содержащий нанотрубки; 3 - графитовый катод; 4 — устройства для автоматического поддержания межэлектродного расстояния на заданном уровне; 5 стенка камеры.

Распределения нанотрубок по размерам и углу хиральности критическим образом зависят от условий горения дуги и не воспроизводятся от одного эксперимента к другому. Это обстоятельство, а также разнообразие размеров и форм нанотрубок, входящих в состав катодного осадка, не позволяют рассматривать данный материал как вещество с определенными свойствами. Частичное преодоление указанной проблемы стало возможным благодаря использованию процедуры обработки данного материала сильными окислителями. Методы очистки и обработки нанотрубок с помощью окислителей основаны на том обстоятельстве, что реакционная способность протяженного графитового слоя, содержащего шестичленные графитовые кольца и составляющего поверхность нанотрубок, значительно меньше соответствующей характеристики для сфероидальной поверхности, содержащей также некоторое количество пятичленных колец. Активационный барьер для реакции окисления углеродных нанотрубок в воздухе оценивается значением  $\sim 225 \text{ кДж моль}^{-1}$ . Наблюдения, выполненные с помощью электронного микроскопа, показали, что окисление происходит преимущественно на конце нанотрубки и способствует в первую очередь разрушению ее сфероидальной вершины. Наряду с окислением вершин про-

исходит также удаление внешних слоев нанотрубок, которое начинается с привершинной области и имеет место даже в случаях не полностью удаленных вершин. Углеродные наночастицы, имеющие обычно форму неправильных многогранников, также характеризуются значительно более высокой реакционной способностью, чем нанотрубки. Это позволяет использовать процесс окисления углерода при высокой температуре для превращения катодного осадка, содержащего наряду с многослойными нанотрубками также многообразные наночастицы, в материал, состоящий преимущественно из однослойных нанотрубок. Кроме кислорода воздуха для очистки и раскрытия нанотрубок, а также удаления их внешних слоев можно использовать и другие газообразные окислители ( $\text{CO}_2$ ). Для очистки нанотрубок, удаления их вершин и уменьшения числа слоев в них можно использовать также и жидкие окислители ( $\text{HNO}_3$ ).

### *Выделение нанотрубок с помощью ДНК*

Для выделения отдельных нанотрубок и определения типа их проводимости группа Чжена («Дюпон», США) пробовала помещать нанотрубки в раствор, содержащий одиночные расплетенные нити молекул ДНК.



Ранее показано, что длинные полимерные

молекулы «обертываются» вокруг нанотрубок. Молекулы ДНК сделали то же самое, но взаимодействие молекул спирали и нанотрубок оказалось чрезвычайно сильным. Ее нити предпочитали обертываться вокруг них, а не вновь сплетаться друг с другом. Предполагают, что ДНК «тянут» к нанотрубкам те же самые силы, которые удерживают эту молекулу в виде устойчивой двойной спирали. ДНК предохраняют их от слипания. Этот метод также обеспечивает способ разделения нанотрубок с различными электронными свойствами. Отдельная нить ДНК несет на себе отрицательный заряд, поэтому, когда она оборачивается вокруг полупроводниковой или проводящей нанотрубки, возникает утечка заряда, зависящая от типа проводимости нанотрубки. Если все нанотрубки «покрыть» молекулами ДНК, то разделить их по величине заряда будет сравнительно просто. Медики хотели бы использовать нанотрубки для прицельной доставки лекарств к больным органам. И в связи с этим интересуются, не опасна ли обнаруженная связь с ДНК.

В настоящее время обычная длина нанотрубок составляет десятки и сотни микрон. Однако длина получаемых нанотрубок постепенно увеличивается. Получены многослойные нанотрубки длиной 4 мм. Пуликелу Аджайану (Политехнический институт Ренселаера, США) принадлежит рекорд длины непрерывной нанотрубки – 20 см. Она выращена в своеобразном «дымоходе», через который пропускают углеводородный газ. Длина трубки ограничена только размером используемого аппарата. Группа Кайли Цзян (Университет Цинхуа, Китай) создала трубку длиной 30 сантиметров. Но она скреплена из 3000 отрезков, каждый длиной 100 микрометров. Силы сцепления между нанотрубками настолько велики, что конец одной вытягивает за собой следующую.

### *Нанотрубки из природных источников сырья*

Ученые постоянно продолжают искать новые «нетрадиционные» источники углерода для получения нанотрубок. Например, в работе китайских авторов из Taiyuan University of Technology предлагается использовать побочный продукт нефтяной промышленности – твердый остаточный битум. Многостенные нанотрубки высокой чистоты были получены из него методом химического газофазного осаждения (CVD), только вместо газообразных углеводородов источником углерода являлись продукты пиролиза битума. При пиролизе битума образуются различные углеродсодержащие газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ), а также  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и небольшие органические молекулы.  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  – идеальные прекурсоры для углеродных нанотрубок, а водород способствует образованию последних. Прекурсором катализатора служил ферроцен в атмосфере водорода и аргона. Образцы (в виде пленки) собирали с внутренней поверхности реактора — кварцевой трубки, помещенной в печь. Они состояли из нанотрубок, ориентированных случайным образом, спутанных друг с другом. Их диаметр  $\sim 35$  нм, а длина – несколько микрон.

Поскольку в результате синтеза УНТ стандартными методами получаются нанотрубки, диаметр и угол хиральности которых изменяются в широком диапазоне, возникает серьезная техническая проблема выделения нанотрубок с заданными параметрами. В настоящее время на решение этой проблемы направлены усилия многих научных коллективов, в результате которых определен ряд перспективных направлений ее преодоления.

Одно из таких направлений основано на зависимости реакционной способности УНТ от таких ее параметров, как диаметр и угол хиральности. Такое различие связано с зависимостью химического состояния атомов углерода в УНТ от угла между соседними связями, который, в свою очередь, определяется геометрией нанотрубки. Результаты недавнего исследования, выполненного в Токуо Metropolitan Univ. (Япония), указывают на возможность использования данного свойства УНТ для выделения нанотрубок определенной хиральности и диаметра. Авторы использовали в своих экспериментах однослойные УНТ, синтезированные в результате термического разложения  $\text{CO}$  на металлическом катализаторе (метод  $\text{NiPco}$ ) и очищенные стандартными методами. Эксперименты по селективному выжиганию УНТ с определенными величинами диаметра или хиральности проводили при нагреве тканеподобного образца УНТ либо на воздухе, либо в присутствии перекиси водорода.

Работ по использованию природных материалов очень мало. Несколько лет назад М. Kumar, Y. Ando вырастили из камфоры целый сад одностенных и многостенных нанотрубок (на кварцевой подложке вертикальные нанотрубки выглядели как клумбы цветов). Камфора — нетоксичный, экологически чистый, воспроизводимый, очень дешевый материал. От одного крупного дерева (камфорного лавра) с помощью простой отгонки с водяным паром можно получить примерно 3 т камфоры. В лабораторных условиях авторы при термическом разложении 0.5 г камфоры в атмосфере аргона (с добавлением 1 вес.% ферроцена) получили за один эксперимент примерно 0.1 г нанотрубок. Предложенный метод синтеза является безопасным, простым и недорогим.



Ученые из Nagoya Institute of Technology (Япония) предлагают метод получения одностенных нанотрубок из природного прекурсора – эвкалиптового масла. Его источник — листья эвкалипта. Авторы использовали метод получения нанотрубок, близкий к CVD, но одностадийный. В кварцевую трубку, находящуюся в печи, помещали катализатор (цеолит, пропитанный солями Fe/Co). При достижении 850°C в реактор подавали азот и эвкалиптовое масло. Синтез проводили около 25 мин при атмосферном давлении.. Этот метод не требует использования водорода, оксида углерода или вредных химикатов. Аморфный углерод не образуется. По результатам КР-спектроскопии диаметр нанотрубок примерно 0.79-1.71 нм.

#### *Ученые из NASA разработали новую технологию производства нанотрубок*

Ученые из Центра космических полетов NASA Goddard Space Flight Center в Гринбелте (Greenbelt) предложили новый метод производства высококачественных углеродных нанотрубок. Метод получил приз на третьем ежегодном конкурсе Nanotech Briefs Nano 50 awards, проходившем 14 ноября на конференции NASA Tech Briefs National Nano Engineering Conference (NNEC 2007) в Бостоне. Автор новой технологии, Жанетт Бенавидес (Jeannette Benavides), говорит, что метод производства однослойных углеродных нанотрубок, предложенный ею и ее коллегами проще и безопаснее современного. Основа инновации состоит в производстве пучков нанотрубок без использования металлического катализатора. Основные методы производства нанотрубок: химического осаждения пара, лазерной абляции, конверсии монооксида углерода под высоким давлением, используют металлы-катализаторы для формирования нанотрубок. После производства нанотрубок вышеуказанными методами возникает необходимость удаления частиц металла, поэтому при использовании указанной технологии готовый продукт получается намного чище и дешевле. Высококачественные углеродные однослойные нанотрубки, изготовленные по новому технологическому процессу, из-за отсутствия в их составе токсичных металлов уже нашли применение в медицине. Высококачественные нанотрубки будут востребованы в производстве новых материалов. Процесс коммерциализации новой технологии уже начался. Лицензию на ее использование уже приобрели компании, работающие в области производства нанотрубок: Idaho Space Materials, Nanotailor, E-City NanoTechnologies.

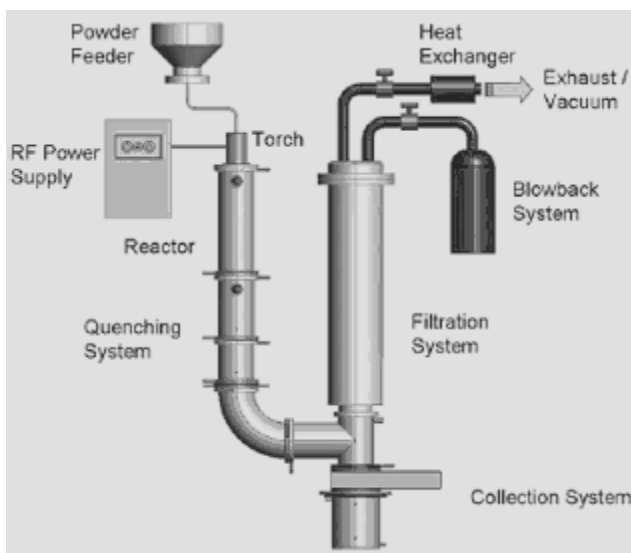
#### *Разработка недорогого метода препаративного синтеза одностенных углеродных нанотрубок*

Ученые из группы, занимающейся наноуглеродными материалами (Kenji Hata, Tatsuki Hiraoaka) в исследовательском центре передовых углеродных материалов Национального института AIST (Advanced Industrial Science and Technology) и корпорация Zeon совместно разработали новую технологию синтеза одностенных углеродных нанотрубок в препаративных количествах на большой площади металлических субстратов. Они применяли метод «супер-роста» при химическом осаждении из газовой фазы (CVD). В стандартном методе «супер-роста» применяется дорогой кремниевый субстрат. В данной работе авторы преуспели в синтезе нанотрубок на недорогом субстрате на основе никелевого сплава. В то же время группа

исследователей разработала пробную синтетическую установку, которую можно использовать для синтеза нанотрубок по новой методике, и успешно синтезировала одностенные нанотрубки однородной структуры на листе субстрата размером А4. Синтез в таком большом объеме является в сотни раз более эффективным, чем известные ранее. Теперь выход измеряется в граммах. Одностенные нанотрубки, синтезированные по новой технологии, растут вертикально на металлической фольге, и достаточно десяти минут для того, чтобы образовался слой нанотрубок высотой в 1 мм. Получаемые таким образом нанотрубки обладают замечательными свойствами, среди которых – высочайшая, по мировым стандартам, степень чистоты и самая большая поверхность и длина, по своим значениям близкие к тем, что получены на кремниевых субстратах. Предложенная новая технология позволяет уменьшить стоимость субстрата на одну сотую от существующей.

#### *Получение однослойных углеродных нанотрубок из углеродного порошка в плазме*

Новые материалы и устройства на основе УНТ не получили широкого распространения, что связано с высокой стоимостью и низкой производительностью существующих методов получения УНТ в макроскопических количествах. Эти методы, основанные на поверхностных процедурах термического испарения графита либо осаждения паров углеродосодержащих соединений на поверхность металлического катализатора, характеризуются ограниченной производительностью, которая пропорциональна площади активной поверхности. Существенное повышение производительности синтеза УНТ может быть достигнуто благодаря переходу к синтезу в объеме. В этом случае производительность процесса синтеза пропорциональна не поверхности, а объему реакционной камеры и может значительно превысить величину, характерную для традиционных методов синтеза УНТ. Такой переход был



предпринят недавно группой сотрудников одного из канадских университетов (Université de Sherbrooke), которые использовали для получения УНТ в макроскопическом количестве из мелкодисперсного углерода термическую плазму высокочастотного плазмотрона.

Установка представляет собой плазмотрон индукционного типа, питаемый источником переменного тока мощностью 60 кВт, работающим на частоте 3 МГц. В область плазменного факела подается три независимых газовых потока — осевой, периферийный и несущий порошок. Первому потоку придается вращательное движение, обеспечивающее стабилизацию плазменного факела, а второй, ламинарный, служит для защиты стенок реактора от горячего газа. В качестве катализатора использовали частицы Ni, Co, CeO<sub>2</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, подмешиваемые в различных пропорциях при суммарной концентрации на уровне порядка

1 ат % к мелкодисперсному графиту. В качестве буферного газа использовали смесь He-Ar различного состава при полном давлении около 500 Торр. Исследования показали, что в оптимальных условиях производительность синтеза порошка, содержащего до 40% однослойных УНТ, достигает 100 г/час. Это заметно превышает результаты, достигнутые при использовании электродугового и лазерного методов синтеза УНТ, при этом нанотрубки по своему качеству лишь немного уступают синтезируемому лазерным методом. Следует отметить, что мелкодисперсный углерод значительно дешевле кристаллического графита, поэтому нанотрубки, полученные в плазме из порошка гораздо дешевле.

#### *Химический «нанопинцет»*

Исследователи из Японии (Shiga University of Medical Science) изобрели метод разделения стереоизомеров нанотрубок с помощью химического «нанопинцета». Этот метод является важным шагом на пути к использованию оптически активных нанотрубок в таких областях, как нано- и оптоэлектроника. С помощью современных методов синтеза однослойных углеродных нанотрубок возможно приготовить лишь смесь, содержащую в равных пропорциях лево- и право-спиральные нанотрубки. Ранее были предложены способы сортировки нанотрубок по диаметру и длине, но разделение различных хиральностей (оптических или стереоизомеров) являлось труднорешаемой задачей. Наоки Коматсу с коллегами разработали «нанопинцет», способный различать хиральные изомеры нанотрубок. Он состоит из двух связанных порфириновых циклов, соединённых мостиками-разделителями. Метод работает по принципу молекулярного распознавания. Бипорфириновые молекулы имеют различное сродство к лево- и правовращательным изомерам нанотрубок и образуют с ними комплексы с различной устойчивостью, которые легко могут быть разделены. Схема процесса разделения смеси нанотрубок такова: смесь нанотрубок растворяется в метаноле с «нанопинцетом»; после обработки ультразвуком часть нанотрубок образует комплексы с молекулами бипорфирина; после центрифугирования и отделения лёгкой фракции молекулы «нанопинцета» удаляют с помощью растворителя. В результате получается смесь нанотрубок, в которой большинство относится к правой спиральности. Полученные таким способом образцы оптически активны – они по-разному поглощают свет с круговой поляризацией. Подобные методы разделения нанотрубок позволят лучше понимать и контролировать их оптические свойства. Это является важным шагом на пути к приложениям нанотрубок в фотонике и квантовой оптике.

#### *Длина массивов нанотрубок*

Исследователи из Университета Цинциннати (University of Cincinnati) разработали новый композитный катализатор и оптимизировали условия синтеза для ориентированного роста массивов многослойных углеродных нанотрубок. Много усилий прилагается для разработки методов выращивания длинных нанотрубок. Длинные массивы УНТ важны потому, что их можно вытягивать в длинные волокна, которые легче всех существующих, а также проводят электрический ток. Ожидается, что подобные волокна революционизируют

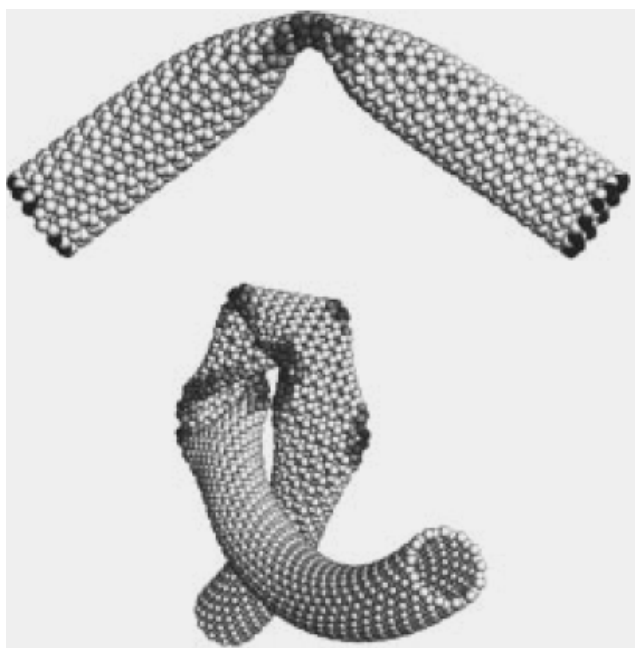
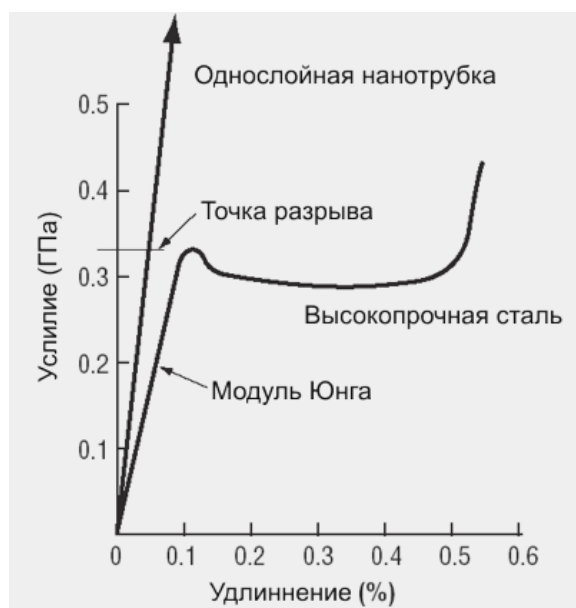
отрасль лёгких и прочных материалов, а также заменят медную проводку. Подложка, на которой исследователи выращивали свои массивы, представляет собой сложную многослойную структуру, в которой частицы каталитического сплава образуют слой на поверхности окисленной кремниевой пространственной соты. Производство такой подложки требует использования тонкоплёночных методов. Синтез УНТ проводится в атмосфере из водорода, углеводородов, воды и аргона при температуре 750°C. Тот факт, что исследователям удалось вырастить сантиметровые массивы нанотрубок, вселяют надежду в то, что когда-нибудь станет возможным выращивание нанотрубок метровой и более длины. Как говорят исследователи, за один лишь 2007 год им удалось совершить четыре серьёзных прорыва. Сначала они научились выращивать массивы длиной до 18 мм. Затем они вырастили однородный «ковёр» из 12-мм массивов на дециметровой подложке, что демонстрирует возможность крупномасштабного промышленного производства.

## ГЛАВА II. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Углеродные наноструктуры из-за своих размеров фактически являются переходным мостом между отдельными молекулами и кристаллами. Сейчас в литературе активно обсуждается возможность применения различных углеродных наноструктур в электронике (ансамбли квантовых точек, одноэлектронные транзисторы, ячейки памяти на один электрон, самые маленькие проводники тока, квантовые нити и др.), при создании квантовых компьютеров, спектроскопии, энергетике, конструировании различных перспективных композитных материалов. Обсудим здесь некоторые применения нанотрубок и проблемы, связанные с этим. Используются материалы последних публикаций (2005-2008 гг.) специализированных научных изданий.

### 2.1 Механические, электромеханические и оптические свойства УНТ

Нанотрубки в 50-100 раз прочнее стали и



имеют в шесть раз меньшую плотность. Модуль Юнга у нанотрубок вдвое выше, чем у обычных углеродных волокон. Нанотрубки не только

прочные, но и гибкие, и напоминают по своему поведению не ломкие соломинки, а жесткие резиновые трубки. Под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки не "рвутся", не "ломаются", а просто перестраиваются. Эти свойства нанотрубок можно использовать для создания искусственных мускулов, которые при одинаковом объеме могут быть вдесятеро сильнее биологических, не боятся высоких температур, вакуума и многих химических реагентов. Из нанотрубок можно создать сверхлегкие и сверхпрочные композиционные материалы, чтобы шить из них одежду, не стесняющую движений, для пожарных и космонавтов, создавать безопасные автомобили и здания, пуленепробиваемые жилеты. Нанокабель от Земли до Луны из одиночной трубки можно было бы намотать на катушку размером с маковое зернышко. Небольшая нить диаметром 1 мм, состоящая из нанотрубок, могла бы выдержать груз в 20 т, что в несколько сотен миллиардов раз больше ее собственной массы.

#### *Текстильные изделия из углеродных нанотрубок*

Углеродные нанотрубки обладают уникальными механическими характеристиками. Однако практическая реализация столь высоких прочностных свойств возможна лишь в результате перехода от образцов индивидуальных УНТ к макроскопическим объектам на их основе. Сотрудники химического факультета Техасского университета в Далласе (США) (Y.H. Li. et al) разработали процедуру получения пряжи и тканей на основе УНТ. В качестве исходного материала для получения пряжи используется плотный массив многослойных нанотрубок высотой около 200 мкм, полученный в результате термokatалитического разложения ацетилена при температуре около 1000 К над кремниевой подложкой, покрытой наночастицами железа, которые играют роль катализатора. Для превращения такого массива в пряжу применена стандартная процедура скручивания, которая лежит в основе классического текстильного производства. Максимально наблюдаемая жесткость полученной из массива УНТ высотой 550 мм пряжи, определяемая как удельная энергия, затрачиваемая на ее разрыв, составляет 27 Дж/г, что сопоставимо с соответствующей величиной (33 Дж/г) для углеродных волокон. Однако, в отличие от углеродных волокон, УНТ пряжа не испытывает катастрофической потери прочности при механическом, химическом, радиационном или тепловом воздействии. Ткань на основе УНТ получают из массива УНТ посредством вытягивания без использования процедуры скручивания. Прочное полотно получается при скорости вытягивания до 30 м/мин, что сравнимо со скоростью получения шерстяных нитей (20 м/мин.). Так, из массива УНТ высотой 245 мкм удалось получить полотно длиной около 3 м. Уплотнение позволило уменьшить толщину полотна до 50 нм при удельной плотности 30 мг/м<sup>2</sup>. Измерения показывают, что удельная прочность такого полотна 120-140 МПа/(г/см<sup>3</sup>), удельное сопротивление - около 500 Ом/см<sup>2</sup>, а работа выхода электрона равна 5.2 эВ. Сочетание высоких механических качеств с электропроводностью и прозрачностью открывает значительные перспективы использования пряжи и тканей на основе УНТ в качестве материала для искусственных мускулов, в качестве прозрачных электродов, в качестве нагреваемых покрытий для оконных стекол и т. п.

### *Углеродные нанотрубки устойчивы к изнашиваемости*

Ученые из Политехнического Института Ренслеера (Rensselaer Polytechnic Institute) изучили ряд механических свойств углеродных нанотрубок. Новые факты открывают свет на неизвестные ранее механические свойства нанотрубок. В частности, на основе материала из нанотрубок можно будет сделать искусственные мышцы, имитирующие работу настоящих. В отчете «Усталостная прочность массива связанных нанотрубок под воздействием цилиндрического сжатия», который опубликован в июльском выпуске журнала Nature Nanotechnology 2007, соавтор статьи, Виктор Пушпарадж (Victor Pushparaj), объясняет, как именно многоразовая деформация нанотрубок влияет на их прочность. В пример приводятся свойства мышц тканей желудка человека, которые могут сокращаться миллионы раз без накопления усталости и разрыва. Этими свойствами, особенными для живых тканей, обладают и материалы из углеродных нанотрубок. Пушпарадж и его коллеги доказали это экспериментально. В качестве исследуемого образца был выбран кусок матрицы соединенных вместе углеродных многослойных нанотрубок площадью 2 мм<sup>2</sup>. Ученые подвергли его сжатию на 25% от первоначальной высоты, после чего повторили эту операцию 500 раз. В течение всего цикла были проведены измерения механических свойств нанотрубок. Как оказалось, механические свойства кусочка не изменились. Также остались неизменными и электропроводные свойства нанотрубок. Установлено, что массив связанных нанотрубок имеет ярко выраженные вискоэластические свойства, в то время, как одна нанотрубка такими свойствами не обладает.

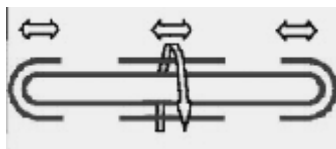
### *Связь между электрическими и механическими характеристиками углеродных нанотрубок*

Одно из замечательных свойств углеродных нанотрубок, открывающих широкие возможности для разнообразных применений, связано со взаимной зависимостью механических и электронных характеристик УНТ. Известно, что вольт-амперная характеристика (ВАХ) УНТ изменяется под воздействием механической нагрузки. Такое свойство может быть положено в основу действия различных устройств, преобразующих механическое усилие в электрический сигнал и обратно. Подобные устройства нанометровых размеров относятся к классу *наноэлектромеханических систем* (НЭМС), разработка которых составляет одно из главных направлений развития нанотехнологий. Связь между электрическими и механическими характеристиками УНТ обусловлена изменениями в их электронной структуре, возникающими под воздействием механической нагрузки и приводящими к изменению таких параметров нанотрубки, как положение уровня Ферми, ширина запрещенной зоны, концентрация носителей и т.п. Это, в свою очередь, отражается на макроскопических характеристиках УНТ, таких как максимально достижимый ток через нанотрубку, ее электрическое сопротивление и др. Так, в эксперименте, выполненном недавно в университете г. Осака (Япония) установлено, что максимально достижимый ток через нанотрубку однозначно связан с модулем Юнга, характеризующим ее механическую прочность. Полученные результаты указы-

вают на роль структурных дефектов УНТ, определяющих как ее электрические характеристики, так и прочностные свойства.

### *Серийное производство наноподшипников*

Нанoeлектромеханические системы (НЭМС) – устройства нанометрового размера, осуществляющие преобразование механической нагрузки в электрический сигнал и обратно,



рассматриваются в качестве основы будущих нанороботов, а также систем обработки, записи и передачи информации. В отличие от современных устройств подобного назначения, описываемые системы включают в себя элементы нанометровых размеров

и потому обладают на порядки более высокой информационной емкостью и удельной скоростью обработки информации. Одним из элементов НЭМС является наноподшипник на основе многослойной углеродной нанотрубки. В то время как внутренний слой этой нанотрубки закреплен на неподвижной оси, внешние слои благодаря слабому взаимодействию между слоями могут вращаться относительно этой оси в результате воздействия электрического поля на прикрепленную к ним металлическую пластинку. Подобная конструкция описана и испытана достаточно давно (2000 г.), однако до сих пор она не получила массового распространения, что связано с чрезвычайными техническими трудностями при манипуляциях с объектами нанометровых размеров. Недавно в одном из научных институтов Швейцарии (A Subramanian et al) был достигнут определенный прогресс на пути создания серийного производства наноподшипников. Важнейшей при изготовлении наноподшипника является процедура заострения многослойной УНТ, в результате которой с нанотрубки в области ее наконечника удаляется некоторое количество внешних слоев. Это придает нанотрубке форму телескопической антенны или удочки, внутренние слои которой могут вытягиваться либо фиксироваться, в то время как внешние слои свободно вращаются вокруг своей оси. С целью реализации указанной процедуры на кремниевую подложку методом электронно-лучевой литографии с помощью резиста на основе полиметилметакрилата наносятся нанoeлектроды, состоящие из слоя хрома и слоя золота. Нанoeлектроды шириной 300 нм, отстоящие друг от друга на расстояние 350 нм, покрывают изолирующим слоем оксида толщиной 500 нм. Многослойные УНТ, полученные стандартным электродуговым методом, наносят в виде суспензии в этаноле на нанoeлектроды, после чего покрывают сверху слоем хрома толщиной 15 нм и слоем золота толщиной 45 нм. Это приводит к образованию наноструктуры, обработка которой методом электрического пробоя в воздухе позволяет получить желаемую решетку наноподшипников. Указанный метод основан на явлении испарения внешних слоев многослойной нанотрубки в результате пропуска через нее некоторого достаточно высокого электрического тока. При этом важно подобрать величину тока таким образом, чтобы, с одной стороны, удалить нужное число слоев нанотрубки, а с другой стороны – предотвратить её полное термическое разрушение. Многочисленные эксперименты показывают, что при напряжении 2.5 В оптимальная величина тока через нанотрубку, удовлетворяющая указанным требованиям, составляет около 1 мА.

### *Открыт новый метод выделения ярких люминесцентных нанотрубок*

До сих пор люминесценция углеродных нанотрубок была, в основном, предметом чисто академического интереса. Дело в том, что производимые сегодня методами образцы представляют собой смесь нанотрубок, в которой есть полупроводниковые нанотрубки, среди которых есть как ярко светящиеся, так и тусклые, а также – металлические, вообще не обладающие люминесцентными свойствами. Разделение такой смеси является чрезвычайно трудной задачей. Однако, недавно исследователи из Vanderbilt Institute of Nanoscale Science and Engineering научились выделять из смеси нанотрубок те, которые обладают наиболее сильной люминесценцией. Первым этапом стало диспергирование смеси в воде с помощью специального поверхностно-активного вещества и ультразвуковой обработки. Получающуюся тёмную жидкость помещали в ультрацентрифугу для удаления примесей. Исследователи обнаружили, что если после этого снять наиболее плавучий слой, а через некоторое время снова поместить его в ультрацентрифугу, жидкость разделяется на несколько чётких слоёв. Самый верхний имеет фиолетовый цвет и, как показали анализы, содержит самые яркие нанотрубки. Хотя учёные ожидали, что их метод повысит квантовый выход – количественную меру люминесценции – в 5-10 раз по сравнению с исходной смесью, оказалось, что реальный эффект ещё выше – в 20-100 раз, достигая величины 1% (1 испущенный фотон на 100 поглощённых), что близко к пределу, полученному для отдельных нанотрубок. В настоящее время группа работает над способами прикрепления молекул к поверхности нанотрубок – для специфичного связывания с биологическими объектами – так, чтобы при этом люминесцентные свойства нанотрубок не нарушались. Среди возможных медицинских применений нового метода – термотерапия раковых опухолей. Здесь люминесцентные нанотрубки могут прийти на смену нанокластерам золота, которые успешно исследуются учёными довольно давно, но обладают одним недостатком: места прикрепления кластеров трудно обнаружить. Люминесценция же нанотрубок должна облегчить задачу их локации.

### *Учеными исследованы новые оптические свойства нанотрубок*

Как установили ученые из Национального Института Стандартов и Технологий США (NIST) и их коллеги из Рочестерского Технологического Института (Rochester Institute of Technology), растянутые однослойные углеродные нанотрубки (SWNT) отличаются неординарными оптическими свойствами. Ученых интересовало, как свет взаимодействует с углеродными нанотрубками. Определенный класс полупроводящих нанотрубок характеризуется флуоресцентными свойствами в близком инфракрасном диапазоне длин волн. Благодаря этому эти наноматериалы являются идеальными кандидатами для медицинской диагностики. Текущее же исследование ученых осветило взаимодействие экситонов – квазичастиц, представляющих собой связанное состояние пары электрон-дырка, с фотонами, падающими на нанотрубку. Исследования поведения экситонов в нанотрубках позволило ученым больше узнать о поглощении и испускании ими света. Например, можно ли падающим на нанотрубку светом вызвать деформацию экситонов? Теория говорит, что в углеродной однослойной



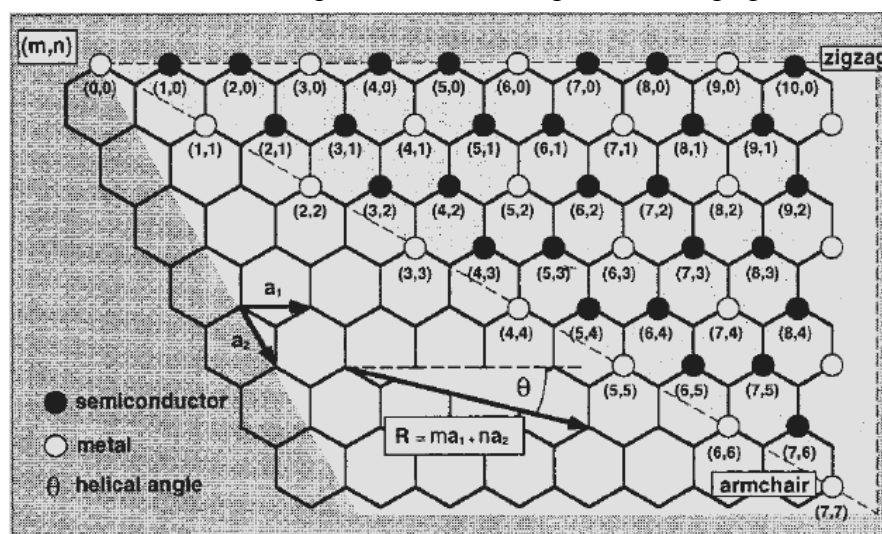
нанотрубке этого достичь труднее, чем в обычном полупроводнике. Исследования показали, что этого можно достичь только тогда, когда свет распространяется вдоль нанотрубки, а зачастую этого добиться в эксперименте очень трудно. Ученые из NIST элегантно решили эту проблему: нанотрубки обработали ДНК для того, чтобы они не «слипались» вместе, и, затем, залили их полимером, в котором они все легли в одном положении.

После того, как ученые получили матрицу из нанотрубок, они смогли доказать правильность теории. Метод по «выравниванию нанотрубок», открытый учеными, позволит использовать их в биомедицинской диагностике, оптике и наносенсорах.

## 2.2 Нанотрубки для электроники, фотоники

### Провода и транзисторы

В зависимости от конкретной схемы сворачивания графитовой плоскости (хиральности) нанотрубки могут быть как про-



водниками, так и полупроводниками электричества. Электронные свойства нанотрубок можно целенаправленно менять путем введения внутрь трубок атомов других веществ. Нанотрубки напоминают пчелиные соты, свернутые в крошечные шланги. Интересно, что от

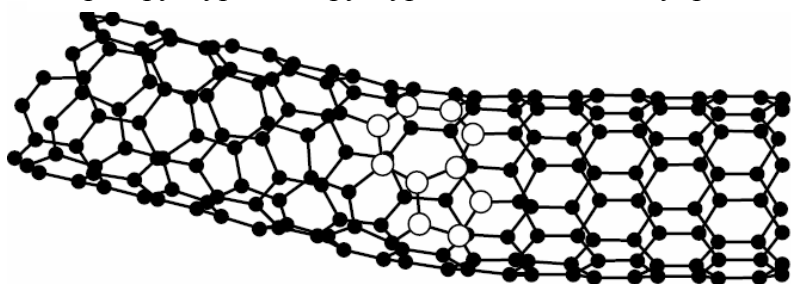
того, как расположен «шов», зависят электрические свойства каждого «шланга». Если - вдоль, как у сигареты, то нанотрубка будет проводить электрический ток. А если углеродный рулон навит наискосок, как бумажная лента на карандаш, то получится полупроводник. Нанотрубки пропускают электрический ток лучше, чем медь. И вполне могут заменить тонкие проволочки в компьютерах. Как полупроводники они не хуже кремниевых. А тепло нанотрубки проводят лучше алмаза – самого эффективного проводника тепла. Поэтому, если покрыть микросхему оболочкой из нанотрубок, то можно упаковать миллиарды ее компонентов в крошечный объем с минимальным риском перегрева. Уникальность их заключается в том, что ток протекает по ним практически без выделения тепла и достигает громадного значения -  $10^7$  А/см<sup>2</sup>. Классический проводник при таких значениях мгновенно бы испарился.

Необычные электрические свойства нанотрубок сделают их одним из основных материалов т.н. *нанoeлектроники*. На их основе изготовлены новые элементы для компьютеров. Эти элементы обеспечивают уменьшение устройств по сравнению с кремниевыми на несколько порядков. Сейчас активно обсуждается вопрос о том, в какую сторону пойдет развитие электроники после того, как возможности дальнейшей миниатюризации электронных схем на основе традиционных полупроводников будут полностью исчерпаны (это может произойти в ближайшие 5-6 лет). И нанотрубкам отводится бесспорно лидирующее положение среди пер-

спективных претендентов на место кремния. Примерно каждые 18 месяцев инженеры удваивают число транзисторов – электрических переключателей между тщательно расположенными слоями полупроводников и проводящими электродами. Они переполняют процессорную микросхему. И все уменьшаются и уменьшаются. Но через несколько лет транзисторы будут настолько малыми, что электроны смогут туннелировать – проходить через изолирующие слои без сопротивления: и микросхемы перестанут работать. Чтобы сохранить транзисторы в будущем, необходимы радикальные меры. То есть нанотрубки–полупроводники, соединенные нанотрубками–проводниками. Идея – плодотворная, но дорогая, поскольку может быть реализована только на основе сверхчистых однослойных нанотрубок. А один их грамм стоит 50–100 долларов. Столь высокая цена обусловлена кропотливой работой по удалению всякого рода примесей в процессе формирования нанотрубок. А также очень узким диапазоном параметров, который необходимо соблюдать при проведении этого процесса. Нанотрубки изготавливают в основном посредством высокотемпературного воздействия лазерного излучения на углерод или продувая газообразные углеводороды над раскаленным металлическим катализатором. В итоге, в большинство нанотрубок попадают сажа или частицы металла. Удалить их – проблема. Собственно, она и сдерживает продвижение нанотрубок в микропроцессоры.

Группа Сиса Деккера (Дельфтский университет технологии, Нидерланды) построила первый транзистор на нанотрубке еще в 1998 году. Он работал, но был не лучше своего кремниевого аналога. В 2002 году Федон Авурис с коллегами (Исследовательский центр IBM, Нью-Йорк) изготовил транзистор на нанотрубке, который превзошел современные кремниевые устройства по всем параметрам. Команда IBM рассчитывает справиться и с экономическими проблемами, то есть удешевить производство нанотрубок. Ученые сделали несколько нанотрубок, пропуская углеводородный газ над кристаллом карбида кремния, а не над металлическим катализатором. Нанотрубки сразу получились чистыми. Удалось даже изолировать необходимые полупроводниковые нанотрубки от проводника, пропуская через них сильный импульс тока. Металл сублимировался, оставляя полупроводниковую нанотрубку нетронутой.

Еще одно применение нанотрубок в наноэлектронике – создание полупроводниковых гетероструктур, т.е. структур типа "металл/полупроводник" или стык двух разных полупроводников (*нанотранзисторы*).

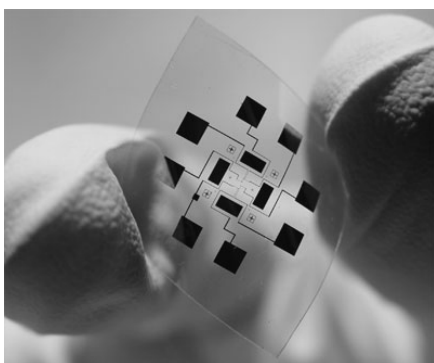


Теперь для изготовления такой структуры не надо будет выращивать отдельно два материала и затем "сваривать" их друг с другом. Все, что требуется, это в процессе роста

нанотрубки создать в ней структурный дефект (а именно, заменить один из углеродных шестиугольников пятиугольником) просто надломив его посередине особым образом. Тогда одна часть нанотрубки будет обладать металлическими свойствами, а другая – свойствами полупроводников.

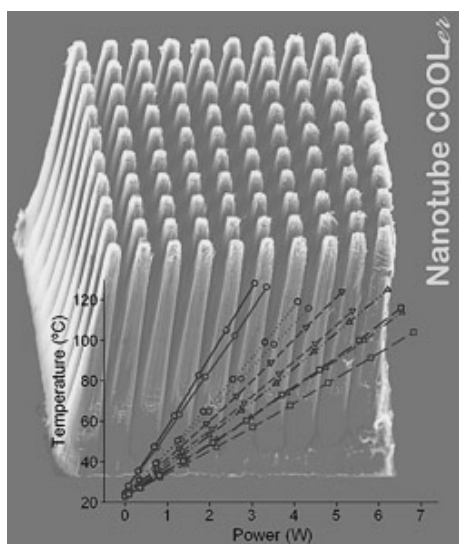
### *Нанотрубочная электроника становится гибкой*

Ученые из Университета Массачусетса (University of Massachusetts Lowell and Brewer Science) создали матрицу высокоскоростных нанотранзисторов на пластиковой пленке, используя нанотрубки в качестве основы. Метод, предложенный учеными, позволяет производить гибкую электронику массовым производством в больших количествах. Ученым пришлось преодолеть проблему низкой подвижности зарядов в пластиковом субстрате, но все же устройство может работать только с частотой до нескольких кГц. Но и такие достаточно низкие показатели частоты позволяют использовать гибкую электронику в составе электронной бумаги, «умной кожи» в текстильной промышленности, и RFID-метках. Нововведение состоит в том, что нанотрубки не были выращены непосредственно на пленке, а нанесены на ее поверхность в виде растворенных «чернил», подобно тому, как печатает на бумаге текст струйный принтер. Таким образом, ученые просто напечатали транзисторы раствором из высококачественных нанотрубок на пластиковой пленке.



### *Кулер из нанотрубок может «облегчить» микроэлектронику*

Ученые из Политехнического Института Ренсслеера (Rensselaer Polytechnic Institute) и их коллегам из Финляндии удалось создать эффективный нано-кулер из углеродных нанотрубок. Как оказалось, именно многослойные углеродные нанотрубки, расположенные в массив, могут эффективно отводить тепло от нагретого тела любых размеров – будь то макроскопическая микросхема, или же гораздо меньший нано-чип, состоящий всего из нескольких нанотранзисторов. Матрица из нанотрубок рассеивает тепло так же эффективно, как и медные радиаторы, однако при этом «радиатор» из нанотрубок гораздо меньше в высоту, вдесятеро легче и может изгибаться в любом направлении. Кроме этого, нанорадиатор дешевле медного. «Радиатор» состоит из многослойных нанотрубок длиной 1.2 миллиметра, выращенных на подложке оксида кремния, на которой с помощью лазера были вырезаны «радиаторные панели», покрытые в последствии нанотрубками. Радиатор работает гораздо эффективнее, если принудительно пропускать через него охладитель – в экспериментах это был газ азот.



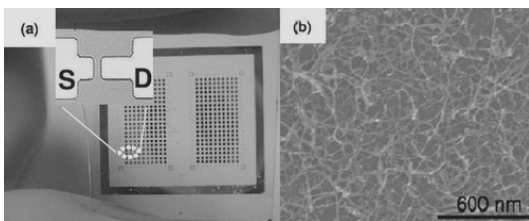
### *Нанотрубки – многообещающие проводники в микрочипах*

Ученые-исследователи из компании Intel показали, что пучки нанотрубок могут заменить традиционные медные контакты в интегрированных микрочипах. Как сообщает Nanotechweb, потребителю нужны все меньшие электронные чипы с большим быстродействием.

вием. Но зачастую технически это обеспечить невозможно, из-за деградации электрических свойств меди в микромасштабах, которая используется в качестве проводника между отдельными функциональными областями чипа. Углеродные однослойные и многослойные нанотрубки могут, в принципе, заменить медные микропроводники в чипах благодаря высокой электропроводности этих наноструктур. Однако сопротивление одиночных нанотрубок на высоких частотах достаточно велико – на некоторых частотах это значение доходит до 100 кОм. Это существенно ограничивает область их применения. Но ученым из Intel удалось частично решить эту проблему: взяв не одиночную нанотрубку, а пучок, его суммарное сопротивление будет значительно меньше при тех же частотах. При этом сопротивление будет меньше во столько раз, сколько нанотрубок содержится в пучке. Этот простой и эффективный подход позволил ученым сделать прототип соединения из пучка нанотрубок длиной 2 микрона, передающего сигнал частотой 20 ГГц от одного чипа к другому. Результаты теста показали эффективность такого соединения по сравнению с медным при меньших размерах.

### *Гибкая пластиковая наноэлектроника*

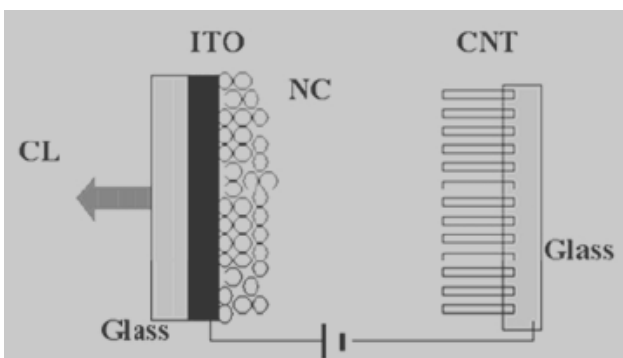
Ученые из Университета Сеула Ханьян (Seoul Hanyang University) смогли создать тонкую пленку из сети однослойных углеродных нанотрубок (SWNT), являющуюся матрицей транзисторов. На сегодняшний день в OLED и LCD дисплеях используют матрицы металлических нанонитей, которые формируют транзисторы.



Матрица SWNT нанотранзисторов

Однако этот тип наноэлектронных устройств нельзя собрать на гибкой основе. С устройствами на основе SWNT дело обстоит иначе. Их можно интегрировать в устройства на прозрачной пластиковой или даже стеклянной основе. Ключевая особенность нового техпроцесса заключается в том, что не нужно контролировать расположение каждой нанотрубки. На основе пластиковой SWNT наноэлектронике в будущем может появиться ряд новых оптоэлектронных устройств и гибких дисплеев.

### *Электроннолучевой монитор с катодом на основе углеродных нанотрубок*



Известно, что углеродные нанотрубки являются эффективными источниками холодной полевой эмиссии электронов. В настоящее время во многих лабораториях мира ведутся разработки мониторов с катодами на основе УНТ, основной отличительной особенностью которых является относительно низкое напряжение питания (на уровне 1 кВ) при относительно высокой плотности тока эмиссии. Подобные мониторы способны составить конку-

ренцию традиционным кинескопам с термоэмиссионными катодами, а также жидкокристаллическим дисплеям. Наряду с катодом, важным элементом монитора является люминесцентный экран, свойства которого определяют качество получаемого изображения. В связи с этим возникает проблема сопряжения катода на основе УНТ с люминесцентным экраном, которая включает в себя выбор материала люминофора и оптимизацию режима эмиссии в соответствии со свойствами этого материала. Последовательный подход к решению этой проблемы был продемонстрирован недавно исследователями из Университета Айдахо (США), которые разработали монитор с катодом на основе УНТ и люминесцентным экраном на основе ZnO. Нанокластеры ZnO размером до 10 нм, синтезированные окислением цинка с последующей сублимацией при давлении 1 Торр, наносили на прозрачную проводящую пленку окиси индия-олова (ИТО), покрывающую стеклянную подложку площадью 1 см<sup>2</sup> и толщиной 4 мкм. Межэлектродное расстояние зависело от величины прикладываемого напряжения и обычно составляло 0.6 мм. При напряжении на аноде 1.7 кВ ток эмиссии составлял 10 мА, что соответствует мощности электронного пучка 17 Вт; при напряжении 1.8 кВ ток составлял 20 мА при мощности 36 Вт.

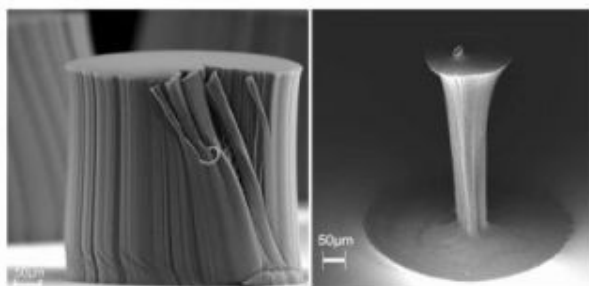
#### *Нано-радио из одной нанотрубки – прорыв в НЭМС-устройствах*

Первый шаг к настоящему нанороду сделан: команде ученых во главе с Алексом Зеттлом (Alex Zettl) из Национальной Лаборатории Лоуренса в Беркли (Lawrence Berkeley National Laboratory) создан радиоприемник, состоящий из одной нанотрубки. Устройство включает в себя антенну, полосовой фильтр, усилитель и демодулятор. При этом радио ловит как FM так и AM волны частотой от 40 до 400 МГц. Фактически это нормальные «рабочие» частоты радиотрансляций. В процессе испытаний устройства ученые «поймали» и прослушали музыку группы группы «Beach Boys», причем качество трансляции было достаточно хорошим. Одно из видимых применений «радио» на основе нанотрубки – в современной медицине для мониторинга процессов, проходящих в кровеносной системе, и, в будущем – в медицинской наноробототехнике. Не исключена возможность создания различных имплантатов, позволяющих, к примеру, помочь людям со слуховыми проблемами. Также нанорадио будет исключительно полезным в различных системах беспроводных коммуникаций. Нано-радио состоит из электрода, к которому прикреплена нанотрубка. На электрод от внешнего источника питания или от каскада солнечных батарей поступает постоянное напряжение, благодаря которому на конце нанотрубки создается отрицательный заряд. Нанотрубка вместе с электродом располагаются в колбе с вакуумом, поэтому антенна-нанотрубка легко осциллирует в присутствии электрических полей. Радиоволны, принимаемые наноантенной, заставляют ее вибрировать, но это происходит только тогда, когда частота радиоволны совпадает с резонансной частотой изгиба нанотрубки-антенны. Таким образом, нанотрубка выступает еще и в роли тюнера, принимая радиоволны строго определенного набора частот. Свойства усиления и демодуляции происходят от специфической геометрии нанотрубки. Тонкий, как игла, конец нанотрубки при подаче на электрод постоянного напряжения генерирует электрическое поле, вызывающее ток эмиссии, а он достаточно чувствите-

лен к механическим вибрациям нанотрубки. Так как поле генерируется внешним источником энергии, то возможно с его помощью усиление радиосигнала. Демодуляция же возможна благодаря нелинейности процесса эмиссии поля, поэтому одна нанотрубка может и принимать, и усиливать и даже демодулировать АМ/ФМ радиосигнал. Созданное нано-радио – первая реально работающая нанoeлектромеханическая система (НЭМС).

### *Нанотрубки под прессом*

Исследователи из Политехнического Института Ренсслеера (Rensselaer Polytechnic Institute) разработали новый метод компактирования углеродных нанотрубок в плотные пучки. По словам ученых волокна из «прессованных» нанотрубок могут однажды заменить медные проводники, использующиеся в электронных чипах в качестве соединительных элементов. Как сообщает PhysOrg, профессор физики Джеймс Джаиам-Киан Лу (James Jiam-Qiang Lu) из Ренсслеера смог «увязать» нанотрубки в плотные пучки, обработав их органическим растворителем. Как оказалось, «леса» нанотрубок, длина которых находится в диапазоне от 30 до 65 нанометров достаточно хорошо поддаются «компактизации» органическими рас-



творами. В течении процесса плотность пучков нанотрубок стала больше в 25 раз, чем в начальном материале. А чем выше плотность, тем выше в результате электропроводность материала. С помощью высокоплотных пучков нанотрубок в будущем можно будет конструировать трехмерные микроэлектронные чипы с высокой плотностью полупроводниковых элементов.

В итоге Лу и его коллегами был получен «жесткий» 500-микронный пучок нанотрубок с достаточно хорошими электропроводящими свойствами. В основе технологии компактизации лежит капиллярный эффект, с помощью которого нанотрубки притягиваются друг к другу до того, как вступают в действие силы Ван-дер-Ваальса, удерживающие нанотрубки в плотном пучке. Совершенствуя технологию компактизации нанотрубок, можно получить наноматериал, по электропроводным характеристикам превосходящий медь.

### *Новый тип памяти на основе нанотрубок*

Одним из замечательных свойств углеродных нанотрубок является большая величина релаксации спина, что объясняется слабым спин-орбитальным взаимодействием и большой скоростью носителей (108 см/с) в них. Коллектив авторов из Univ. Cambridge (Великобритания) и других исследовательских центров (Франции, Аргентины, Испании, США) предложил использовать это свойство нанотрубок для считывания и передачи спиновой информации. Изготовленная структура формально является одним из вариантов структур с гигантским магнетосопротивлением (GMR) типа спинового клапана (spin-valve). Многостенная углеродная нанотрубка (MWCNT), обладающая металлической проводимостью) соединяет два электрода из манганита  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO). Достоинством LSMO является то, что при низкой

температуре он обладает почти 100% спиновой поляризацией тока, в то время как для металлических ферромагнетиков эта величина меньше 40%. Если оба контакта намагничены одинаково, то электроны из одного контакта свободно перетекают в другой по нанотрубке. Если намагниченность противоположна, то другой контакт их в себя не допускает из-за того, что электроны с противоположной спиновой поляризацией имеют слишком высокую энергию в нем. В этом и состоит работа спинового клапана. При температуре 5 К достигнута величина магнетосопротивления 65% и большой выходной сигнал 65 мВ. При такой температуре оценки дают длину релаксации спина в нанотрубке 50 мкм. В этом устройстве продемонстрирована возможность считывания спиновой информации и передачи ее на довольно большие расстояния. В обычных металлических GMR структурах между двумя магнетиками тоже помещают немагнитный материал, но он имеет толщину всего несколько десятков ангстрем. Авторы отмечают большую роль туннельного барьера, который возникает естественным образом на контакте нанотрубки с металлом. Напомним, что именно в металлических GMR структурах с туннельным барьером достигнуты высокие величины магнетосопротивления в несколько десятков процентов даже при комнатной температуре, в наноконтактах достигнуто и 3000%. К сожалению, GMR эффект в представленной структуре совсем пропадает при температурах выше 120 К. По-видимому, главным в работе все-таки является демонстрация возможности не только считывания, но и передачи спиновой информации на большие расстояния в масштабах схем с нанометровыми элементами. Это открывает пути создания совершенно другой архитектуры устройств магнитной (спиновой) памяти.

### *2000 нанотрубок в нанотранзисторе нового поколения*

Исследователи из Университета Иллинойса Урбана-Шампэйн (UIUC) смогли соединить массивом углеродных нанотрубок два золотых электрода, создав, по сути дела, нанотранзистор нового типа. Массив из двух тысяч нанотрубок выращен непосредственно на подложке из оксида кремния. При этом ученым удалось добиться их параллельного укладывания, что ранее было нелегко достичь. В предыдущих наноустройствах в процессе роста нанотрубки ориентировались неравномерно, пересекаясь друг с другом. Из-за этого сопротивление группы таких нанотрубок существенно возрастает. Чтобы устранить это препятствие, использовали нанокатализ железом на кристалле кварца. После этого начали выращивать нанотрубки методом вакуумного напыления углерода, из которого формировались нанотрубки, при этом кварц заставлял их расти параллельно друг другу. Получающиеся при этом нанотрубки диаметром около нанометра несколько отличаются по своим свойствам. Однако транзисторы, собранные на основе сотен и тысяч трубок – в силу статистического эффекта – работают одинаково. Ценным свойством разработки группы Роджерса является то, что такие нанотрубки не теряют своих свойств при «пересаживании» на другие подложки. Таким образом, они могут быть легко применены для полупроводниковых устройств. Данное изобретение может с успехом применяться в системах высокочастотной радиосвязи, а также – в силу своей компактности – в устройствах на основе «гибкой электроники» (вроде прозрачного чипа). В настоящее время транзисторы, создаваемые Роджерсом, представляют собой «со-

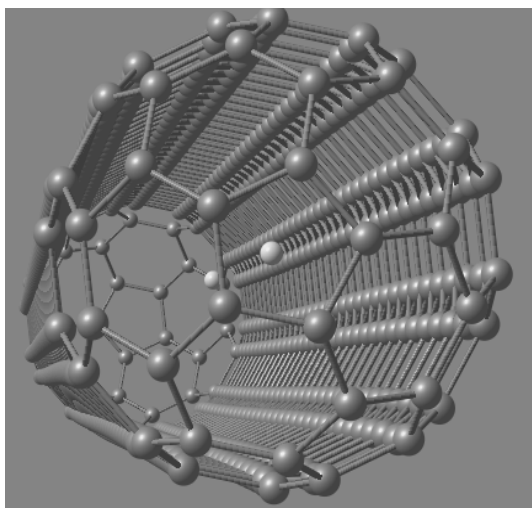
единение» новых углеродных нанотрубок и прежних полупроводниковых устройств. Но чтобы увеличить эффективность таких приборов, учёные планируют применить свою технологию для создания нанотрубок, полностью состоящих из атомов полупроводников.

### 2.3 Адсорбционные и капиллярные свойства УНТ

Нанотрубки – идеальный материал для безопасного хранения газов во внутренних полостях. В первую очередь это относится к водороду, который давно стали бы использовать как топливо для автомобилей, если бы громоздкие, толстостенные, тяжелые и небезопасные баллоны для хранения водорода не лишали водород его главного преимущества – большого количества энергии, выделяемой на единицу массы (на 500 км пробега автомобиля требуется всего около 3 кг  $H_2$ ). Ввиду того, что запасы нефти на нашей планете не бесконечны, то автомобиль на водородном топливе был бы эффективным решением многих экологических проблем. Поэтому, возможно, скоро вместо традиционного бензина новые водородные "бензобаки" с нанотрубками будут заполнять водородным топливом стационарно под давлением, а извлекать – небольшим подогреванием такого "водородобака". Чтобы превзойти обычные газовые баллоны по плотности запасенной энергии, нужны нанотрубки с полостями относительно большого диаметра – более 2-3 нм.

Моделирование поведения инертных газов в длинных одностенных и многостенных нанотрубках показало (Аврамов, Красноярский госуниверситет), что в подобных комплексах возможно организовать анизотропный транспорт тепла вдоль нанотруб, носителем которого будут атомы инертных газов.

Закрытая с обоих концов нанотрубка (5,5), длиной около  $100\text{\AA}$ , внутри которой находится два атома гелия.



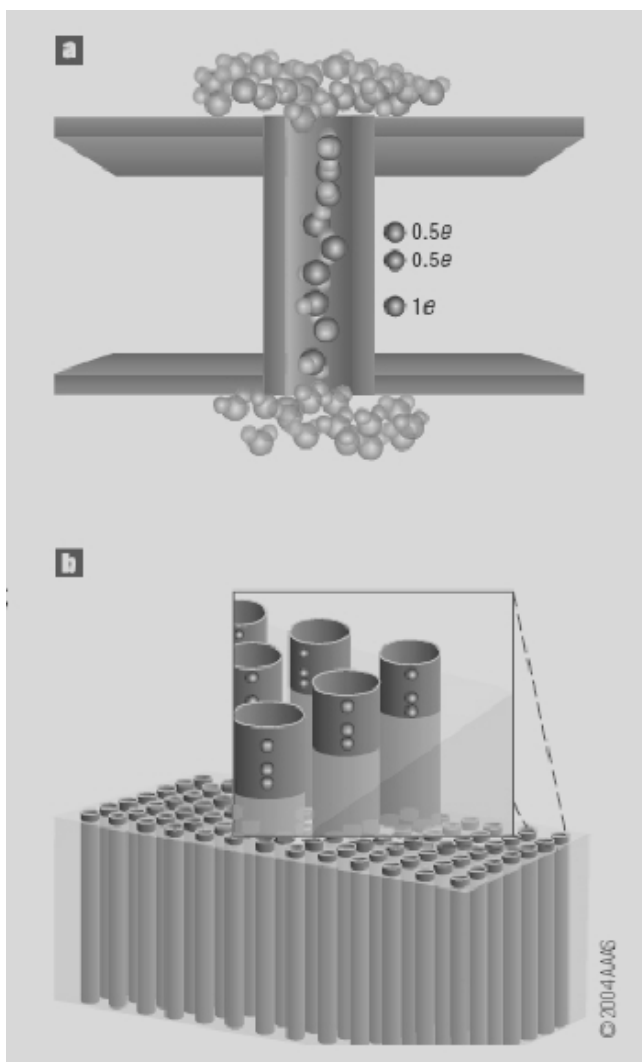
Эксперименты показали, что если внутри нанотрубки внедрить (*интеркаляция*) цепочку из фуллеренов с уже внедренными в них атомами гадолиния, то электрические свойства такой структуры будут сильно отличаться как от свойств поллой нанотрубки, так и от свойств нанотрубки с пустыми фуллеренами внутри. Интересно отметить, что для таких соединений разработаны специальные химические обозначения. Описанная выше структура записывается как  $Gd@C_{60}@SWNT$ , что означает «Gd внутри  $C_{60}$  внутри однослойной нанотрубки (Single Wall NanoTube)».

В нанотрубки можно не только интеркалировать атомы и молекулы. Как показали эксперименты, открытая нанотрубка обладает капиллярными свойствами. Таким образом, нанотрубки можно использовать как микроскопические контейнеры для перевозки и хранения химически или биологически активных веществ: белков, ядовитых газов, компонентов топлива и даже расплавленных металлов. Попав внутрь нанотрубки, атомы или молекулы уже не могут вый-



ти наружу: концы нанотрубок запаяны, а углеродные кольца, образующие стенки нанотрубок, слишком узки для большинства атомов чтобы "пройти" через них. В таком виде активные атомы или молекулы можно безопасно транспортировать. Попав в место назначения, нанотрубки раскрываются с одного конца и выпускают свое содержимое в строго определенных дозах. Предполагается, что на базе этой технологии будет проводиться лечение заболеваний: скажем, больному вводят в кровь заранее приготовленные нанотрубки с очень активными ферментами, эти нанотрубки собираются в определенном месте организма некими микроскопическими механизмами и "вскрываются" в определенный момент. Современная технология уже практически готова к реализации такой схемы через 3-5 лет. Основной проблемой является отсутствие эффективных методов "открывания" таких механизмов и их интеграции в белковые маркеры для поиска клеток-мишеней. Возможно, создадут и более эффективные методы доставки лекарств на основе вирусов и нанокапсул. На основе нанотрубок также создан конвейер, способный точно транспортировать отдельные атомы с большими скоростями вдоль нанотрубки.

#### *Водный насос на основе углеродной нанотрубки*



Ученые-физики из Китая и Великобритании разработали теоретическую модель насоса нанометровых размеров, перекачивающего молекулы воды. Как показывают расчеты Хайпин Фанга (Haiping Fang) и его коллег из Китайской Академии Наук (Chinese Academy of Sciences), теоретически такая наномашина возможна. В качестве основной движущей силы в насосе выступают электрические заряды, а роль канала выполняет углеродная однослойная нанотрубка. Длина нанотрубки – 23 ангстрема, диаметр – 8.1. Оба ее конца закреплены на графитовых листах, размещенных в водном растворе. По вертикали нанотрубки асимметрично размещены три заряда – два по 0.5e и один 1e, которые форсируют дипольный момент молекул воды в канале нанотрубки таким образом, что с помощью внешнего поля воду можно перемещать вдоль канала нанотрубки, обеспечивая, таким образом, нагнетание молекул воды через нее.

Конструкция нанонасоса была «подсмотрена» у природы, он использует почти такие же принципы работы, как и нанопоры в клеточной

мембране. Ожидается, что нанонасос найдет применение в системах доставки лекарств, очистки воды или в лабораториях-на-чипе для быстрого анализа биомолекул.

#### *Углеродные нанотрубки для газоразделительных мембран*

На основе УНТ могут быть получены газоразделительные мембраны (в том числе композитные, смешанные и др.), имеющие существенные отличия от полимерных или цеолитовых. Сначала теоретики показали, что транспорт газа внутри одностенных УНТ на порядки величин больше, чем в других известных нанопористых материалах, затем были сделаны первые мембраны из нанотрубок, помещенных в газоплотную пленку из полимеров или нитрида кремния. Было продемонстрировано, а позже подтверждено новыми расчетами, что транспорт газов на 1-2 порядка выше, чем для обычной диффузии в режиме Кнудсена.

#### *Опреснитель из нанотрубок*

Процесс электрохимического окисления позволяет воде проходить через нанотрубку. Углеродные нанотрубки – отличные мембраны, пропускающие воду. Как сообщает EurekAlert, исследователи из Политехнического Института Ренсслеера (Rensselaer Polytechnic Institute) разработали систему фильтрации воды с помощью нанотрубок, позволяющую опреснять морскую воду. Кроме того, нано-фильтр будет полезен для мгновенной сортировки участков ДНК в биологических тестах. Основа метода – использование нанотрубчатых мембран в качестве селективного элемента. Однако углеродные нанотрубки гидрофобны, поэтому до сих пор ученым не удавалось пропустить через них воду, и, тем более, создать работоспособный фильтр на их основе. Оказалось, что подача на нанотрубку определенного низкого потенциала заставляет воду просачиваться через стенки нанотрубок. При этом можно контролировать этот процесс, изменяя напряжение. Процесс работы нано-фильтра прост: вода заряжается до отрицательного потенциала в -1.7 В, в то время как углеродной нанотрубке сообщается эквивалентный положительный потенциал. После этого нанотрубка «переключается» из гидрофобного «режима» в гидрофильный «режим», пропуская через себя воду. Однако если ученые заряжали отрицательно нанотрубку, а воду – положительно, то для протока требовался серьезный потенциал – около 90 В. В основе этого процесса лежит электрохимическое окисление нанотрубки, благодаря которому она и становится гидрофильной.

#### *Использование углеродных нанотрубок для очистки сточных вод*

Как известно, углеродные нанотрубки обладают уникальными сорбционными характеристиками, что связано, в первую очередь, с рекордно высокой удельной поверхностью (до 2600 см<sup>2</sup>/г), присущей этим структурам. Кроме того, поверхность нанотрубки обладает значительным количеством двойных углеродных связей, что открывает возможность присоединения различных молекулярных комплексов, которые могут характеризоваться повышенными сорбционными свойствами. Данное качество УНТ открывает перспективы их использования в качестве сорбента в устройствах для очистки сточных вод от вредных примесей, та-

ких как тяжелые металлы и органические соединения. Детальное исследование сорбционной способности УНТ по отношению к свинцу и кадмию, а также к дихлоробензолу, присутствие которых в сточных водах представляет значительную экологическую угрозу, выполнено недавно группой исследователей из Ноттингемского университета (Англия) и Академии наук Китая.

#### *Нанотрубка в качестве наноклапана*

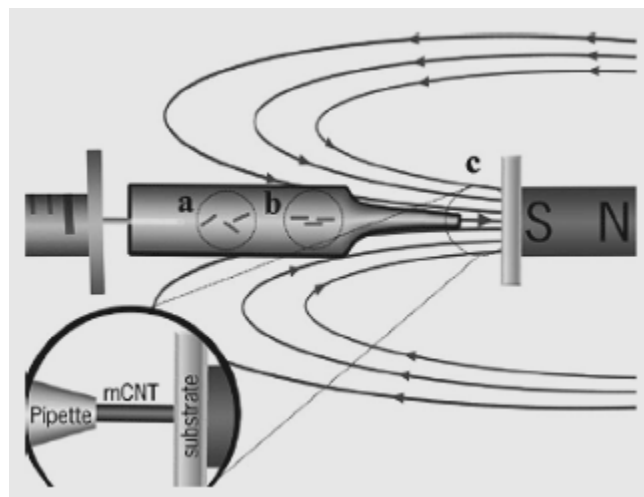
Возможность заполнения углеродных нанотрубок различными веществами открывает новые пути для создания сверхминиатюрных устройств нанометровых размеров. Для успешного продвижения в этом направлении необходимо провести детальные исследования особенностей поведения различных материалов, заключенных в полость УНТ. С этой точки зрения, одним из наиболее интересных веществ является вода, поведение которой в свободном состоянии хорошо изучено. Недавно в одном из университетов Токио было выполнено детальное исследование температурных зависимостей электросопротивления и других характеристик УНТ, заполненных водой. В экспериментах использовали два типа образцов УНТ, различающихся по способу синтеза. Образец А содержал раскрытые или замкнутые однослойные нанотрубки со средним диаметром около 1.44 нм, полученные стандартным электродуговым методом с использованием частиц никеля и иттрия в качестве катализатора. Образец L, содержащий однослойные УНТ со средним диаметром 1.35 нм, был синтезирован методом лазерной абляции с использованием катализатора на основе Ni/Co. С целью раскрытия нанотрубок и обеспечения проникновения вещества в их внутреннюю полость образцы обоих типов прогревали в атмосфере воздуха при температурах 350° и 450° С. С целью заполнения УНТ водой полученные образцы выдерживали в насыщенном водяном паре. Затем исследовали их состав и структуру, а также электрические характеристики. Результаты рентгеновских измерений позволили определить содержание молекул воды в нанотрубках, которое соответствует примерному выражению  $C_{45}(H_2O)_{6.4 \pm 0.2}$ . Аналогичные измерения, выполненные в атмосфере  $CH_4$ , приводят к соотношению  $C_{45}(H_2O)_x(CH_4)_y$ , причем  $x + y = 4.2 \pm 0.2$ . Температурные зависимости электросопротивления полученных образцов измеряли в присутствии различных газов при атмосферном давлении, а также в условиях вакуума. Найдено высокая чувствительность поведения электросопротивления образцов УНТ, заполненных водой, к присутствию различных буферных газов. Эта особенность нанотрубок может быть, в частности, использована для создания датчиков, определяющих присутствие того или иного газа в атмосфере. В качестве объяснения механизма влияния окружающих газов на электрические свойства УНТ, заполненных водой, предполагается, что газовые молекулы при температуре ниже критической ( $T \sim 240$  К) входят во внутреннюю полость нанотрубки, выталкивая оттуда молекулы воды. Такое поведение обусловлено различием в силе взаимодействия газовых молекул и молекул воды с внутренней поверхностью нанотрубки. Полученные результаты могут быть положены в основу действия нового типа приборов нанометрового размера, которым авторы дали название «наноклапан». При температуре выше критической, нанотрубки, заполненные водой, являются непреодолимым препятствием для проникновения

газовых молекул. При уменьшении температуры ниже критической газы молекулы могут входить внутрь УНТ, выдавливая оттуда молекулы воды. Тем самым проницаемость нанотрубок для газовых молекул с уменьшением температуры резко возрастает, а сами нанотрубки в этом случае играют роль клапана.

### *Нано-пипетки*

Миниатюрные поперечные размеры углеродных нанотрубок и возможность их заполнения жидкими материалами позволяет использовать их в биологических исследованиях в качестве зондов и других средств локального воздействия на биологические объекты микронных и нанометровых размеров. Одно из подобных устройств разработано и продемонстрировано недавно группой исследователей из Drexel Univ., Philadelphia (США). Авторы использовали многослойные УНТ диаметром около 200 нм и длиной до 60 мкм, синтезированные методом химического осаждения паров на пористой мембране из оксида алюминия без использования катализаторов. После окончания процедуры роста на мембрану наносили ферромагнитную жидкость, содержащую частицы оксида железа диаметром ~ 10 нм, которая под воздействием капиллярных сил всасывалась во внутреннюю полость нанотрубок через открытые концы. После этого мембрану растворяли в растворе NaOH, что приводило к диспергированию индивидуальных УНТ, заполненных магнитными частицами. Полученную суспензию заливали изопропиловым спиртом для дальнейшего использования. Наблюдения, выполненные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, свидетельствовали о

высокой однородности заполнения нанотрубок магнитными частицами.



Способ создания пипетки с наконечником из магнитной УНТ показан на рисунке. Суспензию, содержащую УНТ, с помощью шприца вводили в обычную стеклянную пипетку. Магнитное поле, создаваемое с помощью магнитной проволоки (с), воздействовало на магнитные нанотрубки, ориентируя их вдоль оси пипетки (а, b), вызывая их движение в направлении отверстия. Тонкая стеклянная прослойка, помещенная между

магнитной проволокой и пипеткой, смачивалась жидкостью, находящейся внутри пипетки, что способствовало извлечению УНТ из отверстия пипетки. Тем самым нанотрубка образовывала тонкий наконечник пипетки. Для повышения устойчивости системы нанотрубку выдвигали из отверстия пипетки на 60% от ее длины. Затем положение нанотрубки на конце пипетки фиксировали с помощью специального клея. Возможность использования полученной таким образом нанопипетки в биологических экспериментах была продемонстрирована при введении с ее помощью в клетку некоторого количества шариков из полистирола диа-

метром около 100 нм. После нескольких минут инжектирования шарики оказались внутри клетки, что было подтверждено электронно-микроскопическими наблюдениями.

## 2.4 Нанотрубки для композитов

Дешевые нанотрубки – многослойные – по два доллара за грамм и длиной 10 микрометров. Они свиты из 10-12 слоев. Вот на таких и сосредоточена нынешняя революция в области производства полимерных материалов. Например, для автомобильных стартеров удалось изготовить пластмассу, которая проводит электрический ток лучше, чем медь. Дэвид Керрол и его коллеги из университета Клемсона (Южная Каролина, США) добавили нанотрубки в полианилин. Сам по себе полианилин уже обладает электрической проводимостью, но не настолько хорошо, чтобы им можно было заменить медные провода. Нанотрубки позволят это сделать не только в автомобилях, но и на самолетах. Легкие пластмассовые провода значительно сократили бы расходы топлива.

Компания Huperion Catalyst (Кембридж, США) усовершенствовала метод получения нанотрубок и производит их тоннами. Сегодня 60 процентов американских автомобилей оснащены бензопроводами, содержащими углеродные нанотрубки. За счет своей высокой электропроводности они нейтрализуют статические заряды, которые могут породить искру, особенно опасную, если топливо просочится через нейлоновый материал бензопровода. В автомобилях «Рено Клио» и «Меган» нанотрубками наполнены пластиковые крылья. Хорошо проводя электричество, они позволяют заземлить автомобиль во время покраски напылением капелек, заряженных до 20 000 вольт.

Сегодня нанотрубки активно внедряют и в тару – например в коробки для перевозки микросхем. Они предохраняют электронные устройства от механических повреждений, снимают электростатические заряды, способные испортить чипы.

### *«Умный» наноматериал сам скажет о поломке*

Ученым из Политехнического Института Ренслеера (Rensselaer Polytechnic Institute) удалось разработать простую технику исправления микроскопических дефектов в материалах, изготовленных из полимерных композитов, с помощью нанотрубок. Этот метод также будет полезен при исправлении опасных микродефектов крыльев высокоскоростных самолетов. Сперва ученые сделали полимерный нанокомпозит с включением электропроводящих углеродных нанотрубок. Далее происходит мониторинг электропроводимости материала: если где-то появляется микротрещина, то она меняется. Так можно сразу же определить месторасположение и длину трещины. Но это не самое интересное достижение профессора Нихила Кораткара (Nikhil A. Koratkar) из Ренсслеера. Достаточно мощным коротким электрическим импульсом, направленным в область микротрещины, можно добиться нагрева нанотрубок и частичного плавления полимерного материала, который затянет повреждение. Как говорят ученые, при этом произойдет 70%-ное восстановление прочности материала. Это достаточно неплохо для того, чтобы некоторое время использовать поврежденный материал. Мониторинг повреждений в реальном времени и возможность быстрого восстановления конструкционных материалов найдут широкое применение в современных машинах и

механизмах: от легкового авто до авиа- и судостроения. Проект находился в работе более 18 месяцев.

#### *Упрочнение полимеров однослойными углеродными нанотрубками*

Углеродные нанотрубки, обладающие, как известно, рекордными механическими характеристиками, рассматриваются многими авторами как эффективное средство повышения прочностных свойств композитных полимерных материалов. Однако для реализации этой возможности необходимо добиться хорошего сопряжения между поверхностью УНТ и полимерной матрицей. Это обеспечивает эффективную передачу нагрузки от полимерного материала нанотрубке и, в конечном счете, приводит к повышению прочностных характеристик композита. В противном случае нанотрубка, помещенная внутрь полимерного материала, не только не улучшает, но может даже ухудшить прочностные свойства полимера. Указанное сопряжение может быть реализовано в результате присоединения к поверхности УНТ радикалов, образующих химическую связь с молекулами полимера. В одной из лабораторий Шанхая (Китай) благодаря хорошему химическому сопряжению при содержании УНТ менее одной десятой процента было получено почти двукратное увеличение прочности ряда полимерных материалов. В качестве матрицы использовали такие полимеры, как полиаминофенилалкин, пленка полистирола, а также сополимер стирола и полихлорметилстирола.

#### *Аэрогель на основе углеродных нанотрубок*

Исследователи из Университета Пенсильвании (University of Pennsylvania) создали аэрогель из углеродных нанотрубок, обладающий низкой плотностью и способный выдерживать нагрузку, в 8000 раз превосходящую его вес. Новый материал обладает прочностью, лёгкостью и теплоизоляционными свойствами обычных аэрогелей в сочетании с электропроводящими свойствами нанотрубок. Аэрогели, новый и перспективный класс материалов, представляют собой полупрозрачные лёгкие структуры, создаваемые на основе диоксида кремния или органических полимеров путём замены жидкой компоненты геля газом. В настоящее время они используются в качестве сверхлёгких строительных материалов, детекторов излучения, а также в теплоизоляторах. По сравнению с обычными, аэрогели на основе углеродных нанотрубок обладают преимуществами, обещающими в будущем применение этих материалов в химических и биологических сенсорах. Новые аэрогели были созданы на Факультете Физики и Астрономии Пенсильванского Университета путём сублимации суспензии углеродных нанотрубок. В результате получались сети углеродных нанотрубок, концентрацией, электропроводностью и прочностью которых можно было управлять. Кроме того, учёным удалось контролировать плотность, микроскопическую структуру и форму аэрогелей на основе углеродных нанотрубок. Добавление поливинилового спирта позволило усилить дисперсию углеродных нанотрубок в аэрогеле, что приводило к возрастанию прочности материала.

### *Углеродные нанотрубки как экраны для мобильных телефонов*

Последние исследования показывают, что углеродные нанотрубки – подходящий материал для защитных покрытий от СВЧ излучения. В защите от СВЧ излучений нуждаются и живые организмы, и электронные устройства. Экранирующие свойства углеродных нанотрубок обеспечиваются их хорошей проводимостью. А низкий удельный вес и возможность получения на нано-основе тонких прозрачных пленок, не меняющих внешний вид экранируемого объекта, обеспечивают удобство их использования в качестве защитного покрытия. Недавно детальное исследование экранирующих свойств пленок на основе однослойных УНТ было выполнено группой исследователей из университетов Калифорнии и Мериленда (США). В своих экспериментах они использовали пленку толщиной 30 нм с оптической прозрачностью 80%. Материал наносили на подложку из фторированного полиэтилена. Сверху на пленку напыляли золотой контакт в виде диска. Излучение в диапазоне частот от 10 МГц до 30 ГГц подавали на образец через коаксиальный кабель и затем измеряли комплексную проводимость пленки. Результаты измерений оказались весьма обнадеживающими. Они показали, что пленки на основе УНТ по своим экранирующим свойствам вполне удовлетворяют требованиям многих практических приложений. В частности, по мнению авторов исследования, такие пленки могут использоваться для защиты потребителя от излучения мобильных телефонов.

### *Нанотехнологии на страже мостов и зданий*

Новое покрытие для мостов, зданий, самолётов и других объектов может стать «шестым чувством» для инспекторов, ищущих следы трещин и коррозии, способных привести к разрушению. В настоящее время при инспекции различных объектов людям приходится работать «на глаз». Исследователи из Мичиганского Университета в США разработали покрытие, нанесение которого на поверхность структур позволит постоянно следить за их состоянием без физического исследования самих объектов. Покрытие представляет собой матовый чёрный материал, изготовленный из слоёв полимеров, в которые вплетена сеть углеродных нанотрубок. Каждый слой покрытия предназначен для измерения определённого параметра. Один измеряет показатель кислотности pH, который изменяется при коррозии; другой регистрирует трещины за счёт того, что сам трескается при тех же условиях, при которых повреждается структура. По периметру покрытия находятся электроды, к которым подключён микропроцессор. Он создаёт двумерную карту электрического сопротивления сети углеродных нанотрубок, которое изменяется при возникновении трещин и коррозии. Таким образом можно за минуты получать информацию о состоянии структуры. Новая технология может найти применения в самых разных областях, от строительства мостов и зданий до самолётов и космических кораблей.

### *Нанокompозитный материал объединяет в себе достоинства пластиков и металлов*

Исследователи из Университета Вирджинии использовали углеродные нанотрубки для создания сверхлёгкого проводящего композитного материала. Такие электронные уст-

ройства, как сотовые телефоны и компьютеры, нуждаются в экранировании для защиты от внешних электромагнитных помех. Материал для экранирующего покрытия должен быть хорошим проводником электричества, поэтому эти покрытия обычно делаются из металлов. Однако, использование металлов, обладающих значительным весом, затрудняет миниатюризацию и облегчение устройств. Кроме того, металлические покрытия подвержены коррозии. С другой стороны, пластмассы обладают небольшим весом и химически устойчивы, поэтому учёные из Вирджинии поставили перед собой задачу взять пластик и заставить его проводить электричество. После неудачных экспериментов с добавлением порошков металлов в пластиковую матрицу исследователи обратились к углеродным нанотрубкам. Как известно, углеродные нанотрубки обладают великолепными механическими, электро- и теплопроводными свойствами. Кроме того, их большая длина и малый диаметр приводят к тому, что уже при добавлении 1-2% нанотрубок в матрицу, они образуют единую сеть, которая и делает материал проводящим (перколяция). Добавление нанотрубок повысило электропроводность пластика на десять порядков величины. После достижения электропроводности учёные пошли дальше и попытались уменьшить вес материала. Для этого они добавили в материал пенообразующее вещество, что снизило плотность композита в два раза. Таким образом, исследователи создали нанокompозитный материал, который позволит создать лёгкие и инертные экранирующие покрытия. Помимо этого, улучшенная теплопроводность позволит лучше рассеивать тепло, неизбежно выделяющееся при работе устройств.

#### *Композит на основе нанотрубок бьет рекорды жесткости*

Как сообщает Nanotechweb, ученые из США преуспели в создании нанокompозита на основе нанотрубок и нейлона, который характеризуется высокой прочностью. Известно, что углеродные однослойные нанотрубки (SWNT) имеют достаточно высокие механические показатели сами по себе. Однако на сегодняшний день их размеры не превышают десятка миллиметров. Обычно их используют в качестве основы для различных нанокompозитов. Карен Вيني (Karen Winey) из Университета Пенсильвании (University of Pennsylvania) и ее коллеги из Университета Райса (Rice University) смогли создать новый тип нанокompозита, в котором углеродные нанотрубки и цепи нейлона связаны ковалентной связью, что делает его достаточно прочным материалом. Нейлон 6,10 – достаточно коммерчески успешный полиамид. Ученые решили улучшить его прочность, используя нанотрубки, и начали с многослойных углеродных нанотрубок (MWNT), и им удалось увеличить эластичность материала на 214% и его прочность на 162%, добавив всего 2% нанотрубок в качестве наполнителя. Однако по сравнению с многослойными нанотрубками, однослойные имеют более высокую модель Юнга, поэтому ученые решили использовать и их в композите. В итоге, добавление в нейлон 1% однослойных нанотрубок привело к увеличению его жесткости на 160%, а вязкость нейлона увеличилась на 140%. Подобные нанокompозиты в будущем могут произвести революционные сдвиги в традиционной текстильной, аэрокосмической и строительной промышленности.



## 2.5 УНГ: медицина, биохимия, экология

### *Стручки могут поставлять лекарства*

Одной из разновидностей углеродных нанотрубок являются стручки (pearods), представляющие собой однослойную УНТ, заполненную молекулами фуллерена. Результаты исследований, выполненных недавно Universität Wien и Technische Universität Wien (Австрия), указывают на возможность использования стручков в медицине для дозированной поставки лекарственного препарата в организм больного. В этом случае предполагается, что радикал, оказывающий необходимое воздействие на организм, является химическим аддуктом, присоединенным к молекуле фуллерена, а дозированная поставка лекарства осуществляется по мере выхода таких молекул из нанотрубки. Авторам удалось управляемым и обратимым образом осуществить процедуру извлечения молекул фуллерена из стручка, что закладывает принципиальную основу для разработки описанного подхода к доставке лекарства. Ключевым элементом рассматриваемого подхода являются однослойные УНТ большого диаметра (свыше 1.5 нм), которые легко впитывают молекулы фуллеренов, образуя стручки.

### *Нанотрубки против ВИЧ*

Многообещающее исследование в области генной терапии было проведено учеными из Стэнфордского Университета (Stanford University). Как сообщает InterScience, исследователи установили, что однослойные углеродные нанотрубки могут доставлять фрагменты ДНК и РНК в человеческие Т-клетки. Ранее для доставки лекарств и фрагментов ДНК ученые использовали нанокапсулы и липосомы. Но в случае с вирусом иммунодефицита человека нанокапсулы не могут проникнуть внутрь Т-клеток для доставки РНК-отрезка, блокирующего синтез рецепторов CD4, благодаря которым вирус поражает Т-клетки. Хонджи Дай (Hongjie Dai) и его коллеги в своем исследовании показали, что нанотрубки, содержащие нужную РНК-последовательность могут попадать внутрь Т-клеток. Т-клетки играют основную роль в работе иммунитета человека, поэтому их поражение вирусом иммунодефицита приводит к серьезному заболеванию. Но как только клетка прекращает синтезировать рецепторы CD4, вирус не может уже ее атаковать, поэтому ученые заинтересованы во внутриклеточной доставке РНК-цепочек, блокирующих синтез рецепторов. Для превращения нанотрубки в «носитель» Хонджи и его коллегам пришлось нанести на поверхность наноструктуры фосфолипиды, благодаря которым нанотрубка могла проникнуть внутрь клетки. К концам фосфолипидов были добавлены РНК-отрезки. При попадании нанотрубок с грузом в Т-клетку сульфидный мостик, удерживающий РНК, рвется, и молекула «защищает» клетку от вируса.

### *Модуляция ДНК нанотрубками*

Ученые из Китайской Академии Наук (Chinese Academy of Sciences) установили, что однослойные углеродные нанотрубки могут влиять на ДНК человека. Многие раковые клетки вызывают экспрессию гена, отвечающего за синтез фермента теломеразы, который помогает раковым клеткам продолжать неконтролируемое деление и благодаря этому начинается не-

контролируемый рост опухоли. Оказалось, что углеродные нанотрубки могут влиять на процесс синтеза энзима теломеразы. Как сообщает Nanotechweb, они «модулируют» процесс экспрессии гена и останавливают возникновение теломеров. Поэтому нанотрубки косвенно не допускают рост клеток *in vivo*. Это открытие позволит разработать более эффективные методы раковой терапии.

#### *Рак будут лечить с помощью нанотехнологий*

Американские ученые успешно испытали новый метод уничтожения злокачественных опухолей, позволяющий свести к минимуму негативное воздействие на здоровые ткани. Исследователям удалось уничтожить раковые клетки, начав их углеродными нанотрубками, а затем разогрев их до высокой температуры с помощью радиоволн. Сотрудники Техасского университета опробовали новую технику лечения на опухолях печени кроликов. Ранее аналогичные эксперименты проводились только на изолированных колониях клеток. Химиотерапия и лучевая терапия онкологических заболеваний наносят урон не только опухолевому, но и здоровым клеткам. Снизить побочные эффекты лечения можно при помощи введения в опухоль веществ, способных уничтожать клетки в условиях, не представляющих опасности для здоровых тканей организма. Одним из таких материалов являются углеродные нанотрубки. Под действием в норме безопасных видов излучения эти структуры способны быстро разогреть окружающие ткани до смертельных для любых клеток температур. Первые опыты по применению углеродных нанотрубок в онкологии были основаны на использовании излучения, близкого к инфракрасному спектру. Поскольку это излучение проникает в ткани не глубже чем на 4 сантиметра, оно пригодно только для уничтожения поверхностно расположенных опухолей. В то же время радиоволны позволяют разогреть до нужной температуры опухоль на любой глубине. В ходе эксперимента группе ученых под руководством Стивена Керли удалось довести температуру опухолевых тканей, в которые была введена взвесь нанотрубок в воде, до 45° С за 25 секунд. Зона поражения вокруг начиненных нанотрубками клеток достигала 3 мм. Для повышения точности воздействия нанотрубки предполагается доставлять в опухоли с помощью обладающих специфичностью к раковым клеткам антител.

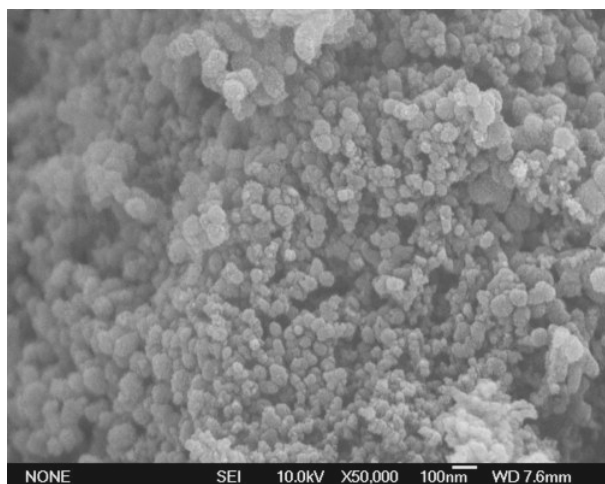
#### *Углеродные нанотрубки позволят создать улучшенные имплантаты*

Большинство ортопедических имплантатов, таких как искусственные бедренные и коленные суставы, имеют срок службы 10-15 лет, что создаёт необходимость многократного повторения операции для замены изношенных протезов. Учёные из Университета Брауна пытаются создать новые имплантаты, более хорошо интегрирующиеся с окружающими их клетками. Исследователи под руководством профессора Томаса Уэбстера разрабатывают более простые способы определения того, насколько успешно имплантат интегрируется с окружающими тканями, нежели обычное рентгеновское исследование. Стартовой точкой в создании «протезов-биосенсоров» является титан – наиболее популярный материал в имплантологии благодаря его прочности и биосовместимости. После химической и электрической обработки поверхности титанового имплантата на ней образуются микроскопические

впадины. В этих впадинах затем выращивают углеродные нанотрубки-«антенны». На таким образом модифицированную поверхность наносились живые клетки. По электрическим свойствам структуры учёные могли определить, что росло на поверхности имплантата: кость, воспалённая шрамовая ткань или бактериальная биоплёнка. Такая модифицированная поверхность не только позволяла просто оценить качество интеграции протеза с клетками, но и сама способствовала росту костной ткани. На поверхности с углеродными нанотрубками костная ткань росла вдвое быстрее, чем на немодифицированной поверхности титана, а также содержала больше кальция. Уэбстер видит несколько возможных объяснений этому эффекту. Нанотрубки могли «мимикрировать» под волокнистую структуру костной ткани, облегчая рост клеток. Кроме того, электропроводность нанотрубок могла как-то стимулировать клеточный рост. Следующим шагом на пути к созданию «умных» имплантатов должно стать создание устройств, способных не просто оценить рост кости вокруг них, но и реагировать на медицинские проблемы. Углеродные нанотрубки можно было бы заполнять теми или иными препаратами, выделяемыми в той или иной ситуации. Например, при обнаружении формирования биоплёнки на поверхности имплантата можно было бы доставить антибактериальное лекарство прямо в очаг инфекции. Возможно использование и многих других препаратов, от противовоспалительных до стимуляторов роста костной ткани. Однако, остаётся ещё вопрос безопасности. Дело в том, что углеродные нанотрубки не являются биodeградируемыми. Кроме того, в литературе встречаются противоречивые оценки их безопасности для применения *in vivo*, что, вероятно, обусловлено различными методами изготовления.

#### *Нано-рожки из нанотрубок в доставке лекарств*

Как сообщает Nanotechweb, ученым удалось синтезировать конгломераты из углеродных нано-рожек (carbon nanohorns — CNHs). Об открытии сообщил китайский учёный Фенгбоа Жан (Fengboa Zhang) из университета Тяньжин и его коллеги из университета Нанкай (Tianjin и Nankai) Китая.



Конгломерат из углеродных нано-рожек хорошо растворим в воде и при их производстве легче избежать агломерации наноматериалов, чем при производстве аналогичных углеродных наноструктур – нанотрубок. Отдельный нано-рожек представляет собой конусообразную нанотрубку, закрытую с узкой стороны. Силы Ван-дер-Ваальса заставляют нано-рожки собираться вместе в сферические структуры диаметром до 100 нанометров, похожие на цветы.

Нано-рожки имеют преимущества перед наночастицами и нанотрубками при внутриклеточной доставке медикаментов, распространенной в настоящее время в исследовательских работах по фармацевтическим средствам будущего. Их конусообразная полость может хранить как цепочки ДНК для генной терапии, так и обычные медикаменты.

### *Наноигла*

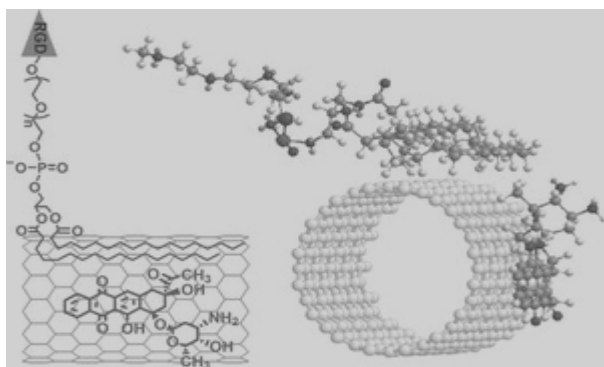
Ученым из США удалось впервые проткнуть живую клетку нанотрубкой без ее гибели и доставить в клеточную цитоплазму «полезный груз». Как сообщает PhysOrg, для того, чтобы изучить процессы, проходящие внутри клеточной цитоплазмы или в органеллах необходим специальный инструмент, позволяющий проникать внутрь клеток без существенного повреждения мембраны. Наиболее подходящими на роль «иголки» в наноразмерном диапазоне являются углеродные нанотрубки. Они имеют характерную игловидную форму и достаточно гибки и жестки, чтобы проткнуть мембрану. Однако самое главное то, что с их помощью можно доставлять внутрь клетки лекарства и фрагменты ДНК. Ученые из Калифорнийского Университета (University of California) и Национальной Лаборатории Беркли (Berkeley National Laboratory) представили «нано-иглоку» на основе углеродной нанотрубки, способную протыкать клеточную мембрану без ее повреждения даже при повторной «инъекции» через полчаса. Предыдущие методы «протыкания» мембраны углеродными нанотрубками приводили к гибели клетки через несколько секунд после проникновения нанотрубки внутрь клетки. Как говорят ученые, им впервые удалось создать инструмент с точным пространственным позиционированием, способный доставлять внутрь клетки дозированные порции различных молекул и отрезков ДНК. Нанотрубки безболезненно проникают внутрь клеточной мембраны благодаря малому диаметру. Так, например, отверстие в клеточной мембране, оставленное нанотрубкой диаметром 1 нанометр, достаточно быстро затягивается благодаря липидной диффузии – пассивного перемещения молекул мембраны. Установка исследователей состоит из зонда атомно-силового микроскопа, к которому прикреплена многослойная углеродная нанотрубка. Сам же атомно-силовой микроскоп управляет иглой с нанометровым разрешением. В эксперименте, который продемонстрировали ученые, груз, который нанотрубка-игла должна была доставить внутрь клетки, состоял из флуоресцентных квантовых точек. Целью наноиглы была культура HeLa – раковых клеток эпителия человека. После успешного позиционирования иглы (на это ушло около 30 минут) и последующей инъекции квантовых точек, ученые могли наблюдать кластеры квантовых точек размером от 50 до 100 нанометров внутри клетки. Доставка генов и молекул РНК внутрь клетки – одно из потенциальных применений нового инструмента. Наноигла также позволит больше узнать о внутриклеточных процессах.

### *Нанотрубки могут открыть новую эру в лечении болезней*

Интересные результаты были недавно получены в Фордемском Университете (Fordham University) в области бионанотехнологий. Группа Ипситы Банерджи (Ipsita Banerjee) исследовали взаимодействие живых клеток с нанокристаллами фосфата кальция (основного материала, входящего в состав костной ткани), которые были приготовлены на пептидных нанотрубках. Исследователям удалось добиться того, чтобы клетки не просто не гибли, но начали размножаться. Таким образом, было продемонстрировано, что искусственно выращенные нанокристаллы фосфата кальция могут включаться в состав живой ткани – а в будущем, вероятно, и в человеческие кости. Группа Банерджи занимается разработкой

биомедицинских приложений нанотрубок, в частности – для регенерации костной ткани, а также для борьбы с болезнью Альцгеймера. Помимо этого, они работают над промышленным использованием нанотрубок – для создания наносенсоров, способных обнаруживать присутствие бактерий, вирусов и газов. На сегодняшний день исследователи работают с мышинными фибробластами; в течение ближайших лет они планируют начать эксперименты на человеческих тканях. Если подобные синтетические вещества окажутся способными помочь в регенерации костей, восстановлении мышц или предотвращении заболеваний, это может открыть новую эру в лечении заболеваний, начиная с остеопороза и заканчивая болезнью Паркинсона.

#### *Углеродная нанотрубка как многофункциональное лекарство*



Исследователи Стэнфордского Университета показали, что углеродные нанотрубки, покрытые полимером для биосовместимости способны транспортировать как противораковые препараты, так и флюоресцирующие вещества для диагностики. В работе, опубликованной в ACS Nano, удалось показать, что одностенные углеродные нанотрубки, растворенные в воде с помощью покрытия из полиэтиленгликоля, поглощали противораковый препарат доксорубин.

Причем в кислой среде раковых клеток (в отличие от крови) препарат быстро покидал нанотрубки. Кроме того, исследователи показали, что таким же образом можно доставлять и флюоресцирующие молекулы (флюоресцин) для диагностических целей. Количество связанных молекул лекарства зависит от диаметра нанотрубки, таким образом можно регулировать «дозы» препаратов. В работе вводится понятие функционального разбиения (functionalization partitioning) нанотрубок, которое возникает благодаря использованию различных функциональных «дополнений».

#### *Токсичность углеродных нанотрубок уже не вызывает сомнения*

Однослойные углеродные нанотрубки, как установили ученые, проявляют сильную противомикробную активность. Как сообщают ученые из Йельского Университета (Yale University), прямое взаимодействие нанотрубок с клеточными мембранами ведет к их повреждению и гибели клетки. Опыты ученых проводились на культуре достаточно распространенной бактерии кишечной палочки – E. coli. Многие полагают, что токсичность наноматериалов не зависит от их морфологии, а напрямую связана с примесями. Однако данная работа ученых из Йеля показала, что это не так. Бактерии E. Coli подвергались обработке нанотрубками в течение часа, в результате чего большая часть бактерий погибла. Как говорят исследователи, многослойные нанотрубки не так опасны для бактерий, как однослойные. Это связано, в первую очередь, с пропорциями – отношением длины нанотрубки к ее диаметру.

Естественно, исследователи отметили, что нанотрубки в чистом виде токсичны для человека и животных, и их длительное воздействие на организм сказывается негативно.

### *Массовое производство нанотрубок опасно*

Согласно недавнему выступлению ученых из Массачусетского Технологического Института (MIT) на заседании Американского Химического Общества, (American Chemical Society), интенсивное производство углеродных нанотрубок может серьезно повлиять на мировую экологию. Побочные продукты производства УНТ достаточно агрессивны: это целый коктейль, состоящий из канцерогенных веществ, токсичных газов, и мелкодисперсных частиц. Детальный анализ самого распространенного метода производства нанотрубок, химического осаждения в паровой фазе (CVD), показал наличие как минимум 15 ароматических углеводородов, в том числе были обнаружены 4 токсичных полициклических углеродных соединения. Наиболее вредным в составе «нанотрубочного коктейля» был признан полициклический бензапирен, широко известный канцероген, действующий на ткани человека. Другие составляющие побочного производства CVD-метода представляют собой прямую угрозу озоновому слою планеты. Поэтому на встрече Американского Химического Общества ученые предложили заняться поиском более экологически чистого метода производства нанотрубок. Либо же производителям придется серьезно «очищать» последствия CVD-техпроцесса, что, естественно, вызовет увеличение стоимости нанотрубок.

## **2.6 Нанотрубки и новая энергетика**

### *Пьезоэлектрическая пластмасса*

Дэвид Керрол из университета Клемсона (Южная Каролина, США) работает над пьезоэлектрической пластмассой – материале, который генерирует напряжение, если на него нажать или нагреть. Ученый обнаружил, что полимер, широко используемый в датчиках ультразвука - поливинилиден фторид, становится в три раза более чувствителен к давлению, когда в него вводят нанотрубки. И нужно их совсем немного - по одной нанотрубке на 8000 полимерных молекул поливинилиден фторида. Вращение, растяжение, сдавливание и другие процессы, используемые для превращения пластмасс в изделия, обычно уничтожают особую молекулярную структуру - ту, которая делает поливинилиден фторид пьезоэлектрической пластмассой. Обнаружено, что нанотрубки позволяют сохранить пьезоэлектрические свойства при любых деформациях без разрушения. Химическая промышленность уже производит поливинилиден фторид в значительных количествах. Необходимо научиться изготавливать из этого полимера волокна. Из таких волокон, по мнению ученого, можно ткать паруса. И они под напором ветра будут вырабатывать электричество, достаточное для обогрева и освещения судна. А в будущем появится возможность создавать гигантские пьезокристаллические поверхности, способные генерировать электричество для домов. Опять же от ветра.

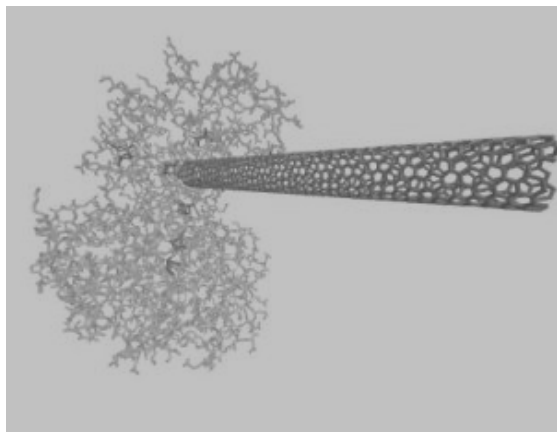
Керрол попробовал добавить нанотрубки в пластмассовые солнечные батареи. И обнаружил, что они в 50 000 раз повышают свою эффективность. А это серьезное достижение, так как полимерные солнечные батареи несравненно дешевле кремниевых. Их можно было бы выпускать огром-

ными листами. С КПД пока проблемы - очень низкий. Когда полимер поглощает солнечный свет, то эмитирует электроны и положительно заряженные дырки. Они двигаются по материалу к электродам, производя при этом электрический ток. До сих пор пластмассы демонстрировали слабый эффект, потому что электроны и дырки с трудом перемещались по полимеру. Они то и дело встречались - рекомбинировали, не добираясь до электродов. Именно поэтому КПД полимерных солнечных батарей составлял порядка 0.0001 процента. То есть, из миллиона фотонов лишь один генерировал электрический ток. И срок службы у батарей был очень недолгим. Созданная внутри пластмассы проводящая сеть из нанотрубок позволяет электронам и дыркам легко достигать электродов. Команда Керрола изготовила долговечные солнечные батареи, способные преобразовать пять процентов энергии света в электричество. Хотя лучшие кремниевые солнечные элементы во много раз более эффективны, Керрол предсказывает сильный интерес к его материалу, потому что из него можно было бы делать тканые солнечные батареи. А из них, к примеру, туристические палатки, способные питать электроплитки.

### *Самый черный материал*

Ученый из Хьюстонского университета Пуликел Аджаян изобрел самый черный материал, известный на сегодняшний день. Особое покрытие из углеродных нанотрубок отражает лишь 0,045% света. Это в 100 раз темнее, чем существующая на сегодняшний день самая черная краска. Ожидается, что полученный материал найдет практическое применение при производстве солнечных батарей.

### *Новый биогибрид для топливных элементов*



Ученые из Колорадо сообщили о первом успешном «нанализывании» энзима гидрогеназы на углеродную нанотрубку с сохранением стабильного электрического контакта между ними. Как говорят исследователи, этот белок, возможно, сыграет большую роль в энергетике, основанной на топливных элементах. Известно давно, что энзим гидрогеназа – перспективная основа водородной энергетики. Он играет важную роль в окислении водорода в топливных ячейках. Правда, для его успешного использования

в катализе, энзим нужно «приручить». Руководители проекта, исследователи Майкл Хебен (Michael J. Heben) и Пол Кинг (Paul W. King) из Национальной Лаборатории Возобновимой Энергии (National Renewable Energy Laboratory), рассказывают, что им удалось добиться успешного присоединения энзима к поверхности углеродной нанотрубки. Топливные элементы, в которых будет использоваться бактериальный энзим гидрогеназа примечательны еще и тем, что в них происходит окисление водорода с образованием электричества, практически без возникновения вредных веществ, вызывающих загрязнение. Но до сих пор ученым не удалось присоединить энзим таким образом, чтобы между ним и его «носи-

телем» сохранялся стабильный электрический контакт. Это удалось установить, используя фотолюминесцентную спектроскопию. До сих пор роль катализатора в топливных элементах выполняет дорогостоящие платиновые элементы. Предполагается, что новый «биогибрид» сможет заменить дорогостоящую платину в топливных элементах, сделав их, таким образом, дешевле и доступней.

#### *Лампа накаливания на основе двухслойных углеродных нанотрубок*

В первых лампах накаливания, изобретенных более 120 лет назад, в качестве источника света использовалась графитовая нить, нагреваемая под действием электрического тока до температур, при которых она испускает интенсивное оптическое излучение. Дальнейшее развитие техники привело к замене графитовой нити на вольфрамовую, которая оказалась более технологичной при изготовлении. В настоящее время лампы накаливания вытесняются более экономичными люминесцентными лампами. Однако до сих пор лампы накаливания остаются наиболее распространенными в быту, поскольку их световые характеристики лучше всего соответствуют восприятию человеческого глаза. Открытие углеродных нанотрубок, обладающих повышенной механической, термической и химической стабильностью в сочетании с хорошими электрическими свойствами, стимулирует возможности совершенствования ламп накаливания, в которых в качестве источника света используется жгут УНТ. Детальное сравнение световых характеристик ламп накаливания на основе УНТ с традиционными источниками, в которых используется вольфрамовая нить, выполнено в одном из университетов Пекина (КНР). Двухслойные УНТ в виде пленок были синтезированы стандартным методом химического осаждения паров (CVD) с использованием в качестве исходного вещества смеси ксилола и ферроцена с добавкой серы. После проведения стандартной процедуры очистки пленку сворачивали в нити диаметром 0.06, 0.1 и 0.15 мм, которые использовали в качестве нити накаливания. Нить длиной около 20 мм подвешивали в колбе между двумя металлическими контактами, после чего колбу откачивали и отпаивали. Результаты сравнительных испытаний светоотдачи ламп накаливания с вольфрамовой и УНТ нитью показали, что светоотдача лампы на основе УНТ примерно вдвое превышает соответствующую величину для вольфрамового источника. Еще одной важной особенностью ламп рассматриваемого типа является сравнительно низкое напряжение питания, позволяющее использовать эти лампы на борту автомобиля или летательного аппарата. Выполненные измерения указывают на сохранение стабильных параметров лампы накаливания с УНТ нитью в течение 3000 часов.

#### *Хранение энергии в листе бумаги*

Исследователи из Ренсселеровского Политехнического Института разработали новое устройство для хранения электроэнергии, выглядящее, как обыкновенный лист чёрной бумаги. Нанотехнологическая батарейка обладает малым весом, малой толщиной и полной гибкостью — то есть, соответствует главным требованиям будущих электронных устройств, имплантируемого медицинского оборудования и транспортных средств. Помимо этого, устрой-



ство может работать при температурах от  $-70$  до  $150^{\circ}\text{C}$  и выполнять функции как батареи, так и конденсатора высокой ёмкости. Сходство нового устройства с листом бумаги не случайно: более 90 процентов новой батареи состоит из целлюлозы. Внутри бумаги находятся углеродные нанотрубки, выполняющие функции электродов и позволяющие материалу проводить электричество. Сама же бумага пропитана электролитом — ионной жидкостью. Процесс изготовления устройства напоминает обычную печать. Более того, биосовместимость нового устройства означает, что оно может быть использовано для обеспечения энергией устройств, работающих внутри человеческого тела. При этом авторы работы продемонстрировали, что «бумага», напечатанная без добавления электролита, может использовать электролитические вещества, содержащиеся в жидкостях организма.

#### *Фуллерен+нанотрубка=солнечный элемент*

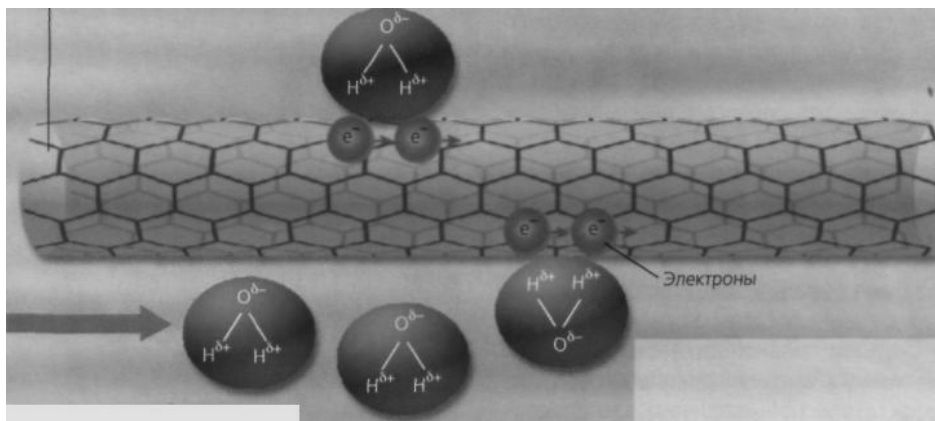
Исследователи Института Технологии в Нью-Джерси (NJIT) создали недорогой солнечный элемент, который может быть нанесен в качестве краски или напечатан на гибких пластмассовых листах. Соменат Митра (Somenath Mitra) и его команда взяли углеродные нанотрубки и объединили их с фуллеренами, чтобы сформировать змееподобные структуры. Солнечный свет служит для возбуждения полимеров, а фуллерены захватывают электроны. Нанотрубки служат молекулярными проводниками.

#### *Трехмерные солнечные элементы повышают эффективность и уменьшают размер*

Предложены (Лаборатория электрооптических систем Технологического исследовательского института Джорджии GTRI) новые солнечные элементы, в дизайне которых используются башни из углеродных нанотрубок. Уникальные трехмерные солнечные элементы, которые захватывают почти весь падающий свет, смогли повысить эффективность фотоэлектрических (ФЭ) систем, одновременно уменьшая их размер, вес и механическую сложность. Новые трехмерные солнечные элементы захватывают фотоны солнечного света, используя множество миниатюрных «башен». Элементы могут в ближайшее время найти применение на космическом корабле и позволят улучшить эффективность фотогальванических покрытий, что даст возможность работы в широком диапазоне применений. Фотогальванические элементы GTRI заманивают в ловушку свет между «башнями», которые составляют приблизительно 100 мкм в высоту, площадью 40 мкм на 40 мкм и 10 мкм между — и построены из миллионов вертикальных углеродных нанотрубок. Обычные плоские солнечные элементы отражают существенную часть света, который падает на них, уменьшая количество поглощенной энергии. Поскольку «башни» могут поглощать свет, падающий под многими различными углами, новые элементы остаются эффективными даже в рассеянном и отраженном свете. Это позволит их использовать на космическом корабле без механических систем прицеливания, которые поддерживают постоянную ориентацию к солнцу, уменьшая вес и сложность — и улучшая надежность. В обычных плоских солнечных элементах фотогальванические покрытия должны быть достаточно толстыми, чтобы захватить фотоны, энергия которых тогда освобождает электроны фотоэлектрических материалов, создавая электриче-

ский ток. Однако каждый покинувший свое место электрон оставляет позади «дырку» в атомной решетке. Чем большее расстояние требуется электрону, чтобы выйти из материала ФЭ, тем более вероятно, что он рекомбинирует с другой дыркой, уменьшая электрический ток. Поскольку трехмерные элементы поглощают больше фотонов, чем обычные, они могут быть сделаны более тонкими, позволяя электронам быстрее покинуть материал, уменьшая вероятность рекомбинации. Это повышает «квантовую эффективность» – отношение поглощенных фотонов к освобожденным электронам. Изготовление элементов начинается с кремниевой подложки, которая может также служить нижним электродом солнечного элемента. Исследователи сначала покрывают подложку тонким слоем железа, используя процесс фотолитографии, который может создать широкое разнообразие шаблонов. После шаблонную подложку помещают в печь, нагретую до 780 градусов Цельсия. Затем запускают газообразные углеводороды, которые разлагаются на углерод и водород. В процессе, известном как химическое разложение пара, на железной подложке вырастает множество многостенных углеродных нанотрубок. После того как углеродные «башни» выращены, исследователи используют процесс, известный как молекулярная пучковая эпитаксия, чтобы покрыть их теллуридом кадмия и сульфид кадмия, которые служат донорным и акцепторным слоем. Сверху все покрывается тонким слоем окиси индия и олова, проводящего материала, который служит верхним электродом элемента. В законченных элементах углеродные нанотрубки служат и как поддержка трехмерным массивам, и как проводник, соединяющий ФЭ материалы с кремниевой подложкой.

#### *Производство электроэнергии посредством нанотрубок и воды*



Идея о производстве электроэнергии посредством нанотрубок и воды обсуждалась еще в 2001 году. Тогда Петр Краль и Моше Шапиро (Исследовательский институт им. Вейцмана, Израиль) предложили теорию, согласно

которой поток полярных молекул воды, текущий по нанотрубному проводнику, должен увлекать за собой электроны в ее стенках. Поскольку электроны могут двигаться вдоль трубки, то течение полярной жидкости создает малый, но полезный электрический ток. Аджай Соуд (Индийский научный институт, Бангалор) вместе со своими коллегами из Рамановского исследовательского института проверили эту теорию. Они прикрепили электроды к вершине и днищу пучка беспорядочно ориентированных нанотрубок, опустили всю конструкцию в стеклянную трубу метровой длины и стали прокачивать воду, измеряя напряжение на пучке. При скорости воды два миллиметра в секунду напряжение составляло 2.7 милливольт. Когда воду направляли в обратную сторону, то менялась и полярность генерируемого напряжения. Соуд также показал, что его можно уве-

личить, добавив в воду соляную кислоту, за счет которой возрастает число положительно заряженных ионов. Зарегистрирован патент на новую технологию производства электроэнергии. Осталось реализовать ее на практике. Полагают, что можно было бы оснастить ими больных людей. Крошечные нанотрубки можно разместить внутри кровеносных сосудов и получать электричество для питания имплантатов типа кардиостимуляторов или биодатчиков, следящих за состоянием организма.

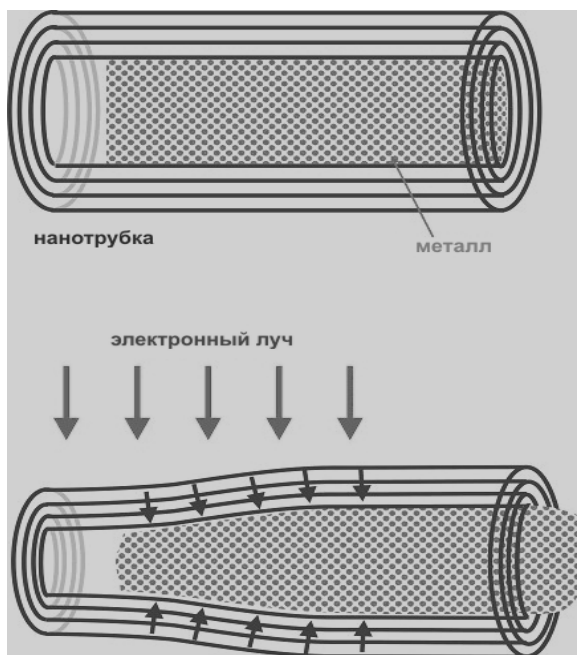
## 2.7 Нанотрубки - «химические реакторы»

### *Производство этанола внутри углеродных нанотрубок*

Наличие внутри углеродной нанотрубки полости, в которой может уместиться многоатомная молекула, позволяет рассматривать этот объект как сверхминиатюрный химический реактор, используемый для синтеза новых химических соединений. Преимущества такого подхода к химическому синтезу связаны с возможностью концентрации реагентов и катализатора в ограниченном объеме, а также с изоляцией реагентов от внешнего воздействия. Эффективность данного метода синтеза продемонстрирована недавно группой исследователей из Академии наук Китая, которым удалось осуществить внутри УНТ синтез этилового спирта из газовой смеси монооксида углерода и водорода. Этанол получил широкую популярность в наши дни. Интерес вызван применением его в качестве возобновляемого топлива, альтернативного бензину. Использование биомасс для производства топлива на основе этанола порождает бурные разногласия, связанные с экономическими и экологическими преимуществами данного метода. Кажется, что углеродные нанотрубки могли бы помочь в решении этой проблемы. Углеродные нанотрубки широко известны как перспективные и многообещающие материалы для катализа: в качестве непосредственно катализаторов, каталитических добавок или носителей. В качестве катализатора использовались наночастицы Rh и Mn с добавлением Li и Fe с поперечным размером 1-2 нм, которые вводились в полость многослойных УНТ, имеющих внутренний диаметр 4–8 нм и длину 250–500 нм. Наблюдения показывают, что около 80% наночастиц были распределены внутри каналов УНТ, в то время как остальная часть находилась на внешней поверхности нанотрубок. Для сравнения аналогичный катализатор был изготовлен с использованием в качестве основы SiO<sub>2</sub>. Сравнение показывает, что выход этанола при использовании реактора на основе УНТ (84.4 моль моль<sup>-1</sup>Rh час<sup>-1</sup>) примерно вдвое превышает соответствующую величину для SiO<sub>2</sub>. При этом использование реактора на основе УНТ в течение 180 часов не привело к сколько-нибудь заметной дезактивации. Это первый пример, когда активность и селективность газофазной металкатализируемой реакции существенно повышаются в результате проведения ее в таком реакционном сосуде, как нанотрубки. По мнению исследователей, наблюдаемый эффект объясняется уникальным распределением электронной плотности внутри нанотрубок. Когда углеродный лист сворачивается в трубку, образуются деформации, которые «выталкивают» большую часть электронов наружу нанотрубки. Такое распределение электронов позволяет катализатору более эффективно расщеплять связи между молекулами углерода и кислорода.

## Нанотрубки-металлурги

Ученые из политехнического института Ренслеера (Rensselaer Polytechnic Institute) совместно



с коллегами из Германии, Голландии и Финляндии установили что нанотрубки могут обрабатывать металлы и другие материалы весьма необычным способом. Оказалось, что нанотрубки могут обрабатывать нанометровые порции металла технологией холодной обработки, выступая в роли объемного пресса. Так, если многослойную углеродную нанотрубку, содержащую внутри металл (железо, карбид железа или кобальт), подвергнуть воздействию электронного луча с высокой энергией, то можно вытягивать из металлов наноструны. Это стало возможным благодаря изменению морфологии нанотрубки из-за воздействия электронного луча. Как только высокоэнергетические электроны выбивают из нанотрубки отдельные атомы углеро-

да, она равномерно сужается, приводя к деформации любое вещество, находящееся внутри. Удивительно, что изменение кристаллической структуры нанотрубки по силе воздействия может обрабатывать такие твердые материалы как кобальт или карбид железа. Отмечена высокая мобильность элементов кристаллической структуры многослойной нанотрубки при температуре около 600 °С. Изменение ее морфологии с помощью луча электронов позволило создать нанометровый экструдер, который выдавливает внутренний материал с большим усилием. Как показали измерения, нано-экструдер работает с усилием около 40 ГПа в осевом направлении нанотрубки. Это очень большая величина для наноразмерного диапазона. К примеру, расчетное давление внутри земного ядра – 350 ГПа.

## 2.8 Нанотрубки для военных

*Эластичные нанотрубки станут основой бронезилетов*

Австралийские ученые Лианчи Жанг (Liangchi Zhang) и Каузала Милваганам (Kausala Mylvaganam) из Сиднейского университета исследовали возможность применения материалов на основе нанотрубок в качестве основы для бронезилетов. Прочность наноматериалов хорошо известна и работа не привлекла бы к себе внимания, если бы не один аспект – она была посвящена совершенно другому свойству нанотрубок, которое ученые назвали «пулеотталкивающим» (bullet-bouncing). Большинство пулезащитных материалов изготовлены на основе высокопрочных полимеров, таких как кевлар (Kevlar), туарон (Twaron) или динима (Dyneema). Они останавливают продвижение пули и перераспределяют кинетическую энергию последней по всему объему защитного материала. В результате подобного столкновения облаченный в современную броню человек получает удар не локально, а по всей площади бронезилета, и выживает, однако с синяками и ушибами внутренних органов. Субмикроско-

пические полые углеродные волокна значительно более эластичны, чем выше указанные полимеры. Под воздействием снаряда нанотрубка начинает прогибаться поглощая кинетическую энергию пули и замедляя ее скорость. Затем происходит восстановление прежней формы волокна, сопровождающееся обратной передачей энергии пуле – своеобразным отталкиванием ее от себя. В результате энергия пули поглощается значительно более эффективно и человек получает значительно меньше повреждений. Согласно заявлению исследователей, им удалось построить точную компьютерную модель процессов происходящих при попадании пули в материал, сделанный на основе углеродных нанотрубок. Ученые утверждают, что углеродные нанотрубки с большим диаметром успешнее поглощают энергию снаряда, чем таковые с малым диаметром. На основании модели также установлено, что минимальная толщина наноуглеродного бронежилета, способного препятствовать проникновению пули, равняется 0.6 мм.

### *Солдат будущего*

На базе Массачусетского технологического института (МТИ) был создан Институт Солдатских Нанотехнологий для разработки экипировки и вооружения «солдата будущего». Основатели института со стороны МТИ и армия США выделили на исследования грант 50 миллионов долларов. Эдвин Томас, глава института, сказал, что «на разработку военного обмундирования и оружия, существенно улучшенного с помощью нанотехнологий, потребуется не менее 20 лет». В институте ведется разработка в рамках семи проектов, каждый из



которых составляет отдельный «кирпичик» будущего солдата. В работе участвуют 37 ученых из 8 разных отделений МТИ. Эдвин и исследователи предлагают существенно новую концепцию солдата. Они хотят сделать из человека, обмундирования и оружия некий гибрид, элементы которого будут настолько тесно связаны между собой, что полностью экипированного солдата будущего можно будет назвать отдельным организмом — автономным, быстродействующим, выживаемым. По словам Томаса, с помощью традиционных технологий таких результатов достичь трудно, хотя и возможно. На недавней выставке в Капитолии члены Конгресса США смогли увидеть две «демонстрационные модели» солдат: образца 2010 и 2020 года. Там же был представлен видеоролик, объясняющий работу новых костюмов и их отличие от современных.

### **Конструкция**

Боевой бронежилет толщиной всего несколько миллиметров, названный исследователями «динамическая броня», составляющий одну из основных деталей экипировки солдата, будет облегчать его наподобие водолазного костюма. При этом в его тонком слое будут содержаться довольно сложные молекулярные компоненты, с помощью которых новая форма будет и бронежи-

летом, и универсальным медицинским диагностическим инструментом, и экзоскелетом. Обмундирование солдата, воевавшего в Ираке, весило 48 килограмм. Обмундирование 2010 года будет весить 20 килограмм. Сколько будет весить броня 2020 года, исследователи пока не уточняют. Но вряд ли солдат будет носить на себе броню. Скорее всего, броня сама будет его носить. Все жизненно важные параметры солдата (пульс, кровяное давление, энцефалограмма, температура тела и др.) будут измеряться встроенными в костюм датчиками. Состояние солдата будет выведено как на проектор на шлеме, так и на медицинский компьютер, который будет принимать решения о трансформировании костюма в экзоскелет или броню мгновенно и независимо от солдата. Ряд полимерных актюаторов, из которых будет состоять костюм, по сигналу от медицинского компьютера будут делать определенные его участки жестче или мягче. Если, например, солдат ломает ногу, местный экзоскелет позволит захватить ее в искусственные шины, сформированные тканью костюма.

Специально сконструированные наномашин-усилители, входящие в состав экзоскелета брони 2020, смогут увеличить силу солдата на 300%. Униформа образца 2010 года может «усилить» солдата только на 35%.

Томас заявляет, что ответная реакция костюма будет аналогична работе подушек безопасности в автомобилях. «Меньше секунды пройдет между детектированием удара или кровотечения, и ответной реакцией костюма. И все это благодаря существующим МЭМС-акселерометрам», — говорит Томас. Естественно, что через несколько лет речь уже будет идти о НЭМС-акселерометрах. И именно они наверняка будут использоваться в качестве детекторов ударов в солдатском костюме. Исследователи поясняют, как они будут работать над созданием экзоскелета. Для обеспечения нужного быстродействия актюаторы должны быстро принимать нужное положение в зависимости от поступившего сигнала. Для этого необходимо поработать с уже имеющимися полимерами, найти методы их «быстрой» самосборки в нужные структуры, и сделать их электропроводными. Далее необходимо узнать, будут ли эти полимерные материалы совместимы с живой тканью при длительном контакте. И, наконец, воспользовавшись математическим моделированием, вычислить наиболее оптимальные места для размещения датчиков, их количество и типы. Далее действуют программисты — они пишут программное обеспечение для медицинского компьютера. Для того, чтобы сделать костюм толщиной в несколько миллиметров достаточно прочным (постоянное использование экзоскелета может вызвать большие энергетические затраты), исследователи хотят создать его на основе структуры паутины. Паутина прочна, водостойчива, гибкая и легкая, поэтому есть все основания полагать, что ее модификации будут хорошей базой для обмундирования. Паола Хэммонд, руководитель команды по биологической и химической защите Института Солдатских Нанотехнологий, говорит, что «изучив структуру паутины, мы создали нановолокна из полиуретана диаметром около 100 нм, которые структурно похожи на обычную паутину, только гибче, легче и жестче настоящей». Для того, чтобы сделать новый материал жестким, исследователи добавили к новым нановолокнам наночастицы, присоединяющиеся к определенным участкам волокон, соединяя их между собой и таким образом делая новый материал прочнее. Одежда на основе искусственной паутины будет гораздо

прочнее обычной, и ее будет трудно износить или разрезать. Также добавление различных наночастиц к нановолокнам позволяет изменять их электропроводность. Так в костюме можно создать участки проводимости, связав расположенные внутри него сенсоры с компьютерами и обеспечив передачу энергии к наноактюаторам экзоскелета. Новые материалы на основе нескольких полимеров позволят защитить солдата от попадания пуль и осколков. Исследователи ведут разработки в направлении энергопоглощающих полимеров на основе жидких кристаллов, которые при их деформации распределяют энергию по всей поверхности. Вполне возможно, что исследователи смогут утилизировать энергию пуль и осколков, попадающих в солдата. Также планируется снабдить костюм солдата рядом гибких солнечных панелей, которые будут вмонтированы в костюм. Тогда автономность солдата заметно возрастет. Как сказал один из исследователей, новая броня сможет принять неограниченное количество пуль, в то время как современные бронежилеты после попадания определенного количества пуль приходят в негодность.

Одна из важнейших проблем в разработке костюма — создание эффективной гибридизации организма человека с механизмами костюма. Исследователи давно занимаются производством нанометровых трубок (не обычных углеродных нанотрубок) для того, чтобы создать работоспособные биологические лаборатории-на-чипе. Для того, чтобы эффективно распознать химическую или биологическую атаку, исследователи предложили использовать обычную человеческую печень. Как известно, этот орган очень чувствителен к различным вирусам и ядам. Исследователи изготовили чип, на котором содержится около 1,5 миллионов живых клеток печени для того, чтобы вовремя сообщить солдату о опасности. Под руководством Линды Гриффит отдел из Института Солдатских Нанотехнологий создал мобильную и компактную версию печени. Чип представляет собой две ультратонкие пластины из кремния, разделенные рядом микроканалов. Далее на поверхность одной из пластин помещают живые клетки печени, которые располагаются в ячейках микронных размеров. Как только клетки «расположатся» внутри чипа, он представляет собой биореактор, способный производить специфические вещества при воздействии на него другими веществами и микроорганизмами. Через чип постоянно циркулирует вода, снабжая клетки питательными веществами. Через время клетки организуются в такие же структуры, как и в живой печени. Тогда чип начинает работать. Как только к клеткам поступят вещества, вредные для человека, они выработают определенный химический ответ, который будет интерпретирован медицинским компьютером, и солдат получит сообщение об опасности. Искусственная печень может обнаружить вредные вещества в очень малых концентрациях, что дает возможность солдату защититься от химической или биологической атаки раньше, чем она станет смертоносной.

### **Интерфейс**

Модель 2010 года была названа исследователями «F-16 на ногах», поскольку система позиционирования и навигации, расположенная в заплечном рюкзаке солдата, позволяет проделывать все те операции по навигации, что и компьютеры самолета F-16. Шлем солдата оснащен сенсорами, детектирующими вибрации костей черепа и челюстей. Эта система успешно заменяет обычный микрофон, использовавшийся ранее. Весь обмен информацией будет произ-

водиться через проектор, который передает информацию прямо на сетчатку. Так у солдата появится ряд «операционных окон» — которые будут информировать солдата о приказах, о противнике, заменят бинокль и приборы ночного видения, а также будут отображать состояние организма. По «видимым» размерам экран будет сопоставим с 17" монитором. Медицинский компьютер модели 2020 года передает важнейшие параметры солдата на камеру, проектирующую изображение на сетчатку глаза. Солдату показывают основные физиологические параметры: пульс, кардиограмму, температуру тела и окружающей среды, радиоактивность среды, калориметр, а также сколько воды выпил солдат. Контроль над количеством жидкости позволит экономнее расходовать воду и предотвратить обезвоживание организма. Если солдат болен, то доктор, находящийся в тысячах километров от него, проанализировав состояние солдата, отдаст соответствующие команды медицинскому компьютеру, который сделает необходимые инъекции и сконфигурирует экзоскелет. Если же солдат не успеет сам вызвать медика, то это сделает его компьютер по данным датчиков, заблокировав солдата в экзоскелете и включив системы жизнеобеспечения. Таким образом, солдат будет «закован в латы» до прихода врача. Солдаты смогут обмениваться данными в реальном времени с транспортными средствами, вертолетами, танками, роботами поддержки и другой техникой. Возможно также дистанционное управление техникой солдатом. Еще, по словам Де Гэя, вертолеты, летящие впереди отряда, будут передавать информацию о противнике солдатам. В новом костюме солдат сосредоточится только на одном — на ведении боя. Эдвин Томас также отметил, что все представленные институтом разработки уже близки к завершению. Следующим этапом будет соединение всех частей в одно изделие.

## **2.9 Наносенсоры**

### *Согнуть и посмотреть*

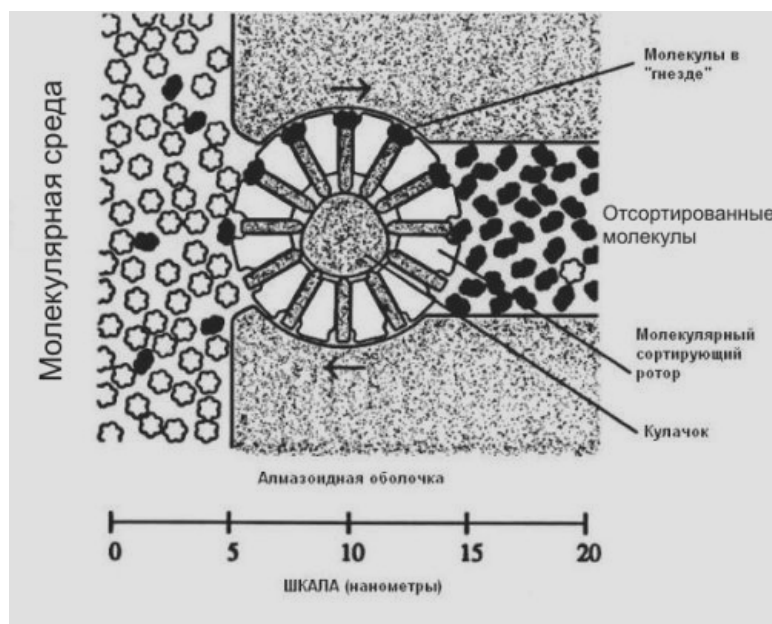
Две группы исследователей независимо друг от друга разработали крохотный датчик, способный обнаруживать и распознавать отдельные белки. В основе устройства – углеродные нанотрубки, генерирующие контрольный электрический сигнал, когда сталкиваются с определенным белком-целью. Сейчас очень непросто обнаружить конкретный белок в смеси из многих других. Нужно подобрать антитела, соответствующие искомому белку-цели, прикрепить молекулу-маркер, которая будет испускать свет, когда антитело свяжется с белком. Процесс долгий. И не всегда эффективный. Доказано, что для многих белков невозможно найти антитела и маркеры, взаимодействующие исключительно с ними. Поэтому исследователи постоянно ищут более плодотворные пути. Так, в 2001 году группа из Гарвардского университета (США) показала, что большинство белков, связываясь с ультратонкими металлическими проволочками, изменяют их проводимость. Эксперимент подхватили две группы из Калифорнии: сначала Джордж Грюнер и Александр Стар из компании Nanotix, а потом Хонгжи Дай и Пол Утц из Стенфордского университета. Обе группы покрывали уже не проволочки, а углеродные нанотрубки оболочкой из полиэтилена и «прошнуровывали» ее молекулами, которые связываются с искомыми белками. Грюнер использовал биотин - малую молекулу, которую «тянет» к белку стрепта-видину. Дай брал антитела к белку, найденному у людей с аутоиммунной болезнью - волчанкой или туберкулезом кожи. Когда искомый белок-цель связыва-



ется с биотином или антителом, полимерный рукав - оболочка нанотрубки - изгибается. И сгибает нанотрубку. Что ведет к уменьшению протекающего через нее тока примерно на 80 процентов - почти в два раза. Такое изменение легко зафиксировать. Исследователи надеются, что множество аналогичных датчиков, каждый из которых будет реагировать на определенный белок, когда-нибудь используют биотехнологические компании для создания так называемого «белкового чипа». Обнаруживая определенные белки, такие приборы помогут диагностировать заболевания, создавать новые лекарства и продвинут вперед новую науку о белках - протеомику.

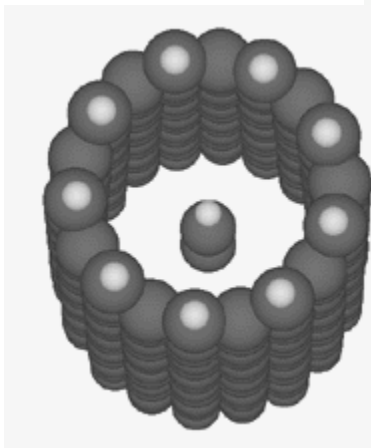
### Нанорецепторы

В процессе работы таких сложных наномашин как нанороботы, нанокomпьютеры, НЭМС, lab-on-chip, возникнет потребность в сортировке отдельных молекул и их идентификации. Проблема наносенсоров представляет сейчас особый интерес для исследователей-нанотехнологов. Как построить такой нанорецептор, который смог бы отделять молекулы только одного типа? Как сделать перепрограммируемый рецептор, который отбирал бы только те молекулы, описание которых в данный момент передает центральный компьютер? Можно ли гарантировать чистоту отбора? На все эти вопросы можно ответить с помощью математического моделирования нанорецепторов и наноструктур. Классический нанорецептор, названный Молекулярным Сортирующим Ротором (далее МСР), предложен Эриком Дрекслером.

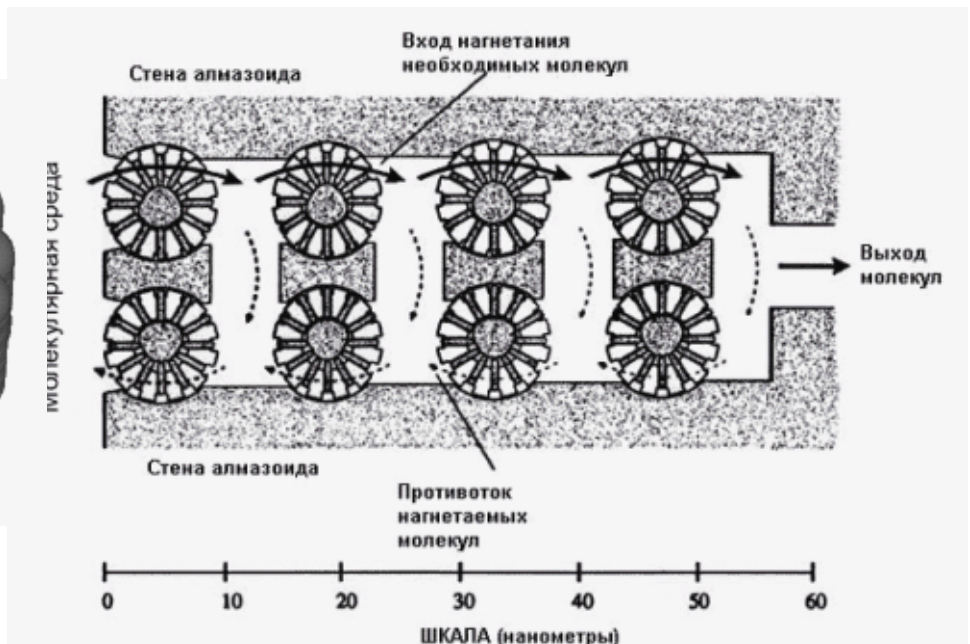


Каждый ротор имеет «гнезда» по окружности, конфигурированные под определенные молекулы. Находясь в окружении молекул «гнезда» селективно связывают заданные молекулы, и удерживают их до тех пор, пока молекула не окажется внутри устройства. От «гнезда» ее отсоединяет стержень, расположенный внутри ротора. Такие роторы могут быть спроектированы из 105 атомов и иметь размеры порядка (7x14x14 нм) при массе  $2 \cdot 10^{-21}$

кг. Они смогут сортировать молекулы, состоящие из 20 и менее атомов со скоростью 106 молекул/сек при энергозатратах в  $10^{-22}$  Дж на 1 молекулу. МСР позволяет создавать давление в 30 000 атмосфер потребляя  $10^{-19}$  Дж. Роторы полностью обратимы и поэтому могут быть использованы как для нагнетания так и для выгрузки газов, воды и глюкозы. Каждый ротор имеет 12 «гнезд» для присоединения молекул, расположенных по длине окружности ротора. Несколько МСР, объединенных в каскад, позволят нагнетать в резервуары химически чистые вещества, в которых не будет ни одной чужеродной молекулы.



Присоединительные "гнезда" роторов имеют специфическую струк-



туру и будут производиться путем конструирования атом-за-атомом по примеру строения активных центров некоторых ферментов. Так фермент гексокиназа, разрывающий молекулу 6-ти углеродной глюкозы на две 3-х углеродные молекулы при гликолизе, имеет присоединительные "гнезда" для глюкозы. Ральф Меркле предполагает, для большинства «присоединительных гнезд» для молекул, вытянутых в длину, и имеющих линейную структуру, можно использовать нанотрубки. Ральф приводит также результаты расчетов, которые показывают, какого диаметра должны быть нанотрубки для различных молекул. Выглядеть такой рецептор может, как показано на рисунке.

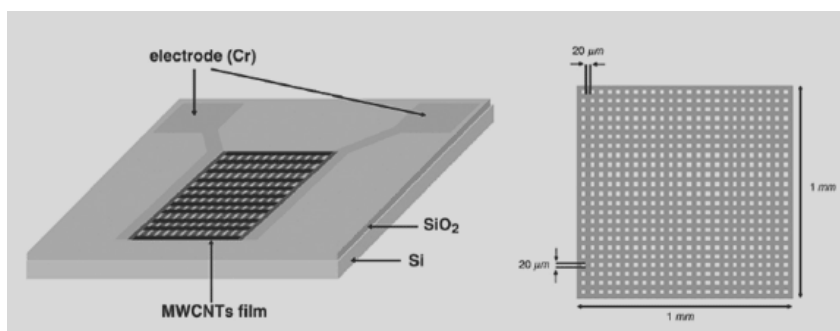
#### *Газовый сенсор на основе углеродных нанотрубок*

Высокая чувствительность электронных характеристик к присутствию молекул, сорбированных на поверхности, а также рекордная величина удельной поверхности, способствующая такой сорбции, делают углеродные нанотрубки перспективной основой для создания сверхминиатюрных сенсоров, определяющих содержание газовых примесей в атмосфере. Принцип работы таких сенсоров основан на изменении вольт-амперных характеристик нанотрубки в результате сорбции газовых молекул определенного сорта на ее поверхности. Однако изготовление такого устройства в коммерческом масштабе наталкивается на трудности, связанные с обеспечением хорошего контакта нанотрубки с измерительным устройством, а также со значительным разбросом электрических параметров индивидуальных УНТ. В этой связи более привлекательными с практической точки зрения представляются устройства, содержащие большое количество нанотрубок. Такие устройства при сохранении миниатюрных размеров существенно проще в изготовлении и обладают более стабильными рабочими характеристиками. Интересный механизм действия одного из подобных устройств был продемонстрирован недавно группой сотрудников Исследовательского Центра Тулузы (Франция), которые обнаружили существенную зависимость характера пропускания микроволнового излучения материала, содержащего двухслойные нанотрубки, от содержания примесей в атмосфере. Образцы двухслойных нанотрубок диаметром около 2 нм и длиной по-

рядка 10 мкм, отличающиеся повышенной чистотой и высокой воспроизводимостью электрических, магнитных и оптических характеристик, были получены в результате термического разложения метана над катализатором на основе CoMo-MgO. Нанотрубки в виде порошка вводили в полость копланарного волновода (CPW), изготовленного из кремния и укрепленного на тонкой диэлектрической мембране. Результаты измерений коэффициента пропускания микроволнового излучения, а также фазового сдвига волны в указанном спектральном диапазоне указывают на существенные изменения этих параметров в результате сорбции газа. Так, для излучения частотой 60 ГГц изменение коэффициента пропускания составляет 2 дБ, а для фазового сдвига это изменение составляет 25 градусов. Время восстановления исходных характеристик прибора составляет несколько часов при комнатной температуре. Это время, однако, может быть многократно сокращено в результате прогрева прибора.

#### *Сенсоры на основе углеродных нанотрубок, определяющие pH раствора*

Углеродные нанотрубки имеют перспективы использования в качестве основы сенсоров – приборов, определяющих характеристики той среды, где они находятся. Это связано с зависимостью электронных характеристик УНТ, таких как ширина запрещенной зоны, концентрация носителей и т. п., от химического состава окружающей среды. В силу такой зависимости вид вольт-амперной характеристики (ВАХ) нанотрубки определяется тем, какого сорта молекулы находятся в контакте с ее поверхностью. Сенсоры на основе УНТ благодаря удачному сочетанию таких качеств, как миниатюрные размеры, хорошая электропроводность, а также химическая и термическая стабильность являются предметом интенсивных разработок во многих лабораториях. Так, недавно в Korea University (Сеул, Ю.Корея) было обнаружено, что ВАХ УНТ обладает чувствительностью к величине pH раствора, омывающего нанотрубку. Это открывает возможность создания сверхминиатюрного сенсора для



определения основной электрохимической характеристики водных растворов. Схема прибора: на кремниевую подложку площадью толщиной 450 мкм нанесен изолирующий слой диоксида кремния

толщиной 150 нм. Подготовленный литографическим методом участок поверхности подложки покрывали частицами Co катализатора, на которых методом химического осаждения паров выращивали пленку многослойных УНТ. По завершении процедуры роста УНТ измеряли ВАХ пленки. При этом на поверхность пленки наносили каплю водного раствора, величина pH которого изменялась от 4 до 10. Результаты измерений демонстрируют заметную чувствительность ВАХ образца к величине pH раствора. В качестве физического механизма, определяющего наблюдаемую зависимость проводимости от pH, авторы выдвигают предпо-

ложение, согласно которому адсорбция гидроксильных групп нанотрубками, создает акцепторный уровень на их поверхности и увеличивает проводимость УНТ.

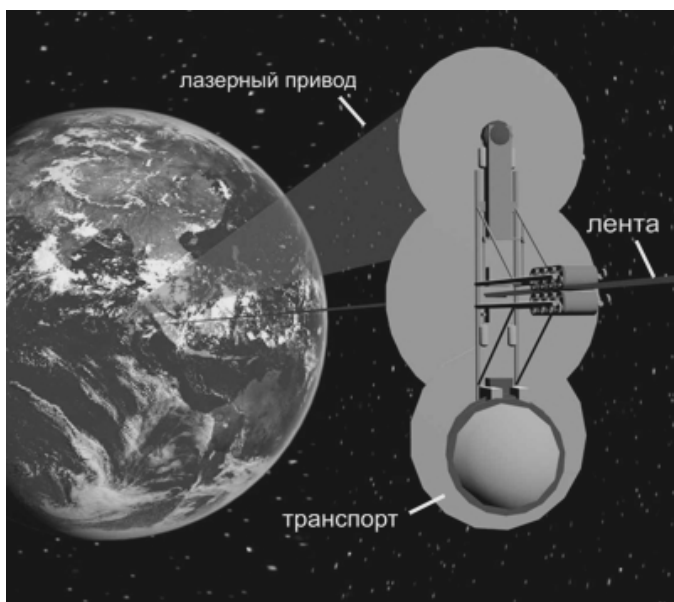
### *Наносенсор для биотехнологических исследований*

Ученым из Японии (Takamichi Hirata, Musashi Institute of Technology, Токио) удалось сконструировать наносенсор нового типа, который может точно и быстро определять присутствие витаминов в растворе. Бионаносенсор состоит из полевого кремний-алюминиевого нанотранзистора (FET), содержащего углеродные однослойные нанотрубки. Наносенсор реагирует на присутствие витаминов в среде изменением полного электрического сопротивления устройства. При этом диагностика происходит всего за 60 с. Новое устройство может использоваться, в основном, для исследований различных биологических процессов, протекающих в живой клетке. Например, с помощью нанобиосенсора упростится исследование транскрипции и репликации молекул ДНК и изучение взаимодействия антитело-антиген. Хирата и его коллеги сделали наносенсор, поместив в чип с FET-нанотранзистором смесь, содержащую однослойные нанотрубки, обработанные белком авидином. Этот белок имеет свойство присоединяться к витамину группы В биотину, формируя связь авидин-биотин. Когда ученые впрыснули биотин внутрь чипа наносенсора, его полное сопротивление выросло благодаря связи биотин-авидин. Другие же витамины, например В1 и С вызывали, напротив, уменьшение полного сопротивления. Нанобиосенсор быстро реагировал на взаимодействия с разными молекулами, а когда его промыли дистиллированной водой, его сопротивление вернулось к номинальному. Это означает, что витамины не связываются напрямую с углеродными нанотрубками, поэтому после очистки наносенсора, его можно использовать повторно. Как говорит Хирата, рост электрического сопротивления обусловлен, в первую очередь, изменением электронного состояния поверхности углеродных нанотрубок из-за возникновения связи биотин-авидин.

## **2.10 Космический лифт**

Канат, сплетенный из нанотрубок, может удерживать у Земли космическую станцию, позволяя подниматься на орбиту и спускаться обратно на лифте. Это фантастика, но которая воплощается в жизнь в проекте NASA т.н. *космического лифта*. Идея космического подъемника более века. Она описана в произведениях Циолковского, писателя-фантаста Артура Кларка. Несмотря на многократные попытки снизить стоимость запуска ракет, по-видимому, радикально удешевить транспортировку грузов и людей на орбиту до стоимости стандартных авиаперевозок на базе современных ракетных технологий принципиально невозможно. Для того чтобы отправлять грузы в космос более дешевым образом, исследователи из Лос-Аламосской национальной лаборатории (США) предложили создать космический лифт. Цена запуска груза с помощью лифта по предварительным оценкам может снизиться с десятков тысяч долларов до \$10 за кг.

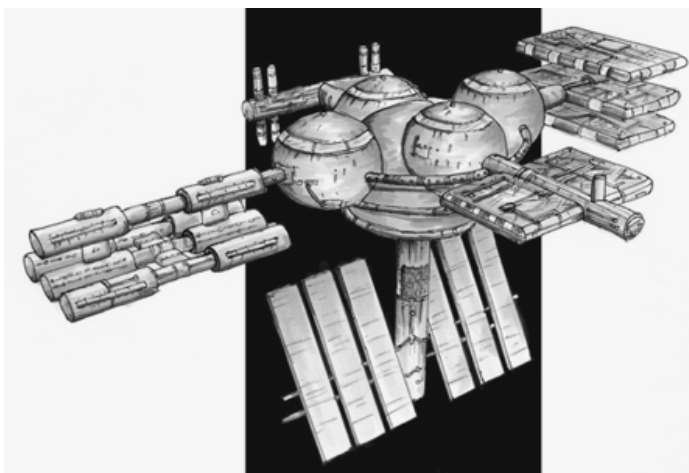
Лифт будет представлять собой кабель, соединяющий орбитальную станцию с платформой на поверхности Земли.



Кабинки на гусеничном ходу будут перемещаться по кабелю вверх и вниз, перенося спутники и зонды, которые нужно вывести на орбиту. С помощью этого лифта на самом верху можно будет построить в космосе стартовую площадку для космических аппаратов, отправляющихся к Луне, Марсу, Венере и астероидам. Оригинально решена проблема подачи энергии к самим лифтовым "кабинам": трос будет покрыт солнечными батареями, либо кабины будут оснащены небольшими

фотоэлектрическими панелями, которые с Земли будут подсвечивать мощные лазеры.

Ученые предлагают разместить наземную базу космического лифта в океане, в экваториальных водах Тихого океана, за сотни километров от маршрутов коммерческих авиарейсов. Известно, что ураганы никогда не пересекают экватор и здесь почти не бывает молний, что обеспечит лифту дополнительную защиту. До сих пор никто не мог предложить материал такой легкости и прочности, чтобы из него можно было бы сделать космический трос. До недавнего времени самым прочным материалом являлась сталь. Но изготовить из стали трос в несколько тысяч километров не представляется возможным, так как даже упрощенные расчеты говорят о том, что стальной трос необходимой прочности рухнул бы под собственной тяжестью уже на высоте в 50 км.



Однако с развитием нанотехнологий появилась реальная возможность изготовить трос с нужными характеристиками на основе волокон из сверхпрочных и сверхлегких углеродных нанотрубок. Правда, пока никому не удалось сделать даже метровый кабель из нанотрубок. Главный элемент подъемника – трос, один конец которого крепится на поверхности Земли, а другой теряется в

космосе на высоте около 100 тыс. км. Этот трос будет не просто "болтаться" в космическом пространстве, а будет натянут как струна, благодаря воздействию двух разнонаправленных сил – центробежной и центростремительной. Чтобы понять их природу, представьте, что вы привязали к веревке какой-нибудь предмет и начали его раскручивать. Как только он приобретет определенную скорость, веревка натянется, потому, что на предмет действует центробежная сила, а на саму – веревку – сила центростремительная, которая ее и натягивает. Нечто подобное произойдет и с поднятым в космос тросом. Любой объект на его верхнем конце или

даже сам свободный конец будет вращаться, подобно искусственному спутнику нашей планеты, только "привязанному" особой "веревкой" к земной поверхности. Уравновешение сил будет происходить, когда центр масс гигантского каната находится на высоте 36 тысяч километров, то есть на так называемой геостационарной орбите. Именно там искусственные спутники висят неподвижно над Землей, совершая вместе с ней полный оборот за 24 часа. В этом случае он будет не только натянут, но и сможет постоянно занимать строго определенное положение - вертикально к земному горизонту, точно по направлению к центру нашей планеты. Для начала строительства космического лифта необходимо будет совершить пару полетов на космических челноках. Они и специальная платформа со своим автономным двигателем доставят 20 тонн троса на геостационарную орбиту. Затем предполагается опустить на Землю один конец троса и закрепить где-то в экваториальной зоне Тихого океана на платформе, похожей на нынешнюю стартовую площадку для запуска ракет. Затем рассчитывают пустить по тросу специальные подъемники, которые будут добавлять все новые и новые слои нанотрубчатого покрытия к тросу, наращивая его прочность. Этот процесс должен занять пару-тройку лет и первый космический лифт будет готов. Любопытные совпадения: в 1979 году писатель-фантаст Артур Кларк в своем романе "Фонтаны рая" выдвинул идею "космического лифта" и предложил заменить сталь на некий сверхпрочный "псевдоодномерный алмазный кристалл", который и стал основным строительным материалом для данного приспособления. Самое интересное, что Кларк почти угадал. Нынешний этап интереса к проекту строительства космического лифта связан именно с углеродными кристаллами - нанотрубками. И что совсем уж удивительно, так это то, что физика - одного из участников разработки космического лифта - зовут Рон Морган. Морганом же звали и персонажа романа Артура Кларка – инженера, построившего космический лифт! Морган настоящий прогнозирует, что первый лифт в космос человечество сможет построить всего через 12-15 лет, что он будет способен поднимать до 20 тонн грузов каждые 3 дня, а его предварительная стоимость составит 10 миллиардов долларов.

*Открытие* углеродных нанотрубок относится к наиболее значительным достижениям современной науки. Эта форма углерода по своей структуре занимает промежуточное положение между графитом и фуллеренами. Однако многие свойства углеродных нанотрубок не имеют ничего общего ни с графитом, ни с фуллеренами. Это позволяет рассматривать и исследовать нанотрубки как самостоятельный материал, обладающий уникальными физико-химическими характеристиками. Исследования углеродных нанотрубок представляют значительный фундаментальный и прикладной интерес. Фундаментальный интерес к этому объекту обусловлен, в первую очередь, его необычной структурой и широким диапазоном изменения физико-химических свойств в зависимости от хиральности. Многие из этих свойств еще и сегодня служат предметом интенсивных исследований, направленных на выявление новых интересных особенностей поведения нанотрубок в той или иной ситуации. Ждут своего ре-

шения вопросы о механизмах роста углеродных нанотрубок в различных экспериментальных условиях, о природе их магнитных свойств, о степени локализации электронов в чистых и интеркалированных нанотрубках и т.п.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ивановский А.Л. Квантовая химия материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. Екатеринбург: УрО РАН, 1999.
2. Аврамов П.В., Овчинников С.Г. Квантово-химическое и молекулярно-динамическое моделирование структуры и свойств углеродных наноструктур и их производных. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2000.
3. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса. М.: Мир, 2002.
4. Nano-Surface Chemistry. / Edited by Morton Rosoff. New York: Marcel Dekker, 2002.
5. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры: Новые материалы XXI века. / Под ред. Л.А. Чернозатонского. М., 2003.
6. Poole C. P., Owens F.J. Introduction to nanotechnology. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
7. P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun. Nanocomposite Science and Technology Nanocomposite Science and Technology. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2003.
8. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. Большое – в малом. М.: Nanotechnology News Network, 2005.
9. Nanotechnology. Global Strategies, Industry Trends and Applications. / Edited by Jurgen Schulte. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2005.
10. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.
11. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки. // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. № 9. С. 945.
12. Ajayan P.M., Ebbesen T.W. // Rep. Prog. Phys. 1997. V. 60. P. 1035.
13. Joachim C., Gimzewski J.K., Tang H. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 16407.
14. Золотухин И.В. Углеродные нанотрубки. // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 3. С. 111.
15. Ajayan P.M. Nanotubes from Carbon. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 7. P 1787.
16. Hutchison K., Gao J., Schik G., Rubin Y., Wudl F. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 5611.
17. Елецкий А.В. Эндоедральные структуры. // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. № 2. С. 113.
18. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства. // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 4. С. 401.
19. Джеймсон В. // Ломоносов вместе с New Scientist. 2003. № 7-8. С. 32.
20. <http://www.nanoware.ru>
21. <http://www.nanonewsnet.ru>
22. <http://www.nanomarket.ru>
23. [http://www.somewhereville.com/?page\\_id=10](http://www.somewhereville.com/?page_id=10)