

Химия и применение углеродных нанотрубок

Э.Г.Раков

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, факс (095) 490 – 7523

Рассмотрены основные химические и физико-химические свойства, а также методы модифицирования углеродных нанотрубок — нового перспективного материала. Описаны определившиеся и вероятные области применения нанотрубок.

Библиография — 573 ссылки.

Оглавление

| | |
|---|-----|
| I. Введение | 934 |
| II. Заполнение внутренних полостей | 935 |
| III. Прививка функциональных групп | 939 |
| IV. Декорирование и использование нанотрубок в качестве матриц | 943 |
| V. Замещение углеродных атомов нанотрубок атомами других элементов | 944 |
| VI. Внедрение атомов и молекул «гостей» в межтрубное пространство многослойных НТ и сростков НТ | 945 |
| VII. Адсорбция и поглощение газов нанотрубками | 947 |
| VIII. Потенциальные области применения нанотрубок | 948 |
| IX. Заключение | 964 |

I. Введение

После открытия¹ нанотрубок (нанотубуленов, далее — НТ) исследователи, работающие в областях, связанных с изучением и применением твердых веществ и материалов, уделяют НТ все большее внимание.² Предполагается даже, что именно НТ позволят совершить переход от макромолекул к нанотехнологии, превратить последнюю из научной концепции в реальность.

Оправдан ли оптимизм предсказаний, покажет будущее. А интенсивные и все расширяющиеся исследования НТ продолжаются, растет число публикаций,³ появились монографии, сборники статей и учебник по НТ.^{4–10} К сожалению, среди десятков журнальных обзоров, посвященных НТ, лишь несколько вышло в отечественных изданиях,^{11–16} причем эти обзоры уже не охватывают не только ряд важнейших достижений, но и целые направления исследований и разработок, связанных с НТ. Это и определило целесообразность подготовки настоящего обзора.

Краткую характеристику НТ можно найти в работах^{15, 16}, их строение, некоторые физические свойства и методы получения рассмотрены в статьях^{14, 16} (для знакомства с углеродными НТ можно рекомендовать также сайт <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nanotube.html>). Напомним лишь, что идеальные, бездефектные НТ образуются в результате свертывания полос плоских атомных сеток графита (графенов) в

бесшовные цилиндры. Они могут быть многослойными (состоять из нескольких коаксиальных цилиндров) и однослойными. Однослойные НТ, как правило, содержат меньше дефектов, а после отжига в инертной среде при высоких температурах могут не содержать их совсем. Различие одно- и многослойных НТ носит принципиальный характер, поскольку строение НТ влияет на их электронные, механические и химические свойства.

Внутренний диаметр НТ колеблется в пределах от 0.4 нм до нескольких нанометров. Объем внутренней полости таков, что ее могут заполнять другие вещества.

Графеновые слои в однослойных и в каждом слое многослойных НТ могут иметь различную ориентацию основных векторов графенов, что сказывается на свойствах НТ.

Концы НТ непосредственно после синтеза обычно закрыты полусферическими или коническими «шапочками».

Характерным свойством является агрегирование индивидуальных НТ с образованием довольно прочных сростков (пучки, связки, жгуты, канаты). Сростки могут быть изогнуты или даже представлять собой кольца; оси отдельных НТ в сростках обычно симбатны; между НТ в сростках имеется ван-дер-ваальсова щель величиной не менее ~0.32 нм, которая может заполняться молекулами «гостей».

Вначале основным методом синтеза НТ был дуговой: испарение графита при горении электрической дуги постоянного тока между графитовыми электродами в токе инертного газа. На смену ему пришел более производительный лазерно-термический метод: испарение графитовой мишени в нагретой до определенной температуры печи сканирующим лазерным лучом. В последнее время все большее внимание уделяют пиролитическому синтезу из газообразных углеводородов (CH₄, C₂H₂ и др.), а также из СО, причем предпочтение отдают каталитическим процессам, позволяющим получать с относительно высоким выходом не только многослойные, но и однослойные НТ.¹⁶ Наиболее производитель-

Э.Г.Раков. Доктор химических наук, профессор РХТУ.

Телефон: (095)948 – 5467, e-mail: rakov@rctu.ru

Область научных интересов: функциональные неорганические материалы, технология редких и радиоактивных металлов, неорганические фториды.

Дата поступления 13 февраля 2001 г.

ными обещают стать процессы с «летучим катализатором», который вводят в реакционную зону в виде паров вместе с подвергаемыми разложению веществами.

При синтезе НТ могут выделяться в различном виде и образовывать твердый осадок разной плотности: резино-подобный материал из переплетенных между собой НТ (в уплотненном виде — «нанобумага», «бакибумага», «маты»), паутинообразный материал и текстурированный материал из параллельных, но находящихся на некотором расстоянии друг от друга отдельных НТ («лес», «башни»). Помимо пустотелых цилиндрических НТ могут образовываться НТ конической структуры, спиралевидные, роговидные («нанорожки»), бамбуковидные (состоящие из отдельных замкнутых продолговатых секций), составленные из чередующихся конусов НТ («наноколокольчики», «рыбья кость»), а также L-, T- и Y-образные НТ (изогнутые или разветвленные).

Синтез НТ часто сопровождается образованием других форм углерода — фуллеренов, полиэдрических частиц и аморфного углерода, — поэтому во многих случаях очистка НТ является обязательной.

Предваряя основной текст, необходимо сказать, что имеют в виду, когда говорят о химии НТ. Химия НТ понимается сейчас довольно широко.[†] Помимо собственно синтеза НТ, их очистки и раскрытия при взаимодействии с различными окислителями химия НТ изучает процессы модифицирования НТ (заполнение внутренней полости различными реагентами, прививка функциональных групп к кончикам НТ и к их боковой поверхности, декорирование боковой поверхности НТ теми или иными веществами, замещение части атомов углерода боковой поверхности НТ на атомы других элементов, внедрение атомов и молекул «гостей» в межтрубное пространство сростков НТ); использование углеродных НТ для матричного синтеза нанопроволок, наностержней и нанотрубок из других веществ; адсорбцию газов на НТ и их сростках; физико-химические свойства НТ и такие вопросы, как влияние химического модифицирования на электронные, магнитные, механические и другие свойства НТ.

В настоящем обзоре методы получения, очистки и заполнения внутренней полости НТ, за редкими исключениями, не рассматриваются, так как они были подробно обсуждены в обзоре¹⁶.

Надо сказать, что химия НТ заметно отличается и от химии фуллеренов, и от химии графита, хотя химические превращения этих веществ имеют и общие черты. Сказывается уникальная форма, особенности строения и малый диаметр НТ. От фуллеренов НТ отличаются сравнительно большим объемом внутренней полости (молекулы устойчивых фуллеренов слишком малы, чтобы содержать во внутренней полости больше трех–четырёх атомов других элементов). От графита бездефектные НТ отличаются отсутствием или крайне малой долей активных в химическом отношении висячих связей. Для НТ характерно разнообразие ван-дер-ваальсовых щелей (они могут быть нескольких видов: между отдельными слоями многослойных НТ, между отдельными НТ в сростках и др.).

Если каждый фуллерен представляет собой молекулу (которая может входить в состав молекулярных кристаллов), а графит — типичный полимерный слоистый кристалл, то НТ нельзя рассматривать как отдельные молекулы (однослойные НТ ближе к молекулам, многослойные — к углеродным волокнам), а сростки НТ нельзя относить к обычным трехмерным кристаллам (отдельную НТ принято рассматривать как одномерный, а сросток НТ — как двумерный кристалл¹⁸).

[†] В 1996 г. сотрудники Оксфордского университета впервые употребили такой термин,¹⁷ сообщая о синтезе НТ, их раскрытии (удалении «шапочек»), заполнении, а также о потенциальных областях использования НТ.

Графит, НТ и фуллерены образуют соединения внедрения, которые по строению сильно отличаются друг от друга: в случае графита они двумерны, у НТ — обычно одномерны (можно допустить наличие двумерных образований у НТ, имеющих структуру рулона), а у фуллеренов — условно нульмерны. Кроме того, только у НТ могут существовать соединения внедрения нескольких геометрически различающихся видов.

У НТ проявляются совершенно неожиданные аспекты химического поведения: так, изогнутые НТ содержат топологические дефекты (например, пары 5- и 7-членных углеродных циклов) и их реакционная способность иная, чем у прямых НТ. На примере углеродных НТ можно проследить влияние радиуса кривизны поверхности на прочность связывания веществ, реагирующих на поверхности НТ, с атомами углерода.

Модифицирование НТ может привести к сильному изменению их электронного строения и функциональных свойств, к созданию новых материалов, в том числе материалов с совершенно фантастическими свойствами. Для фуллеренов и НТ возможность модифицирования была сначала предсказана (см., например,^{19,20}), а затем подтверждена экспериментально.

В предлагаемом обзоре рассмотрены химические свойства НТ и их роль в процессах получения конечных продуктов из НТ. Значительная часть обзора посвящена областям применения НТ. Это представляется важным в условиях, когда НТ перестают быть экзотическими объектами исследования.

II. Заполнение внутренних полостей

Заполнение внутренних полостей НТ может происходить непосредственно при их синтезе или проводиться целенаправленно уже после получения и очистки НТ. Второй путь признан более гибким и рациональным.

Целенаправленное заполнение может быть осуществлено с помощью расплавов, растворов или реакционноспособных газов (газы либо участвуют в реакциях химического осаждения из газовой фазы, либо образуют ковалентные химические связи с углеродом внутри НТ). Особо можно выделить заполнение полости НТ газами за счет их адсорбции.

1. Заполнение нанотрубок при их синтезе

Многие вещества могут входить во внутреннюю полость НТ при синтезе.¹⁶ В настоящем обзоре рассмотрены лишь некоторые обобщающие и новые публикации.

Серафин²¹ показал, что при дуговом синтезе НТ добавки В, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Nb, Mo и Ta могут быть инкапсулированы в НТ в виде карбидов. Заполнение НТ карбидами Nb, Ta, Mo исследовано более детально.²² Наблюдала также заполнение НТ карбидами РЗЭ, а в среде Н₂ — металлическими Cu и Ge, которые не склонны к образованию карбидов.

Описано заполнение двух типов — полное и неполное:²³ Se, Sb, Si и Ge заполняют НТ полностью (длина до нескольких микрометров), в то время как Bi, B, Al и Te образуют короткие частицы. Рационального объяснения этому явлению пока не дано.

Ключевую роль при образовании заполненных НТ в ходе дугового синтеза играет, по мнению авторов работы²⁴, сера. Тщательная очистка материала анода от серы ослабляет тенденцию к образованию заполненных НТ.

Влияние серы на механизм процесса при дуговом синтезе подтверждено в работе²⁵: установлено, что сера способствует заполнению НТ такими металлами, как Co, Ni, Cr, Dy, если ее вводить в количестве менее 1% от массы металла в анод.

Сильное воздействие на механизм образования НТ оказывает бор — известный катализатор графитизации.²⁶ Тео-

ретическое рассмотрение влияния бора на скорость образования и морфологию НТ показало, что он стабилизирует кончик НТ, имеющий зигзагообразную форму, и препятствует образованию «шапочки».²⁷ Отсутствие последней и способствует заполнению.

Промоторами могут выступать и другие вещества. Введение в графитовый анод помимо катализатора (2% Со) еще и промотора (5% Вi) приводило к тому, что диаметр получаемых однослойных НТ возрастал: около половины НТ имели диаметр более 1.5 нм, а значительная часть — даже 2 нм.²⁸

Более интересным представляется образование НТ с молекулами фуллеренов во внутренней полости. Наличие фуллеренов внутри НТ должно влиять на свойства композитов с НТ, на электронные свойства НТ и их заполнение другими веществами. Авторы работы²⁹ показали, что внутри НТ могут находиться молекулы C_{60} , C_{70} , а также продолговатые капсулы, близкие по диаметру к C_{60} . Они отметили, что молекулы фуллеренов внутри НТ способны перемещаться и образовывать пары.

Впервые предположение о возможности заполнения полости НТ молекулами C_{60} было высказано при исследовании продуктов лазерно-термического синтеза.³⁰ Экспериментально оно было подтверждено, когда продукты синтеза обработали кислотой и отожгли в вакууме при 1100°C:³¹ были обнаружены структуры типа «наностручка». В большинстве таких структур диаметр НТ (1.4 нм) вдвое превышает диаметр молекулы C_{60} (0.7 нм). В этих структурах реализуется ван-дер-ваальсова щель третьего вида (первые два вида реализуются в многослойных НТ и в сборках НТ³²), которая отличается от чисто «графитовой» щели, но по величине (кратчайшее расстояние между C_{60} и стенкой НТ составляет ~0.35 нм) близка к ней. Помимо ван-дер-ваальсовых существуют и иные взаимодействия, поскольку молекулы C_{60} образуют еще и пары.

В несколько меньшем количестве получаются двухслойные НТ с диаметром внутреннего слоя, равным диаметру C_{60} .²⁹

Предположено, что молекулы C_{60} образуются в газовой фазе независимо от НТ и входят в их полость скорее всего через дефекты при отжиге в вакууме за счет диффузии (которая протекает в газовой фазе или, что менее вероятно, по поверхности НТ).³³ Затем дефекты «залечиваются», а молекулы C_{60} объединяются в цепи, содержащие до 30 единиц, и при температурах не менее 1100°C коалесцируют с образованием внутреннего цилиндрического слоя. Существует оптимальная температура для перехода молекул C_{60} , адсорбированных на внешней поверхности, внутрь НТ. При низкой температуре давление насыщенного пара C_{60} слишком мало, и для заполнения полости НТ требуется длительное время. При высокой температуре это давление, напротив, чересчур велико, и десорбированные молекулы фуллерепа удаляются от НТ.

Образование внутренних продолговатых (длинной в несколько нанометров) капсул объяснено также коалесценцией молекул C_{60} внутри НТ под действием электронного облучения. Электронный пучок повреждает и внешнюю оболочку НТ, однако это происходит медленнее внутренней коалесценции.³⁴

Для доказательства того, что внутри НТ находятся действительно молекулы C_{60} , стенки НТ были протравлены, а содержащее растворено в толуоле.³⁵ Результаты спектральных исследований раствора показали, что у исследованного образца длина заполненной C_{60} части НТ составила 4.5% от его общей длины. Структуры оказались устойчивыми по меньшей мере до 1200°C, хотя кубическая кристаллическая решетка чистого C_{60} разрушается уже при 1000°C.

Первоначально считалось, что «наностручки» образуются исключительно из НТ диаметром 1.3–1.4 нм и моле-

кул C_{60} . Позже это мнение не подтвердилось. Молекулы C_{60} могут содержаться и в однослойных НТ, полученных дуговым методом.³⁶ Было найдено, что здесь фуллерены находятся внутри 5–10% НТ, причем молекулы имеют разный состав — от C_{36} до C_{120} (преобладает все же C_{60}), а между диаметром НТ и диаметром заполняющих молекул имеется корреляция.

Наблюдалось блокирование заполнения НТ, содержащих фуллерены, другими веществами.³⁶

Заполнение внутренней полости НТ карбидами возможно не только при дуговом, но и при лазерно-термическом синтезе: при введении в графитовую мишень бора внутри образующихся НТ у кончиков присутствуют частицы карбида.³⁷ Процесс заполнения, вероятно, может происходить и при каталитическом пиролизе углеводородов (см., например,³⁸).

2. «Направленное» заполнение

Заполнение предварительно полученных НТ требует их раскрытия (удаления «шапочек» на концах), которое чаще всего проводят с помощью селективного окисления. Окисление, таким образом, является составной частью «направленного» заполнения НТ.

а. Окисление нанотрубок

«Шапочки» на концах закрытых НТ содержат шести- и пятичленные углеродные циклы. Последние химически менее устойчивы, что и определяет возможность их селективного окисления. Такое окисление может быть проведено газообразными реагентами, водными растворами или расплавами. В растворах и расплавах процесс можно инициировать или активировать электрохимически, в газовой среде иногда используют электрический разряд или лазерное облучение.

Следует иметь в виду, что НТ, полученные разными методами, могут вести себя при окислении (и в других химических реакциях) по-разному. Например, в электрической дуге получают материал, плотность которого иногда на порядок превышает плотность материала, образующегося при лазерно-термическом синтезе. По-разному ведут себя также многослойные и однослойные НТ: однослойные окисляются легче.

В качестве газообразных окислителей обычно применяют воздух, кислород, CO_2 и кислородную плазму. Расчеты *ab initio* показали,³⁹ что кислородное «обрамление» стабилизирует край раскрытой НТ. Однако по мере увеличения радиуса НТ теплота десорбции молекул CO_2 , по мнению авторов, меняет знак: процесс из эндотермического превращается в экзотермический. Следовательно, НТ относительно большого диаметра имеют повышенную склонность к образованию «шапочек». Увеличение температуры также способствует образованию закрытых НТ. Расчетами подтверждена значительная разница в энергии окисления «шапочек» и боковых поверхностей НТ.

Окисление материала, содержащего однослойные НТ, углеродные примеси, а также Ni и Со, начинается при ~370°C (рис. 1), причем значительная часть НТ окисляется вместе с другими углеродными формами при относительно низких температурах,⁴⁰ (см. также сайт американского университета Райс: [http://www.ruf.rice.edu/~johnz/research-rig.html]Д).[‡] Экзотермическое окисление металлов и аморфного углерода вызывает локальное повышение температуры, которое и приводит к окислению НТ в таких «горячих

[‡] На цитируемых страницах Интернета в большинстве случаев содержатся небольшие по объему документы или популярное изложение научных работ. И лишь помеченные в настоящем тексте буквой Д адреса дают сравнительно объемные материалы.

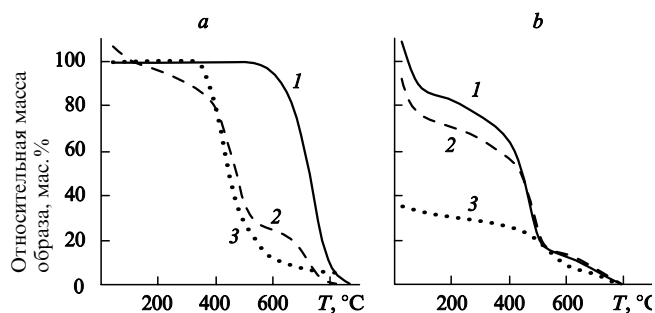
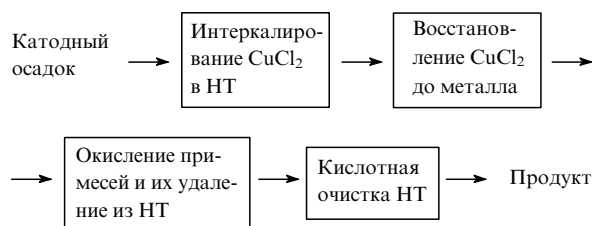


Рис. 1. Термограммы окисления образцов НТ массой 1–2 мг на воздухе.⁴⁰ Скорость подачи воздуха — $100 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$, скорость повышения температуры — $5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$, массу образца при 100°C принимали за 100%; а: 1 — очищенные НТ, 2 — неочищенные НТ, 3 — НТ после кипячения в 3 М HNO_3 в течение 16 ч; б: НТ после кипячения в 3 М HNO_3 в течение 4 (1), 16 (2) и 48 ч (3).

точках». Обращает на себя внимание совпадение кривых на рис. 1, б при температурах выше 450°C . Видимо, условия предварительного окисления в HNO_3 не влияют на количество израсходованных НТ. (По непонятным причинам в оригинальной статье кривая 3 на рис. 1, а и кривая 2 на рис. 1, б различаются.)

Интеркалирование CuCl_2 или Br_2 меняет характер окисления многослойных НТ и позволяет проводить их очистку с помощью O_2 .^{41–44} При взаимодействии с неочищенными НТ происходит интеркалирование Br_2 в графитовые наночастицы, при этом частицы «распухают» (увеличиваются межслоевые расстояния), что способствует их более легкому окислению. Реакция с Br_2 протекает в течение 4–10 сут, окисление (4% O_2 в He , 530°C) — в течение 2–3 сут.⁴² Выход очищенных НТ определяется скоростью потока O_2 , массой навески и условиями дугового синтеза и может достигать 10–20%. Некоторая часть Br_2 остается в виде комплексов на стенках НТ.

Операции при очистке НТ с использованием CuCl_2 осуществляют в такой последовательности:



Подобный прием неприемлем для однослойных НТ: использование системы $\text{Br}_2\text{--O}_2$ позволяет получать чистый продукт с выходом всего $\sim 3\%$. Предполагается, что это связано с различиями кривизны поверхности многослойных и однослойных НТ.⁴⁵

Введение функциональных групп в однослойные НТ снижает скорость их окисления. Авторы исследования⁴⁵ использовали для очистки НТ влажный хлор и предложили механизм процесса, включающий образование на «шапочках» НТ групп --C--Cl и --C--OH , которые предотвращают дальнейшее окисление. Описание экспериментальных установок и обсуждение механизма процесса можно найти на сайте [http://www.ruf.rice.edu/~johnz/researchorig.html]Д.

В докладе⁴⁶ сообщалось о «закрытии» кончиков НТ в инертной среде при очень низкой температуре ($\sim 550^\circ\text{C}$). Этот факт соответствует представлению о том, что в атмо-

сфере O_2 , Cl_2 или H_2 происходит «замыкание» висящих связей на открытых кончиках НТ.

Селективность окисления примесей в смеси 1% $\text{O}_2\text{--Ag}$ при очистке сростков однослойных НТ может быть повышена при использовании катализаторов, в частности ультрадисперсных (диаметром $\sim 20 \text{ нм}$) частиц золота и бензалконхлорида, обладающего свойствами поверхностно-активных веществ (ПАВ).⁴⁷ (Из текста статьи неясно, происходит ли при низкотемпературном (350°C) окислении раскрытие НТ.) В работе⁴⁸ уточнены условия окисления и показано, что оптимальная концентрация золота составляет 0.6 ат.%, а концентрация бензалконхлорида — $7 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Аморфный углерод выгорает в интервале температур от 300 до 550°C , НТ — в интервале от 550 до 750°C , а остаточный графит — выше 730°C . Роль бензалконхлорида предположительно сводится к разложению сростков НТ.

Перечень реагентов, применяемых в виде расплавов, также невелик. Раскрытие НТ проводили на воздухе, используя расплавленный свинец при 400°C (действует образующийся оксид).^{49, 50} Аналогичным образом при 850°C ведет себя висмут, превращающийся на воздухе в Bi_2O_3 . Для раскрытия НТ могут быть использованы также V_2O_5 (см.⁵¹) и легкоплавкие нитраты металлов (см. ниже).

Наиболее удобными и эффективными реагентами для раскрытия НТ оказались водные растворы. Добиться высокого выхода раскрытых НТ можно при длительном кипячении НТ с обратным холодильником в HNO_3 . Исследованы растворы и других реагентов — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , H_2O_2 , OsO_4 , RuO_4 , HClO_4 , H_3IO_5 и разнообразных смесей. Показано, что раскрытие может происходить в концентрированной соляной кислоте.⁵² Сравнительно высокий выход раскрытых очищенных НТ (полученных пиролитическим методом) был достигнут с помощью раствора KMnO_4 в H_2SO_4 .^{53, 54} В ряде работ использованы смеси $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$.⁵⁵

Механизм взаимодействия различных окислителей с НТ не установлен. Известно, что слои НТ с различным хиральным углом окисляются с разной скоростью.⁵⁶

Обзор работ по окислению НТ в процессах их очистки проведен в работе⁵⁷. Отмечено, что результаты, полученные разными авторами, применявшими обработку НТ азотной кислотой, близки, хотя длительность обработки, концентрация кислоты и температура процесса заметно отличались. После кислотного окисления НТ покрываются мелкими остатками («обломками») углеродных частиц, которые необходимо отмывать щелочными растворами. В этой же работе описаны механические и физико-химические способы очистки НТ.

6. Заполнение из жидких сред

Среди общих методов заполнения НТ из жидких сред условно выделяют одно-, двух- и трехстадийные. При одностадийном методе НТ взаимодействуют с нитратами металлов непосредственно в процессе раскрытия, осуществляемого с помощью HNO_3 . Последующее удаление кислоты и термическое разложение нитрата при нагревании НТ приводит к образованию во внутреннем канале НТ оксида того или иного металла.^{17, 58}

При двухстадийном методе раскрытие НТ происходит перед их взаимодействием с концентрированными растворами солей. Он предпочтителен в тех случаях, когда вводимые вещества нестабильны или плохо растворяются в кислоте.⁵⁸

При трехстадийном методе между раскрытием и заполнением НТ предусмотрена промежуточная операция — отжиг в вакууме при $2000\text{--}2100^\circ\text{C}$.^{59, 60}

Важной характеристикой жидкости, заполняющей НТ, является поверхностное натяжение. Втягиваться в полость НТ способны вещества, у которых поверхностное натяжение не превышает $150 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ (см.⁶¹). Это значение условно, поскольку оно зависит от диаметра НТ. Например, AgNO_3 заполняет за счет капиллярных сил только НТ диаметром не менее 4 нм,⁶¹ а PbO и V_2O_5 — диаметром ~ 1 нм.

На воздухе способен заполнять НТ и PbO_2 — при 450°C получен стержень диаметром 4 нм и длиной более 400 нм.⁵⁹ Расплавленные V_2O_5 , Bi_2O_3 , B_2O_3 и MoO_3 также сравнительно легко заполняют внутренние каналы НТ, причем образуют сплошные кристаллы по всей длине канала.^{51,62} При диаметре НТ менее 3 нм вместо кристаллической образуется разупорядоченная стекловидная фаза. Причины такого явления не вполне понятны.

Заполнение однослойных НТ (диаметром до 3.5 нм) висмутом происходит при нагревании на воздухе до 400°C смеси закрытых НТ с наночастицами металла.^{28,63} Исследовано влияние облучения электронами в вакууме на устойчивость заполненных НТ.⁶⁴

Авторы работы⁶³ проводили заполнение НТ висмутом тремя методами: непосредственно при дуговом синтезе (в графитовый анод вводили равные количества Bi и Co), из расплава или паров (нагревали смесь НТ и Bi на воздухе) и из водных растворов (кипятили в 1 М растворе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в HNO_3 с последующим восстановлением H_2). Оказалось, что при одинаковых НТ выход заполненных по первой методике НТ был ниже 1%, по второй — $\sim 10\%$, а по третьей — более 30%.

Поскольку низкоплавких оксидов металлов немного, исследователи обратились к галогенидам и нитратам. Удалось, в частности, «легировать» НТ такими веществами, как ZrCl_4 , UCl_4 , AgCl , CdCl_2 , CsCl , AgBr , смесь AgCl – AgBr , а также эвтектические смеси KCl – UCl_4 и KCl – ThCl_4 .^{36,65,66} Заполнение тетрахлоридом урана происходило только в присутствии KCl , поскольку поверхностное натяжение UCl_4 при 900 К превышает $370 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$. Для смесей с молярным отношением $\text{KCl}:\text{UCl}_4 = 1:1$ и $2:1$ при температурах выше температуры линии ликвидуса оно соответственно равно 120 (750 К) и $68 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ (950 К). Для хлорида и бромидов серебра характерны значения 173 (833 К) и $151 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ (800 К).

Структура внедряемого галогенида влияет на кристаллохимические особенности получаемого вещества (см. <http://www.cpes/sussex.ac.uk/nanotec99/present/mlhg.htm>). Так, слоистые CdCl_2 и CdI_2 в зависимости от структуры НТ выделяются в его полости в той или иной полиморфной форме. Вещества цепочного строения либо сохраняют внутри НТ характерные цепочки из полиэдров (ZrCl_4 , NbI_4), либо меняют характер их построения. Самые объемистые цепочечные галогениды (ThCl_4 , UCl_4) образуют внутри НТ одномерные структуры.

Исследование структуры самого маленького монокристалла — включения KI в НТ (получены нагреванием раскрытых НТ с расплавом соли) — с разрешением в 0.1 нм показало, что параметры его кристаллической решетки заметно отличаются от свойственных массивным кристаллам.^{67–69} Кристалл KI , включенный в НТ диаметром 1.6 нм, в сечении содержал всего 9 атомов. Он был сжат вдоль оси $\langle 001 \rangle$ на 0.695–0.705 нм по сравнению с обычным, «массивным» веществом, координационные числа (KЧ) его атомов на гранях составляли 5, а на ребрах — 4. Поскольку доля таких атомов велика, то можно ожидать, что отличия в геометрии и KЧ будут сказываться на электронных свойствах веществ. Например типичные металлы могут превратиться в диэлектрики или наоборот. Это открывает интересные возможности для создания новых материалов.

Еще более миниатюрный монокристалл KI был получен в НТ диаметром 1.4 нм. В сечении такого кристалла всего 4

атома, каждый из которых имел KЧ 4.⁶⁸ По сравнению с «массивной» фазой наблюдалось сильное тетраэдрическое искажение кристаллической кубической решетки и уменьшение ее параметра более чем в 2 раза. И здесь направление $\langle 001 \rangle$ было параллельно оси НТ.

Изменение структуры и параметров кристаллической решетки веществ, находящихся внутри НТ, отмечено и в других работах (см., например,⁶³), однако детальное исследование и обсуждение перспектив использования такого явления в работе⁶⁷ предпринято впервые.

Нитраты серебра, кобальта и меди имеют низкие температуры плавления и малые значения поверхностного натяжения их расплавов. Они обладают окислительными свойствами, поэтому могут вводиться в нераскрытые НТ. С их помощью были получены НТ, содержащие сплошные стержни серебра диаметром 4 нм и длиной до 47 нм, а также стержни CoO диаметром 1.7 нм и длиной 17 нм.⁵⁹

Авторы работы⁷⁰ в качестве реагентов для заполнения открытых однослойных НТ использовали гидратированные галогенпроизводные металлов, в частности $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. В этой же работе описаны условия заполнения НТ расплавом PdCl_2 .

Нанопроволоки $\beta\text{-Sn}$ были получены электролизом расплава LiCl – SnCl_2 с графитовыми электродами.²²

Электролитическое получение нанопроволок Sn – Pb длиной 40–90 нм внутри НТ описано в статье⁷¹.

Диаметр нанопроволок обычно составляет 1.0–1.4 нм, а длина — до 90 нм. В некоторых случаях удалось получить монокристаллические нанопроволоки металлов, хотя чаще всего они представляли собой поликристаллы.⁷⁰ Метод, использованный в работе⁷⁰, иногда приводил наряду с заполнением к декорированию НТ за счет внедрения атомов металлов в межтрубное пространство срастков НТ. Толщина интеркалированных слоев металлов составляла 0.4–0.5 нм, что несколько больше ван-дер-ваальсового расстояния между отдельными НТ (~ 0.3 нм).

Чаще всего для заполнения НТ использовали водные растворы,¹⁷ поскольку работать с ними просто.

Вещества внутри каналов НТ способны участвовать в химических реакциях. Например, описаны процессы термического разложения нитратов до оксидов или металлов, восстановление оксидов и хлоридов металлов водородом (так были получены НТ, содержащие Cu ,⁴¹ Ni , Fe , Ag , Au , Pd , Rh (см.⁵⁸)), взаимодействие хлоридов с кислородом воздуха (так были получены НТ, содержащие оксихлориды урана⁶⁵) и гидролиз SnCl_2 в щелочной среде. Введенную в полость НТ из раствора кислоту $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ восстанавливали NaBH_4 при комнатной температуре.⁷² Описаны реакции сульфидирования НТ с инкапсулированными в них CdO или AuCl_3 в среде H_2S , приводящие к CdS и AuS_x .⁵⁸ Многие из внедренных в НТ веществ растворялись в HNO_3 . Описано разложение хлорида и бромида серебра, введенных в полость НТ, под действием света или пучка электронов.

Для внедрения SnO в полость НТ последние после раскрытия и отмычки HNO_3 помещали в концентрированный раствор SnCl_2 и затем с помощью раствора Na_2CO_3 медленно повышали pH суспензии до 10.2.⁷³ Инкапсулированные кристаллиты имели форму сферы или эллипсоида и диаметр 2–6 нм.

В работе⁷⁴ описан синтез многослойных НТ с необычайно малым внутренним диаметром (0.4 нм), что позволяет рассчитывать на получение при заполнении полости таких НТ нанопроволок столь же малого диаметра.

в. Заполнение из газовых сред

Для заполнения внутренней полости НТ путем химического осаждения из газовой фазы можно использовать, например,

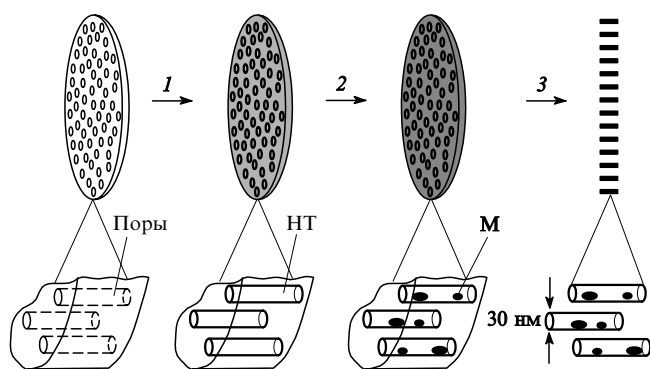


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая последовательность операций при заполнении НТ из газовой фазы с использованием пленки пористого Al_2O_3 .⁷⁵

1 — пиролиз пропилена, 2 — химическое осаждение металла из газовой фазы, 3 — растворение матрицы в NaOH ; М — частицы металла.

летучие соединения металлов, способные разлагаться при нагревании с выделением нелетучих веществ. Таким путем с использованием $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ полости НТ, выращенных в порах анодированного алюминия (рис. 2), были заполнены наночастицами Fe или Fe_3O_4 .⁷⁵ Образование оксида при разложении ферроцена внутри НТ объяснено частичным окислением железа.

Аналогичный процесс проведен с помощью $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ при 275°C .⁷⁶ При внешнем диаметре НТ 30 нм диаметр Ni-проволоки составлял 4 нм, а ее длина до 500 нм. Интересно, что такие нанопроволоки не образовывались вблизи открытых кончиков НТ; этому трудно дать рациональное объяснение. Непонятно также, почему диаметр никелевых нанопроволок заметно меньше внутреннего диаметра НТ. Диаметр нанопроволок, полученных другими способами, обычно мало отличался от внутреннего диаметра НТ (см., например,^{23, 50}).

Расчеты методом молекулярно-динамического моделирования процесса заполнения НТ различными соединениями в предположении, что заполнение происходит за счет капиллярных сил, а НТ состоит из 56 атомов углерода и имеет диаметр 2.74 \AA , показали, что кластеры свинца могут заполнять НТ, в то время как кластеры углерода и серы должны оставаться у открытого кончика НТ.⁷⁷ Заполнять НТ может и расплавленный селен, образуя атомные цепочки.⁷⁸

Направленное заполнение, не требующее предварительного раскрытия НТ, происходит при каталитическом пиролизе углеводородов в пористом AlPO_4 .⁷⁹ Предварительное введение кобальта в поры приводит к его попаданию во внутренние полости НТ. При использовании матрицы из цеолита NaY образование НТ также имеет место, но подобное заполнение частицами катализатора не происходит, что обусловлено различным характером взаимодействия катализатора и матрицы.

Краткий обзор достижений в области получения заполненных НТ и нанопроволок металлов приведен в работе⁸⁰.

III. Прививка функциональных групп

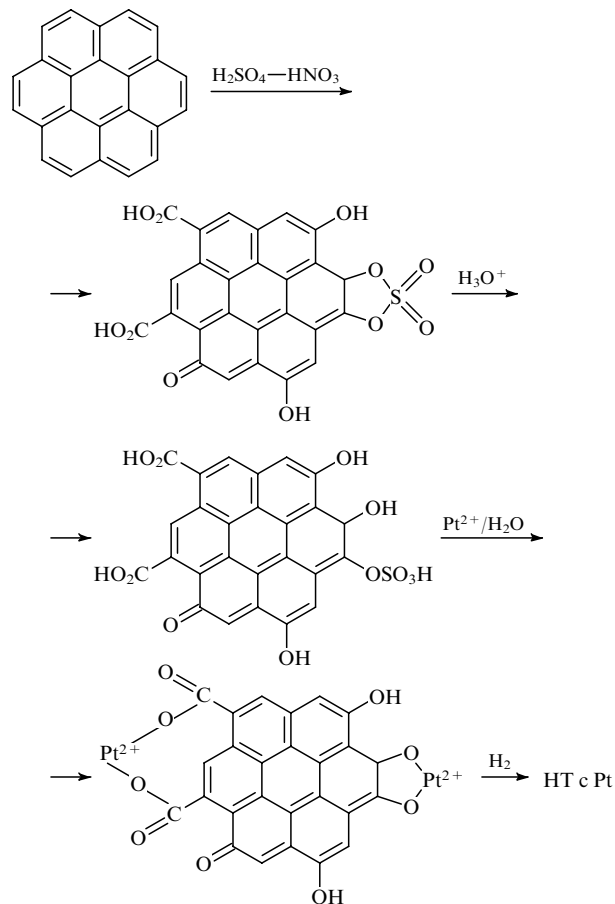
Химическое модифицирование активированных углей и углеродных волокон хорошо изучено. Разработано несколько методов введения кислородсодержащих групп на их поверхность.^{81, 82}

Возможность присоединения функциональных групп к боковой поверхности НТ была показана авторами статьи⁸³. Установлено,⁵³ что окисленная поверхность НТ покрывается

карбоксильными, карбонильными и гидроксильными группами в примерном отношении 4 : 2 : 1.

Поведение кислотных групп на поверхности НТ, обработанных HNO_3 , было изучено методами температурно-программируемой десорбции и кислотно-основного титрования.⁸⁴ Концентрация таких групп на НТ ($\sim 1 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$) выше, чем на обработанном в аналогичных условиях графите ($5.3 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$). Предварительная обработка НТ ультразвуком перед функционализацией в кислотах увеличивает концентрацию кислотных групп.

Окисление НТ в смеси H_2SO_4 — HNO_3 дает большую плотность функциональных групп на поверхности, чем в HNO_3 .⁸⁵ Механизм образования функциональных групп, а также их связывания с ионами металлов следующий:



Длительная обработка в кислотах с последующим нагреванием на воздухе используется для очистки однослойных НТ (см.⁴⁰, а также [http://www.ruf.rice.edu/~johnz/researchorig.html]Д). Через 16 ч кипячения в 3 М HNO_3 (120°C), промывки и сушки убыль массы составила 18%, из которых $\sim 6\%$ приходится на металлические примеси. При кислотной обработке на поверхности НТ образуется однородное покрытие из полиароматических углеводородов, которое удаляется в течение 30-минутного окисления на воздухе при 550°C . Остаток ($\sim 20\%$ первоначальной массы) представляет собой чистые однослойные НТ с содержанием примесей не более 2%. Такие НТ начинают окисляться лишь при 735°C (на $\sim 125^\circ\text{C}$ выше, чем сообщалось ранее⁵⁵), что указывает на отсутствие дефектов и висячих связей.

Очень длительная обработка НТ в 3 М HNO_3 приводит к изменению состава материала: через 48 ч однородный гидрофильный углеродистый осадок исчезает, наряду с непокрытыми появляются НТ со случайно распределенными по их поверхности покрытиями и агрегатами. Многие НТ оказы-

ваются поврежденными и укороченными. При окислении на воздухе такой материал ведет себя отлично от полученного при умеренно длительном кипячении в кислоте (см. рис. 1), а выход очищенных НТ уменьшается примерно вдвое.

Следует добавить, что однослойные НТ, полученные различными способами, ведут себя при кислотной обработке и последующем окислении по-разному. Окисление газами однослойных НТ после их взаимодействия с HNO_3 приводит к селективному удалению тонких НТ.⁸⁶

Функциональные группы могут быть удалены с поверхности НТ при нагревании. Процесс начинается при температуре выше 623 К,⁸⁷ однако полное удаление происходит при 1073 К (по данным работы⁸³ эти группы устойчивы до 1173 К).

Для определения плотности окисленных (дефектных) углеродных центров в закрытых «шапочками» НТ(10,10) после их кислотной обработки и последующего удаления CO_2 и CO при 1273 К можно использовать титрование озном.⁸⁸ Этот способ позволил установить, что до 5.5% атомов углерода расположены в дефектных центрах.

Для расширения возможностей атомно-силовых микроскопов (АСМ), содержащих в качестве зондов НТ, к кончикам последних прививают функциональные группы, что позволяет придавать зонду различные функции.^{89–91} Функционализация кончиков НТ может быть проведена как с помощью растворов,^{89–91} так и с помощью газов.^{92–94} Использование газов для этой цели считается⁹² предпочтительным, так как обработка осуществляется в одну стадию. Схема процесса представлена на рис. 3 и предполагает использование разряда в среде O_2 , H_2 , N_2 и смесей H_2 и N_2 . Модифицированные зонды можно применять для исследования поверхности неионизируемых слоев с OH -группами, полученным методом самосборки. Доказано, что при модифицировании зонда из НТ с помощью разряда в атмосфере N_2 атомы азота входят в состав гетероциклов на кончике НТ. Показана возможность измерения величины рН поверхности (рис. 4).

Высокая степень насыщения НТ функциональными группами (до атомного отношения $\text{O}:\text{C} = 0.2$) достигается при обработке НТ аммиачной плазмой низкого давления и последующем окислении раствором NaClO_3 .⁹³

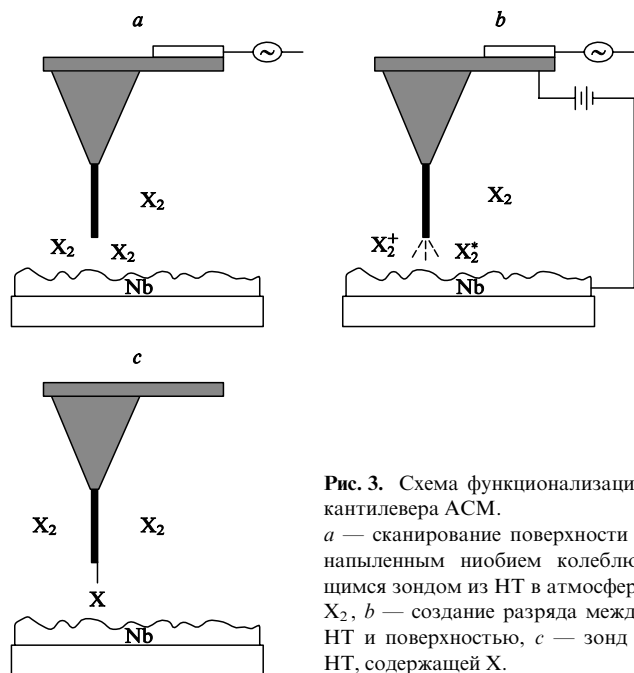


Рис. 3. Схема функционализации кантилевера АСМ.

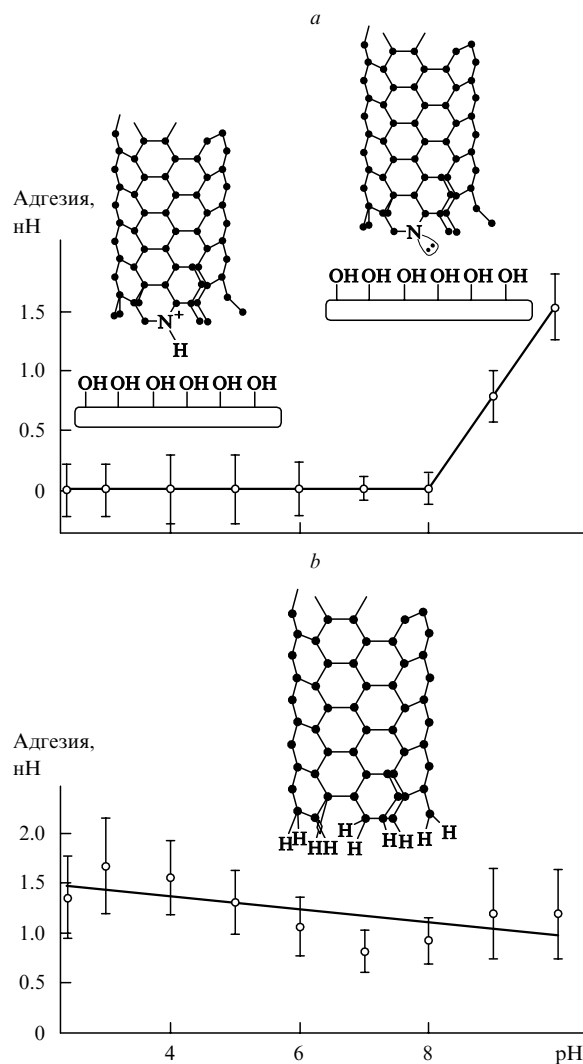


Рис. 4. Зависимости измеренной с помощью АСМ величины адгезии НТ с поверхностью самособирающихся монослоев от величины рН.
 a — зонд с кончиком из НТ, содержащим атомы азота, b — зонд с кончиком из НТ, содержащим атомы водорода.⁹²

Как показали расчеты, бомбардировка строчков однослойных НТ радикалами $\text{CH}_3\cdot$ с энергией 10–80 эВ должна приводить к связыванию радикалов или их фрагментов с поверхностью.⁹⁴

Предположительное строение НТ (диаметр 1 нм, длина 5 нм), содержащих на внешней поверхности кислотные функциональные группы, а также НТ, связанных между собой посредством этих групп, рассмотрено в статье⁹⁵.

а. Фторирование нанотрубок

Особую роль в модифицировании НТ и в прививке функциональных групп к НТ играет фторирование.

Авторы обзора⁹⁶, в котором рассмотрены последние работы японских исследователей в области фторирования углеродных материалов, считают, что фторирование — один из наиболее эффективных химических методов модифицирования и контроля физико-химических свойств таких материалов. Построив шкалу энергии связей $\text{C}-\text{F}$, они заключили, что природа этих связей может быть различной и меняться от ковалентной до ионной. Это и определяет многообразие свойств фторированных материалов.

Известно, какое большое значение по сравнению с другими аналогичными соединениями (оксиды графита, соли графита) имеют фториды графита и соединения внедрения на их основе. Простота получения, относительно высокая химическая и термическая устойчивость и энергонасыщенность обусловили практический интерес к этим соединениям как к материалам химических источников тока и компонентам твердых смазок. Исследования фторирования НТ привели к новым находкам.

Первые эксперименты по фторированию многослойных НТ были проведены в Японии в 1996 г.^{96,97} Установлено, что фтор внедряется прежде всего во внешние слои НТ. Фторированные графеновые слои сохраняют трубчатую структуру до 300–400°C, при этом расстояние между ними увеличивается до 0.53, а при более высоких температурах — до 0.65 нм. При фторировании НТ (как и при фторировании графита) происходит сморщивание графеновых слоев и образование на поверхности НТ полимерной структуры толщиной 2–3 нм с ковалентно связанными атомами фтора. Было предположено,⁹⁷ что фторирование НТ происходит по определенным стадиям, аналогичным стадиям фторирования графита. Впоследствии эта гипотеза не подтвердилась.

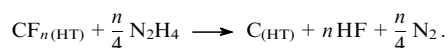
Изучение фторирования многослойных НТ диаметром 20–40 мкм и длиной до 10 мкм, полученных каталитическим пиролизом,⁹⁸ показало, что такие НТ более реакционноспособны, чем графит, но менее реакционноспособны, чем C_{60} и C_{70} .⁹⁶ Взаимодействие НТ со смесью F_2 – HF – IF_5 при комнатной температуре приводило к образованию соединения состава $CF_{0.4}$ черного цвета (при фторировании графита в тех же условиях образовывался монофторид). Продукт представлял собой интеркалят, хотя внедрения пентафторида иода в НТ не происходило. Трубчатая структура и sp^2 -гибридизация углерода сохранялись.

Фторирование НТ при 500°C в течение 4 ч приводило к нарушению правильной структуры сростков, образованию белого соединения, состав которого при 600°C отвечал монофториду графита.

Изучение электрохимических свойств фторированных НТ^{96,99} показало, что энергетическая емкость электродов из таких НТ в химических источниках тока может достигать 620 А·ч·кг^{–1} (материал фторировали при 480°C).⁹⁶

Результаты экспериментов по фторированию «нанобумаги» из очищенных однослойных НТ разбавленным F_2 (9% F_2 в He)¹⁰⁰ частично подтвердили результаты работ^{98,99}. Было показано, что атомы фтора можно привить к боковым стенкам НТ:¹⁰⁰ при 150°C атомное отношение F:C составляло всего ~0.1, при 250°C — 0.46–0.52, при 325°C — почти столько же и отвечало образованию соединения примерного состава C_2F , которое сохраняло трубчатую структуру. При температуре 500°C и выше большинство НТ разрушалось, причем при 500°C образовывались структуры, напоминающие многослойные НТ. При фторировании электронные свойства НТ сильно менялись: из проводников они превращались в диэлектрики.

Удивительно, что фторирование НТ при $T \leq 325^\circ C$ оказалось обратимым. Взаимодействие фторированных НТ состава, близкого к C_2F , с безводным гидразином приводило к удалению атомов фтора, в результате чего первоначальная структура НТ восстанавливалась. При этом восстанавливались многие первоначальные свойства (но не все). Авторы работы¹⁰⁰ связали это с протеканием реакции

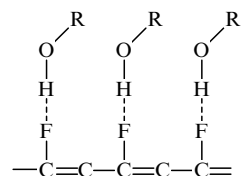


Однако если фторирование проводили при 400°C, возврата структуры не происходило.

Было показано, что «фторотрубки» реагируют с таким сильным нуклеофилом, как метоксид натрия (получено до-

вольно устойчивое соединение предположительного состава $C_{4.4}F(OCH_3)_{0.25}$), а при обработке ультразвуком в среде различных спиртов сольватируются, причем степень сольватации существенно превышает достигнутую в работе¹⁰². Сольватированные НТ можно перевести в раствор, что имеет большое значение для развития химии этих веществ, а также для разработки технологических приемов, например сортировки и очистки НТ от примесей.

Для фторирования в работе¹⁰¹ использовали тщательно очищенные НТ, имеющие преимущественно строение (10,10). Полученный продукт содержал ~70 ат.% С и 30 ат.% F, т.е. отвечал формуле $C_{2.33}F$. При этом вклад ионной составляющей в характер связи С–F оказался существенно выше, чем, например, в алкилфторидах. Это позволило получить метастабильные растворы (устойчивые в течение 1–7 сут) при взаимодействии с метанолом, этанолом, 2,2,2-трифторэтанолом, 2-пропанолом, 2-бутанолом, *n*-пентанолом, *n*-гексанолом, циклогексанолом и *n*-гептанолом в условиях активации ультразвуком. Лучшими растворителями оказались 2-пропанол и 2-бутанол, для последнего растворимость НТ составила не менее 1 мг·мл^{–1}. Предполагается, что при сольватации происходит образование водородных связей в соответствии со схемой



Увеличение длительности обработки фторированных НТ ультразвуком сверх некоторого предела (~10 мин) приводило к удалению части атомов фтора с поверхности НТ.

Существенно менее устойчивые растворы НТ образовывались в хлороформе, совсем не удалось провести сольватирование в перфторированных жидкостях, уксусной кислоте и водных растворах ацетона.

Гидразин и в растворах проявлял дефторизирующее действие: структура образующихся НТ (с небольшим содержанием фтора) мало отличалась от структуры НТ, использовавшихся для фторирования.

Авторам работы¹⁰³ удалось заместить привитые атомы фтора на алкильные группы, для чего исходное вещество состава $C_{2.33}F$ обрабатывали либо раствором алкиллития в алкане, либо реактивом Гриньяра $RMgBr$ ($R = Me, Et, Bu, C_6H_{13}, C_8H_{17}$ или $C_{12}H_{25}$) в ТГФ и активировали процесс ультразвуком.

Оказалось, что алкилированные гексильными группами НТ растворяются в хлороформе (до ~0.6 г·л^{–1}), ТГФ (~0.4 г·л^{–1}) и метиленхлориде (~0.3 г·л^{–1}), причем флокуляция не происходила в течение нескольких недель.

При нагревании алкилированных НТ на воздухе их состав может вернуться к тому, который они имели до фторирования. Гексильное производное разлагается или окисляется при 250°C, причем по убыли массы за 1 ч можно заключить, что в нем на каждую гексильную группу приходится по 10 атомов углерода внешней поверхности НТ.

Приведены доказательства химического характера связей алкильных групп с поверхностью НТ, образования истинных растворов алкилированными НТ и способности таких НТ образовывать разнообразные сложные функциональные наноструктуры посредством связывания атомов боковых поверхностей.¹⁰³

Для установления механизмов фторирования и функционализации проведено исследование фторированных и бутилированных НТ с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), которое было дополнено квантово-

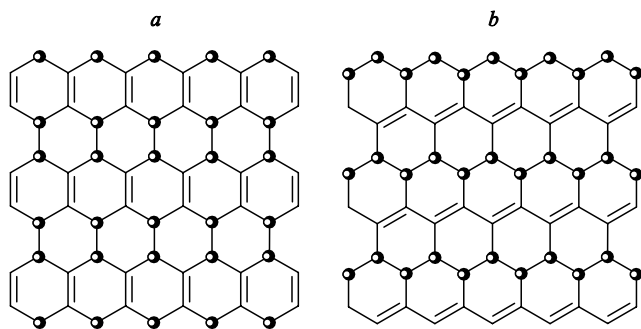


Рис. 5. Строение фторированных НТ.
а — 1,4-изомер, б — 1,2-изомер.

химическими расчетами энергетики различных изомеров.¹⁰⁴ Наблюдаемая картина соответствовала образованию 1,4-изомера (рис. 5), хотя его устойчивость по расчетам лишь немного превышает устойчивость 1,2-изомера. На поверхности НТ на промежуточных стадиях процесса образуются кольцевые фторированные участки.

Фторирование внешних боковых поверхностей НТ влияет на электронные свойства и может менять проводимость НТ от полупроводниковой до металлической (и наоборот).¹⁰⁵

Энергия связи одного, двух, трех и четырех атомов фтора с атомами углерода боковой поверхности НТ(10,0) вычислена в работе¹⁰⁶. Показано, что сумма энергий связей двух атомов фтора с атомами углерода в НТ заметно больше энергии связи в молекуле F_2 .

Японскими исследователями¹⁰⁷ осуществлено фторирование внутренней полости НТ и изучено влияние изменения химического состава НТ на их свойства. В качестве исходных использовали однослойные НТ с открытыми кончиками, которые были получены в матрице из пористого Al_2O_3 (диаметр пор ~ 30 нм, длина — 75 мкм). После фторирова-

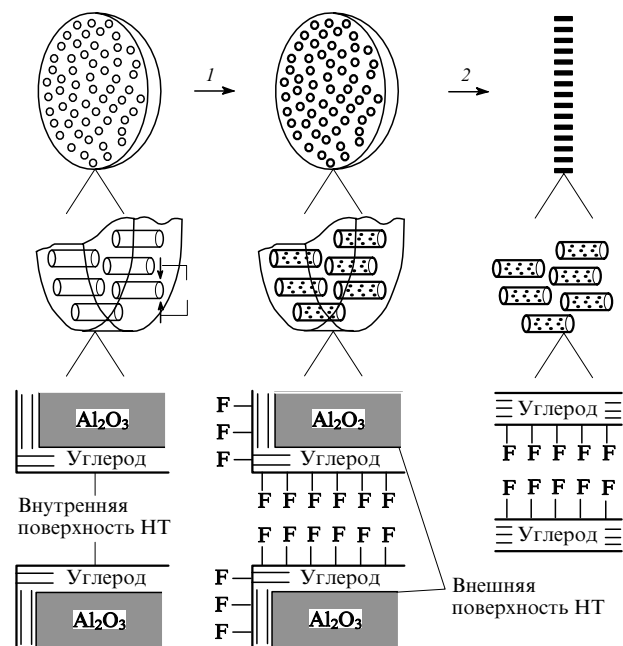


Рис. 6. Последовательность операций при получении НТ с фторированной внутренней полостью с использованием пленки пористого Al_2O_3 (нанесение слоя углерода не показано).¹⁰⁷
1 — фторирование, 2 — растворение в HF.

ния в изотермических условиях при $50-200^\circ C$ в среде F_2 при атмосферном давлении матрицу растворяли и выделяли НТ (рис. 6). Показано, что продукт сохраняет трубчатую структуру.

Мембраны из фторированных НТ считают идеальным материалом для электрохимических батарей или конденсаторов.⁹⁶

При длительном (7 сут) фторировании многослойных НТ и наночастиц, полученных дуговым методом, парами $BBrF_3$ при комнатной температуре образуется C_2F трубчатой или квазисферической формы.¹⁰⁸ Внешние слои НТ при этом сморщиваются (предполагается, что многослойные НТ представляют собой «рулон»), а внутренние слои сохраняют коаксиальную цилиндрическую форму. По мере увеличения глубины фторирования межслоевые расстояния и диаметр НТ растут; при достижении некоторой критической глубины внешние слои (одновременно несколько) разворачиваются, что приводит к появлению многослойных плоских частиц.

Подобное явление обнаружено впервые. Межслоевое расстояние у исходных НТ составляло 0.342 нм (на 0.007 нм больше, чем у графита), а у фторированных образцов — 0.614 нм, что свидетельствует об очень слабой связи между слоями. В этих процессах неясна роль BBr_2 , парами которого предварительно насыщали НТ и из раствора которого испаряли $BBrF_3$.

6. Растворимые нанотрубки

Растворение НТ открывает совершенно новые возможности для их очистки, классификации (отбора фракций одинакового строения и длины) и модифицирования.

Первые попытки присоединения органических функциональных групп к срезкам НТ путем радиационной фотоллабильности с использованием бирадикалов и источников нитрена с последующей обработкой дихлоркарбеном предприняты авторами статьи¹⁰⁹. Им удалось показать, что взаимодействие с дихлоркарбеном приводит к появлению в срезках НТ хлора, однако из-за недостаточной чистоты исходного материала не выяснено, присоединяется ли реагент к стенкам НТ или к аморфному углероду. Для присоединения дихлоркарбена к двойной связи НТ они использовали другую реакцию: взаимодействие НТ с $PhHgCCl_2Br$.¹⁰⁹ Полученное вещество содержало ~ 2 ат.% хлора.

Сольватирование однослойных НТ за счет присоединения октадецильных групп описано в работе¹⁰². Однослойные НТ (со средним диаметром 1.38 нм), полученные дуговым методом, очищали, укорачивали до 100–300 нм, раскрывали и функционализировали в кислотах (на последней стадии — в HCl). Затем их выдерживали в течение 24 ч при $70^\circ C$ в $SOCl_2$, содержащем небольшие добавки диметилформамида. Твердую фазу отделяли от раствора, промывали безводным ТГФ, сушили и нагревали с октадециламином в течение 96 ч при $90-100^\circ C$. После удаления избытка амина и четырехкратной промывки этанолом из твердого остатка с помощью раствора дихлорметана извлекали до 60% НТ. Функционализированные НТ растворялись в хлороформе, бензоле, толуоле, хлорбензоле, дихлорбензоле и CS_2 , причем растворимость в двух последних превышала $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Разбавленные растворы имели коричневатый цвет, близкие к насыщенным — черный.

В ходе функционализации происходило заметное увеличение объема НТ, предположительно связанное с расщеплением срезков. Следует отметить, что при длине ~ 300 нм НТ(10,10) содержат $\sim 50\,000$ атомов углерода, а их атомная масса $\sim 600\,000$ Д.

Растворы сольболизированных однослойных НТ, содержащих группы $CONH(CH_2)_{17}CH_3$, изучены методами ИК-, КР- и УФ-спектроскопии,¹⁰² а также ЯМР 1H (см.¹⁰²) и

ЭПР.¹¹⁰ В последнем случае был зарегистрирован сигнал с параметрами $g = 2.003$, $\Delta H = 2.1$ Гс, который может быть обнаружен только у укороченных НТ. Удалось доказать, что реакции НТ с Br_2 и I_2 , протекающие и в растворах, вызывают изменение электронной структуры НТ.

Растворение однослойных НТ путем их функционализации детально рассмотрено в работе¹¹¹. Сначала НТ обрабатывали SOCl_2 , а затем хлоридные группы замещали с помощью $4\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ на аминные. Введение иода и брома в раствор солубилизованных таким путем НТ приводило к сильному изменению колебательных спектров, что свидетельствовало о протекании реакции в растворе. Растворимость неукороченных функционализированных НТ оказалась гораздо ниже, чем укороченных. Было отмечено также, что полосы поглощения НТ с полупроводниковыми и металлическими свойствами отличаются, а также что НТ большего диаметра (их оказалось немного) лучше растворяются в пиридине, чем в ТГФ, CH_2Cl_2 и CS_2 . Для растворения НТ амины должны иметь длинный алкильный радикал: взаимодействие с анилином почти не увеличивает растворимость НТ.

Растворимые НТ были получены также при обработке НТ полифенилацетиленом.¹¹² Короткие НТ в спиральной оболочке из полимера (содержание НТ в композите 1.9–6.0 мас.%) растворялись в ТГФ, толуоле, хлороформе и 1,4-диоксане.

Добавление поли(*m*-фениленвинилена-со-2,5-диоктил-окси-*n*-фениленвинилена) к порошкообразным НТ позволяет растворять их в обычных органических жидкостях, например в толуоле, и проводить очистку от нерастворимых частиц турбостратического графита.^{113,114} Сам полимер склонен образовывать спирали диаметром ~ 20 нм с шагом ~ 6 нм. Исследованные НТ также имели диаметр 15–20 нм и длину 0.5–1.5 мкм. Соответствие диаметра НТ диаметру спирали полимера позволяет последним обволакивать НТ, хотя в некоторых случаях молекулы полимера проникали внутрь НТ. Интересно, что ярко-желтый полимер при взаимодействии с черными НТ давал темно-зеленый композит. Суспензии НТ и полимера были устойчивыми по меньшей мере в течение 6 мес.

в. Коллоидные растворы и дисперсии нанотрубок

Переведение НТ в раствор может быть достигнуто и приемами коллоидной химии. Различие между функционализированными растворимыми НТ и НТ, покрытыми ПАВ, состоит в прочности образуемых связей, которые лишь в первом случае являются ковалентными. Для стабилизации взвесей НТ применяют распространенные ПАВ.⁹¹ Стабилизированные ПАВ дисперсии много- и однослойных НТ удобны для хроматографической очистки.^{115–117}

Чаще всего в качестве ПАВ используют ДМФА и *N*-метилпирролидон, причем по данным работ^{103,118} дисперсии НТ в ДМФА устойчивы. Однако в более позднем исследовании¹¹⁹ показано, что дисперсии все же агрегируются в течение нескольких дней. Можно предположить, что свойства испытанных разными исследователями НТ отличались.

Наиболее устойчивы дисперсии НТ в сильных основаниях Льюиса, не склонных к образованию водородных связей.¹¹⁹ Это (в порядке убывания оптической плотности дисперсий) те же *N*-метилпирролидон и ДМФА, а также гексаметиленфосфорамид, циклопентанон, тетраметиленсульфоксид, ϵ -капролактан. Оптические спектры дисперсий НТ в этих растворителях имеют одинаковый вид. Дисперсиям в диметилсульфоксиде, акрилонитриле, 4-хлоранизоле и этилцетионцианате свойственны спектры другого вида, а дисперсиям в 1,2-дихлорбензоле, 1,2-диметилбензоле, бромбензоле, иодбензоле и толуоле — третьего вида.

Растворители третьего вида являются лучшими растворителями для C_{60} и C_{70} (см.¹²⁰).

Образование комплекса с полиакриловой кислотой и ПАВ позволяет переводить в раствор многослойные НТ микронной длины.¹²¹

Для четкого воспроизведения геометрии наноустройств с НТ потребовалось изучить поведение мицеллярных дисперсий НТ на поверхностях с нанесенным рисунком¹²² и создать пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе амфифильных молекул и НТ.¹²³ Такие пленки получали диспергированием НТ в водном растворе додецилсульфата лития, выделением осадка центрифугированием и введением его в субфазу водного раствора поли(аллиламингидрохлорида).

Используя стабилизированные ПАВ суспензии НТ или пленки Ленгмюра–Блоджетт, авторы работы¹²⁴ наносили НТ на электроды.¹²⁴ Вольт-амперные характеристики спростков однослойных НТ в пленках Ленгмюра–Блоджетт при низких температурах имеют нелинейный характер.¹²⁵

IV. Декорирование и использование нанотрубок в качестве матриц

Покрытие боковых поверхностей НТ может быть осуществлено с предварительной прививкой функциональных групп и без такой прививки. Первый путь предполагает обязательное химическое взаимодействие, его часто называют декорированием НТ. Второй путь предполагает использование НТ лишь в качестве подложек для осаждения других веществ, хотя и здесь химическое взаимодействие НТ и осаждаемого вещества часто нельзя исключить.

Установлена четкая корреляция количества поглощенных ионов Pd^{2+} и концентрации кислотных групп на поверхностях закрытых и раскрытых НТ, а также графита.⁸⁴ На функционализированных раскрытых НТ были сорбированы также ионы Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Pr^{3+} и UO_2^{2+} , причем емкость составляла от 0.005 (UO_2^{2+}) до 0.029 (Pd^{2+}) ммоль на 1 г углерода. Для получения металлического палладия с использованием НТ последние сначала восстанавливали H_2 при 250°C.

Нанесение кластеров платины на обработанные в кислотах НТ описано в статье⁸⁵.

Для демонстрации темплатного (ориентирующего) действия НТ их подвергали двухстадийному окислению:¹²⁴ сначала длительным (3 ч) кипячением в HNO_3 , а затем кратковременным действием сильноокислым раствором KMnO_4 (окислитель разлагали менее чем через 1 мин добавлением уксусной кислоты). В результате окисления НТ приобретали способность легко диспергироваться в воде и присоединять сополимеры с гидрофобной (бутилметакрилат) и гидрофильной (4-винилпиридин) группами. Внешние поверхности функционализированных таким образом НТ удалось декорировать наночастицами золота, создающими электропроводящий слой.

Наноразмерные частицы меди с узким распределением по размерам, которые трудно выделить обычными методами, были синтезированы с применением НТ в качестве матриц.¹²⁶ Исходные НТ получали каталитическим пиролизом CH_4 , причем изменением состава катализатора выделяли НТ различных диаметров с узким распределением по диаметру (от 5–10 до 25–35 нм). Меняя концентрацию соли меди в водном растворе и исходное отношение $\text{Cu}:\text{НТ}$, получали (после восстановления в среде H_2 и отмытки от матрицы с помощью обработки ультразвуком) либо наночастицы, либо нановолокна меди. Чем меньший диаметр имели НТ и чем ниже была концентрация соли в растворе, тем меньше по диаметру были и медные частицы (наименьшие размеры — 5–10 нм). Повышение концентрации соли в растворе и отношения $\text{Cu}:\text{НТ}$ вызывало образование нановолокон меди

диаметром от 100 нм до 5 мкм и длиной до сотен микрометров.

В работе¹²⁷ описано декорирование частицами меди и никеля активированных НТ в присутствии комплексов Pd. Активацию-сенситизацию проводили в одну- или две стадии. Оба метода предполагают образование на поверхности НТ зародышей Pd или Pd–Sn, а затем сплошного покрытия НТ медью и никелем. Плотность покрытия определяется условиями активации.

Строение наружного покрытия, образующегося на поверхности НТ, при их взаимодействии с расплавленным V₂O₅ обсуждено в работах^{51,62}. Покрытие может быть очень тонким и образовываться за счет поверхностного натяжения. Оксид ванадия имеет псевдослоистую структуру с пирамидальными единицами VO₅, сочлененными мостиковыми атомами кислорода. Эти слои могут однородно покрывать поверхность НТ, образуя тончайшие пленки. Окислением таких пленок на воздухе при 650–675°C удалось удалить углерод и получить чешуйки V₂O₅ толщиной менее 1 нм и стержнеобразный V₂O₅.

Важно отметить наличие определенного тополитического соответствия слоя оксида и НТ: ось *c* оксида перпендикулярна оси НТ. Наличие предпочтительной ориентации у кристаллитов вне и внутри НТ отмечена и в других работах (см., например,⁵²).

В работе¹²⁸ сообщается о присоединении Cr(CO)₆ к НТ. Результаты молекулярного моделирования показали, что атом хрома в составе группы Cr(CO)₃ связан с тремя двойными связями бензольного кольца НТ.

Осаждение Ni и Co с небольшими примесями Р и В на «лес» из многослойных НТ может быть проведено химическим путем с образованием непрерывного поликристаллического покрытия.^{129,130} Аналогичное осаждение Ni на НТ, диспергированных с помощью ультразвука в растворах SnCl₂ и PdCl₂, а затем перенесенных в рабочий раствор проведено авторами статьи¹³¹, но им не удалось получить сплошного покрытия. Отмечено сильное влияние рН рабочего раствора на характер покрытия, и, в частности, на степень агрегирования частиц никеля.

Декорировать НТ можно и сложными молекулами, включая ДНК. Длительным выдерживанием растворов таких веществ с НТ, предварительно обработанными для нанесения кислотных центров, удалось иммобилизовать малые белки — металлотионеин, цитохром C₃ и β-лактамазу I. Значительная их часть сохраняет каталитическую активность, что свидетельствует об отсутствии больших изменений в конформации. Белки удерживаются довольно прочно и не вымываются водой.¹³²

Получены многослойные НТ с нанесенным на них фосфинным комплексом родия.¹³³

Широкие возможности для декорирования НТ открывает использование гелевых технологий, в частности золь-гель-технологии. Покрытие НТ пропоксидом циркония с последующим прокаливанием и выжиганием углерода позволило получить НТ из ZrO₂.¹³⁴ После введения функциональных групп и взаимодействия с Zr(OPrⁿ)₄ НТ промывали метанолом, сушили при 373 К, прокалывали гель при 723 К и выжигали углерод на воздухе при 973 К. Полученные из ZrO₂ нанотрубки имели диаметр 40 нм, толщину стенок 6 нм и представляли смесь равных количеств моноклинной и тетрагональной фаз.

Переведением коллоидных растворов ZrOCl₂ и Y(NO₃)₃ в гель при добавлении NH₄OH и последующей термической обработкой удалось получить НТ из ZrO₂, стабилизированного Y₂O₃, что является очень большим достижением. Похожим образом были синтезированы полые НТ или наностержни из SiO₂, Al₂O₃, V₂O₅, Sb₂O₅, MoO₂, MoO₃, WO₃ и RuO₂.^{135,136} Для получения гелей использовали ванадиевую,

молибденовую или вольфрамовую кислоты (последние синтезировали из солей методом ионного обмена), а также хлориды металлов. Сообщено о получении НТ, покрытых TiO₂ (http://www.fys.kuleuven.ae/vsm/spm/Ti_oxidation_fig11.html).

Установлено, что Ti, Ni и Pd при физическом напылении покрывают НТ сплошным или квазисплошным слоем, в то время как Al, Au и Fe — только слоем, состоящим из отдельных частиц.^{137,138}

Расчеты¹³⁹ адсорбции атомов калия на внешней и внутренней поверхностях НТ показали, что процесс энергетически предпочтителен для НТ малого диаметра.

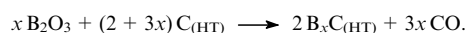
Теоретическое исследование взаимодействия Ni и Ni₂ с графитом и боковой поверхностью НТ¹⁴⁰ выявило заметные отличия в локализации, магнитных моментах и направлении переноса заряда. Влияние кривизны§ поверхности НТ на химическую активность графеновых слоев обсуждено в работе¹⁴¹. Получены экспериментальные подтверждения выводов, сделанных на основании расчетов.

V. Замещение углеродных атомов нанотрубок атомами других элементов

Интерес к углеродным НТ с частично или полностью замещенными атомами углерода, равно как и к НТ из других веществ, определяется тем, что электронные свойства таких НТ могут быть предпочтительнее, чем электронные свойства углеродных НТ. Известно, например, что электронные характеристики НТ из нитрида бора (далее НТ-BN) не зависят от их строения.¹⁴² Модуль Юнга НТ-BN составляет ~1.2 ТПа — рекордное значение для волокнистых диэлектриков.¹⁴³ Поэтому НТ-BN — лучший материал для инкапсулирования в его внутреннюю полость проводников. Такие НТ перспективны также для создания низковольтных устройств с эффектом полевой эмиссии и получения композиционных материалов (из коаксиальных слоев НТ-С и НТ-BN).¹⁴⁴

В работе¹⁴⁵ рассмотрены структура и электронные свойства азотсодержащих НТ при различном отношении N : C и различном строении изомеров. Установлено, что в зависимости от положения атомов азота и углерода НТ могут иметь или металллические, или полупроводниковые свойства и узкую энергетическую щель.

Однако получение НТ-BN (равно как НТ-B_xC или НТ-B_xCN_y) теми же способами, что и углеродных НТ, затруднительно. Оригинальный путь решения проблемы получения НТ-B_xC предложен в работах^{146,147}: замещение атомов C в углеродных НТ на атомы В. Окисление НТ парами В₂O₃ в токе аргона при 1373 К действительно приводило к выделению многослойных НТ-B_xC (*x* ≤ 0.1), сохранявших диаметр и длину исходных НТ.



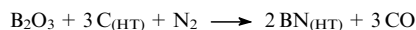
Низкая степень замещения связана предположительно с тем, что исходные НТ были многослойными, и в реакции участвовали преимущественно внешние слои. Помимо НТ-B_xC были выделены наностержни кристаллических В₄C и В₁₃C₂.

При 1573 К в токе N₂ из углеродных НТ со средним диаметром 10 нм и порошка В₂O₃ получены НТ-(BN)_xC, причем авторы работы¹⁴⁸ отметили важность замены графитового тигля, который применяли при синтезе НТ-B_xC, на тигель из BN. Интересно, что при замещении атомов углерода происходит упорядочение структуры НТ.

§ Работа¹⁴¹ касается изгибания самих НТ и в названии содержит новый термин — «химия изгибов».

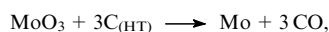
Тот же прием использован для синтеза однослойных НТ-BN, а также углеродных НТ, легированных бором и азотом.¹⁴⁹

Реакцию



проводили в индукционной печи при 1523–1803 К. В результате кроме B_xC были получены $\text{B}_x\text{C}_{1-x-y}\text{N}_y$ и BN, причем выход BN повышался с ростом температуры. Однако в реакции участвовала только часть НТ. Интересно, что внутри отдельных НТ-BN находились октаэдрические частицы BN, т.е. образовывались структуры, подобные «наностручкам» углеродных НТ.

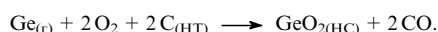
Для повышения выхода замещенных НТ был предложен усложненный метод с использованием помимо B_2O_3 еще и MoO_3 .¹⁵⁰ Синтез проводили при 1773 К и массовом отношении $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3 : \text{НТ} = 5 : 2 : 1$. Оказалось, что за счет более сильного окислительного действия MoO_3 по сравнению с B_2O_3 реакция довольно полно протекала за 30 мин и сопровождалась образованием сростков НТ-BN длиной до 1 мкм. Предполагается, что сначала происходит окисление НТ по реакции



в результате которой НТ раскрываются и их реакционная способность по отношению к B_2O_3 и N_2 возрастает. Атомы молибдена, хемосорбированные на конце НТ, действуют как катализатор и предотвращают образование «шапочек». Одновременно Mo-содержащие кластеры попадают во внутреннюю полость НТ.

Используя реакции замещения, авторы работы¹⁵¹ с высоким выходом получили однослойные НТ, содержащие до 10 ат. % В и до 2 ат. % N. Максимальный выход был достигнут при 1553 К за 30 мин, все НТ были объединены в сростки с межтрубным расстоянием ~ 0.3 нм.

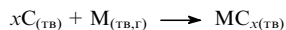
Многоступенчатая реакция замещения была использована для матричного синтеза наностержней (НС) из GeO_2 .¹⁵² Смесь порошкообразных Ge, Si, SiO_2 с многослойными углеродными НТ (диаметр 15 нм) нагревали в течение 3–4 ч при 850°C в атмосфере аргона. Предполагается, что реакция протекает с участием паров германия, который частично обменивается с SiO_2 , а частично реагирует с углеродом на поверхности НТ и превращается в GeO_2 в присутствии O_2 .



С помощью НТ проведен темплатный синтез SiC ,^{153, 154} TiC , NbC , Fe_3C , BC_x (см.¹⁵³), GaN ,¹⁵⁵ Si_3N_4 (см.¹⁵⁶), TaC .¹⁵⁷ Для этого использовали летучие оксиды (SiO , Ga_2O , B_2O_3), хлориды (FeCl_3) и иодиды (TiI_x , NbI_x).

Поверхность НТ можно титанировать.^{137, 138, 158}

Процессы типа



не относятся к реакциям замещения, но близки к ним. Взаимодействие однослойных НТ и их сростков с кремнием начинается при температурах более 800°C и сопровождается образованием наностержней $\beta\text{-SiC}$, причем даже длинные стержни сохраняют морфологию исходных сростков НТ.¹⁵⁹ При 970°C в ультравысоком вакууме из одиночных НТ или сростков НТ удалось получить структуры с гетеропереходом $\text{Si}-\text{SiC}_{(\text{НС})}-\text{C}_{(\text{НТ})}$. Аналогичные структуры с четкими границами фаз карбида и металла были получены при взаимодействии НТ с титаном. Схема процесса показана на рис. 7.

Труднее оказалось получить структуры с гетеропереходом $\text{NbC}-\text{C}_{(\text{НТ})}$ из-за отслаивания НТ от карбида при охлаждении. Однако реакцию с ниобием, как показали дополнительные исследования,¹⁶⁰ можно использовать в качестве удобного метода разрезания длинных НТ и усред-

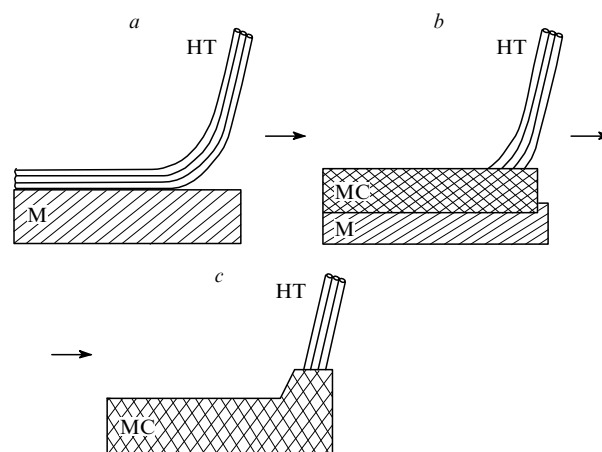


Рис. 7. Схема получения структур с гетеропереходом $\text{MC}-\text{C}_{(\text{НТ})}$. *a* — начальное положение, *b* — образование карбида при взаимодействии НТ с металлом, *c* — конечная структура.

нения морфологии кончиков НТ (что важно для создания полевых эмиттеров). Для этого суспензию с НТ наносили на перфорированную подложку из ниобия, которую после удаления растворителя выдерживали при 950°C в вакууме $\sim 10^{-8}$ мм. рт. ст.

VI. Внедрение атомов и молекул «гостей» в межтрубное пространство многослойных НТ и сростков НТ

Интеркаляционные соединения углеродных материалов представляют интерес во многих отношениях. Графит и подобные ему вещества, насыщенные литием, применяют в серийных литиевых батареях; теоретическая удельная энергоемкость материалов соответствует соединению LiC_6 и равна $372 \text{ MA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (см.¹⁶¹). В качестве второго электрода в некоторых литиевых химических источниках тока применяют фторированный графит (см., например,¹⁶²). В этих же целях могут быть использованы фуллерены и НТ,¹⁶³ причем для НТ свойственна потенциально более высокая степень насыщения внедряемыми веществами.

Процессы интеркалирования многослойных и однослойных НТ принципиально отличаются. В случае многослойных НТ внедряемые частицы располагаются между отдельными слоями, проникая туда через топологические дефекты.^{164, 165} У однослойных НТ такой вид интеркаляции невозможен, но атомы или молекулы «гостя» способны проникать в межтрубное пространство сростков НТ.

Интеркалированные НТ принципиально отличаются и от соединений внедрения фуллеренов. Известно, например, что C_{60} способен образовывать комплексы с переносом заряда только с донорами электронов.^{166, 167} В то же время по данным спектроскопии КР,¹⁶⁸ оптической спектроскопии,¹⁶⁹ измерений проводимости¹⁷⁰ сростки однослойных НТ проявляют двойственность, свойственную графиту, и могут быть легированы и донорами, и акцепторами электронов. О переносе заряда свидетельствуют данные многих других экспериментальных исследований. Такое поведение отмечено у однослойных НТ и с металлическим, и с полупроводниковым характером проводимости.¹⁶⁹ Перенос заряда осуществляется и в случае многослойных НТ.

Кристаллические сростки однослойных НТ(10,10) имеют проводимость с положительным температурным коэффициентом (признак проявления металлических свойств). Внедрение Br_2 или К уменьшает сопротивление НТ при 300 К в 30

раз и увеличивает область, в которой температурный коэффициент положителен. Это говорит о том, что НТ, легированные бромом (C_{52}Br_2 и $\text{C}_{116}\text{Br}_2$) или калием, относятся к синтетическим металлам.¹⁷⁰

Интеркаляты имеют ионный характер, а интеркалирование повышает плотность носителей заряда. В работе¹⁷¹ методом оптической спектроскопии доказана возможность регулирования уровня Ферми индивидуальных однослойных НТ путем их легирования различными веществами. Об обратимом легировании однослойных НТ («нанобумага») в органических анион-радикалах (нафталин, бензофенон, флуоренон, антрахинон и бензохинон) ионами Li^+ и изменении уровня Ферми свидетельствуют и данные электрохимических измерений.²⁰ Стадий интеркаляции, свойственных графиту, не отмечено, и химический состав легированных образцов НТ может изменяться плавно.

Зависимость формы и положения полос поглощения в видимой области от концентрации интеркалированных в однослойные НТ веществ имеет сложный характер.¹⁷²

Выводы статьи¹⁷³ противоречат сложившемуся мнению о значительной степени переноса заряда при интеркаливании НТ. Высокий научный авторитет авторов этой работы не позволяет оставить ее без внимания, и сделанные ими выводы потребуют в будущем тщательного анализа.

1. Интеркалирование доноров электронов

Насыщение многослойных НТ^{164, 165} и сростков однослойных НТ,^{170, 174} ван-дер-ваальсовы щели которых имеют разное строение, в парах щелочных металлов протекает до MC_8 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). По емкости эти материалы сопоставимы с графитом, также образующим при насыщении MC_8 .

При интеркаливании калия в сростки многослойных НТ происходит увеличение массы НТ на 33%, а при интеркаливании FeCl_3 — на 260%. При этом трубки меняют форму и объем, на них образуются вздутия различного диаметра с перешейками, их структура меняется. Продукты интеркалирования легко подвергаются гидролизу, однако после отмывки возвращаются в первоначальное состояние. Предполагается, что многослойные НТ разного строения («русская матрешка» и «рулон») ведут себя при интеркаливании по-разному.^{175, 176}

Интеркалирование сростков однослойных НТ парами цезия и калия в вакууме при комнатной температуре обратимо и вызывает структурное разупорядочение сростков.¹⁷⁷ Химический состав образующихся соединений отвечает формулам KC_{24} и CsC_x ($x = 8-24$). Из-за разупорядочения укладки однослойных НТ в сростках места локализации атомов металлов установить не удается.¹⁷⁷ Разупорядочение происходит не за счет внедрения атомов во внутреннюю полость индивидуальных НТ (использованные образцы имели «шапочки»), а за счет их внедрения в межтрубное пространство.

При электрохимическом интеркаливании щелочных металлов в однослойные НТ различают три стадии, протекающие с разными скоростями: перенос заряда через макроскопическую поверхность раздела электролит–электрод, диффузию внутри мезопор электрода и диффузию в сростках НТ.¹⁷⁸

Исследования^{168, 170, 179} были проведены с однослойными НТ в форме «матов». Но «маты» состоят из смеси НТ с металлическими и полупроводниковыми свойствами, поэтому интерпретация результатов была затруднена.

Изучение химического легирования отдельных сростков НТ с полупроводниковыми свойствами¹⁸⁰ позволило установить, что легирование меняет тип проводимости с дырочной на электронную. Концентрацию интеркалированного калия удалось связать с плотностью носителей заряда.

Типичный интервал значений плотности для электронов составляет $100-1000 \text{ мкм}^{-1}$. Эффективная подвижность электронов равна $20-60 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что согласуется со значением, полученным для дырок.¹⁸¹

Об изменении транспортных свойств однослойных НТ и их сростков при интеркаливании в них калия говорят также данные работ¹⁸²⁻¹⁸⁴. Пихлер с соавт.¹⁸⁴ установил, что при насыщении сростков НТ парами калия при 425 К отношение $\text{C}:\text{K}$ близко к 7, что соответствует образованию соединения первой стадии интеркаляции — KC_8 . По его данным расширение межтрубных расстояний при интеркаливании сравнительно невелико, общая проводимость интеркалированных сростков несколько ниже, чем исходных сростков.

Методом молекулярно-динамического моделирования показано, что при легировании однослойных НТ(10,10) калием наиболее устойчивы структуры KC_{16} (заполнение межтрубных полостей) и KC_{10} (заполнение внутренних и межтрубных полостей).¹⁸⁵ Оптимальная структура отвечает формулам $\text{K}_5^{\text{exo}}\text{C}_{80}$ в случае заполнения только межтрубного пространства и $\text{K}_5^{\text{exo}}\text{K}_3^{\text{endo}}\text{C}_{80}$ при заполнении внутреннего канала и межтрубного пространства.

2. Интеркалирование акцепторов электронов

Выше отмечалось, что между НТ и интеркалированным Br_2 имеет место перенос заряда. Фотоэлектронные спектры⁴² свидетельствуют об образовании поверхностных комплексов $\text{C}-\text{Br}_2$. В работе¹⁸⁶ для выяснения природы взаимодействия Br_2 с НТ использовали просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения. Установлено наличие предпочтительной ориентации атомов, что согласуется с другими наблюдениями. Неожиданно оказалось, что область накопления Br_2 в многослойных НТ простирается перпендикулярно оси НТ, т.е. Br_2 , находясь в жидком состоянии, приобретает некоторые свойства твердого тела. Правда, образовавшиеся комплексы не слишком прочны, и Br_2 может вымываться CCl_4 . Трубочатая структура НТ при внедрении Br_2 сохраняется, хотя упорядоченность расположения углеродных слоев ухудшается, НТ как бы аморфизуются. После удаления Br_2 из НТ наблюдалось их более интенсивное окисление кислородом, чем в случае НТ, не подвергавшихся интеркаливанию.[¶]

Взаимодействие расплавленного иода со сростками НТ при 140°C в запаянной ампуле приводит к разупорядочению укладки НТ в сростках.¹⁸⁷ Происходит расширение двумерной кристаллической решетки сростков (увеличение площади поперечного сечения).

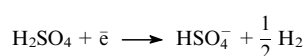
Атомы иода образуют в межтрубном пространстве цепочки $(\text{I}_3)^-$, расстояние между которыми при средних степенях насыщения близко к 2.1 нм. Интеркалирование приводит к уменьшению электрического сопротивления НТ и термо-э.д.с. Легированные НТ устойчивы на воздухе. Позднее было установлено, что полиiodидные цепочки внутри однослойных НТ имеют вид спиралей.¹⁸⁸

Изучая взаимодействие 70%-ной HNO_3 со сростками однослойных НТ, авторы работы¹⁸⁹ установили наличие обратимой интеркаляции и наблюдали увеличение межтрубного расстояния при внедрении молекул кислоты. Исходный материал представлял собой «маты», или «нанобумагу», содержащую ~70% НТ. Интеркалирование происходило при комнатной температуре и, в отличие от взаимодействия

¶ Термин «интеркалирование» к описанным выше процессам применен несколько условно, поскольку увеличения межслоевого пространства здесь не происходит и параметр кристаллической решетки возрастает незначительно. Жидкий Br_2 адсорбируется на внешней поверхности, а после раскрытия НТ втягивается во внутреннюю полость за счет смачивания.

с графитом, протекало довольно быстро (что связано с капиллярным действием сростков НТ) и сопровождалось увеличением межтрубного расстояния в сростках. При этом кристаллическая структура сростков сохранялась, а параметр решетки увеличивался от ~ 1.7 до 2.0 нм. Предполагают, что отщепление протона от HNO_3 не происходит. Строение интеркалята показано на рис. 8. При нагревании до 500 К в вакууме начинался обратный процесс. Увеличение длительности интеркаляции до 12 ч и более вызывало разупорядочение сростков, а при удалении HNO_3 — частичный или полный распад сростков и выделение отдельных НТ.

При изучении электрохимического окисления сростков однослойных НТ в H_2SO_4 авторы работы¹⁹⁰ обнаружили интересные факты. В отличие от системы графит– H_2SO_4 , в сростках НТ еще до наложения разницы потенциалов происходит спонтанная реакция с переносом заряда. Но есть и общие черты. Под действием электрического тока сростки НТ ведут себя аналогично графиту: действует механизм «перезарядки» — протекает реакция

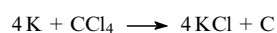


и существует режим «переокисления» (необратимое образование ковалентных связей $\text{C}-\text{O}$).

Сростки многослойных НТ с внедренным FeCl_3 обладают металлической проводимостью,^{175, 176, 191} температурная зависимость которой прослежена в работе¹⁹².

Интеркалирование CuCl_2 с последующим восстановлением до металла используют для очистки НТ.⁴¹

Интересная реакция изучена в работе¹⁹³. И хотя исходная идея — получить из НТ алмаз путем превращения под действием CCl_4 калия, интеркалированного в НТ, в KCl и выделения дополнительного количества углерода — вряд ли представляет интерес для практики, она открывает новые возможности для синтетической химии. Предполагалось, что вследствие протекания реакции



в межтрубном пространстве многослойных НТ произойдет связывание прилегающих друг к другу атомных плоскостей углерода и замена sp^2 -связей на sp^3 -связи. Процесс проводили в автоклаве при 200°C , но алмаз не получили. Наблюдалось разупорядочение, аморфизация трубчатой структуры и выделение кристаллитов KCl между графитовыми слоями (предположительно с нарушенной структурой). Такие кристал-

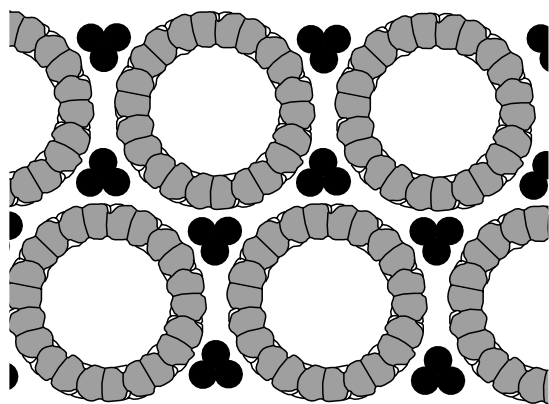


Рис. 8. Модель строения интеркалята HNO_3 — однослойные НТ. В предположении, что расстояние $\text{C}-\text{O}$ такое же, как при интеркаливании в графит, расстояние между центрами сечений НТ принято равным ~ 2.0 нм.

литы не образуются в НТ с внешним диаметром менее 10 нм, а также в близких к центру слоях НТ.

VII. Адсорбция и поглощение газов нанотрубками

Газы могут поглощаться НТ при высоком давлении или при электрохимическом насыщении. Адсорбция может протекать на внутренних поверхностях НТ (во внутренних каналах), на внешних поверхностях изолированных НТ и в межтрубном пространстве сростков НТ.

Первые расчеты адсорбции газов на НТ проведены в работе¹⁹⁴.

Модельные расчеты по сорбции атомов водорода, кислорода и хлора на однослойных НТ и графите позволили установить наличие трех видов ориентации атомов на поверхности и объяснить высокую эффективность хранения H_2 в НТ.¹⁹⁵

Присоединение к боковой поверхности НТ атомов водорода менее вероятно, чем атомов фтора; присоединение двух или четырех атомов водорода к $\text{NT}(10,0)$ — эндотермический процесс.¹⁹⁸

Адсорбция леннард-джонсовой газовой смеси на однослойных НТ типа кресла с внутренними диаметрами 6.125 , 7.482 и 8.16 Å теоретически рассмотрена в работах^{196, 197}. Показано, что при $T \geq 388.9$ К адсорбируются преимущественно большие частицы, для которых характерно относительно сильное взаимодействие со стенками НТ. При понижении температуры равновесие сдвигается в сторону меньших частиц, которые при $T \leq 303$ К полностью вытесняют большие. При этом малые частицы конденсируются в порах.

Опубликована серия расчетных работ по адсорбции газов в НТ.^{198–204} Теоретическое рассмотрение адсорбции инертных газов на НТ показало,¹⁹⁸ что адсорбат прочнее связан с поверхностью НТ, чем с поверхностью графита. При невысокой степени заполнения поверхности адсорбция сильно зависит от строения и размеров НТ. Особенностью процесса является его одномерный характер.

Такие газы, как гелий и неон, легко заполняют межтрубное пространство сростков НТ, причем они прочно связываются со стенками НТ даже в условиях, когда на базовых плоскостях графита адсорбция почти не происходит.²⁰⁰ Конденсированная фаза является сильно анизотропной. Поскольку при адсорбции образуется квазиодномерная система, ее свойства отличаются от свойств обычных систем.²⁰¹

Расчеты показали, что атомы малого размера адсорбируются внутри НТ и в межтрубном канале сростков НТ, в то время как относительно большие атомы и молекулы — почти всегда внутри НТ.²⁰³ Атомы гелия прочно связываются со стенками межтрубных каналов сростков НТ. Система может обладать свойствами решеточного газа или конденсированной фазы, причем при низких температурах вклад фазы адсорбата (доля атомов которого не превышает 2%) в удельную теплоемкость заметно больше вклада «хозяина».²⁰² При адсорбции смеси ^3He и ^4He парциальное давление каждого компонента определяется отношением их концентраций внутри сростков НТ; ситуация выглядит так, будто при адсорбции действует закон, аналогичный закону Рауля.²⁰⁴

Исследование десорбции ^4He , проведенное при $14–23$ К, показало,^{205, 206} что процесс можно описать уравнением для одномерной адсорбции нейтральных частиц с очень большой энергией связи. Значение последней при $14–16$ К равно 330 К и совпадает с рассчитанным 340 К.²⁰⁰ Каналы в межтрубном пространстве сростков НТ, если их представить в виде цилиндров, имеют диаметр 0.21 нм, и в сечении каналов может находиться не более одного атома гелия. При температурах выше 16 К измеренная адсорбционная емкость по неизвестным причинам превышала теоретическую.

Энергия связи других благородных газов — неона и ксенона, а также CH_4 — с внешней поверхностью сростков закрытых однослойных НТ примерно на 75% выше, чем с плоской поверхностью графита.^{207, 208} Однако ни один из этих газов не может адсорбироваться в межтрубном пространстве сростков НТ.

Адсорбция ксенона внутри однослойных НТ при 95 К усиливается при наличии дефектов, особенно после удаления с поверхности карбоксильных групп.⁸⁷ Экспериментально определенная энергия активации десорбции ксенона ($26.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) близка к расчетной ($22.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).¹⁹⁸

Экспериментальное изучение адсорбции N_2 при 77 К на открытых с одного конца многослойных НТ с мезопорами шириной $4.0 \pm 0.8 \text{ нм}$ показало,²⁰⁹ что адсорбция происходит как на внешней, так и на внутренней поверхностях НТ. Установлено, что на внешней поверхности адсорбируется в 5 раз больше частиц, чем на внутренней, и изотермы этих процессов имеют различный вид. Адсорбция в мезопорах описана в рамках классической теории капиллярной конденсации, причем вычисленный диаметр пор равен 4.5 нм. Гистерезиса на кривых адсорбции, в отличие от аналогичных кривых, приведенных в работе²¹⁰ (адсорбция в мезопористых НТ, открытых с обоих концов), не наблюдали, что связано с доступностью только одного конца НТ.

Сростки однослойных НТ также хорошо адсорбируют N_2 . Исходные неочищенные НТ, полученные дуговым методом, имели внутреннюю удельную поверхность $233 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и внешнюю удельную поверхность $143 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (см.²¹¹). Обработка нантубок HCl и HNO_3 увеличивала суммарную удельную поверхность от 376 соответственно до 483 и $429 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и повышала адсорбционную емкость по бензолу и метанолу.

Адсорбция газов влияет на электронные²¹² и эмиссионные²¹³ свойства НТ. Изучено влияние адсорбции O_2 на электронные и магнитные свойства НТ.²¹⁴

VIII. Потенциальные области применения нанотрубок

Возрастающий интерес к НТ связан с возможностями их эффективного применения в различных отраслях промышленности.^{2, 18, 215–219} Малые размеры и уникальная структура НТ определяют их необычные механические и электронные свойства, причем электронные свойства НТ можно целенаправленно изменять в широком диапазоне. В отличие от графита, в НТ нет всяческих связей, поэтому они химически инертны. Высокая жесткость НТ сочетается с упругостью и способностью обратимо вспучиваться (коробиться) и складываться (сжиматься, сплющиваться).

Области применения можно условно разделить на две группы — применение в виде сравнительно массивных изделий или деталей («работает» множество НТ) и применение в миниатюрных изделиях и устройствах («работают» индивидуальные НТ).

В первом случае — это наполнители для различных композитов (легких, прочных, при необходимости электропроводных и поглощающих энергию удара); материалы для химических источников тока и аккумуляторы газов. Во втором случае — это электронные приборы и устройства, включая сверхмалые и сверхбыстрые компьютеры, катоды полевых эмиттеров электронов, а также неразрушающиеся зонды в сканирующих микроскопах, высокочастотные резонаторы, «наносолома», нанопипетки, предназначенные для введения в клетки живых организмов с целью изучения их химической природы.

1. Композиты

а. Состав и свойства

В композитах с матрицей любого химического состава — полимерной и неорганической (металл, керамика) — НТ могут служить идеальными упрочняющими наполнителями, причем многие показатели композитов, наполненных НТ, могут достичь рекордных значений. Немаловажное значение имеет низкая плотность НТ, что позволяет создавать легкие композиты. Следует, правда, иметь в виду, что свойства НТ зависят от их происхождения. Так, жесткость при изгибе у НТ, полученных дуговым способом и хорошо графитизированных, составляет $\sim 1 \text{ ТПа}$, а у синтезированных химическим осаждением из углеводородов она на 2 порядка ниже.²²⁰

Важными проблемами при создании наполненных композитов являются однородное распределение и ориентирование наполнителя. Для НТ характерно большое отношение длины к диаметру (1000 и более), что позволяет упрочнять композиты. А так как их длина очень мала, то можно использовать стандартное оборудование, применяемое в производстве полимеров. Если при использовании обычных длинных волокон выбор формы изделия ограничен (углеродные волокна хрупки), то при использовании НТ можно производить изделия любой формы, применяя для этого литые.

Известны высокая жесткость НТ, их осевая прочность²²¹ и рекордно большой модуль Юнга (приближается к 1.25 ТПа).¹⁴⁴ Его значение не меняется при переходе от однослойных НТ к многослойным, поскольку определяется прочностью $\text{C}-\text{C}$ -связей в отдельных слоях.^{222, 223} Недаром вероятные механические свойства некоторых композитов оценивали теоретически исходя из того, что модули Юнга однослойных НТ (в направлении оси) и алмаза сопоставимы.²²⁴

Предел прочности на растяжение у многослойных НТ достигает 63 ГПа, что в 50–60 раз больше, чем у высококачественных сталей (<http://wupa.wustl.edu/record/archive/2000/02-03-00/articles/nanotube.html>).

Давление, которое могут выдерживать НТ, приближается к 100 ГПа, что на 2 порядка больше, чем у других волокон. Это позволяет применять НТ для изготовления пуленепробиваемых жилетов, бамперов автомобилей, а также для строительства сейсмоустойчивых зданий и сооружений.²²⁵

Как показали неэмпирические расчеты, НТ деформируются пластически.²²⁶ Экспериментальные исследования НТ подтвердили возможность создания на их основе устройств, способных быть аккумуляторами механической энергии.²²⁷ Сжатие очищенных ориентированных высококристаллических однослойных НТ происходит с необычайно большим обратимым уменьшением объема. Свойства НТ напоминают свойства идеальной плоской пружины. Плотность НТ плавно возрастает под нагрузкой до плотности графита, что связано со сжатием и уплотнением спутанных жгутов НТ. Подобное явление описано и для многослойных НТ.

Теоретический анализ поведения НТ при растяжении и изгибе, а также влияния возникающих дефектов на транспортные свойства НТ проведен авторами работы²²⁸.

Уже первые (немногочисленные из-за отсутствия достаточного количества наполнителя) попытки упрочнить полимеры путем введения НТ показали реальность создания разнообразных композитов.^{229, 230} Лучшими наполнителями оказались однослойные НТ, поскольку внутренние слои многослойных НТ «не работают» на упрочнение.²³¹ Потенциальные достоинства и недостатки композитов с такими НТ обсуждены в работе²³².

Исследования композита, состоящего из многослойных НТ (5 мас.%) и эпоксидной смолы, показали, что при растяжении механическую нагрузку испытывают внешние слои, а при сжатии — все слои НТ.²³³

При исследовании механической прочности композитов^{234–236} установлено, что композиты с многослойными НТ в 10 раз более эффективно переносят нагрузку, чем материалы с обычными волоконными наполнителями. Предел прочности на сжатие наполненных НТ композитов составляет ~60 ГПа, что примерно на 2 порядка превышает значения для обычных волокон.²³⁵

Известно, что связь между матрицей и наполнителем в композите не должна быть ни слишком слабой, ни слишком прочной. В этом отношении ситуация с НТ была неясной. На примере композитов на основе ПММА, наполненных НТ, авторы работы²³⁷ изучили влияние происхождения однослойных НТ и их концентрации на взаимодействие НТ с матрицей. Исследованы смеси, содержащие 1–20% НТ.²³⁸ Оказалось, что при низких концентрациях (2.5 и 5%) сродки НТ сохраняются без изменений, хотя их взаимодействие с матрицей предположительно имеет место, так как межтрубные расстояния в сродках увеличиваются (данные спектроскопии КР).²³⁸

Повысить поверхностную энергию НТ без их разрушения можно путем прививки к поверхности тех или иных функциональных групп.²³¹ В работе¹⁰², посвященной солюбилизации НТ, показана возможность их диспергирования в полимерных матрицах без укорачивания. Усилить связь с матрицей можно также, используя НТ с дефектами, хотя прочность композита при этом, вероятно, уменьшится.

Особый интерес представляют композиты НТ с сопряженными полимерами. Особенность этих полимеров — наличие протяженной π -электронной системы, которая связана с образованием особой электронной структуры с шириной запрещенной зоны 1.5–2.5 эВ. Проводимость таких полимеров имеет в основном прыжковый характер, обычно она низка. Введение НТ в композиты должно повышать их проводимость, а также прочность, теплопроводность и стойкость к оптическим повреждениям. Действительно, используя поли(*m*-фениленвинилена-со-2,5-диоктилокси-*n*-фениленвинилена) (электролюминофор) и многослойные НТ, авторы работ^{113, 114} получили композит с интересными для оптоэлектроники свойствами. Его электрическая проводимость была на 8 порядков выше, чем проводимость исходного полимера. Цепи полимера закручивались вокруг НТ, что делало композит исключительно прочным и позволяло НТ растворяться в избытке полимера. Введение НТ в низких концентрациях почти не влияет на люминесцентные свойства полимера. Более того, НТ действуют как наномерный тепловой сток, предотвращая разогрев композита и его разрушение (например, в лазерном луче).

Свойства композитов на основе поли(*m*-фениленвинилена-со-2,5-диоктилокси-*n*-фениленвинилена), содержащих 0.5–36% НТ, описаны в работе²³⁹. Интересно, что при увеличении содержания НТ проводимость композитов сначала растет медленно, затем (между 7 и 10% НТ) — почти скачкообразно (на 10 порядков), после чего вновь незначительно. Такое поведение свойственно композитам и с другими углеродными наполнителями, например с сажей. Между полимером и НТ происходит перенос заряда, но эффективная подвижность носителей падает. Перколяционный характер проводимости композитов рассмотрен в работе²⁴⁰. При низкой концентрации многослойных НТ их агрегирования в полимерной системе не происходит, несмотря на слабое взаимодействие между полимером и НТ.²⁴¹

Однослойные НТ в конъюгированных полимерах с дырочной проводимостью способны захватывать носители заряда.²⁴² Обзор методов получения и областей применения

композитов, содержащих конъюгированные полимеры и C_{60} или НТ приведен в работе²⁴³.

Обволакивание НТ полимерами описано и авторами работы¹⁰⁵, которые полимеризовали фенилацетилен в присутствии НТ и таким образом добивались растворения НТ в органических средах. Применение полимеров для растворения НТ изучено в работе²⁴⁴. Растворы НТ можно использовать как оптические фильтры, а композиты — как преобразователи солнечного света.²⁴⁵ О создании на основе композитов, наполненных НТ, фотогальванических устройств сообщено в работе²⁴⁶.

Метод спектроскопии КР, оказавшийся наиболее информативным при исследовании структуры новых углеродных наноматериалов,²⁴⁷ успешно применяют и к композитам. Именно он позволил проследить растяжение, вызванное нагрузкой композита эпоксидная смола–НТ, и показать, что упрочнение волокнистыми наполнителями, как правило, более выражено, чем упрочнение частицами.²⁴⁸ В работе²⁴⁹ идентифицированы компоненты, вызывающие появление отдельных линий в спектре полимера, наполненного однослойными НТ, изучено влияние температуры на характер спектров, выявлены линии, вызванные термическими напряжениями, и найдена связь между напряжениями и деформацией.

Фрагментация многослойных НТ в полимерной матрице уретан–диакрилат под действием нагрузки изучена в работе²⁵⁰ (количество введенных НТ не указано).

Композиты с НТ можно использовать для параллельной укладки НТ. Если сделать тонкие срезы (50–200 нм) композита на основе эпоксидной смолы со случайной укладкой НТ можно достичь частично упорядоченного расположения НТ на поверхности среза.²²⁹ Проще и эффективнее использовать композиты на основе термопластичных полимеров. Параллельной укладки можно добиться и механическим растягиванием нагретого композита и последующим его охлаждением под нагрузкой.²⁵¹ Упорядочение наблюдали лишь в случае многослойных НТ.

О возможности упорядоченной укладки НТ путем растягивания композита в тонкой прослойке между двумя стеклами сообщено в работе¹¹².

Получены композиты на основе НТ и поливинилового спирта²⁵² и полипиррола.²⁵³ Отмечено резкое повышение электрической проводимости при росте содержания НТ до 10 мас.% и последующее менее выраженное ее увеличение.²⁵² Введение 1% многослойных НТ повышает предел прочности на разрыв и модуль упругости пленок из полистирола соответственно на 36–42 и ~25%.²⁵⁴

Наполнители из НТ можно применять для получения высокопрочных композиционных волокон, лент и покрытий с увеличенной износостойкостью, которые найдут применение в военной и авиационно-космической технике, автомобилестроении и фармацевтике.

Так, авторы работы²⁵⁵ ввели однослойные НТ производства фирмы «Carbolex» (США) в волокна на основе нефтяного пека. Наполнитель добавляли к горячему раствору пека в хинолине, удаляли растворитель, экструдировали волокна, содержащие 1 или 5 мас.% НТ (при более высоких концентрациях НТ экструдирование затруднено) и карбонизировали при 1100°C. Испытания показали, что волокна композита диаметром ~18 мкм с 5% НТ имеют предел прочности на разрыв, модуль упругости и электропроводность на 90, 150 и 340% превышающие соответствующие значения у волокон без наполнителя.

Предложен²⁵⁶ оригинальный способ изготовления макроскопических волокон и лент из композитов с ориентированными в потоке однослойными НТ путем изготовления сетки из раствора НТ в полимере и ее направленной укладки. Такие волокна с правильно уложенными НТ имеют модуль

упругости 15 ГПа, что ниже, чем у индивидуальных НТ, но гораздо выше, чем, например, у «нанобумаги» (1 ГПа). Волокна можно гнуть, мять и даже завязывать узлом.

Получены упрочненные волокна из ПММА, наполненные ориентированными НТ.²⁵⁷

Два метода получения композитов на основе промышленных полимеров и НТ разработаны авторами статьи.²⁵⁸ Для синтеза покрытых полимером НТ полиэтиленгликоль, поли(2-винилпиридин), поли(4-винилпиридин), поли(4-винилфенол) или поли(этиленоксид) растворяли в ДМФА и добавляли НТ. Чтобы привить полимеры к НТ, их смешивали с раствором SOCl_2 в C_6H_6 , выдерживали в атмосфере N_2 в течение 5 сут, сушили в вакууме, после чего добавляли триэтиламин и поли(этиленоксид) (140°C , N_2 , 2 сут). Полученные таким образом композиты отмывали от поли(этиленоксида) с помощью ДМФА. Тонкие пленки композитов и растворы НТ проявили хорошие нелинейные оптические свойства.

Электропроводные композиты, содержащие НТ, могут быть использованы в автомобилестроении для замены металлических кузовов, поскольку позволяют проводить окрашивание с электростатической зарядкой капелек краски.²³¹ В этом отношении хорошо показал себя композит на основе смеси полифениленового эфира и полиамида, содержащий 10% НТ.²⁴⁵ Проводимость эпоксидной смолы при введении ничтожного количества НТ (всего 0.1 об.%) увеличивается на несколько порядков²⁵⁹ и превышает значение, полученное при введении такого же количества сажи.

Композиты с низкой плотностью предполагают использовать при пилотируемом полете на Марс.²⁴⁵

Различные НТ можно добавлять в полимерные электролюминофоры. Окрашивание таких люминофоров происходит под действием электростатического заряда, и это позволяет наносить их на металлические поверхности, но не на поверхности из непроводящих материалов. Предполагается, что эти ограничения можно снять введением в термопласты НТ (в качестве повышающих электропроводность добавок).²⁴⁰

Предпринимаются попытки создать на основе композитов НТ – полимер хеморезистивные сенсорные элементы для многоканального «электронного носа».

Уже созданы мембраны из полимеров с наполнителями из НТ, которые предназначаются для детекторов крупных нейтральных молекул.²⁶⁰

Известно, что композиты, состоящие из диэлектрической матрицы и наполнителя из электропроводного материала в виде небольших по размеру продолговатых частиц, можно применять в качестве защиты от электромагнитного излучения, в антеннах, волноводах и пр. Идеальными наполнителями могут быть НТ (<http://www.sbirstr.com/SbirMisc/all991.htm>). Введение 23 мас.% однослойных НТ диаметром 10 нм в матрицу из этилметакрилата повышает диэлектрическую проницаемость толстых пленок при 500 МГц почти в 35 раз.²⁶¹

Композиты на основе термопластов с наполнителями из НТ могут иметь относительно высокую и однородную электрическую проводимость при малых концентрациях НТ (4–7%) (<http://www.rtpcompany.com/news/press/nanotube.htm>).

К материалам особого класса можно отнести НТ, покрытые электропроводным полипирролом.²⁶² Их получали полимеризацией пиррола непосредственно на поверхности НТ, и хотя химического взаимодействия полимера и НТ не было отмечено, модифицирование заметно изменило физические свойства НТ.

Для очистки НТ от примесей можно использовать устойчивость растворов НТ в полимерах^{113, 114, 263} или различие в скоростях осаждения НТ и примесных частиц в растворе

полимеров.^{264, 265} При очистке возрастает доля коротких и тонких НТ.²⁶³

Создан композит, состоящий из НТ и кристаллического C_{60} (см.²⁶⁶).

Исследования композитов на основе металлов и НТ занимают более скромное место, чем исследования по полимерным композитам. Микроструктура, механические и электрические свойства композитов на основе НТ и алюминия, полученных горячим прессованием порошкообразных смесей, изучены в работе²⁶⁷. Введение НТ несколько увеличивает электрическое сопротивление алюминия при комнатной температуре и приводит к резкому падению сопротивления при 80 К. Подобные композиты были получены и исследованы в Японии (<http://www.mrs.org/publications/jmrg/jmra/1998/sep/013.html>). Установлено, что в ходе горячего прессования или горячей экструзии НТ не повреждаются и не образуют продуктов взаимодействия с алюминием. Механические свойства композитов на основе алюминия и НТ, в отличие от свойств алюминия, полученного методом порошковой металлургии, почти не ухудшаются при отжиге (873 K).

Введение НТ в титановую матрицу сильно повышает твердость титана.²⁶⁸

Композит НТ(3%) – металлическое стекло $\text{Fe}_{82}\text{P}_{18}$ получали прессованием смеси порошков исходных композитов с НТ, плавлением и последующим быстрым закаливанием расплава на вращающейся с линейной скоростью $30\text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ медной подложке. Удалось достичь однородного распределения НТ в полосках композита толщиной 40 мкм, не нарушив первоначальную структуру НТ.²⁶⁹ Часть НТ оказалась заполненной сплавом, хотя была закрыта с обоих концов «шапочками».

Работ, посвященных изучению композитов с керамическими матрицами, не намного больше, чем работ, посвященных композитам с металлическими матрицами. Введение НТ в композиты с $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ (сверхпроводник Bi-2212) действует так же, как облучение Bi-2212 тяжелыми ионами, и способствует повышению плотности тока.²⁷⁰ Исследованы композиты НТ со сверхпроводниками другого состава.^{271–273}

С целью получения композитов НТ с железом и Al_2O_3 авторы работ^{274–276} прокаливали аморфный твердый раствор $\text{Al}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ при $1025–1100^\circ\text{C}$ и затем восстанавливали смесью 88% $\text{H}_2–12\%$ CH_4 при 1050°C . Прокаливание при 1100°C приводило к образованию твердого раствора $\alpha\text{-Al}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$ ($x < 0.1$) и следов обогащенной железом фазы $\alpha\text{-Al}_{2-2y}\text{Fe}_{2y}\text{O}_3$. Из последней при восстановлении выделялись частицы железа, которые катализировали рост уплощенных (ленточных) нитей из сростков НТ. Однофазный твердый раствор $\alpha\text{-Al}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ с большой удельной поверхностью (что способствует повышению выхода и качества НТ) удалось получить лишь при $1025–1050^\circ\text{C}$. Примерно 20% синтезированных таким путем НТ были однослойными, а большую часть составляли двухслойные НТ со средним внутренним диаметром $\sim 2\text{ нм}$.

Те же авторы описали синтез порошкообразных смесей НТ с Co и MgO.²⁷⁷

6. Космический кабель

В 1910 г. Ф.А.Цандер выдвинул идею связать тросом Землю и Луну. Позже эта идея трансформировалась в мысль создать транспортный кабель между Землей и геостационарным искусственным спутником (библиографию по истории вопроса см. на сайте [<http://www.isd.net/anowicki/SPB1120.NTM>]). С помощью обычных ракет можно было бы доставлять груз на определенную высоту, а затем поднимать его по кабелю за счет центробежной силы.

Однако материалов для такого кабеля пока нет: полимеры нестойки в условиях космического излучения, сталь отличается слишком большой плотностью и изготовленный из нее кабель должен иметь громадный вес. Самый прочный промышленный волоконный материал на основе особым способом изготовленных полиэтиленовых волокон — «Спектра 1000» — имеет характеристическую длину (кабель такой длины может выдержать собственную массу) 315 км. В последнее время специалисты НАСА вернулись к идее создания космического подъемника и обратились с этой целью к волокну из НТ. Его теоретические характеристики в сравнении с другими материалами приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства некоторых волоконных материалов (<http://www.isd.net/anowicki/SPBIMA.NTM>).

| Материал | Предел прочности на разрыв, Па | Модуль Юнга, ГПа | Плотность, кг·м ⁻³ | Продольная скорость звука, м·с ⁻¹ |
|-----------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|--|
| Сталь | 1–5 | 200 | 7900 | 5000 |
| Бериллиевое волокно | 3.3 | 310 | 1870 | 12870 |
| Борное волокно | 3.5 | 400 | 2450 | 12778 |
| Плавный кварц | — | 73 | 2200 | 5760 |
| Стекло пирекс | — | 62 | 2320 | 5170 |
| Стекловолокно | | | | |
| Е | 2.4 | 72.4 | 2540 | 5339 |
| S | 4.5 | 85.5 | 2490 | 5860 |
| Кевлар-49 (арамид) | 3.6 | 130 | 1440 | 9502 |
| «Спектра 1000» | 3.0 | 170 | 970 | 13239 |
| ПБО ^а | 5.8 | 365 | 1580 | 15199 |
| Углеродные волокна | 2–5 | 250–830 | 1850 | 11600–21200 |
| Кабель из НТ (расчет) | 150 | 630 | 1300 | 22014 |

^а ПБО — пластичное волокно из поли(*n*-фениленбензобистиазола).

Видно, что ни один из материалов по прочности не превосходит кабель из НТ, который должен иметь наибольшую характеристическую длину.

в. Искусственные мускулы[†]

Еще в 1940-х годах было установлено, что пучки нитей из полимерных гелеобразных материалов в кислых растворах сжимаются, а в щелочных удлиняются. Использовать такое явление на практике можно путем изменения направления постоянного электрического тока. Эта идея легла в основу разработки актюаторов (исполнительных механизмов) и искусственных мускулов. Наиболее перспективными материалами для электрохимических актюаторов некоторое время считали электропроводные полимеры.²⁷⁸ Однако недавние исследования^{279, 280} показали, что еще более перспективны НТ.

Если для функционирования большинства исследованных ранее материалов требовалось напряжение не менее 30 В, то для «нанобумаги» достаточно 1–4 В.^{279, 280} При этом деформация (изменение линейных размеров) состав-

[†] Раздел составлен без учета многих новых химических систем, потенциально применимых для создания искусственных мускулов.

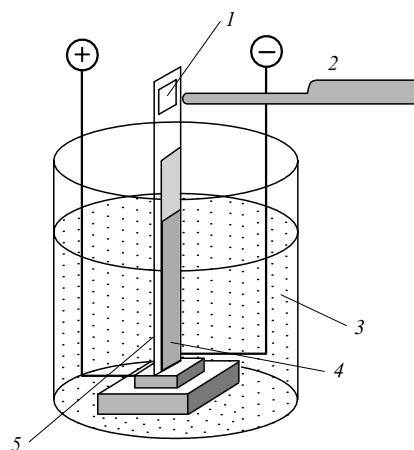


Рис. 9. Схема устройства для испытания «нанобумаги».

1 — зеркальце, 2 — оптический датчик, 3 — электролит, 4 — полоски «нанобумаги», 5 — изолирующая пленка поливинилхлорида.

ляла ~1%, а развиваемые усилия в одном цикле — ~3·10⁷ Дж·м⁻³, т.е. почти в 30 раз больше, чем у лучших сегнетоэлектрических, электрострикционных и магнито-стрикционных материалов и даже больше чем у мускулов человека. Схема установки, использованной в первых опытах, представлена на рис. 9, а полученные результаты — на рис. 10.

Появились результаты электрохимических исследований «нанобумаги».²⁸¹ Образцы с кажущейся плотностью 0.30–0.40 г·см⁻³, содержащие сростки НТ диаметром 1.2–1.4 нм, испытывали в различных электролитах, в присутствии ионов с малой и большой атомной массой, в широком диапазоне pH, при различных скоростях сканирования напряжения. Оказалось, что в отличие от других форм пористого углерода емкость «нанобумаги» мало зависит от большинства исследованных параметров (кроме областей с очень низким и очень высоким значением pH). В 1.0 М растворе NaCl при 0.4 В и скорости сканирования 50 мВ·с⁻¹ емкость составляет 18.0–40.7 Ф·г⁻¹. Результаты показывают, что поры внутри сростков НТ легко доступны ионам разной величины и заряда; проникновение электролита в поры не лимитируется диффузией, во всяком случае у образцов небольшого размера. Механизм зарядки описывается уравнением

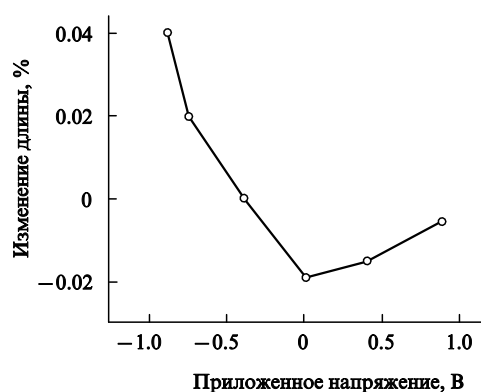
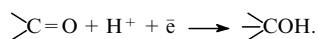


Рис. 10. Характеристика устройства из «нанобумаги» как актюатора.²⁷⁹



Полученные данные важны для дальнейшей разработки не только электромеханических актюаторов, но и суперконденсаторов, сенсоров и др.

В работе²⁸² для создания актюатора также использовали, по всей видимости, НТ, хотя в названии статьи указан «наноструктурированный углеродный материал».

Области применения искусственных мускулов довольно широки — от механических актюаторов, действующих в жестких условиях (например, в качестве внешних стеклоочистителей космических кораблей, в реактивных двигателях при 1000°С и др.), до медицинских протезов, хотя создание последних потребует немалых усилий и времени. Обратный процесс — преобразование механической энергии в электрическую — интересен для создания электрических установок с использованием силы морских волн.

2. Области применения нанотрубок в электронной технике[‡]

Непрерывная миниатюризация (уменьшение размеров вдвое каждые 3 года) и повышение быстродействия электронных устройств на основе кремния не могут длиться бесконечно (см., например,²⁸³). При переходе от современных микрометровых (0.3–1.0 мкм) к нанометровым размерам (~10 нм) вступают в действие квантовые эффекты, и материалы изменяют свое поведение. Этот переход в промышленности осуществится в ближайшее десятилетие, поэтому уже сегодня ведутся поиски и разработки, направленные на дальнейшее развитие электроники.

Пределом миниатюризации можно считать использование в качестве функциональных устройств отдельных молекул или квантовых точек. Однако к молекулам трудно присоединять контакты. Поэтому наиболее перспективными кандидатами для применения в молекулярной электронике являются НТ, которые могут послужить основой для создания нового поколения интегральных схем (ИС). Начатые в середине 1990-х годов поиски подходящих химических объектов для будущей электроники были переориентированы на НТ.^{284–287}

В зависимости от строения НТ обладают металлической или полупроводниковой проводимостью (см., например,^{288,289}). Уже одно это позволяет использовать их для создания гетероструктур с переходами металл–металл, металл–полупроводник и полупроводник–полупроводник. Особое внимание уделяют однослойным НТ.

Проводимость НТ носит квантовый характер.^{290–293} Электрический ток в бездефектных металлических НТ протекает баллистически, без выделения тепла, а плотность тока может достигать $10^7 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ — громадного значения, при котором классический проводник сразу бы испарился. В идеальных баллистических проводниках не работает закон Ома: сопротивление не зависит от длины и теоретически приближается к квантовому пределу — 6500 Ом. Процесс отличается от протекающего в двух- и трехмерных системах и может быть описан в рамках представления о жидкости Латтинджера.^{294,295}

Проводимость в НТ отличается и от проводимости в электропроводных полимерах (в последних свободные электроны вносятся легирующими примесями). В графите один из четырех валентных электронов делокализован. Графен — электронный гибрид — не диэлектрик, не проводник, не

металл, а скорее, «полуметалл», или полупроводник с нулевой запрещенной зоной. Поэтому его свойства зависят от дополнительных условий, в частности, от способа сворачивания в НТ.

Разумеется, никто не строит планы в один момент отказаться от электроники на кремнии, стоящей триллионы долларов, и обратиться исключительно к НТ, начиная по сути с нуля, тем более что многие проблемы (в частности, большое поверхностное сопротивление контактов и др.) здесь еще не решены. Но уникальные электронные свойства НТ могут быть уже в ближайшее время использованы для создания различных приборов, действующих наряду с традиционными. Это микрочипы нового поколения электронных, логических, механических и электромеханических устройств. Теоретическая скорость переключения электронных устройств с НТ достигает 10 ТГц. Предполагается, что сначала будут созданы гибридные схемы, поэтому в настоящее время ведутся интенсивные исследования по нанесению НТ на поверхность кремния.

а. Диоды и транзисторы

Основными структурными элементами ИС служат диоды (двухэлектродные элементы, содержащие один переход) и транзисторы (трехэлектродные элементы, содержащие два или больше перехода). Именно на них в первую очередь обратили внимание исследователи.

Переходы могут быть созданы несколькими путями: соединением двух НТ (в частности, разного диаметра) с различными электронными свойствами; изгибанием НТ; частичным заполнением внутренней полости НТ с приданием заполненной части иных электронных свойств; разветвлением НТ, приданием им Y- или T-образной формы. Соединение двух различных по строению НТ требует внедрения в их атомную сетку, состоящую из шестиугольников, парных дефектов из пяти- и семиугольников. Если эти пары образуют кольцо, то НТ остаются соосными; если они размещаются на противоположных сторонах, то НТ изгибаются (рис. 11). Такие трубки действительно существуют: в продуктах каталитического пиролиза углеводородов наблюдали НТ, изогнутые под углами от 18 до 34° (см.²⁹⁶).

Первые исследования имели расчетный характер.²⁹⁷ Внедрение парных дефектов в структуру НТ рассмотрено в

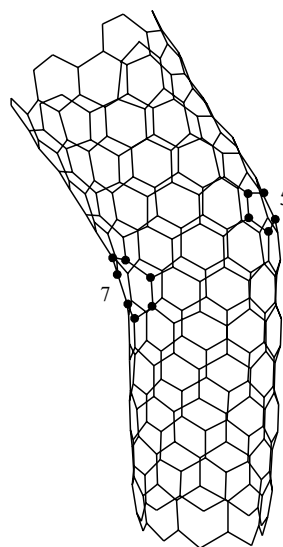


Рис. 11. Схема изогнутой НТ с топологическими дефектами.

[‡] В этом разделе оригинальные работы по физике и технологии представлены выборочно и ориентированы в первую очередь на химиков.

работах^{298–302}, энергетика этих пар обсуждена в статьях^{303, 304}.

Выпрямление переменного тока в молекулярном диоде, состоящем из однослойной НТ с полупроводниковыми свойствами и примеси описано авторами работы³⁰⁵. Свойства различных переходов теоретически рассмотрены в исследованиях^{306–309}. Переходы могут работать как барьер Шоттки.

Прототип одноэлектронного транзистора был сначала создан из сростков однослойных НТ.²⁹⁰ Возможность изготовления транзистора из одиночной НТ впервые установлена авторами работ^{291, 310}. Эксперименты показали, что изогнутая НТ с полупроводниковой и металлической частями работает как выпрямляющий диод.³¹¹ Авторы работы³¹¹ изучили около 500 НТ, обнаружили четыре НТ с одним перегибом и одну НТ с двумя перегибами и исследовали их вольтамперные характеристики, а также температурную зависимость проводимости.

Создан прототип одноэлектронного транзистора из многослойной НТ³¹² (см. также [<http://haithabu.fy.chalmers.se/abstracts/031.html>]). Диоды с хорошими характеристиками из НТ с гомо- и гетеропереходами получены в Японии.³¹³

По аналогии с названием металлоксидных полевых транзисторов (MOSFET, русский эквивалент МОП-, или МДП-транзистор) введено новое название для полевых транзисторов с НТ — TUBUFET.³¹⁴ Упорядоченное расположение однослойных НТ позволяет создать транзисторы TUBUFET, которые по характеристикам приближаются к MOSFET на основе кремния. Об успешной разработке полевых транзисторов с одно- и многослойными НТ сообщила компания IBM (<http://www.research.ibm.com/nanoscience/nanotubes.html>). Специалисты компании считают, что транзисторы из НТ вскоре смогут конкурировать с кремниевыми.

Экспериментальное исследование модельных устройств из двух перекрывающихся однослойных НТ (одна с металлическими, другая — с полупроводниковыми свойствами) предпринято авторами работы³¹⁵. Такой тип модельных устройств легко создать, и они могут стать основой для массового производства приборов.

Для создания электронных схем необходимо уметь сортировать и размещать НТ в пространстве между электродами. Обобщающая статья³¹⁶ посвящена методам синтеза НТ и созданию приборов на их основе; особое внимание уделено однослойным НТ. Отмечено, что если традиционный путь производства микроэлектронных приборов и ИС основан на подходе «top-down», т.е. «от большего к меньшему», то разрабатываемые для НТ методы опираются на схему «bottoms-up» — «от меньшего к большему, от простого к сложному».

Различные приемы изготовления ИС с однослойными НТ кратко описаны в работе³¹⁷. Авторы использовали электронно-лучевую литографию, наноманипулирование с помощью АСМ и показали возможность создания диодов, устройств, в которых реализуются переходы между отдельными однослойными НТ, одноэлектронных транзисторов и полевых транзисторов. Работа примечательна тем, что в ней, возможно впервые, обсуждено влияние химической среды — адсорбированных молекул — на характеристики электронных приборов: при наноскопических размерах приборов из НТ адсорбция может изменять электронные свойства веществ. Кратко затронута и проблема влияния механической деформации НТ на их функциональные свойства.

Однако, как было выяснено совсем недавно, имеются серьезные ограничения в применении НТ в электронных устройствах; они связаны с необычным «шумом», возникающим при прохождении через них электрического тока.³¹⁸ Предполагается, что источник «шумов» (или один из источников) — адсорбированные на внешней поверхности НТ примеси. Если это так, то с помощью НТ можно будет

создать очень чувствительные сенсорные устройства.³¹⁹ А необычный «шум» можно устранить, очистив поверхность НТ.

В продолжение работы³¹⁸ было исследовано влияние примеси O_2 на электропроводность и термо-э.д.с. сростков и пленок НТ.³²⁰ Оказалось, что адсорбция O_2 изменяет тип проводимости от n к p , повышает ее на 10–15% по сравнению с величиной в вакууме и приводит к изменению величины и знака термо-э.д.с. от -10 до $+20$ мВ · К⁻¹.

Модельные расчеты с предсказанием влияния связывания O_2 с однослойными НТ на их электронные и магнитные свойства проведены авторами работы²¹⁴.

Показана возможность создания электронных устройств путем контролируемого (локализованного с помощью маски) осаждения отдельных однослойных НТ, содержащих группы CO_2H , на предварительно химически функционализированную группами NH_2 поверхность.¹¹⁸ Близкая технология, предложенная другой группой исследователей,³²¹ предусматривает проведение перед адсорбцией функционализированных НТ плазменного травления. И в том и в другом случае удалось добиться разрешения в несколько микрометров.

Химический метод изготовления электронных схем с однослойными НТ путем пиролиза CH_4 на Fe–Mo-катализаторе, нанесенном с помощью электронной литографии, создан авторами работы³²² (рис. 12). Недавние разработки в этом направлении с использованием литографии и химического осаждения из газовой фазы позволяют получать на Si-подложке структуры металл–горизонтально расположенные НТ–металл³²³ или трехмерные образования Si–вертикально расположенные НТ–металл.³²⁴

Для достижения омического контакта между НТ и металлическими электродами были испытаны различные материалы (Ag, Al, Au, Ca, Cr, Mg, Nb, Ni, Ti) и показано, что наименьшее контактное сопротивление наблюдается в случае титана.³¹⁶ Кроме титана перспективны также Sc и V, в то время как Fe, Co, Ni и Cu имеют большое контактное сопротивление.³²⁵ Найден способ предотвращения деградации контактов с электродами из Ti–Al путем очень кратковременного (30 с) повышения температуры до 600–800°C.³²⁶ Создание удовлетворительных электрических контактов на основе многослойных НТ потребовало специального исследования. В результате был разработан довольно простой метод получения электрических контактов — укладывание поперек многослойных НТ вольфрамовой проволоки диа-

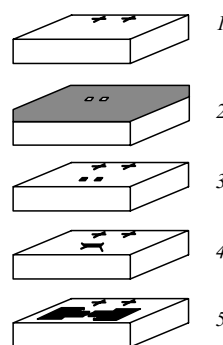


Рис. 12. Схема, иллюстрирующая последовательность операций при получении ИС, содержащих НТ.³²²

1 — нанесение направляющих «меток» из Ti–Al, 2 — покрытие ПММА с «чашками Петри», 3 — осаждение катализатора в «чашках Петри» и растворение ПММА, 4 — химическое осаждение НТ каталитическим пиролизом CH_4 , 5 — нанесение металлических электродов.

метром 4.3 мкм (служит затеняющей маской), напыление слоя электропроводящих материалов и удаление проволоки.³²⁷

Химические методы организации структур из НТ пока находятся в начальной стадии развития, и манипулирование НТ при изготовлении устройств осуществляют преимущественно с помощью сканирующих зондовых микроскопов.^{312, 313, 328}

Исследуют и довольно экзотические НТ. Методом молекулярно-динамического моделирования на двух примерах показана возможность создания переходов металл–полупроводник–металл в Т-образных³²⁹ и Y-образных НТ.³³⁰ Теоретическому анализу электронных свойств таких систем посвящены работы^{331–333}.

Первые разветвленные НТ (смесь Y-, Т- и L-образных) были получены (с небольшим выходом) дуговым методом.³³⁴ Об одновременном выделении Y-образных НТ при синтезе алмаза методом химического осаждения из газовой фазы с активацией горячей нитью сообщили авторы работы³³⁵.

Более производительными оказались иные методы получения таких НТ: химическое осаждение из газовой фазы при пиролизе углеводородов^{336–338} и разложение C_{60} в присутствии переходных металлов.³³⁹ Авторы работы³³⁶ для пиролиза C_2H_2 использовали имеющую Y-образные каналы матрицу из Al_2O_3 , которую после осаждения НТ растворяли. Каналы вытравливали электрохимическим методом. В работе³³⁷ пиролиз CH_4 , разбавленного H_2 , вели в присутствии нанокристаллического палладия на поверхности пористого кремния, используя микроволновую плазму.

Индийские ученые³³⁸ предложили использовать для синтеза Y-образных НТ пиролиз смеси газообразных никелопена и тиофена при $1000^\circ C$. Выход Y-образных НТ (с углом между сочленяющимися НТ почти 90° и диаметром ~ 40 нм) достигал 70%. Вольт-амперные характеристики полученных ими НТ асимметричны относительно тока смещения, что свидетельствует о наличии выпрямляющего действия НТ. Эти достижения в синтезе НТ отмечены как выдающиеся.³⁴⁰

Обнаружено, что белок шпината, содержащий хлорофилл, способен не только поглощать фотоны света, но и передавать электрический сигнал в одном направлении со скоростью, в 100 раз превышающей скорость в кремниевых фотодиодах. Из молекул этого белка был создан нанодиод длиной 10 нм. С помощью 2-меркаптоэтанола удалось выстроить молекулы белка перпендикулярно поверхности Au-подложки, а затем, используя НТ, соединить их в схему. Весной 1999 г. состоялась первая демонстрация работы биочипа из шпината и НТ: под действием импульса света через него проходил электрический ток ([http://www.ornl.gov/ORNReview/rev32_3/brave.html]Д).

6. Полевые эмиттеры

Вакуумные трубки для дисплеев с катодными термоэмиссионными источниками электронов появились более 50 лет тому назад. В настоящее время их начинали заменять компактными плоскими дисплеями с полевыми (автоэлектронными, или туннельными) эмиттерами.^{341, 342} Обычно эффект полевой эмиссии — испускание электронов с поверхностей, имеющих большую кривизну (острия, лезвия, шероховатости), под действием приложенного напряжения — удается наблюдать лишь в ультравысоком вакууме и при высоких напряжениях, причем ток эмиссии ограничен несколькими микроамперами. Для изготовления полевых эмиттеров используют сложную технологию и дорогие материалы: острия из монокристаллического кремния, алмазные пирамидки. Однако преимущества полевых эмиттеров перед термоэмиссионными источниками очевидны: малые раз-

меры, небольшие затраты энергии при работе, высокая плотность тока эмиссии, отсутствие нагревателей, поэтому в последнее время разработки в этом направлении ведутся довольно интенсивно. Используемые в качестве эмиттеров углеродные волокна диаметром ~ 7 мкм не требуют столь глубокого вакуума, как другие материалы (см., например,³⁴³).

Графит имеет сравнительно большую работу выхода электронов (4.4 эВ) и многие материалы на его основе (в частности, микрозаглубленный, порошкообразный, облученный ионами графит) могут быть использованы для изготовления катодов полевых эмиттеров, однако они имеют серьезный недостаток: быстро деградируют при эксплуатации. Поэтому возникла мысль использовать для этой цели НТ, тем более что механизм полевой эмиссии графитовых материалов и НТ в общих чертах одинаков.³⁴⁴ Благодаря большому отношению длины к диаметру, малому радиусу кривизны кончика, высоким проводимости, теплопроводности и химической устойчивости НТ весьма перспективны как эмиссионный материал. Эмиттерами могут служить не только индивидуальные НТ, но и их сростки. Устройства могут работать в не слишком глубоком вакууме.

Принципиальная схема полевого эмиттера представлена на рис. 13.³⁴⁵

Рассмотрим прежде всего свойства НТ как эмиттеров. Работа выхода электронов у очищенных многослойных НТ составляет 4.3 эВ и повышается до 4.8 эВ при окислении их поверхности.³⁴⁶ У пленок, содержащих НТ, она существенно ниже, чем у графита, хотя и зависит от рельефа поверхности пленки.³⁴⁷

В России первое экспериментальное исследование эмиссионных свойств НТ было выполнено Чернозатонским и сотр.,³⁴⁸ а на Западе — Угарте с сотр.^{349, 350} Западные ученые сумели получить полевые эмиттеры и исследовать их свойства. Катод, изготовленный из НТ, может иметь площадь до сотен квадратных сантиметров, недорог и устойчив на воздухе. Однако метод получения параллельно расположенных НТ (сuspension, фильтрация и закрепление осадка), предложенный в работах^{349, 350}, позднее был признан слишком сложным для массового производства.

Плотность тока эмиссии у НТ может достигать $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ при низком отпирающем значении электрического поля ($0.8 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$).^{351, 352} Однослойные НТ имеют более низкие отпирающие значения, чем многослойные, но последние характеризуются большим временем жизни.³⁵³

Эмиттировать электроны способны открытые и закрытые НТ. Влияние раскрытия кончиков НТ на эмиссионные свойства изучено авторами работы³⁵⁴. Одиночные многослойные НТ диаметром 10–15 нм получали в дуге и раскрывали путем окисления на воздухе при $650^\circ C$ или лазерной абляцией. Раскрытие усиливает эмиссию, причем окисление на воздухе оказывается более эффективным, чем применение лазера. В кратком обзоре²²² отмечается большая эмиссия в

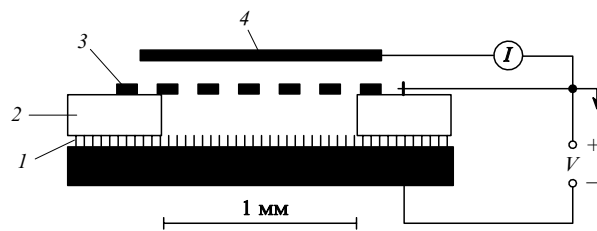


Рис. 13. Схема полевого эмиттера из НТ.

1 — пленка, состоящая из НТ, перпендикулярных поверхности подложки, 2 — изолирующий слой слюды, 3 — решетка, 4 — анод.

случае закрытых НТ: открытые НТ теоретически должны давать больший ток эмиссии, чем закрытые, но в действительности из-за того, что висячие связи на кончике замыкаются атомами примесных газов (например, кислорода), происходит обратное. Тем не менее в обоих случаях ток эмиссии достигает огромных значений для столь малых размеров. Наиболее хорошей воспроизводимостью свойств и наибольшим временем жизни обладают эмиттеры из закрытых «шапочками» многослойных правильно уложенных НТ.

При полевой эмиссии электронов НТ испускают свет.^{355, 356} В затемненной комнате свечение видно невооруженным глазом. Это явление важно для понимания механизма эмиссии.

Эмиссионные свойства НТ различного строения и происхождения заметно отличаются (табл. 2).³⁵⁷

Таблица 2. Значения среднего коэффициента полевого усиления (β), отпирающей и пороговой напряженности поля (E_t и E_{thr} , В·мкм⁻¹), среднего полупериода жизни НТ (τ , ч) при плотности тока 0.2 мА·см⁻² для различных образцов НТ.

| НТ | β | E_t | E_{thr} | τ |
|----------------|---------|-------|-----------|--------|
| Многослойные | | | | |
| раскрытые | 1100 | 4.5 | 30 | 20 |
| закрытые | 1600 | 1.1 | 2.2 | 120 |
| каталитические | 830 | 5.6 | 14 | 10 |
| Однослойные | 3400 | 1.5 | 3.9 | 12.9 |

Более высокими характеристиками обладают эмиттеры, полученные корейскими авторами³⁵⁹ ($\beta = 17\,000 - 33\,000$, $E_t \leq 1.0$ В·мкм⁻¹, яркость зеленого люминофора 1800 кд·м⁻²), что связано с высокой плотностью НТ (5–10 мкм⁻¹) и хорошим качеством их укладки. По величинам E_t и E_{thr} лучшие образцы эмиттеров из НТ приближаются к кремниевым усам с алмазными «шапочками» на концах, для которых эти параметры имеют рекордные значения.³⁵⁸

О том, что характеристики полевых эмиттеров тесно связаны с методами, условиями синтеза и очистки НТ, свидетельствуют данные работ^{44, 360}. Показано, что ток эмиссии может меняться на порядок при вариациях способа нанесения катализатора (длительности контактирования подложки с раствором) при плазмохимическом осаждении НТ из газовой фазы.³⁶¹

В работах, посвященных изучению полевой эмиссии НТ, имеется много противоречий, и говорить о ясном понимании механизма процесса пока трудно. Предельные значения тока полевой эмиссии различаются на порядки. Устранению ряда противоречий способствовала работа²¹³, в которой показана связь эффекта насыщения тока эмиссии (наступает при напряжениях 1600–1800 В и приводит к отклонению значения тока на 2–4 порядка от ожидаемого по теории Фаулера–Нордгейма) с наличием адсорбированных примесей. Примеси усиливают ток, но по мере его усиления происходит удаление примесей и ход зависимости нарушается. Предварительная десорбция примесей нагреванием в вакууме устраняет эффект насыщения и снижает ток эмиссии.

Изучено распределение энергии электронов, эмиттируемых однослойными НТ, нанесенными на подложки Si *n*-типа.³⁶² Наблюдались плотности тока до 25 мА·см⁻², причем стабильность во времени и воспроизводимость свойств оказались очень хорошими. Аналогичные измерения проведены для сростков однослойных НТ.³⁶³

При эмиссии сростки НТ на экране с люминофором дают яркое пятно без видимой структуры, а структура «факела» от излучаемых с открытого кончика одиночной НТ электронов

неожиданно оказалась конусовидной. Углы раскрытия внешней и внутренней частей конуса составили ~ 0.2 и 0.05 рад.^{364, 365}

Эмиттеры можно получать и из хаотично расположенных НТ. При использовании материала со случайной укладкой НТ, которая, согласно данным работы³⁵³, способствует устранению дефектов, был достигнут ток эмиссии до 400 мА·см⁻² при 200 В. Катоды полевых эмиттеров можно изготавливать из НТ, спеченных в мягких условиях (2273 К, 25 МПа).³⁶⁶

Что касается получения параллельно уложенных НТ, то для этих целей разработано несколько способов, частично рассмотренных в работе³⁶⁷. Способы условно можно разделить на двух- и одностадийные. К двухстадийным способам (синтез и укладка), помимо упомянутого выше получения тонких срезов композитов,^{229, 368} относятся пропускание дисперсии НТ через микропористый фильтр³⁵⁰ и проглаживание пластика, на поверхность которого нанесены НТ, тонкой пластиной фторопласта-4 или алюминиевой фольгой.³⁴⁹

Существенно большее значение имеют одностадийные способы (синтез НТ, сочетающийся с их укладкой): матричный синтез с использованием микропористых подложек и синтез с катализатором, нанесенным на поверхность подложки в виде полос, квадратов или иных упорядоченных фигур. В качестве микропористых подложек используют полученные анодированием металла мембраны из Al₂O₃ с параллельно расположенными порами, мезопористый SiO₂, а также пористый кремний. Катализатор наносят либо на дно микропор химическим осаждением из газовой фазы, либо напылением на поверхность подложки в сочетании с литографией или программированным травлением. Применяют также осаждение катализатора из растворов.

Особняком стоит получение упорядоченных структур из НТ путем термического разложения карбида кремния.^{369, 370}

Использование пористого Al₂O₃ для синтеза НТ описано в работах^{129, 350, 371–375} (некоторые из них прямо не связаны с изготовлением полевых эмиттеров). Диаметр, длину и степень упорядоченности получаемых НТ, которые всецело определяются свойствами матрицы, можно изменять в довольно широких пределах. Мезопористый SiO₂ использован в работах^{376–378}.

Авторы работы³⁷⁹ при каталитическом пиролизе C₂H₄ вырастили «лес» из однородных НТ на пористом Si *n*⁺-типа площадью ~ 4 см². Частицы железа, служившие катализатором, напыляли на поверхность кремния через маску. Считают, что такой процесс может быть проведен на подложках больших размеров (рис. 14). «Лес» многослойных НТ был строго перпендикулярен подложке и состоял из отдельных правильно расположенных «кварталов», или башен одинаковой высоты (10–240 мкм) и квадратного сечения со сторонами 2×2 мкм. Каждый из 15 полученных и испытанных в работе образцов показал устойчивую эмиссию электронов при низком напряжении. Пористый кремний, как указывается, имеет существенные преимущества при получении ориентированных НТ. (Получению, свойствам и применению такого кремния посвящен отдельный номер журнала³⁸⁰). Фигуры из катализатора на подложке можно получать или литографическим способом, или испарением части предварительно нанесенного слоя.

С однослойными НТ дело обстоит сложнее. Однако путем нанесения островков катализаторов шириной 1–5 мкм на подложку и последующего пиролиза удалось синтезировать НТ диаметром 0.7–4.0 нм, соединяющие соседние островки.^{322, 381, 382} Была разработана техника осаждения НТ на верхушки Si-«башен», куда предварительно методом контактной печати наносили катализатор.³⁸³ Структуры напоминали столбы с проводами из НТ.

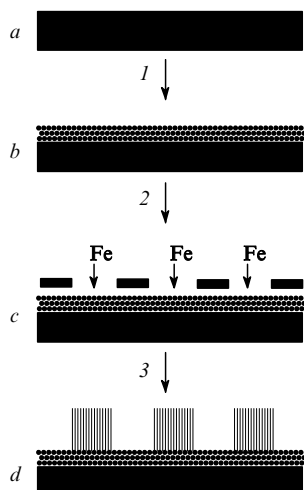


Рис. 14. Последовательность операций при получении регулярных слоев НТ на пористом кремнии.

1 — анодирование, 2 — напыление железа, 3 — выращивание НТ; а — кремний n^+ -типа, б — пористый кремний, в — маска, д — готовая структура.

Похожие структуры, но большего размера, получены в России. Нанотрубки для создания полевых эмиттеров были выращены каталитическим пиролизом ацетона или диспропорционированием СО на нитевидных кристаллах кремния.³⁸⁴

Повышение производительности процесса для пиролиза C_2H_2 и площади осаждения НТ может быть достигнуто при нанесении катализатора методом микроконтактной печати.³⁸⁵ В качестве «штампа» использовали покрытый гидрофильным слоем полидиметилсилоксан, в качестве «чернил» — спиртовые растворы индивидуальных нитратов железа, кобальта, никеля или их смесей. Способ позволяет получать полоски шириной ~ 10 мкм, достигать высоты НТ 5–15 мкм, регулировать плотность НТ на поверхности.

Особое место занимает получение структур из НТ пиролизом углеводородов с летучим катализатором или пиролизом химических предшественников НТ, имеющих в составе и углерод, и металл-катализатор.^{386–390} (К этому перечню частично относится и разложение смеси $Fe(CO)_5$ с C_2H_2 .³⁹¹)

Получить структуры из НТ на подложках, не обладающих высокой термической устойчивостью, в частности на полимерных материалах, можно двумя путями — либо перенесением осадка, полученного на термостойких материалах на полимер, либо снижением температуры пиролиза за счет введения в состав исходной смеси газов определенных добавок и физическим активированием процесса. Так, авторы работ^{392, 393} проводили пиролиз C_2H_2 в избытке NH_3 , что позволило осадить НТ непосредственно на низкоплавком стекле.

Для нанесения «леса» НТ на полимерные подложки используют методы осаждения на кварцевое стекло с последующим растворением подложки и ориентированным переносом не связанного с подложкой осадка.^{321, 388}

Пиролитический синтез НТ на различных подложках с использованием горячей нити был разработан французскими авторами.³⁹⁴ Изменяя условия проведения синтеза можно было получать углеродные наноструктуры с различной морфологией и эмиссионными характеристиками. Показано, что кораллоподобный материал из НТ и наночастиц с удовлетворительными эмиссионными свойствами может осаждаться непосредственно на стекле.

Об использовании каталитического пиролиза для осаждения НТ из газообразных углеводородов и получения полевых эмиттеров из случайно ориентированных НТ на большой площади сообщается в работе³⁹⁵.

Эмиссионные характеристики ориентированных НТ, образовавшихся в тлеющем разряде из смеси CH_4-H_2 , изучены московскими и новосибирскими учеными (<http://carbon.phys.msu.ru/MRS/Mrs.htm>).

Описаны эмиссионные свойства «леса» НТ, полученного пиролизом C_2H_2 на окисленной поверхности Si-подложек, покрытых никелем, кобальтом или их сплавом.^{396–400}

Швейцарские исследователи вырастили НТ на кремневой подложке и показали, что полевая эмиссия наблюдается без всякой предварительной обработки осажденной пленки и даже без удаления катализатора.⁴⁰¹ Работа выхода электронов по их данным составляет 5.3 эВ.

Полевые эмиттеры создаются в разных странах — США, Японии, России, Австралии, в государствах Западной Европы и Юго-Восточной Азии. Показано, что основные технологические характеристики эмиттеров из НТ — плотность тока эмиссии, величина отпирающего напряжения, яркость свечения, время жизни — могут быть лучше, чем у аналогичных устройств из других материалов и у термокатодов. Например, уже первые испытания, проведенные в Окриджской национальной лаборатории (США), показали, что эффективность полевых эмиттеров из НТ в 10 раз выше, чем алмазных ([http://www.ornl.gov/ORNLReview/rev32_3/brave.htm]).

В Японии на основе многослойных НТ были созданы катодные трубки для элементов больших световых щитов, устанавливаемых вне помещений.^{402–404} Диаметр трубки составлял 20 мм, длина — 74 мм. Устройства характеризовались устойчивой эмиссией электронов и большим временем жизни — непрерывно излучали в течение 3 мес., причем светимость оказалась вдвое выше, чем устройств с обычным термокатодом.

Обобщение проведенных в Японии разработок полевых эмиттеров на основе НТ для электронно-лучевых трубок дисплеев и источников света дано в работе.⁴⁰⁵

Плоский дисплей с яркостью до $800 \text{ кд} \cdot \text{см}^{-2}$ при $5 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$ создан на Тайване.⁴⁰⁶ Метод изготовления полевых эмиттеров из сростков однослойных НТ разработан в КНР.⁴⁰⁷

Нанотрубки — новый товар на мировом рынке. Работа⁴⁰⁸ посвящена исследованию эмиссионных свойств продажных однослойных и многослойных НТ.⁴⁰⁸

С использованием однослойных НТ создан дисплей с диагональю 11.4 см и яркостью $1800 \text{ кд} \cdot \text{см}^{-2}$ (см.⁴⁰⁹). В 1998 и 1999 гг. две японские фирмы, «Ulvac Japan Ltd» и «ISE Electronic Corporation», а также южно-корейская фирма «Samsung Corporation» продемонстрировали элементы электронно-лучевых трубок и прототипы дисплеев, созданных на основе многослойных НТ (<http://www.jnmr.com/intro/nanotubes.html>; <http://www.itron-ise.co.jp/english/nano/>). Первое опытное производство таких дисплеев в конце 1999 г. организовала компания ISE (<http://www.jnmr.com/intro/nanotubes.html>). Инженеры корпорации «Samsung» изготовили на основе НТ плоский цветной дисплей на 576×242 линии с диагональю 9 дюймов (J.M.Kim, реферат доклада на конференции Американского физического общества в марте 2000 г. <http://www.eps.org/aps/meet/MAR00/baps/abs/S2090003.html>; см. также <http://fuji.stanford.edu/seminars/spring00/slides/kimSlides.html>). Корпорация планирует уже в 2001–2002 гг. выйти на рынок с цветными дисплеями на основе НТ.

Для широкого промышленного производства дисплеев на основе НТ необходимо преодолеть две главные проблемы — снизить стоимость НТ и разработать технологию

создания больших эмиттирующих поверхностей с НТ, имеющими однородные характеристики.

Полевые эмиттеры из НТ могут использоваться не только при изготовлении дисплеев, но и при производстве источников света в таких приборах, как датчики давления в вакууме, микротриоды, клистроны и др.

в. Элементы памяти

Элементы памяти из НТ пока не созданы, но идеи использования для этой цели НТ высказываются. Элементы могут состоять из коротких отрезков закрытых НТ(10,10) диаметром 1.4 нм, внутри которых находится молекула C_{60} , содержащая ион щелочного металла, например $K@C_{60}^+$. Под действием электрического тока эта молекула может перемещаться в одну (бит 0) или другую сторону (бит 1), причем для ее перемещения требуется всего 4 пс, что в 10 раз меньше, чем у обычных переключаемых элементов.⁴¹⁰ Система напоминает своего рода «наносчеты» или «наночелнок». Хотя авторы и обсудили некоторые пути получения таких структур в массовом масштабе, пока эта задача представляется весьма затруднительной.

Структуры с незаряженными молекулами C_{60} внутри НТ («наностручки»)³¹ образуются при циклическом повышении и понижении температуры. Меняя условия, можно повысить выход таких соединений.³³ Авторы статьи³⁴ утверждают, что предложенная методика позволяет получать «наностручки» в большом количестве.

Рассмотрены перспективы создания на основе НТ элементов оперативной памяти для молекулярных компьютеров.⁴¹¹ Ожидается, что емкость таких устройств будет в 10 000–30 000 раз, а скорость действия — в 1000–10 000 раз выше, чем у ныне существующих.

г. Нанолитография

В настоящее время ведутся работы по созданию полупроводниковых устройств с характерным размером 100 нм и менее. Возможности использования оптической литографии для этой цели даже с источниками коротковолнового УФ-облучения (длина волны 193 нм) ограничены из-за отсутствия материалов, оптически прозрачных в диапазоне длин волн менее 190 нм. Поэтому требуются альтернативные способы травления в наноскопическом масштабе, например, основанные на применении зондов микроскопов нового типа.

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) был создан в начале 1980-х годов, а АСМ, основанный на измерении величины адгезии, — в 1986 г. Обычно СТМ имеет большее разрешение, чем АСМ, но последний не требует наличия электропроводной подложки. Изобретение СТМ и АСМ открыло возможность перемещения отдельных атомов и молекул на нанометровые расстояния.^{412–420} Основным недостатком — частые поломки металлического зонда при его соприкосновениях с поверхностью. Увеличить срок службы зонда позволяет применение в качестве зонда углеродной НТ, закрепленной на кончике кремниевого кантилевера.⁴²¹

Методом моделирования показана возможность селективного травления алмазной поверхности с помощью зонда из НТ с внедренными в ее кончик группами C_2 .⁴²² Сделан вывод, что НТ с немодифицированным кончиком с сильными ковалентными связями $C—C$ могут применяться для травления на атомном уровне поверхностей полупроводников со сравнительно слабыми связями (например, Si и Ge). Методом молекулярного моделирования была показана возможность наноскопического травления поверхности Si(001) и инденторного воздействия на нее (вдавливания) с помощью кончиков нанотрубок (<http://www.foresight.org/Conferences/MNT6/Papers/Dzegilenko/>).

Используя АСМ с зондом из многослойной НТ, удалось провести локальную анодизацию гидрогенизированной поверхности Si(100) и нанести диоксид кремния в виде линий шириной 10 нм со скоростью $\sim 0.5 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, что в 5 раз быстрее, чем с другими зондами.⁴²³ При этом устранялся и еще один недостаток зондов из других материалов — их недолговечность из-за истирания твердыми частицами, неизбежно присутствующими на поверхности, и полевого испарения атомов. Были рассмотрены теоретические основы метода.

С помощью СТМ, снабженного зондом из НТ, удалось провести нанолитографию полисилиановых пленок и показать, что НТ позволяют достигать лучшего разрешения и большего отношения глубины канавки к ее ширине при более высокой скорости сканирования и повышенной долговечности зонда, чем другие материалы.⁴²⁴

Впечатляющие эксперименты по перемещению и осаждению отдельных атомов на поверхности с помощью кончика СТМ^{425, 426} и возможности модифицировать таким образом наноструктуры на атомном уровне⁴¹⁵ побудили авторов работы⁴²⁷ предпринять попытку устранить главный недостаток существующих СТМ — оперирование лишь с одним атомом. Они теоретически обосновали возможность создания «молекулярного насоса», способного «перекачивать» атомы и молекулы. Идеальным материалом для создания такого «насоса» служат раскрытые НТ с расположенными внутри них атомами, которые могут перемещаться при облучении импульсными лазерами.

Предполагается, что к 2004 г. новые методы литографии позволят делать ИС с плотностью элементов в 8 раз выше и быстродействием в 16 раз больше, чем у ИС, полученных средствами оптической литографии.

д. Усилители и генераторы для сотовой связи

Способность НТ излучать электроны при относительно небольшом приложенном напряжении (что требует малых затрат энергии при сохранении высокой плотности тока) позволила исследователям из университета Северной Каролины (США) создать генератор микроволн на основе НТ.⁴²⁸ Это свойство НТ может найти применение в устройствах беспроводной связи. Обычно мобильные телефоны генерируют слабый сигнал, который усиливается на сетевой станции. Благодаря уникальным свойствам НТ можно делать станции меньше по размеру и с большим временем службы. Пока создан только прототип такой станции.

Для создания телефонов можно использовать свойство НТ менять электрические характеристики под воздействием механических напряжений.⁴²⁸

е. Прочее

Весьма обнадеживающие результаты по применению НТ для создания электронно-спиновых устройств получены в работе⁴²⁹. При инжектировании электронов с поляризованными спинами в многослойные НТ наблюдали когерентный транспорт спинов электронов.

Необычно высокая теплопроводность НТ (ее величина приближается к рекордным значениям, а по некоторым данным является рекордной)^{430–433} позволяет рассчитывать на их применение в качестве тепловых стоков в ИС и электромоторах (<http://composite.about.com/industry/composite/library/PR/2000/blupenn1.htm>). В работе⁴³⁰ с помощью модельных расчетов показано, что тепловые колебания (фононы) направлены исключительно вдоль оси НТ, а связи между отдельными НТ в сростках весьма слабы.

Обсуждены возможности создания молекулярного цифрового компьютера на основе НТ и новая химическая техно-

логия для производства ИС (<http://marble.he.net/~foresite/Conferences/MNT7/Abstracts/Ellenbogen2/index.html>).

Для уменьшения размеров электрических контактов в будущих сверхминиатюрных интегральных схемах и электромеханических наносистемах рассматривается возможность замены проводов и штырей на НТ, расположенные на чипе и вне его. Предполагается, что связь внешних НТ с НТ на чипах будет осуществляться с помощью электронных пучков, возникающих при полевой эмиссии (http://www.ornl.gov/ORNReview/rev32_3/brave.htm).

Эффективно применение электродов из НТ в газоразрядных трубках устройств, использующихся для защиты телекоммуникационных систем от ударов молнии и от перенапряжений при коротких замыканиях. Во всяком случае, характеристики первых газоразрядных трубок на основе НТ оказались лучше, чем промышленных (<http://www.eps.org/aps/meet/MAR00/baps/abs/S4890/html>; доклад M10.003).

3. Области применения нанотрубок в энергетике

а. Литиевые химические источники тока

Важным направлением развития «малой» энергетики является создание источников тока с высокой удельной (на единицу массы и единицу объема) энергоемкостью. Наибольшее применение здесь находят литиевые источники тока, в которых литий интеркалирован в графит или другие углеродные материалы (см., например,⁴³⁴). Почти сразу после открытия фуллеренов они стали объектом исследований в этом направлении. Такая же судьба постигла и НТ. Если емкость графита ограничена одним атомом лития на шесть атомов углерода, то емкость сростков НТ должна быть выше этой величины, поскольку литий можно вводить между НТ в сростках и внутрь самих НТ. Расчеты *ab initio* показали, что содержание лития в сростках однослойных НТ может быть существенно выше, чем в графите, и достигать величины, отвечающей составу LiC_2 .⁴³⁵

Поведение лития при интеркаливании принципиально не отличается от поведения других щелочных металлов. При внедрении лития происходит перенос заряда и не наблюдаются структурных деформаций. Наибольший интерес для создания перезаряжаемых батарей представляют, по-видимому, однослойные НТ, которые, как и сростки НТ, сохраняют первоначальную структуру после деинтеркаливания.¹⁷⁴

Помимо интеркаливания в парах металлов, для введения лития в сростки однослойных НТ использовали электрохимический процесс.^{178, 436} При этом предельное насыщение соответствовало составу $\text{Li}_{1.7}\text{C}_6$, что гораздо выше идеального для графита и найденного для многослойных НТ (LiC_6).^{437–439} Необратимая удельная емкость достигала $952 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, обратимая — $447 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, но в циклах разрядки – зарядки снижалась до $237 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ после пятого цикла и ниже. Для сравнения следует сказать, что обратимая емкость литиевых батарей с графитовыми электродами — $280–330 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (см.⁴³⁴).

Рабочим электродом при электрохимическом интеркаливании лития в сростки однослойных НТ обычно служит прессованный мат из НТ на платиновой пластинке, электролитом — 1 М раствор LiAsF_6 в этиленкарбонате и диэтилкарбонате (1 : 1).

Термическая обработка НТ улучшает текстуру, уменьшает разницу в перенапряжении при окислении и восстановлении, но одновременно снижает емкость.

Высокие степени насыщения (до $\text{Li}_{2.7}\text{C}_6$) были достигнуты при предварительном ударном измельчении очищенных однослойных НТ и электрохимическом интеркаливании в 1 М растворе LiClO_4 в смеси равных объемов этиленкарбоната и диметилкарбоната.¹⁶¹ Механическая обработка в

течение определенного времени приводила к разупорядочению сростков НТ и увеличению среднего межтрубного расстояния. Однако механизм столь сильного увеличения емкости НТ по литию точно не установлен. Как считают авторы работы¹⁶¹, скорее всего действительно происходит внедрение атомов металла не только в межтрубное пространство, но и во внутренние полости НТ.

Повышая давление, можно увеличить степень насыщения продукта металлом.⁴⁴⁰ Интеркаливацией лития в НТ при высоком давлении был получен материал с атомным отношением $\text{Li} : \text{C} = 2$. При этом трубчатая структура НТ сохранялась, а расстояние вдоль оси *c* увеличивалось до 0.411 нм .⁴⁴¹

Иной путь предложен авторами работы⁴⁴², которые покрывали НТ медью, окисляли при 160°C в течение 12 ч на воздухе и электрохимически внедряли литий. Полученные углеродные НТ могут обратимо хранить такое количество лития (на 1 г углерода), которое отвечает емкости $700 \text{ мА} \cdot \text{ч}$, в то время как у композитных материалов соответствующая емкость равна $268 \text{ мА} \cdot \text{ч}$ (на 1 г CuO). Для введения лития в CuO требуется напряжение 1.7–1.0 В, а для выведения — 2.3–2.5 В (относительно литиевого электрода). Реакции протекают по уравнению



Сравнительно новая идея повышения емкости литиевых источников тока — применение в качестве анодов мембран с вертикально расположенными НТ (НТ получали матричным синтезом с последующим удалением матрицы, как показано на рис. 2). В работе³⁷⁴ использовали матрицу из Al_2O_3 толщиной 60 мкм с отверстиями диаметром 200 нм, внутри которых приотликом осаждали НТ. Эти НТ связывались за счет тонкого слоя осадка, образующегося на внешней поверхности матрицы. После нескольких стадий обработки и растворения Al_2O_3 -матрицы получали чисто углеродную мембрану. Последняя состояла из НТ сравнительно большого диаметра, повторяющих строение матрицы. Во внутренние полости этой мембраны из раствора вводили катализатор (железо) и вновь проводили пиролиз, получая внутри больших НТ тонкие НТ, скрученные в спирали, после чего электрохимическим путем вводили литий. Оказалось, что развитая поверхность мембраны позволяет увеличить емкость по литию примерно вдвое по сравнению с мембраной без внутренних НТ.

Применение НТ в литиевых источниках тока перспективно. Уже созданы Li -аноды на основе однослойных и многослойных НТ с разрядной емкостью соответственно 640 и $385 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, что гораздо выше, чем в ранее полученных промышленных образцах.

б. Аккумуляторы водорода

Разработка легких и надежных систем для хранения H_2 необходима для широкого использования (в частности, на автомобильном транспорте) топливных элементов H_2 – воздух, обладающих высоким энергетическим КПД. Подсчитано, что для обеспечения 500-километрового пробега автомобиля с перезаряжаемым водородным «баком» необходимо 3.1 кг H_2 , для этого потребуется достигнуть емкости «бака» в $62 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ и концентрации H_2 в насыщенном материале не менее 6.5% (именно эти значения считают приемлемыми в Департаменте энергетики США). Водородное топливо имеет преимущества перед углеводородным в экологическом отношении, поскольку продуктом горения являются только пары воды. Долгое время надежды на создание емких и безопасных систем хранения H_2 связывали с металлами и сплавами, образующими гидриды,⁴⁴³ однако в последнее время появились работы по использованию для

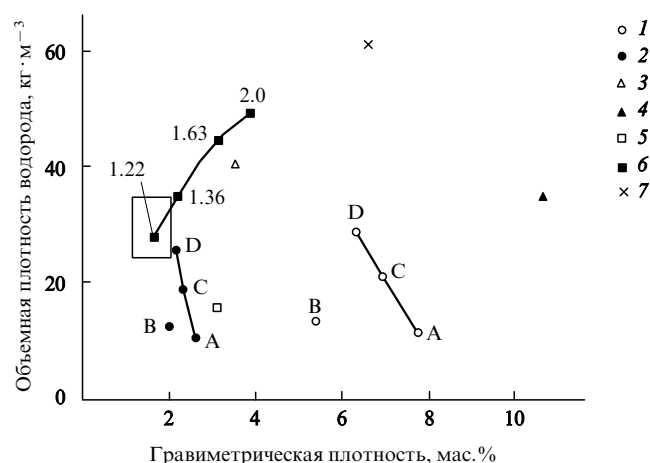


Рис. 15. Характеристика различных материалов как аккумуляторов водорода.⁴⁴⁴

1 — H_2 в цилиндрах из композита С-полимер при различных давлениях, 2 — H_2 в цилиндрах из композита фиброглас-АI при различных давлениях, 3 — H_2 , получаемый при взаимодействии Fe и H_2O , 4 — сжиженный H_2 , 5 — H_2 на активированном угле, 6 — H_2 в однослойных НТ (числа — диаметр НТ, нм), 7 — поставленная цель. Прямоугольником выделена область гидридов металлов. Давление, МПа: А — 20, В — 24.8, С — 40, D — 60.

этих целей волокнистых и трубчатых форм углерода и однослойных НТ.^{444–449}

Первые экспериментальные данные по сорбции водорода на НТ появились в 1997 г.⁴⁴⁴ Изучая на аппарате Сиверта температурно-программируемую десорбцию H_2 с материала, содержащего всего 0.1% однослойных НТ диаметром 1.2 нм и полученного дуговым методом с Со-катализатором, авторы пришли к выводу, что при $-140^\circ C$ и 40 кПа нанотрубки сорбируют водород в количестве 5–10 мас.% или $20 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Поскольку измерения были проведены с неочищенным материалом, пришлось делать довольно далекую экстраполяцию на НТ чистотой 99%, поэтому полученные результаты трудно признать точными. Было отмечено, что к материалу с необходимыми характеристиками приближаются НТ диаметром 2.0 нм, которые обеспечивают объемную плотность до $50 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (рис. 15).

Другой группой экспериментаторов⁴⁵⁰ при использовании чистых однослойных НТ было найдено, что при 80 К и давлении 12 МПа нанотрубки насыщаются до содержания водорода 8.25 мас.%. Однослойные НТ получали лазерно-термическим методом с катализаторами. Диаметр отдельных НТ составлял 1.3 нм, диаметр сростков — 6–12 нм, удельная поверхность материала — $285 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. При давлении более 4 МПа происходит изменение характера адсорбции, она начинает протекать не только на внешней поверхности сростков, но и на поверхности отдельных НТ (удельная поверхность НТ равна по расчетам $1600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Из полученных данных следует, что когезионная энергия однослойных НТ в сростках равна 4.5 мэВ на 1 атом углерода. Поведение материала, обработанного ультразвуком, отличается от поведения необработанного материала.

Авторы работы⁴⁵¹, сумевшие получить НТ с удельной поверхностью $790 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, полагают, что их емкость будет еще выше.

Для синтеза однослойных НТ относительно большого диаметра (1.85 нм) использован дуговой метод. Процесс вели в аппарате с вращающимся цилиндрическим анодом диаметром 400 мм, в котором были высверлены радиальные отверстия, заполненные графитовым порошком и катализа-

тором.⁴⁴⁸ Для снижения стоимости НТ синтез вели в смеси H_2 с Ar (а не в He) с применением добавок S-содержащих веществ. Получали граммовые количества НТ в час.

Специально обработанные НТ диаметром 1.85 нм могут хранить при комнатной температуре и давлении 10 МПа до 4.2% H_2 от своей массы (атомное отношение $H:C = 0.52$), причем ~80% H_2 может быть выделено при обычном давлении и комнатной температуре, а остальное — при нагревании.⁴⁴⁹ Образцы предварительно отжигали при 773 К в течение 2 ч, что способствовало повышению емкости. Емкость оставалась практически неизменной после четырех циклов зарядки–разрядки. Использованный материал содержал только 50–60% НТ, так что очистка должна привести к заметному повышению емкости.

Определенную сенсацию вызвало сообщение⁴⁴⁷, что легированные литием многослойные НТ могут поглотить за 2 ч при $380^\circ C$ до 20% H_2 от своей массы, а легированные калием — до 14% при комнатной температуре. Подсчитано, что 20%-ное насыщение соответствует 3 атомам водорода на 1 атом углерода, а топливо, необходимое для 500-километрового пробега автомобиля, может храниться в «баке» с НТ объемом 18 л (http://www.nus.edu.sg/INTRO/newsletters/issue_20/CurrRes.htm). Результаты работы⁴⁴⁷ вызвали определенное сомнение в их достоверности.⁴⁵² И действительно, когда позже их попытались воспроизвести, используя НТ, полученные теми же методами, выяснилось, что такое большое увеличение массы связано с наличием в H_2 влаги.⁴⁵³ Щелочные металлы увеличивают сорбционную емкость НТ, но далеко не в такой степени, как показано в работе⁴⁴⁷.

Большой интерес вызвала работа⁴⁴⁶. Ее авторам удалось насытить графитовые волокна до содержания H_2 , соответствующего 67%-ному увеличению начальной массы. Это равнозначно отношению $H:C = 24$. Однако и этим результатам первоначально мало кто из авторитетных специалистов поверил, поскольку ее авторы не раскрывали детали своих экспериментов. Определенные объяснения необычного поведения волокон даны в статье⁴⁵⁴. Оно связано со структурой волокон, имеющих удельную поверхность $1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, удельный объем микро- и макропор соответственно 0.36 и $0.41 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Но ситуация пока остается не до конца ясной.

Положение НТ в ряду других аккумуляторов H_2 и состояние исследований в этой области характеризует табл. 3.

Хранению водорода с помощью НТ посвящены обзоры^{457, 458}.

Электрохимическое насыщение водородом сильно загрязненных многослойных (диаметр 2–15 нм) и однослойных НТ (диаметр 0.7–1.2 нм) изучено авторами работы⁴⁵⁹. Относительно надежные результаты были получены только для однослойных НТ: их емкость была довольно высокой ($110 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, или 0.39%), а процесс обратимым.

Электроды, содержащие раскрытые однослойные НТ, обеспечивали обратимую электрохимическую зарядку водородом до 2.9 мас.%, что отвечает емкости до $800 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (см.⁴⁶⁰). При изменении тока зарядки от 10 до 100 мА емкость менялась всего на $50 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, что отличает НТ от гидридов металлов, проявляющих сильную зависимость емкости от тока зарядки. Максимальная емкость достигалась после 20 циклов зарядки–разрядки и сохранялась постоянной на протяжении почти 50 циклов.

Адсорбции H_2 посвящено значительное число расчетных работ, большая часть которых перечислена в статье⁴⁵⁴. Предположение о возможности заполнения НТ молекулами газов за счет капиллярных сил впервые было высказано в работе⁴⁶¹.

Модельные расчеты адсорбции H_2 (см.¹⁹⁹) дали результаты, которые довольно сильно отличаются от экспериментальных. Отмечено, что квантовые эффекты при температурах выше 50 К и низких степенях покрытия поверхности НТ

Таблица 3. Свойства аккумуляторов водорода.

| Материал | Максимальная емкость мас. % | T, K | P, МПа | Ссылки |
|--|-----------------------------|---------|--------|--------|
| Однослойные НТ | | | | |
| неочищенные | 5–10 | 133 | 0.040 | 444 |
| высокочистые | 8.25 | 80 | 7.18 | 450 |
| частично очищенные (50% НТ) | 4.2 | 300 | 10–12 | 449 |
| Нановолокна | | | | |
| трубчатые | 11.25 | 298 | 11.35 | 446 |
| со структурой «рыбьей кости» (набор конусов) | 67.55 | 298 | 11.35 | 446 |
| пластинчатые волокна (набор дисков) | 53.68 | 298 | 11.35 | 446 |
| без указания структуры | 0.4 | 298–773 | 0.101 | 447 |
| Графит | 4.52 | 298 | 11.35 | 446 |
| Li–НТ | 20.0 | 473–673 | 0.101 | 447 |
| Li–графит | 14.0 | 473–673 | 0.101 | 447 |
| K–НТ | 14.0 | < 313 | 0.101 | 447 |
| K–графит | 5.0 | < 313 | 0.101 | 447 |
| FeTi–Н | < 2.0 | > 263 | 2.5 | 455 |
| NiMg–Н | < 4.0 | > 523 | 2.5 | 456 |
| Насыщенный при низкой температуре сорбент | ~ 5 | ~ 77 | 2.0 | 456 |
| Октановый бензин ^a | 17.3 | > 233 | 0.1 | 456 |

^a Приведен для сравнения.

водородом проявляются незначительно. Теоретически найденные значения емкости оказались меньше результатов гравиметрических измерений.^{462–464}

Авторы работы⁴⁶⁵ рассчитали поведение однослойных НТ диаметром 0.7–1.96 нм при их квадратном расположении в сростках с межтрубным расстоянием 0.334 нм. В случае НТ диаметром 1.174 нм было рассмотрено влияние изменения межтрубного расстояния на емкость НТ и показано, что наибольшая емкость по H₂ при комнатной температуре (10.7 кг·м⁻³) достигается при межтрубном расстоянии 0.7 нм. Неясно, правда, каким путем можно реально изменять межтрубное расстояние в сростках.

Возможность электрохимического насыщения однослойных НТ подтверждена в работах^{466, 467}, в которых проведено теоретическое исследование процесса. Показано, что существует несколько центров адсорбции, причем по данным спектроскопии КР во внутреннем канале НТ находятся молекулы H₂. Согласно расчетам с использованием молекулярно-динамического моделирования, максимальная емкость по H₂ у НТ(10,10) составляет 14.3 мас. % (160 кг H₂·м⁻³); она линейно возрастает с увеличением диаметра НТ. Многослойные НТ поглощают меньшее количество водорода, который адсорбируется на внешней поверхности НТ, поэтому емкость таких НТ не зависит от диаметра.

Экспериментальные данные стимулировали проведение расчетных работ и другого плана. Так, сделано заключение, что при 77 К необходимая емкость «бака» в 62 кг·м⁻³ (3.1 кг H₂) достигается в случае однослойных НТ диаметром 0.6 нм при межтрубном расстоянии > 1.0 нм. Наличие на НТ электрического заряда должно увеличивать емкость по H₂ на 10–20% при 298 К и на 15–30% при 77 К.⁴⁶⁸

Попытку преодолеть противоречия между расчетными и экспериментальными данными предприняли авторы статьи⁴⁶⁹. Они отметили, что все выполненные до них расчеты относились к кристаллической решетке однослойных НТ, бесконечной в трех измерениях, в то время как по всем

данным электронной микроскопии сростки однослойных НТ образуют плотноупакованную треугольную решетку типа «пчелиных сот» и имеют ограниченный диаметр и длину. Они указали также на неадекватность подхода, связывающего усиленную адсорбцию с произвольно измененной симметрией или с увеличенным межтрубным пространством.

в. Электролитические конденсаторы

Тонкие пленки НТ, нанесенные на металлические поверхности, представляют практический интерес для изготовления суперконденсаторов, обладающих высокой емкостью и способностью выдерживать большое число циклов зарядки–разрядки. Известно, что емкость конденсаторов с двойным электрическим слоем линейно растет с увеличением поверхности, которая у НТ довольно развита (более 300 м²·г⁻¹).⁴⁷⁰ Кроме того, важно низкое сопротивление материала электрода и сопротивление электролита в пористой структуре электрода. Из угля или графита невозможно изготовить электроды в виде высокопористых «матов» (что необходимо для оптимальной структуры пор), однако их легко удается изготовить из НТ. Удельная емкость НТ, полученных каталитическим пиролизом и имеющих размер ~8.0 нм, в 38%-ной H₂SO₄ достигает при частоте 1 и 100 Гц соответственно 102 и 49 Ф·г⁻¹. Плотность энергии одиночной ячейки составляет более 8000 Вт·кг⁻¹ (см.⁴⁷¹).

Циклические вольт-амперометрические измерения⁴⁷² показали, что при напряжении 0.5 В (относительно серебряного электрода сравнения) эффективная емкость равна 283 Ф·г⁻¹, т.е. в 2 раза превышает максимальную величину для угольных электродов в неводных средах (120 Ф·г⁻¹). Материал сохранял стабильность при непрерывном циклическом изменении потенциала в течение 30 мин при 50 мВ·с⁻¹.

Созданы конденсаторы с электродами блочного типа из НТ и удельной емкостью 90 Ф·г⁻¹ (см.⁴⁷³).

Конденсаторы на основе НТ можно использовать для питания лазеров, наручных часов, ламп-вспышек, в устройствах запуска электродвигателей и др. Предполагается, что они найдут применение и в военном деле, например, при создании летающих разведывательных средств размером с птицу или насекомое.⁴⁷⁰

4. Области применения в аналитической технике

а. Сенсоры

Как было установлено в работе²¹², однослойные НТ весьма чувствительны к газовой атмосфере и способны изменять электрическое сопротивление и величину термо-э.д.с. при адсорбции N₂ или He. Это и послужило основой для разработки «электронного носа» — химического сенсора газов.

В частности, описаны химические сенсоры на основе однослойных НТ, чувствительные к таким газам, как NO₂ или NH₃, и показано, что они отличаются от обычных чрезвычайно коротким временем отклика.⁴⁷⁴ Их чувствительность на 3 порядка выше, чем у обычных твердотельных датчиков. Наличие всего лишь 0.02% NO₂ увеличивает электропроводность на 3 порядка уже через 10 с, а введение 1% NH₃ уменьшает ее на 2 порядка за 2 мин. Для приведения в исходное состояние требуется нагревание, так как при комнатной температуре релаксация протекает медленно. Чувствительные элементы миниатюрны, их размеры не превышают нескольких микрометров, они просто устроены (НТ между двумя проводниками), дешевы, работают при комнатной температуре. Ведется разработка датчика концентрации CO₂ (<http://www.newscientist.com/ns/19991225/newsstory13.html>). Неясно, правда, как обеспечить селективность по отношению к тому или иному газу в сложных смесях.

В дальнейшем предполагается использовать НТ для создания миниатюрных сенсоров отравляющих газов или биологического оружия, чтобы снабдить ими каждого солдата (<http://www.post-gazette.com/healthscience/1999101nanotubes1.asp>).

Смещение линий в спектре КР при погружении однослойных НТ в различные жидкости можно использовать при создании сенсоров для анализа жидкостей. Величина сдвига зависит от поверхностного натяжения жидкости и может применяться для определения состава.^{249, 475}

В статье⁴⁷⁶ описана конструкция и характеристики электродов из одиночных многослойных НТ. Нанотрубки диаметром 80–120 нм и длиной 15–50 мкм присоединяли к платиновому кончику с помощью электропроводящей эпокси-дной смолы и изолировали боковые поверхности полифенолом. Авторами получены вольт-амперные кривые при различной глубине погружения электрода в растворы электролитов.

Возможность использования НТ в качестве электродного материала показана в работе⁴⁷⁷. Редокс-белки иммобилизовали на поверхности и внутри НТ и исследовали вольт-амперные кривые, которые хорошо воспроизводились. Осуществлена иммобилизация ДНК, обработанной I_2 и $[Pt(NH_3)_2]^{2+}$, и белков.⁴⁷⁸

Присоединение металлопорфиринов (включая ферменты) к НТ позволяет получать биосенсоры для исследования различных биологических молекул и объектов. Предполагается, в частности, использовать НТ в качестве микроэлектродов для определения содержания глюкозы и холестерина. При этом совершенно изменится методика анализа крови: по одной капле можно будет за очень короткое время определить множество показателей. Первым шагом на пути к созданию новых биосенсоров можно считать результаты работы⁴⁷⁹, авторам которой удалось получить упорядоченные спиральные оболочки из молекул белков на поверхности НТ.

6. Зонды микроскопов

Обычно зонды для СТМ делают из вольфрама или платины, а кантилеверы для АСМ с кончиком, имеющим закругление радиусом в десятки-сотни ангстрем, — из кремния или Si_3N_4 . Использование НТ в качестве зонда впервые было описано в работе⁴²¹, авторы которой присоединили однослойную НТ к пирамидальному кремниевому кантилеверу и показали работоспособность конструкции. Использование химически инертных, электропроводных, гидрофобных, тонких и гибких НТ упрощает исследование, позволяет проникать в узкие углубления, повышает разрешающую способность, дает возможность работать с деликатными биологическими объектами, не повреждая их.

Существует подробная инструкция по присоединению НТ к зондам продажных СТМ (<http://cnst.rice.edu/mount.html>).

Описано также выращивание НТ непосредственно на зондах промышленных СТМ путем пиролиза углеводородов.^{480–483} Считается, что этот способ гораздо проще присоединения НТ, полученных обычным путем. Еще один способ — присоединение НТ в электрическом поле.^{484–486} Однако наиболее простым и приближенным к условиям массового производства можно считать комбинированный способ,⁴⁸⁷ предусматривающий химическое осаждение НТ из газовой фазы на специальном картридже путем каталитического пиролиза³⁸⁴ и последующий перенос НТ с картриджа на кончик зонда микроскопа в электрическом поле.

Свойства НТ с «шапочками» как материалов для зондов туннельных микроскопов описаны в работе⁴⁸⁸. Радиус кри-зисны кончика зонда из однослойных НТ равен 3–6 нм, а в

ряде случаев даже 0.2–0.5 нм, что в несколько раз меньше, чем у обычных зондов.⁴⁸⁹

С помощью АСМ, снабженного зондом из НТ, удалось получить изображение индивидуальных НТ, уложенных на поверхность слюды,⁴⁹⁰ а с помощью СТМ изучены НТ, заполненные хромом.⁴⁹¹

Вон с соавт.^{89, 90, 92, 492} изготовил НТ с кончиком, содержащим карбоксильные группы, окислением на воздухе при 700°C (выжигалось 98% материала). Таким путем был создан первый химически чувствительный зондовый микроскоп, способный анализировать вещества на молекулярном и атомном уровнях. В то же время были получены зонды с аминными группами (за счет образования связей CO_2^- -групп в нем с одной из аминогрупп этилендиамина), с углеводородными группами (за счет образования амидных связей с бензиламином) и с биологически активными группами (амидные связи с производными биотина). Первый зонд (с карбоксильными группами) имел кислотные, второй — основные, третий — гидрофобные свойства, а четвертый был чувствителен к стрептавидину. В принципе к CO_2^- -группам можно присоединять широкий набор функциональных групп, получая зонды для различных применений.

«Конструкции» Вона имеют преимущества перед ранее полученными зондами, так как при функционализации зондов из Si_3N_4 или SiO_2 функциональные группы присоединялись не только к кончику, но и к боковым поверхностям, что приводило к повреждению изучаемых объектов. В случае НТ повреждения не наблюдались: функциональные группы присоединялись только к «шапочке». Кроме того, зонды из НТ имеют малый эффективный радиус и обеспечивают более высокое разрешение. Наконец, НТ(10,10) диаметром 1.4 нм содержат на открытом кончике всего 20 атомов и даже при статистическом распределении НТ с различным числом карбоксильных групп на кончике нетрудно выбрать условия для создания зонда с одиночной функциональной группой известного строения и ориентации.

Кончики с определенными функциональными группами можно использовать для селективного удаления атомов с поверхности.

Первые наблюдения молекул ДНК с использованием зондовых микроскопов провели авторы работы⁴⁸⁹. Микроскоп с зондом из НТ позволяет ускорить анализ больших молекул ДНК.⁴⁹³

С помощью АСМ с зондом из НТ удалось установить структуру белковых комплексов.⁴⁹⁴ Такой же микроскоп был использован для манипулирования молекулами ДНК. При определенном напряжении эти молекулы адсорбируются на НТ и размещаются на поверхности в заданном порядке (<http://www.eps.org/aps/meet/MAR00/baps/abs/S4890/html>; доклад M10.010). Изображение правозакрученной спиральной ДНК с хорошим разрешением получено в работе⁴⁹⁵.

Кантилеверы, модифицированные НТ, позволяют повысить разрешающую способность электростатических силовых микроскопов.⁴⁹⁶

Усовершенствованные АСМ с зондами из НТ могут применяться для исследования жестких и мягких поверхностей в водных растворах. Применение таких микроскопов, как ожидается, позволит совершить прорыв в биологических исследованиях.⁴⁹⁷

Зонды из НТ можно использовать для «чтения» записей в устройствах памяти суперкомпьютеров. Вероятный кандидат — система, содержащая алмазную подложку с нанесенными на нее атомами Н и F, а также зонд, содержащий на кончике молекулу пиридина. Теоретическая емкость системы составляет 10^{15} байт·см⁻³ (<http://www.msu.edu/~hungerf9/nanotube.html>).

5. Нанотрубки как основа катализаторов и сорбентов

Идея использовать НТ в качестве подложки для катализаторов была высказана почти сразу после открытия этой формы углерода.^{498, 499} Применение НТ как подложек для катализаторов определяется химической устойчивостью НТ и их развитой поверхностью. Катализаторы могут быть получены при заполнении внутренней полости НТ или при их декорировании, в частности, в ходе синтеза самих НТ.

В кратком обзоре по применению фуллеренов и НТ в качестве подложек для катализаторов⁵⁰⁰ указана лишь одна работа, связанная с однослойными НТ. Полученный дуговым методом в присутствии кобальта и платины материал после длительного выдерживания в водородной среде при 673 К проявил высокую селективность при жидкофазной гидрогенизации коричневого альдегида.⁵⁰¹

Подобные исследования были выполнены и с многослойными НТ. Катализатор на основе с рутения, нанесенного на полученные дуговым методом многослойные НТ с удельной поверхностью $27 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, позволил повысить выход гидрокоричного спирта при гидрировании коричневого альдегида до 80%. При этом селективность восстановления возросла с обычных 30–40% до 92%.⁵⁰² Катализатор из родия, нанесенного на НТ, оказался эффективным в реакции термического разложения NO .⁵⁰³ На самих НТ полное разложение достигается лишь при 600°C , на НТ, содержащих 1 мас.% родия, — при 450°C , а на катализаторе, предварительно обработанном H_2 (300°C или выше), — при 300°C . После 2-часового пребывания в среде NO при 500°C катализатор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Rh}$ (1%) содержит родий только в форме Rh_2O_3 , а катализатор НТ—Rh содержит Rh в форме металла. Частицы металла имеют средний размер 8 нм.

В работе¹³³ проведено сравнение эффективности различных носителей в реакции каталитического гидроформилирования пропена. Оказалось, что фосфиновый комплекс рутения, нанесенный на многослойные НТ, несмотря на относительно небольшую величину удельной поверхности этих носителей (155 и $237 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), небольшой объем пор (0.46 и $1.33 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) и относительно скромный диаметр пор ($3.2\text{--}3.6$ и $2.4\text{--}3.2$ нм), не только активнее других, но и проявляет превосходную региоселективность к продукту — масляному альдегиду. Нанотрубки сравнивали с носителями, имеющими существенно большую удельную поверхность (до $1210 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, угольное молекулярное сито TDX-601), больший объем пор (до $1.66 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, полимерный носитель GDX-102), больший ($20\text{--}100$ нм, GDX-102) или меньший диаметр пор ($1.4\text{--}2.0$ нм, активированный уголь).

Хорошие катализаторы получены при заполнении внутренних полостей углеродных мембран, описанных выше (см. раздел по литиевым источникам тока)³⁷⁴, активными металлами. Нанесенная из раствора платина ускоряла электрокаталитическое восстановление O_2 , а смесь Pt—Ru — восстановление CH_3OH , т.е. такие катализаторы перспективны для создания топливных элементов. Исследование электрокаталитического восстановления растворенного O_2 с использованием НТ показало, что обменная плотность тока в растворе H_2SO_4 (рН 2) в 5 раз выше, чем при использовании графита. Это позволяет рассчитывать на применение НТ в топливных батареях.⁵⁰⁴

При нанесении платины и рутения на электроды из НТ скорости электрохимических процессов оказываются выше, чем в случае стеклянных платинированных электродов.

Одна из недавно открытых разновидностей НТ — «нанорожки» (их свойства описаны в работе⁵⁰⁵) — оказалась прекрасным адсорбентом для жидкого этанола. «Нанорожки» поглощают в 3.5 раза больше кислорода, чем другие формы углерода с самой высокой удельной поверхностью.⁵⁰⁶

Более того, эти НТ катализируют процесс окисления этанола в ацетальдегид.

6. Применение нанотрубок в оптических устройствах

Молекулы с большой оптической нелинейностью третьего порядка, характеризующиеся значительной гиперполяризуемостью второго порядка, перспективны при создании фотонных устройств — оптических переключателей, систем обработки данных, защитных фильтров для глаз и сенсоров. Однако у большинства нелинейных оптических материалов третьего порядка гиперполяризуемость второго порядка меньше необходимой. Экзотическая электронная структура НТ позволяла надеяться на возможность их применения в устройствах нелинейной оптики.

Теоретическая модель применительно к однослойным НТ рассмотрена в работах^{507–511}. Оптическая нелинейность третьего порядка в хиральных углеродных НТ обнаружена в статье⁵¹². Хиральные НТ как материал для нелинейной оптики могут конкурировать с проводящими полимерами. Большие нелинейные оптические эффекты свойственны НТ, имеющим конфигурацию зигзага, и НТ, легированным азотом или бором.⁵¹³

Наличие гиперполяризуемости второго порядка у НТ предсказали также авторы исследований.^{514, 515} В работе⁵¹⁶ показано, что на оптические свойства сильное влияние оказывают такие факторы, как симметрия НТ, наличие «шапочки» и число атомов углерода в НТ.

Теоретическое выражение для нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка, связанное с генерацией третьей гармоники, для НТ получено в работе⁵¹⁷. Отмечено, что резонансная оптическая восприимчивость у НТ на несколько порядков выше, чем у C_{60} или C_{70} .

Свойства однослойных НТ диаметром 1.3 нм и длиной ~ 160 нм в растворе ДМФА описаны в работе⁵¹⁸. Ультрабыстрая гиперполяризуемость второго порядка оценена величиной $2.1 \cdot 10^{-28}$ э.е.

В работе⁵¹⁹ для защиты от лазерного излучения использовали поглощающие ячейки с водной суспензией однослойных НТ. Эффект оптического ограничения наблюдали при длинах волн 1064 и 532 нм, причем оптическая прозрачность при повышении интенсивности излучения на 3 порядка может снизиться в 100 раз.

Уникальные свойства однослойных НТ ставят их на первое место среди всех материалов, использующихся в качестве нелинейных оптических затворов, хотя механизм явления до конца не понят. Изучение оптического ограничения суспензий однослойных НТ в воде, этаноле и этиленгликоле показало, что эффект в различных жидкостях может сильно отличаться.⁵²⁰

Сильные нелинейные оптические свойства обнаружены и у многослойных НТ,^{258, 521, 522} которые сравнимы со свойствами суспензий сажи и C_{60} , причем НТ объединяют достоинства сажи, и C_{60} . Как и частицы сажи, НТ сравнительно велики по размеру. Подобно фуллеренам, НТ можно легко модифицировать, придавая им нужные оптические свойства, например путем заполнения.

Экспериментальное измерение оптической нелинейности третьего порядка многослойных НТ проведено в работе⁵²³. Однако, как отмечалось позже, из-за нечеткости постановки исследований авторы наблюдали необычайно высокий и нестабильный нелинейно-оптический отклик.

Плохая растворимость НТ вызвала необходимость создания композитов с полимерной матрицей, которые могут применяться для защиты от лазерного излучения. Необычное поведение растворов НТ, соллобилизированных полифенилацетиленом, при лазерном облучении отмечено в работе¹¹²: повышение интенсивности излучения приводило

к снижению прозрачности раствора. Добавки НТ предотвращают оптическое повреждение полимера даже при таких высоких флюенсах, как $10 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$.

Нелинейные оптические свойства проявляют растворимые комплексы многослойных НТ с полиакриловой кислотой и ПАВ.¹²¹

Дисперсии НТ в этаноле могут служить для упорядочения расположения НТ под действием электрического тока; они проявляют анизотропные свойства и способны изменять направление поляризации падающего лазерного луча.⁵²⁴ Выводы этой работы нуждаются в подтверждении, поскольку были сделаны на основе измерений, полученных при работе с недостаточно чистым материалом.

Композиты, содержащие НТ, могут применяться в фотогальванических (фотовольтаических) устройствах и в светодиодах.^{113, 114, 246} Еще в начале 1990-х годов была показана перспективность наполнения сопряженных полимеров фуллеренами. Затем разработки были перенесены на НТ. Так, предпринимались попытки получить светодиоды со слоем НТ, уложенным с помощью микрофилтрации. Однако лучшим оказался прием, состоящий в получении пленки НТ центрифугированием, и нанесении на нее пленки поли(*n*-фениленвинилена).²⁴⁶ Многослойные НТ, введенные на поверхность пленок из полимера, несколько снижают фотолюминесценцию. Использование НТ в преобразователях в качестве электрода, собирающего дырки, вдвое эффективнее использование оксидов индия и олова: квантовый выход при 2.9–3.2 эВ составил 1.8%.

Описанный композит (в виде тонкой пленки) может применяться в качестве эмиттирующего слоя светодиода, причем его свечение происходит при меньшей плотности тока, чем в случае исходного полимера.¹¹³

7. Молекулярная нанотехнология

Нанотехнология — область, в которой наиболее полно могут быть реализованы уникальные свойства НТ. Молекулярная нанотехнология — создание функциональных структур и устройств путем их сборки атом за атомом или молекула за молекулой с помощью программированных роботов (ассемблеров), способных к самовоспроизведению (саморепликации). По расчетам ассемблер, снабженный молекулярным компьютером и исполнительным механизмом, может иметь массу не более 10^9 а.е.м. (<http://www.public.iastate.edu/~bhein/FAQ.html>). Сборка происходит в соответствии с законами химии, но эти законы в условиях «позиционного» синтеза, когда атом или молекула доставляется в нужное место, действуют иначе, чем при проведении обычных химических реакций, а преодоление активационных барьеров может происходить за счет вводимой механической энергии.

С изобретением СТМ и АСМ молекулярная нанотехнология перестала быть только научной концепцией. В последние годы спор идет лишь о том, в какие сроки удастся ее реализовать (<http://www.nanomedicine.Com/2.1.html>), <http://www.nanomedicine.Com/2.2.html>), <http://www.nanomedicine.Com/2.3.html>), <http://www.nanomedicine.Com/2.4.html>).

В 1998 г. компанией Zivex LLC (США) была продемонстрирована возможность манипулирования НТ в трех направлениях внутри сканирующего электронного микроскопа с разрешением, приближающимся к разрешению сканирующих зондовых микроскопов, и почти непосредственным видеоконтролем. Создание такого манипулятора и его усовершенствование (одновременное действие нескольких независимых манипуляторов в одном микроскопе) — важный шаг в развитии нанотехнологии.

С помощью зондового микроскопа можно манипулировать НТ и перемещать («проталкивать») молекулы по поверхности. С помощью «наноплоттера» — своего рода графопостроителя — можно рисовать дорожки шириной

линий до 30 нм. Однако диапазон действия таких устройств довольно ограничен.

Новые возможности в манипулировании нанообъектами и изучении их свойств открывает создание сканирующего зондового микроскопа с «нанопинцетом» — двумя золотыми листочками, разделенными прослойкой из стекла и снабженными кончиками из НТ диаметром 100 нм.⁵²⁵ С помощью электрического поля можно смыкать и размыкать НТ, захватывать и перемещать субмикронные кластеры и нанопроволоки. При уменьшении диаметра НТ такой «нанопинцет» позволит манипулировать частицами размером всего в 2 нм, т.е. отдельными молекулами, а также структурами внутри биологических клеток, и таким образом модифицировать их.

Первоначально наибольший интерес специалистов в области нанотехнологии вызвали различные органические вещества, в особенности некоторые продукты биосинтеза. Предполагается, что первым практическим результатом развития нанотехнологии может стать создание молекулярного компьютера (<http://www.resonance-pub.com/e-print%201.html>). Сейчас более определенные надежды нанотехнологии связаны с фуллеренами и особенно с НТ. В частности, учитывая жесткие требования к химической и термической устойчивости структурных элементов молекулярных машин космического назначения, обоснованным представляется использование НТ для создания таких элементов.

Снижение стоимости космических полетов специалисты Исследовательского центра NASA (Эймс, США) также видят в использовании нанотехнологии на основе НТ.^{526–529}

Одним из главных направлений разработок стало создание подшипников, пружин и зубчатых передач — важных составных частей будущих наномеханических систем.

Еще в 1992 г. было установлено, что бензол реагирует с C_{60} по реакции 2,4-циклоприсоединения. Расчеты, выполненные в 1997 г., доказали вероятность протекания таких реакций на внешних стенках НТ. Видимо, поэтому одна из первых работ по созданию наномеханических устройств на основе НТ была посвящена молекулярно-динамическому моделированию зубчатой передачи из НТ с зубьями из бензольных групп (см. работу⁵³⁰, а также http://www.nas.nasa.gov/Groups/Nanotechnology/publications/MGMS_EC1/simulation/), http://www.nas.nasa.gov/Groups/Nanotechnology/publications/MGMS_EC1/simulation/paper.html, http://www.nas.nasa.gov/Groups/Nanotechnology/publications/MGMS_EC1/index.html).

Расчеты выполнены для систем, содержащих до 2000 атомов. Передачу углового момента осуществляли две НТ(14,0) диаметром 1.1 нм (рис. 16). Передача могла работать в вакууме при комнатной температуре с частотой до 100 ГГц. Позднее были рассчитаны системы с сотнями тысяч атомов.

Специалисты рассчитали и другие типы молекулярных зубчатых передач (http://www.nas.nasa.gov/Groups/Nanotechnology/publications/MGMS_EC1/simulation/paper.html, http://www.nas.nasa.gov/Groups/Nanotechnology/publications/MGMS_EC1/index.html), изучили поведение устройств в

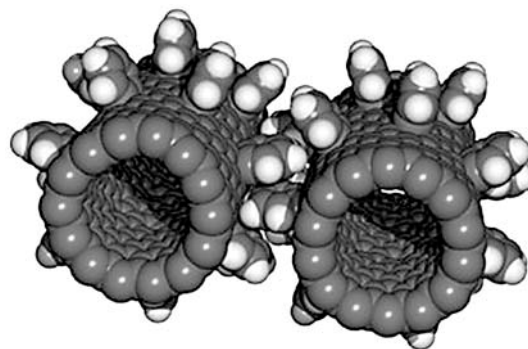


Рис. 16. Зубчатая передача из НТ с присоединенными молекулами C_6H_6 .

атмосфере гелия и неона. Исследована феноменологическая модель молекулярного мотора, приводимого в движение лазером. Мотор питает зубчатую передачу из НТ.⁵³¹

На сайте Интернета (http://science.nas.nasa.gov/Groups/Nanotechnology/publications/MGMS_EC1/simulation/data/index.html) можно посмотреть движущиеся модели разнообразных устройств такого типа.

Проведены расчеты передач, состоящих из внутренней и внешней НТ. Рассмотрена концепция фуллеренового мотора, состоящего из двух концентрических графитовых цилиндров (вал и муфта).

Авторы работы⁵³² рассчитали условия коаксиального размещения двух НТ различного диаметра (10 атомов углерода по окружности вала и 30 (или 34) атомов по окружности муфты).

Большой резонанс вызвали первые экспериментальные разработки. Специалистам из Калифорнийского университета (Беркли, США) и Лоуренсовской лаборатории (Беркли, США) удалось удлинить многослойные НТ, телескопически вытягивая внутренние оболочки, и вновь укоротить, уменьшая прилагаемое усилие.⁵³³ При 10–20-кратном повторении операций признаков износа или усталости «нанопружины» не наблюдалось. Автор популярного изложения этой работы прогнозирует переход от микроэлектромеханических систем, которые по размеру сопоставимы с толщиной человеческого волоса, к наномеханическим системам (НЭМС), которые настолько малы, что по диаметру волоска можно разместить 10000 подшипников для таких систем (http://www.berkeley.edu/news/media/releases/2000/07/27_nano.html). Специалисты предполагают, что подобные системы будут созданы в ближайшие 2 года. Сначала их будут собирать вручную, а затем разработают способы массового производства.

Опираясь на свои исследования поведения многослойных НТ под нагрузкой, авторы работ^{534–536} провели с помощью АСМ вытягивание внутренних слоев многослойных НТ и оценили силы, действующие в этой системе. Была предложена модель процесса, включающая сдвиговое взаимодействие, особый «капиллярный» эффект (взаимодействие двух твердых тел) и краевой эффект (влияние висячих связей погруженного во внешнюю оболочку кончика внутренней НТ).

Этапными в развитии нанотехнологии с использованием НТ стали работы по нанолитографии,⁴²³ созданию «атомной авторучки»,⁴²⁷ получению зондов с привитыми функциональными группами, а также расчетные работы по селективному удалению атомов водорода с поверхности алмаза.⁴²²

В ноябре 2000 г. в США состоялась 8-я Конференция по молекулярной нанотехнологии (конференция названа «предсказательной»), на которой было заслушано довольно большое число докладов по НТ. В частности, сообщалось о получении новых данных о характере проводимости в НТ типа кресла (<http://www.foresight.org/Conferences/MNTS8/Abstracts/White/index.html>); о возможности создания полностью углеродных электронных устройств (.../Fuhrer/index.html); о применении однослойных НТ различного химического состава (в том числе легированных металлами) для создания ИС (.../Darsey/index.html); о расчете устойчивости структурных элементов из композитов (кластеров) НТ и алмаза; о возможности создания гетеропереходов для логических наноустройств и элементов памяти, а также полевых эмиттеров с НТ, имеющими алмазные «шапочки» (.../Shenderova2/index.html); о результатах расчетов процессов разделения газов с помощью НТ и о влиянии на механические свойства НТ их заполнения газами и молекулами C₆₀ (.../Sinnott/index.html); о термодинамических свойствах моноатомных жидкостей в НТ и об устойчивости НТ в водных растворах (.../Walther/index.html); о результатах квантово-механических расчетов влияния кривизны по-

верхности на реакционную способность НТ и фуллеренов (.../Srivastava/index.html).

Недавно был опубликован краткий обзор «Углеродные нанотрубки. От макромолекул к нанотехнологии»,⁵³⁷ однако он почти не содержит данных о применении НТ в нанотехнологии.

IX. Заключение

Химия НТ, становится довольно обширным разделом общей химии, и уже начинает подразделяться на неорганическую, коллоидную, полимерную, физическую и аналитическую химию (последняя включает в себя и сенсорику — создание химических и биохимических сенсоров). Химия НТ тесно связана с физикой, материаловедением и квантовой химией. Некоторые разделы химии НТ переплетаются с электроникой и фотоникой.

Просматривается связь химии НТ с биохимией. Некоторые потенциальные области применения НТ в биологии отмечены в работе⁴⁷⁸. Это сосуды для лекарств, биомиметические (имитирующие биологические объекты и процессы) системы, катализаторы из иммобилизованных энзимов, сенсоры, селективные электроды, средства распознавания биомолекул и др.

Исследования заполнения НТ различными соединениями могут привести к использованию НТ в качестве своеобразных химических реакторов. Можно ожидать, что химические реакции в полости НТ будут заметно отличаться от процессов иных масштабов, поскольку даже такие явления, как плавление кристаллов и кристаллизация жидкостей или стеклование внутри НТ, имеют ряд особенностей.^{538–540}

Химия НТ обещает стать неотъемлемой частью развивающейся нанотехнологии. Очевидна также тесная связь способов производства приборов с деталями из НТ с химией НТ. Многие из прикладных направлений предъявляют особые требования к химии НТ: нуждаются в однородных по структуре и размерам НТ, требуют химической модификации НТ и т.д.

Нанотрубки продолжают удивлять исследователей своими необычными свойствами. К новым открытиям можно отнести обнаружение таких явлений, как эффект близости сверхпроводника (изменение электронных свойств обычного проводника в непосредственной близости от сверхпроводника);⁵⁴¹ обнаружении сверхпроводимости у НТ диаметром ~ 1 нм при температуре 4 К; захват магнитного потока «лесом» многослойных НТ;⁵⁴² ориентированный рост однослойных НТ, полученных каталитическим пиролизом CH₄, на поверхности монокристаллического Si.⁵⁴³ Так, выращенные на поверхности Si(100) НТ ориентированы параллельно поверхности в двух взаимно перпендикулярных направлениях, а на Si(111) — в трех направлениях, расположенных под углами 60°. Возможно, что это открытие позволит в дальнейшем упростить изготовление гибридных структур из НТ и приборов на их основе.

Однако время, когда результаты почти каждой работы по НТ носили фундаментальный (или по меньшей мере — принципиальный) характер, когда исследования были сосредоточены главным образом на поиске новых методов синтеза НТ и на изучении их свойств, заканчивается. Теперь основные усилия все чаще направляются на прикладные разработки.

Вместе с тем синтез НТ с воспроизводимыми свойствами все еще остается одной из важнейших задач. Так, описана⁴⁴⁸ полунепрерывная установка с вращающимся анодом, используемая для дугового синтеза НТ; создается установка с вращающимся катодом для производства НТ в условиях микрогравитации,⁵⁴⁴ предложен непрерывный метод получения НТ с дугой, погруженной в жидкий азот,⁵⁴⁵ разработан метод получения преимущественно двухслойных НТ;⁵⁴⁶

суточная производительность лазерно-термических установок по НТ доведена до 20 г.

Появились новые методы синтеза — в гидротермальных условиях,⁵⁴⁷ облучением атомарным водородом смеси наноразмерных частиц графита и железа,⁵⁴⁸ облучением аморфного углерода (копоты) ионами аргона (<http://www.jnmr.com/intro/nanotubes.html>), термическим разложением аминоксидов (в присутствии катализаторов)⁵⁴⁹ и сахарозы.⁵⁵⁰ Испытан плазмоструйный метод получения НТ.⁵⁵¹ Компанией «Osaka Gas» (Япония) в содружестве с Лабораторией новых технологий разработан процесс синтеза НТ, основанный на облучении электронами твердых остатков от разложения фторуглеродов и позволяющий получать продукт, содержащий ~ 50% однослойных НТ. Предполагается, что процесс легко поддается масштабированию, хотя требует мощных ускорителей электронов (<http://www.jnmr.com/intro/nanotubes.html>, <http://www.kippo.or.jp/news/1998-e/0617.htm>).

Российские ученые участвовали в разработке процесса получения НТ испарением углерода при давлении газовой смеси до 1300 атм,⁵⁵² а белорусские исследователи — при температурах ниже комнатной.⁵⁵³

Однако наибольшие успехи достигнуты в производстве НТ пиролитическим методом, в частности, разложением СО. Самые заметные из них — разработка установки «Марк II»,⁵⁵⁴ на которой предполагается получать однослойные НТ с чистотой до 99% каталитическим разложением СО, струя которого в смеси с карбонилем металла истекает из камеры высокого давления (десятки атмосфер) и нагревается до 900–1000°C с помощью лазера. Предполагаемая производительность установки — ~ 100 г в сутки.⁵⁵⁴

Процесс каталитического разложения СО под давлением (патентованное название HiPCO™) предполагают использовать для коммерческого производства однослойных НТ. Ожидают, что к 2002 г. будет производиться до 10 кг, а к 2003–2004 гг. — сотни или тысячи килограмм НТ в сутки (<http://www.cnanotech.com>; http://carbonnanotech.com/CNI_home.html).

Смесь СО с 25% Н₂ и карбонилем железа может использоваться для синтеза однослойных НТ при атмосферном давлении и 1100°C (<http://fy.chalmers.se/f3a/Fullerenes/Nanotubes/projects/Ntproduction.html>).

Каталитический пиролиз углеводородов при температуре выше 1000°C предполагается использовать для производства НТ в количествах сотен килограмм в день. Над этим проектом с 1999 г. работает Национальный институт материалов и химических исследований и компания «Showa Denko» (Япония) (<http://www.jnmr.com/intro/nanotubes.html>).

В настоящее время выпускаются разнообразные продукты на основе многослойных НТ: порошки, «спагетти», суспензии в различных растворителях, подложки с «лесом». В основе коммерческого процесса получения многослойных НТ чистотой 95% лежит пиролиз углеводородов по способу, предложенному в работе³⁹². Ассортимент и цены можно посмотреть на сайте <http://www.nano-lab.com/SubPages/prices.html>. Если в 1999 г. цена неочищенных НТ составляла 100 долл. за 1 г, а очищенных однослойных НТ — 1400 долл. за 1 г,²⁴⁵ то в марте 2001 г. очищенные однослойные НТ предлагали уже по цене 60–100 долл. за 1 г (<http://www.carbolex.com/>).

Предполагается, что пиролитический метод позволит реализовать идею синтеза (наращивания) НТ на «затравке» (на коротких НТ определенной структуры) и таким путем решить сложную проблему сортировки синтезированных продуктов (<http://cnst.rice.edu/VARENNA.html>).

Давно высказанная идея о наличии некоего критического размера частиц катализатора, превышение которого не позволяет получать НТ,⁵⁵⁵ обусловила поиски новых путей формирования катализаторов. Для массового производства

многослойных НТ, использующихся в катодах телевизионных дисплеев, разработана технология, основанная на методе обратных мицелл (<http://www.jnmr.com/dez/online/nlpage1013.html>).

Одной из разновидностей пиролитического синтеза НТ является получение НТ в пламени.^{556, 556} Этот процесс имеет много общего с одним из промышленных способов производства сажи и может быть реализован для синтеза НТ в больших масштабах. Другая разновидность — пиролиз распыленного раствора Fe(C₅H₅)₂ в C₆H₆.⁵⁵⁷

Надо сказать, что в России имеется весьма серьезная база для проведения исследований по НТ, о чем свидетельствуют, например, недавно опубликованные обзоры^{559, 560}, посвященные очень близкой области — каталитическому пиролизу углеводородов с получением углеродных нитей. Испытана установка для каталитического разложения СО с получением килограммовых количеств продукта.

* * *

За время подготовки рукописи к печати появилось несколько новых публикаций. Ниже перечислены наиболее важные и интересные из них.

Вышел специальный номер журнала Physics World,⁵⁶¹ посвященный НТ.

Синтезировано уникальное вещество (Gd@C₈₂)_n@НТ — «наностручки» из однослойной НТ с несущими электрический заряд «горошинами» из C₈₂, внутри каждой из них находится атом Gd.⁵⁶² Синтез этого «дважды эндодерального» вещества проводили взаимодействием паров Gd@C₈₂ с предварительно раскрытыми НТ. Измерения электрического сопротивления показали наличие переноса электронов от атома металла не только к молекуле C₈₂, но, предположительно, и к НТ. Работа открывает новые возможности для модифицирования НТ и приближает появление уникальных устройств (элементов памяти).

Два независимо выполненных исследования^{563, 564} посвящены химическому модифицированию отдельных участков НТ, что может привести к образованию внутримолекулярных гетеропереходов и созданию электронных устройств молекулярных размеров. В Стенфордском университете (США) изучена адсорбция атомов калия на НТ с полупроводниковыми свойствами и проводимостью *p*-типа,⁵⁶⁴ а в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (Россия) проведены расчеты свойств фторированных НТ. Результаты расчетов⁵⁶³ согласуются с данными¹⁰⁴ о наибольшей стабильности тех фторированных изомеров, которые ведут к образованию кольцевых фторированных участков.

Шагом на пути к созданию внутримолекулярных гетеропереходов можно считать и работу⁵⁶⁵, авторы которой экспериментально и теоретически изучили атомную структуру и электронные свойства гетеропереходов металл–полупроводник и металл–металл в однослойных НТ.

Появилось первое биологическое исследование строения эритроцитов, зараженных малярией, с использованием АСМ, имеющих зонд из НТ.⁵⁶⁶ Пространственное разрешение, полученное с использованием зонда из НТ, оказалось в 4 раза лучше, чем с зондом из Si.

В работе⁵⁶⁷ предложено использовать функционализированные НТ в качестве подложек для выращивания нервных тканей.

Нанотрубки оказались очень хорошим сорбентом для очистки промышленных отходящих газов от трудноразрушаемых канцерогенных диоксинов (при низких концентрациях).⁵⁶⁸ В этом отношении НТ превосходят активированный уголь и сорбенты на основе пористого графита.

Разработаны новые способы получения НТ при умеренных температурах. Один из них состоит в восстановлении гексахлорбензола калием в присутствии биметаллического Co–Ni-катализатора при нагревании до 350°C,⁵⁶⁹ второй — в гидролизе $\text{Al}(\text{OBU})_3$ в присутствии ацетилаcetона или уксусной кислоты и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, последующем превращении золя в гель, сушке геля и нагревании до 300–400°C.⁵⁷⁰

Впервые разработан количественный метод определения содержания НТ в продуктах их синтеза с помощью полимеров.⁵⁷¹ С этой целью готовили композит НТ–полимер, диспергировали этот композит в толуоле и отстаивали до полного осаждения примесных частиц (не менее 48 ч).

Предложен метод получения устойчивых коллоидных растворов карбоксилированных однослойных НТ в воде, этаноле, ацетоне и ДМФА.⁵⁷² Измерены некоторые нелинейные оптические свойства этих растворов и показана перспективность их использования в системах оптической переработки информации.

Описан⁵⁷³ синтез НТ, декорированных гидратированным RuO_2 . Применение таких НТ позволило повысить удельную емкость электрохимических конденсаторов до 560 $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$.

Обзор написан при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-33225) и Министерства образования Российской Федерации (грант № Е 00-5.0-24).

Автор благодарит профессора Е.В.Жарикова за предоставление препринтов конференции NASA (6–8 июня 2000 г., Хантсвилл, Алабама, США) по материалам, получаемым в условиях микрогравитации, профессоров Е.И.Гиваргизова, Н.А.Киселева, А.В.Окотруба и всех других коллег, приславших отписки своих публикаций.

Литература

1. S.Iijima. *Nature (London)*, **354**, 56 (1991)
2. R.F.Service. *Science*, **281**, 940 (1998)
3. T.Braun, A.P.Schubert, R.N.Kostoff. *Chem. Rev.*, **100**, 23 (2000)
4. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. (Eds M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.Eklund). Academic Press, San Diego, CA, 1996
5. *Carbon Nanotubes, Preparation and Properties*. (Ed. T.W.Ebbesen). CRC Press, New York, 1996
6. R.Saito, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998
7. P.J.F.Harris. *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century*. Cambridge University Press, Cambridge, 1999
8. *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*. (Eds K.Tanaka, T.Yamabe, K.Fukui). Elsevier, Oxford, 1999
9. M.S.Dresselhaus, P.C.Eklund, G.Dresselhaus. In *Carbon Materials and Advanced Technology*. (Ed. T.D.Burchell). Pergamon Press, Oxford, 1999. P. 35
10. P.R.Birkett. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.*, **95**, 431 (1999); *Chem. Abstr.*, **132**, 101851 (2000)
11. В.С.Крапошин. *Сталь*, (1), 72 (2000)
12. Ю.Е.Лозовик, А.М.Попов. *Успехи физ. наук*, **167**, 751 (1997)
13. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **167**, 945 (1997)
14. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **68**, 119 (1999)
15. Э.Г.Раков. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1827 (1999)
16. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **69**, 41 (2000)
17. J.Cook, J.Sloan, M.L.H.Green. *Chem. Ind.*, 600 (1996)
18. R.E.Smalley, B.I.Yakobson. *Solid State Commun.*, **107**, 597 (1998)
19. N.Hamada, S.Sawada, A.Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1579 (1992)
20. E.Jouguet, C.Mathis, P.Petit. *Chem. Phys. Lett.*, **318**, 561 (2000)
21. S.Seraphin. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 290 (1995)
22. M.Terrones, W.K.Hsu, A.Schilder, H.Terrones, N.Grobert, J.P.Hare, Y.Q.Zhu, A.Schwoerer, K.Prassides, H.W.Kroto, D.R.M.Walter. *Appl. Phys. A*, **66**, 307 (1998)
23. A.Loiseau, H.Pascard. *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 246 (1996)
24. N.Demony, O.Stephan, N.Brun, C.Colliex, A.Loiseau, H.Pascard. *Eur. Phys. J. B*, **4**, 147 (1998)
25. N.Demony, O.Stephan, N.Brun, C.Colliex, A.Loiseau, H.Pascard. *Synth. Met.*, **103**, 2380 (1999)
26. H.Lange, A.Huczko, P.Byszewski, E.Mizera, H.Shinohara. *Chem. Phys. Lett.*, **289**, 174 (1998)
27. E.Hernandes, P.Ordejon, I.Boustani, A.Rubio, J.A.Alonso. *J. Chem. Phys.*, **113**, 3814 (2000)
28. Chin-hwa Kiang. *Carbon*, **38**, 1699 (2000)
29. B.W.Smith, M.Monthieux, D.E.Luzzi. *Chem. Phys. Lett.*, **315**, 31 (1999)
30. P.Nikolaev, A.Thess, A.G.Rinzler, D.T.Colbert, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 422 (1997)
31. B.W.Smith, M.Monthieux, D.E.Luzzi. *Nature (London)*, **396**, 323 (1998)
32. C.-H.Kaing, M.Endo, P.M.Ajayan, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Phys. Chem. Lett.*, **81**, 1869 (1998)
33. B.W.Smith, D.E.Luzzi. *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 169 (2000)
34. D.E.Luzzi, B.W.Smith. *Carbon*, **38**, 1751 (2000)
35. B.Burteaux, A.Claye, B.W.Smith, M.Monthieux, D.E.Luzzi, J.E.Fisher. *Chem. Phys. Lett.*, **310**, 21 (1999)
36. J.Sloan, R.E.Dunin-Borkowski, J.L.Hutchison, K.S.Coleman, V.C.Williams, J.B.Claridge, A.P.E.York, C.Xu, S.R.Bradley, S.Friedrichs, M.L.H.Green. *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 191 (2000)
37. K.Hirahata, K.Suenaga, S.Bandow, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **324**, 224 (2000)
38. R.Sen, A.Govindaraj, C.N.R.Rao. *Chem. Mater.*, **9**, 2078 (1997)
39. M.S.C.Mazzoni, H.Chacham, P.Ordejon, D.Sánchez-Portal, J.M.Soler, E.Artacho. *Phys. Rev. B*, **60**, R2208 (1999)
40. A.C.Dillon, T.Gennett, K.M.Jones, J.L.Alleman, P.A.Parilla, M.J.Heben. *Adv. Mater.*, **11**, 1354 (1999)
41. F.Ikazaki, S.Ohshima, K.Uchida, Y.Kuruki, H.Hayakawa, M.Yumura, K.Takahashi, K.Tojima. *Carbon*, **32**, 1539 (1994)
42. Y.K.Chen, M.L.H.Green, J.L.Griffin, J.Hammer, R.M.Lago, S.C.Tsang. *Adv. Mater.*, **8**, 1012 (1996)
43. K.Morishita, T.Takarada. *J. Mater. Sci.*, **34**, 1169 (1999)
44. M.Yumura, S.Ohsima, K.Uchida, Y.Tasaka, Y.Kuruki, F.Ikazaki, Y.Saito, S.Uemura. *Diam. Relat. Mater.*, **8**, 785 (1999)
45. J.L.Zimmerman, R.K.Bradley, C.B.Huffman, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *Chem. Mater.*, **12**, 1361 (2000)
46. B.W.Smith, D.E.Luzzi. *Nanospace 2000. The 3rd International Conference on Integrated Nano/Microtechnology for Space Application. Vol. 1*. Houston, TX, 2000. P. 23
47. E.Mizoguti, F.Nihey, M.Yudasaka, S.Iijima, T.Ichihashi, K.Nakamura. *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 297 (2000)
48. M.Zhang, M.Yudasaka, F.Nihey, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 350 (2000)
49. P.M.Ajayan, S.Iijima. *Nature (London)*, **361**, 333 (1993)
50. P.M.Ajayan, T.B.Ebbesen, T.Ichihashi, S.Iijima, K.Tanigaki, H.Hiura. *Nature (London)*, **362**, 522 (1993)
51. P.M.Ajayan, T.B.Ebbesen. *Rep. Prog. Phys.*, **60**, 1025 (1997)
52. J.Sloan, J.Hammer, M.Zwiefka-Sibley, M.L.H.Green. *Chem. Commun.*, 347 (1998)
53. H.Hiura, T.W.Ebbesen, K.Tanigaki. *Adv. Mater.*, **7**, 275 (1995)
54. J.-F.Colomer, P.Piedigrosso, A.Fonseca, J.B.Nagy. *Synth. Met.*, **103**, 2482 (1999)
55. A.G.Rinzler, J.Liu, H.Dai, P.Nikolaev, C.B.Huffman, F.J.Rodríguez-Macías, P.J.Boul, A.H.Hu, D.Heymann, D.T.Colbert, R.S.Lee, J.E.Fischer, A.M.Rao, P.C.Eklund, R.E.Smalley. *Appl. Phys. A*, **67**, 29 (1998)
56. N.Yao, V.Lordi, S.X.C.Ma, E.Dujardin, A.Krishnan, M.M.J.Treacy, T.W.Ebbesen. *J. Mater. Res.*, **13**, 2432 (1998)
57. G.S.Duesberg, J.Muster, H.J.Byrne, S.Roth, M.Burghard. *Appl. Phys. A*, **69**, 269 (1999)
58. J.Cook, J.Sloan, M.L.H.Green. *Fullerene Sci. Technol.*, **5**, 695 (1997)
59. D.Ugarte, T.Stockli, J.M.Bonard, A.Châtelain, W.A.De Heer. *Appl. Phys. A*, **67**, 101 (1998)
60. D.Ugarte, A.Châtelain, W.A.De Heer. *Science*, **274**, 1897 (1994)
61. E.Dujardin, T.W.Ebbesen, A.Krishnan, M.M.J.Treacy. *Adv. Mater.*, **10**, 1472 (1998)

62. P.M.Ajayan, O.Stephan, Ph.Redlich, C.Coliex. *Nature (London)*, **375**, 564 (1995)
63. C.-H.Kiang, J.-H.Choi, T.Tran, A.D.Bacher. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7449 (1999)
64. P.M.Ajayan, V.Ravikumar, J.-C.Charlier. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1437 (1998)
65. J.Sloan, J.Cook, A.Chu, M.Zwiefka-Sibley, M.L.H.Green, J.L.Hutchison. *J. Solid State Chem.*, **140**, 83 (1998)
66. J.Sloan, D.M.Wright, H.-G.Woo, S.Bailey, G.Brown, A.P.E.York, K.S.Coleman, J.L.Hutchison, M.L.H.Green. *Chem. Commun.*, 699 (1999)
67. R.R.Meyer, J.Sloan, R.E.Dunin-Borkowski, A.I.Kirkland, M.C.Novotny, S.R.Bailey, J.L.Hutchison, M.L.H.Green. *Science*, **289**, 1324 (2000)
68. J.Sloan, M.C.Novotny, S.R.Bailey, G.Brown, C.Xu, V.C.Williams, S.Friedrichs, E.Flahaut, R.C.Callender, A.P.E.York, K.S.Coleman, M.L.H.Green, R.E.Dunin-Borkowski, J.L.Hutchison. *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 61 (2000)
69. M.Freemantle. *Chem. Eng. News*, **78** (36), 44 (2000)
70. A.Govindaraj, B.C.Satishkumar, M.Nath, C.N.R.Rao. *Chem. Mater.*, **12**, 202 (2000)
71. W.K.Hsu, S.Trasobares, H.Terrones, M.Terrones, N.Grobert, Y.Q.Zhu, W.Z.Li, R.Escudero, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Chem. Mater.*, **11**, 1747 (1999)
72. T.Kyotani, L.Tsai, A.Tomita. *Chem. Commun.*, 701 (1997)
73. J.Sloan, J.Cook, J.R.Heersom, M.L.H.Green, J.L.Hutchison. *J. Cryst. Growth*, **173**, 81 (1997)
74. H.Y.Peng, N.Wang, Y.F.Zheng, Y.Lifshitz, J.Kulik, R.Q.Zhang, C.S.Lee, S.T.Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2831 (2000)
75. B.K.Pradhan, T.Toda, T.Kyotani, A.Tomita. *Chem. Mater.*, **10**, 2510 (1998)
76. B.K.Pradhan, T.Kyotani, A.Tomita. *Chem. Commun.*, 1317 (1999)
77. J.Wu, M.-L.Wang, R.Lü, W.Duan. *Int. J. Mod. Phys. B*, **12**, 1601 (1998)
78. R.A.Jishi, C.T.White, J.W.Mintmire. *Int. J. Quantum Chem.*, **80**, 480 (2000)
79. A.K.Sinha, D.W.Hwang, L.-P.Hwang. *Chem. Phys. Lett.*, **332**, 455 (2000)
80. M.Terrones, N.Grobert, W.K.Hsu, Y.Q.Zhu, W.B.Hu, H.Terrones, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *MRS Bull.*, **24**, 43 (1999)
81. H.P.Boehm. *Carbon*, **32**, 759 (1994)
82. K.Esumi, M.Ishigami, A.Nakajima, K.Sawada, H.Honda. *Carbon*, **34**, 279 (1996)
83. P.A.Cahill, C.M.Rohling. *Tetrahedron*, **52**, 5247 (1996)
84. R.M.Lago, S.C.Tsang, K.L.Liu, Y.K.Cheng, M.L.H.Green. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1355 (1995)
85. R.Yu, L.Chen, Q.Lin, J.Lin, K.-L.Tan, S.C.Ng, H.S.O.Chan, G.-Q.Xu, T.S.A.Hor. *Chem. Mater.*, **10**, 718 (1998)
86. S.Nagasawa, M.Yudasaka, K.Hirahara, T.Ichihashi, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 374 (2000)
87. A.Kuznetsova, D.B.Mawhinney, V.Naumenko, J.T.Yates Jr., J.Liu, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 292 (2000)
88. D.B.Mawhinney, V.Naumenko, A.Kuznetsova, J.T.Yates Jr., J.Liu, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **324**, 213 (2000)
89. S.S.Wong, E.Joselevich, A.T.Wooley, C.L.Cheung, C.M.Lieber. *Nature (London)*, **394**, 52 (1998)
90. S.S.Wong, A.T.Wooley, E.Joselevich, C.L.Cheung, C.M.Lieber. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8557 (1998)
91. J.Liu, A.G.Rinzler, H.Dai, J.Hafner, R.K.Bradley, P.Boul, A.Lu, T.Iverson, K.Shelimov, C.B.Huffman, F.Rodriguez-Macias, Y.-S.Shon, T.R.Lee, D.T.Colbert, R.E.Smalley. *Science*, **280**, 1253 (1998)
92. S.S.Wong, A.T.Wooley, E.Joselevich, C.M.Lieber. *Chem. Phys. Lett.*, **306**, 219 (1999)
93. S.Depleux, K.Metenier, R.Benoit, F.Vivet, L.Beufendi, S.Bonnamy, F.Beguin. In *AIP Conference Proceedings 1999. (Electronic Properties of Novel Materials — Science and Technology of Molecular Structures)*. P. 470; *Chem. Abstr.*, **132**, 84134 (2000)
94. B.Ni, S.B.Sinnott. *Phys. Rev. B*, **61**, R16343 (2000)
95. R.Sen, B.C.Satishkumar, G.Raina, C.N.R.Rao. *Fullerene Sci. Technol.*, **5**, 489 (1997)
96. H.Touhara, F.Okino. *Carbon*, **38**, 241 (2000)
97. T.Nakajima, S.Kasamatsu, Y.Matsuo. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33**, 831 (1996)
98. A.Hamwi, H.Alvergnat, S.Bonnamy, F.Beguin. *Carbon*, **35**, 723 (1997)
99. A.Hamwi, P.Gendraud, H.Gaucher, S.Bonnamy, F.Beguin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **310**, 185 (1998)
100. E.T.Mickelson, C.B.Huffman, A.G.Rinzler, R.E.Smalley, J.L.Margrave. *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 188 (1998)
101. E.T.Mickelson, I.W.Chiang, J.L.Zimmerman, P.J.Boul, J.Lozano, J.Liu, R.E.Smalley, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4318 (1999)
102. J.Chen, M.A.Hamon, H.Hu, Y.Chen, A.M.Rao, P.C.Eklund, R.C.Haddon. *Science*, **282**, 95 (1998)
103. P.J.Boul, J.Liu, E.T.Mickelson, C.B.Huffman, L.M.Ericson, I.W.Chiang, K.A.Smith, D.T.Colbert, R.G.Hauge, J.L.Margrave, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **310**, 367 (1999)
104. K.F.Kelly, I.W.Chiang, E.T.Mickelson, R.G.Hauge, J.L.Margrave, X.Wang, G.E.Scuseria, C.Radloff, N.J.Halas. *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 445 (1999)
105. G.Seifert, T.Kohler, T.Frauenheim. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1313 (2000)
106. C.W.Bauschlicher Jr. *Chem. Phys. Lett.*, **322**, 237 (2000)
107. Y.Hattori, Y.Watanabe, S.Kawasaki, F.Okino, B.K.Pradhan, T.Kyotani, A.Tomita, H.Touhara. *Carbon*, **37**, 1033 (1999)
108. A.V.Okotrub, N.F.Yudanov, A.V.Chuvilin, I.P.Asanov, Yu.V.Shubin, L.G.Bulusheva, A.V.Gusel'nikov, I.S.Fyodorov. *Chem. Phys. Lett.*, **322**, 231 (2000)
109. Y.Chen, R.C.Haddon, S.Fang, A.M.Rao, P.C.Eklund, W.H.Lee, E.C.Dickey, E.A.Grulke, J.C.Pendergrass, A.Chavan, B.S.Haley, R.E.Smalley. *J. Mater. Research*, **13**, 2423 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 189054 (1998)
110. Y.Chen, J.Chen, H.Hu, M.A.Hamon, M.E.Itkis, R.C.Haddon. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 532 (1999)
111. M.A.Hamon, J.Chen, H.Hu, Y.Chen, M.E.Itkis, A.M.Rao, P.C.Eklund, R.C.Haddon. *Adv. Mater.*, **11**, 834 (1999)
112. B.Z.Tang, H.Xu. *Macromolecules*, **32**, 2569 (1999)
113. S.Curran, P.Ajayan, W.Blau, D.Carroll, J.Coleman, A.Dalton, A.P.Davey, B.McCarthy, A.Stevens. *Adv. Mater.*, **10**, 1091 (1998)
114. S.Curran, A.P.Davey, J.Coleman, A.Dalton, B.McCarthy, S.Maier, A.Drury, D.Gray, M.Brennan, K.Ryder, M.Lamy de la Chapelle, C.Journet, P.Bernier, H.J.Byrne, D.Carroll, P.M.Ajayan, S.Lefrant, W.Blau. *Synth. Met.*, **103**, 2559 (1999)
115. G.S.Duesberg, M.Burghard, J.Muster, G.Phillipp, S.Roth. *Chem. Commun.*, 453 (1998)
116. G.S.Duesberg, M.Burghard, J.Muster, V.Krstic, S.Roth. *Appl. Phys. A*, **67**, 117 (1998)
117. G.S.Duesberg, W.Blau, H.J.Byrne, J.Muster, M.Burghard, M.Roth. *Synth. Met.*, **103**, 2484 (1999)
118. J.Liu, M.J.Casavant, M.Cox, D.A.Walters, P.Boul, W.Lu, A.J.Rimberg, K.A.Smith, D.T.Colbert, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 125 (1999)
119. K.D.Ausman, R.Piner, O.Lourie, R.S.Ruoff, M.Korobov. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8911 (2000)
120. M.V.Korobov, A.L.Mirakyan, N.V.Avramenko, G.Olofsson, A.L.Smith, R.S.Ruoff. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1339 (1999)
121. Z.Jin, L.Huang, S.H.Goh, G.Xu, W.Ji. *Chem. Phys. Lett.*, **332**, 461 (2000)
122. M.Burghard, G.S.Duesberg, G.Phillipp, J.Muster, S.Roth. *Adv. Mater.*, **10**, 584 (1998)
123. V.Krstic, G.S.Duesberg, J.Muster, M.Burghard, S.Roth. *Chem. Mater.*, **10**, 2338 (1998)
124. M.Burghard, V.Krstic, G.S.Duesberg, G.Phillipp, J.Muster, S.Roth, C.Journet, P.Bernier. *Synth. Met.*, **103**, 2540 (1999)
125. V.Krstic, J.Muster, G.S.Duesberg, G.Phillipp, M.Burghard, S.Roth. *Synth. Met.*, **110**, 245 (2000)
126. P.Chen, X.Wu, J.Lin, K.L.Tan. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4559 (1999)

127. L.M.Ang, T.S.A.Hor, G.Q.Xu, C.H.Tung, S.P.Zhao, J.L.S.Wang. *Carbon*, **38**, 363 (2000)
128. R.Dagani. *Chem. Eng. News*, **77** (2), 31 (1999)
129. J.Li, M.Moskovits, T.L.Haslett. *Chem. Mater.*, **10**, 1963 (1998)
130. J.Li, M.Moskovits, T.L.Haslett. In *Proceedings of Electrochemical Society 1988. (Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerene and Related Materials)*. P. 822; *Chem. Abstr.*, **129**, 325197 (1998)
131. Q.Li, S.Fan, W.Han, C.Sun, W.Liang. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (4B), L501 (1997)
132. S.C.Tsang, J.J.Davis, M.L.H.Green, H.A.O.Hill, Y.C.Lang, P.J.Sadler. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2579 (1995)
133. Y.Zhang, H.-B.Zhang, G.-D.Lin, P.Chen, Y.-Z.Yuan, K.R.Tsai. *Appl. Catal. A*, **187**, 213 (1999)
134. C.N.R.Rao, B.C.Satishkumar, A.Govindaraj. *Chem. Commun.*, 1581 (1997)
135. B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, M.Nath, C.N.R.Rao. *J. Mater. Chem.*, **10**, 2115 (2000)
136. B.C. Satishkumar, A.Govindaraj, E.M.Vogl, L.Basumalik, C.N.R.Rao. *J. Mater. Res.*, **12**, 604 (1997)
137. Y.Zhang, N.W.Franklin, R.J.Chen, H.Dai. *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 35 (2000)
138. Y.Zhang, H.Dai. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3015 (2000)
139. Y.Miyamoto, A.Rubio, X.Blase. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2993 (1995)
140. M.Menon, A.N.Andriotis, G.E.Froudakis. *Chem. Phys. Lett.*, **320**, 425 (2000)
141. D.Srivastava, D.W.Brenner, J.D.Schall, K.D.Ausman, M.Yu, R.S.Ruoff. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4330 (1999)
142. X.Blase, A.Rubio, S.G.Louie, M.L.Cohen. *Europhys. Lett.*, **28**, 335 (1994)
143. N.G.Chopra, A.Zettl. *Solid State Commun.*, **105**, 297 (1998)
144. L.Vaccarini, C.Goze, L.Henrard, E.Hernandes, P.Bernier, A.Rubio. *Carbon*, **38**, 1681 (2000)
145. Y.Huang, J.Gao, R.Liu. *Synth. Met.*, **113**, 251 (2000)
146. W.Han, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sato. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3085 (1998)
147. W.Han, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sato. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 368 (1999)
148. W.Han, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sato. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, Pt. 2, 7A, L755 (1999)
149. D.Golberg, Y.Bando, W.Han, K.Kurashima, T.Sato. *Chem. Phys. Lett.*, **308**, 337 (1999)
150. D.Golberg, Y.Bando, W.Han, K.Kurashima, T.Sato. *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 185 (2000)
151. D.Golberg, Y.Bando, L.Bourgeois, K.Kurashima, T.Sato. *Carbon*, **38**, 2017 (2000)
152. Y.Zhang, J.Zhu, Q.Zhang, Y.Yan, N.Wang, X.Zhang. *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 504 (2000)
153. H.Dai, E.W.Wong, Y.Z.Lu, S.Fan, C.M.Lieber. *Nature (London)*, **375**, 769 (1995)
154. W.Han, S.Fan, Q.Li, W.Liang, B.Gu, D.Yu. *Chem. Phys. Lett.*, **265**, 374 (1997)
155. W.Q.Han, S.Fan, Q.Li, Y.Hu. *Science*, **277**, 1287 (1997)
156. W.Han, S.Fan, Q.Li, X.Zhang, D.Yu. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2271 (1997)
157. A.Fukunaga, S.Y.Chu, M.E.McHenry. *J. Mater. Res.*, **13**, 2465 (1998)
158. S.Motojima, S.Yang, X.Chen, H.Iwanaga. *J. Mater. Sci.*, **34**, 5989 (2000)
159. Y.Zhang, T.Ichihashi, E.Landree, F.Niney, S.Iijima. *Science*, **285**, 1719 (1999)
160. Y.Zhang, S.Iijima. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 966 (2000)
161. B.Gao, C.Bower, J.D.Lorentzen, L.Fleming, A.Kleinhammes, X.P.Tang, L.E.McNeil, Y.Wu, O.Zhou. *Chem. Phys. Lett.*, **327**, 69 (2000)
162. *Новое в технологии соединений фтора*. (Под ред. Н.Исикавы). Мир, Москва, 1984. С. 132
163. J.C.Withers, R.O.Lotfy, T.P.Lowe. *Fullerene Sci. Technol.*, **5**, 1 (1997)
164. O.Zhou, R.M.Fleming, D.W.Murphy, C.H.Chen, R.C.Haddon, A.P.Ramirez, S.H.Glarum. *Science*, **263**, 1744 (1994)
165. S.Suzuki, M.Tomita. *J. Appl. Phys.*, **79**, 3739 (1996)
166. В.И.Соколов, И.В.Станкевич. *Успехи химии*, **62**, 455 (1993)
167. H.Werner, M.Wesemann, R.Schlogl. *Eur. Lett.*, **20**, 107 (1992)
168. A.M.Rao, P.C.Eklund, S.Bandow, A.Thess, R.E.Smalley. *Nature (London)*, **388**, 257 (1997)
169. S.Kazaoui, N.Minami, R.Jaquemin, H.Kataura, Y.Achiba. *Phys. Rev. B*, **60**, 13339 (1999)
170. R.S.Lee, H.M.Kim, J.E.Fisher, A.Thess, R.E.Smalley. *Nature (London)*, **388**, 255 (1997)
171. P.Petit, C.Mathis, C.Journet, P.Bernier. *Chem. Phys. Lett.*, **305**, 370 (1999)
172. R.Jacquemin, S.Kazaoui, D.Yu, A.Hassanien, N.Minami, H.Kataura, Y.Achiba. *Synth. Met.*, **115**, 283 (2000)
173. S.Bandow, A.M.Rao, G.U.Sumanasekera, P.C.Eklund, F.Kokai, K.Takahashi, M.Yudasaka, S.Iijima. *Appl. Phys. A*, **71**, 561 (2000)
174. C.Bower, S.Suzuki, K.Tanigaki, O.Zhou. *Appl. Phys. A*, **67**, 47 (1998)
175. V.Z.Mordkovich, M.Baxendale, S.Yoshimura, R.P.H.Chang. *Carbon*, **34**, 1301 (1996)
176. V.Z.Mordkovich, M.Baxendale, M.Yudasaka, S.Yoshimura, J.-Y.Daie, R.P.H.Chang. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **310**, 159 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 114120 (1998)
177. S.Suzuki, C.Bower, O.Zhou. *Chem. Phys. Lett.*, **285**, 230 (1998)
178. A.Claye, J.E.Fischer, A.Métrot. *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 61 (2000)
179. L.Grigorian, G.U.Sumanasekera, A.R.Loper, S.Famg, J.L.Allen, P.C.Eklund. *Phys. Rev. B*, **58**, R4194 (1998)
180. M.Bockrath, J.Hone, A.Zettl, P.L.McEuen, A.G.Rinzler, R.E.Smalley. *Phys. Rev. B*, **61**, R10606 (2000)
181. R.Martel, T.Schmidt, H.R.Shea, T.Hertel, P.Avoiris. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2447 (1998)
182. B.Ruzicka, L.Degiorgi, R.Gaal, L.Thien-Nga, J.-P.Salvetat, L.Forró. *Phys. Rev. B*, **61**, R2468 (2000)
183. R.S.Lee, H.J.Kim, J.E.Fisher, J.Lefebvre, M.Radosavljević, J.Hone, A.T.Johnson. *Phys. Rev. B*, **61**, 4526 (2000)
184. T.Pichler, M.Knupfer, M.S.Golden, J.Fink, A.Rinzler, R.E.Smalley. *Synth. Met.*, **103**, 2515 (1999)
185. G.Gao, T.Capin, W.A.Goddard III. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5556 (1998)
186. Z.-X.Jin, D.Q.Xu, S.H.Goh. *Carbon*, **38**, 1135 (2000)
187. L.Grigorian, K.A.Williams, S.Fang, G.U.Sumanasekera, A.L.Lopez, E.C.Dickey, S.J.Pennycook, P.C.Eklund. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5560 (1998)
188. X.Fan, E.C.Dickey, P.C.Eklund, K.A.Williams, L.Grigorian, R.Buczko, S.T.Pantelides, S.J.Pennycook. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4621 (2000)
189. C.Bower, A.Kleinhammes, Y.Wu, O.Zhou. *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 481 (1998)
190. G.U.Sumanasekera, J.L.Allen, S.L.Fang, A.L.Loper, A.M.Rao, P.C.Eklund. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4292 (1999)
191. V.Z.Mordkovich, M.Baxendale, R.P.H.Chang, S.Yoshimura. *Synth. Met.*, **86**, 2049 (1997)
192. M.Baxendale, G.A.Amaratunga. *Synth. Met.*, **103**, 2496 (1999)
193. W.K.Hsu, W.Z.Li, Y.Q.Zhu, N.Grobert, M.Terrones, H.Terrones, N.Yao, J.P.Zhang, S.Firth, R.J.H.Clark, A.K.Cheetham, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 77 (2000)
194. M.W.Maddox, S.L.Sowewrs, K.E.Gubbins. *Adsorption*, **2**, 23 (1996)
195. И.В.Запорожкова, Ф.О.Литинский, Л.А.Чернозатонский. *Письма в ЖЭТФ*, **66**, 799 (1997)
196. K.G.Ayappa. *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 59 (1998)
197. K.G.Ayappa. *Langmuir*, **14**, 880 (1998)
198. G.Stan, M.W.Cole. *Surf. Sci.*, **395**, 280 (1998)
199. G.Stan, M.W.Cole. *J. Low Temp. Phys.*, **110**, 539 (1998)
200. G.Stan, V.H.Crespi, M.W.Cole. *J. Low Temp. Phys.*, **113**, 447 (1998)
201. G.Stan, S.M.Gatica, M.Boninsegni, S.Curtarolo, M.W.Cole. *Am. J. Phys.*, **67**, 110 (1999)
202. M.W.Cole, V.H.Crespi, G.Stan, C.Ebner, J.M.Hartman, S.Moroni, M.Boninsegni. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 3883 (2000)
203. G.Stan, M.J.Bojan, S.Curtarolo, S.M.Gatica, M.W.Cole. *Phys. Rev. B*, **62**, 2173 (2000)

204. G.Stan, J.M.Hartman, V.H.Crespi, S.M.Gatica, M.W.Cole. *Phys. Rev. B*, **61**, 7288 (2000)
205. W.Teizer, R.B.Hallock, E.Dujardin, T.W.Ebbesen. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 5305 (1999)
206. W.Teizer, R.B.Hallock, E.Dujardin, T.W.Ebbesen. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1844 (2000)
207. S.E.Weber, S.Talapatra, C.Journet, A.Zambano, A.D.Migone. *Phys. Rev. B*, **61**, 13150 (2000)
208. S.Talapatra, A.Z.Zambano, S.E.Weber, A.D.Migone. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 138 (2000)
209. S.Inoue, N.Ichikuni, T.Suzuki, T.Uematsu, T.Kaneko. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4689 (1998)
210. T.Kyotani, L.Tsai, A.Tomita. *Chem. Mater.*, **7**, 1427 (1995)
211. M.Eswaramoorthy, R.Sen, C.N.R.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **304**, 207 (1999)
212. G.U.Sumanasekera, C.K.W.Adu, S.Fang, P.C.Eklund. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1096 (2000)
213. K.A.Dean, B.R.Chalamala. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 375 (2000)
214. S.-H.Jhi, S.G.Louie, M.L.Cohen. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1710 (2000)
215. M.Terrones, W.K.Hsu, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. In *Topics on Current Chemistry. Vol. 199. Fullerenes and Related Structures*. Springer-Verlag, New York, 1999. P. 189
216. S.Subramoney. *Adv. Mater.*, **10**, 1157 (1998)
217. P.M.Ajayan. *Chem. Rev.*, **99**, 1787 (1999)
218. F.T.Edelman. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 1381 (1999)
219. T.Kuzumaki, K.Ito, H.Ichinose. *Bull. Ceramic Soc. Jpn.*, **33**, 438 (1998)
220. J.-P.Salvetat, J.-M.Bonard, N.H.Thomson, A.J.Kulik, L.Forro, W.Benoit, L.Zuppiroli. *Appl. Phys. A*, **69**, 255 (1999)
221. R.S.Ruoff, D.C.Lorents. *Carbon*, **33**, 925 (1995)
222. C.Schonenberger, L.Forro. *Phys. Web-Phys. World Magazine*, **13** (6), 1 (2000)
223. E.W.Wong, P.E.Sheehan, C.Lieber. *Science*, **277**, 1971 (1997)
224. S.B.Sinnott, O.A.Shenderova, C.T.White, D.W.Brenner. *Carbon*, **36**, 1 (1998)
225. C.Seife. *Mater. Today*, **2**, 25 (1999)
226. J.Bernholc, C.Brabec, M.Nadelli, M.Buongiorno, A.Maiti, C.Roland, B.I.Yacobson. *Appl. Phys. A*, **67**, 39 (1998)
227. S.A.Chesnokov, V.A.Nalimova, A.G.Rinzler, R.E.Smalley, J.E.Fischer. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 343 (1999)
228. M.Buongiorno Nardelli, J.-L.Fatterberd, D.Orlikowski, C.Roland, Q.Zhao, J.Bernholc. *Carbon*, **38**, 1703 (2000)
229. P.M.Ajayan, O.Stephan, C.Coliex, D.Trauth. *Science*, **265**, 1212 (1994)
230. P.M.Ajayan, P.Redlich, M.Ruhle. *J. Microscopy*, **185**, 275 (1997)
231. P.Calvert. *Nature (London)*, **399**, 210 (1999)
232. P.M.Ajayan, L.S.Schadler, S.C.Giannaris, A.Rubio. *Adv. Mater.*, **12**, 750 (2000)
233. L.S.Schadler, S.C.Giannaris, P.M.Ajayan. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3842 (1998)
234. O.Lourie, H.D.Wagner. *J. Mater. Res.*, **13**, 2418 (1998)
235. O.Lourie, D.M.Cox, H.D.Wagner. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1638 (1998)
236. O.Lourie, H.D.Wagner. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3527 (1998)
237. M.Lamy de la Chapelle, C.Stéphan, T.P.Nguyen, S.Lefrant, C.Journet, P.Bernier, L.Alvarez, D.Laplaze, E.Munoz, A.Benito, W.K.Maser, M.T.Martinez, G.F.de la Fuente, T.Guillard, G.Flamant. *Synth. Met.*, **103**, 2510 (1999)
238. C.Stéphan, T.P.Nguyen, M.Lamy de la Chapelle, S.Lefrant, C.Journet, P.Bernier. *Synth. Met.*, **108**, 139 (2000)
239. J.N.Coleman, S.Curran, A.B.Dalton, A.P.Davey, B.McCarthy, W.Blau, R.C.Barklie. *Synth. Met.*, **102**, 1174 (1999)
240. J.N.Coleman, S.Curran, A.B.Dalton, A.P.Davey, B.McCarthy, W.Blau, R.C.Barklie. *Phys. Rev. B*, **58**, 7492 (1998)
241. A.B.Dalton, H.J.Byrne, J.N.Coleman, S.Curran, A.P.Davey, B.McCarthy, W.Blau. *Synth. Met.*, **102**, 1176 (1999)
242. H.S.Woo, R.Czerw, S.Webster, D.L.Carroll, J.W.Park, J.H.Lee. *Synth. Met.*, **116**, 369 (2001)
243. L.Dai. *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 355 (1999)
244. M.in het Panhuis, R.W.Munn, W.J.Blau. *Synth. Met.*, **121**, 1187 (2000)
245. R.Dagani. *Chem. Eng. News.*, **77** (23), 25; 29; 34 (1999)
246. H.Ago, K.Petrtsch, M.S.P.Shaffer, A.H.Windle, R.H.Friend. *Adv. Mater.*, **11**, 1281 (1999)
247. E.D.Obraztsova, J.-M.Bonard, V.L.Kuznetsov, V.I.Zaikovskii, S.M.Pimenov, A.S.Pozarov, S.V.Terekhov, V.I.Konov, A.N.Obraztsov, A.P.Volkov. *Nanostruct. Mater.*, **12**, 567 (1999)
248. C.A.Cooper, R.J.Young. *J. Raman Spectrosc.*, **30**, 929 (1999)
249. J.R.Wood, Q.Zhao, M.D.Frogley, E.R.Meurs, A.D.Prins, T.Peijs, D.J.Dustan, H.D.Wagner. *Phys. Rev. B*, **62**, 7571 (2000)
250. H.D.Wagner, O.Lourie, Y.Feldman, R.Tenne. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 188 (1998)
251. L.Jin, C.Bower, O.Zhou. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1197 (1998)
252. M.S.P.Shaffer, A.H.Windle. *Adv. Mater.*, **11**, 937 (1999)
253. G.Z.Chen, M.S.P.Shaffer, D.Coleby, G.Dixon, W.Zhou, D.J.Fray, A.H.Windle. *Adv. Mater.*, **12**, 522 (2000)
254. D.Qian, E.C.Dickey, R.Andrews, T.Rantell. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2868 (2000)
255. R.Andrews, D.Jacques, A.M.Rao, T.Rantell, F.Derbyshire, Y.Chen, J.Chen, R.C.Haddon. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1329 (1999)
256. B.Vigolo, A.Pénicaud, C.Coulon, C.Sauder, R.Pallier, C.Journet, P.Bernier, P.Poulin. *Science*, **290**, 1331 (2000)
257. R.Haggenmueller, H.H.Gommans, A.G.Rinzler, J.E.Fisher, K.I.Winney. *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 219 (2000)
258. Z.Jin, X.Sun, G.Xu, S.H.Goh, W.Ji. *Chem. Phys. Lett.*, **318**, 505 (2000)
259. J.Sandler, M.S.P.Shaffer, T.Prasse, W.Bauhofer, K.Schulte, A.H.Windle. *Polymer*, **40**, 5967 (1999)
260. L.Sun, R.M.Crooks. *Langmuir*, **15**, 738 (1999)
261. C.A.Grimes, C.Mungle, D.Kouzoudis, S.Fang, P.C.Eklund. *Chem. Phys. Lett.*, **319**, 460 (2000)
262. J.Fan, M.Wan, D.Zhu, B.Chang, Z.Pan, S.Xie. *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2605 (1999)
263. M.Yudasaka, M.Zhang, C.Jabs, S.Iijima. *Appl. Phys. A*, **71**, 449 (2000)
264. J.N.Coleman, A.B.Dalton, S.Curran, A.Rubio, A.P.Davey, A.Drury, B.McCarthy, B.Lahr, P.M.Ajayan, S.Roth, R.C.Barklie, W.J.Blau. *Adv. Mater.*, **12**, 213 (2000)
265. M.Holzinger, A.Hirsch, P.Bernier, G.S.Duesberg, M.Burghard. *Appl. Phys. A*, **70**, 599 (2000)
266. T.Kuzumaki, T.Hayashi, K.Miyazawa, H.Ichinose, K.Ito, Y.Ishida. *Mater. Trans. JIM*, **39**, 578 (1998)
267. C.L.Xu, B.Q.Wei, R.Z.Ma, J.Liang, X.K.Ma, D.H.Wu. *Carbon*, **37**, 855 (1999)
268. T.Kuzumaki, O.Ujii, H.Ichinose, K.Ito. *Adv. Eng. Mater.*, **2**, 416 (2000)
269. Y.B.Li, Q.Ya, B.Q.Wei, J.Liang, D.H.Wu. *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 607 (1998)
270. S.-L.Huang, M.R.Koblischka, K.Fossheim, T.W.Ebbesen, T.H.Johansen. *Physica C*, **311**, 172 (1999)
271. P.Yang, C.M.Lieber. *Science*, **273**, 1836 (1996)
272. P.Yang, C.M.Lieber. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3158 (1997)
273. P.Yang, C.M.Lieber. *J. Mater. Res.*, **12**, 2981 (1997)
274. Ch.Laurent, A.Peigney, A.Rousset. *J. Mater. Chem.*, **8**, 1263 (1998)
275. Ch.Laurent, A.Peigney, O.Dumortier, A.Rousset. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 2005 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 157064 (1999)
276. Ch.Laurent, A.Peigney, E.Flahaut, A.Rousset. *Mater. Res. Bull.*, **35**, 661 (2000)
277. E.Flahaut, A.Peigney, Ch.Laurent, A.Rousset. *J. Mater. Chem.*, **10**, 249 (2000)
278. R.H.Baughman. *Synth. Met.*, **78**, 339 (1996)
279. R.H.Baughman, C.Cui, A.A.Zakhidov, Z.Iqbal, J.N.Barisci, G.M.Spinks, G.G.Wallace, A.Mazzoldi, D.De Rossi, A.G.Rinzler, O.Jaschinski, S.Roth, M.Kertesz. *Science*, **284**, 1340 (1999)
280. R.H.Baughman, C.Cui, A.A.Zakhidov, Z.Iqbal, J.N.Barisci, G.M.Spinks, G.G.Wallace, A.Mazzoldi, D.De Rossi, A.G.Rinzler, O.Jaschinski, S.Roth, M.Kertesz. In *The 13th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials. Science and Technology of Molecular Nanostructures. (Program and Abstracts)*. Kirchberg, Austria, 1999. P. 17
281. J.N.Barisci, G.G.Wallace, R.H.Baughman. *J. Electroanal. Chem.*, **488**, 92 (2000)

282. C.L.Che, S.A.Miller, E.R.Fisher, C.R.Martin. *Anal. Chem.*, **71**, 3187 (1999)
283. S.Saito. *Science*, **278**, 77 (1997)
284. M.Dresselhaus. *Phys. World*, 16 (1996)
285. L.Kouvenhoven. *Science*, **275**, 1896 (1997)
286. S.Roth, M.Burghard, G.Leising. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **3**, 209 (1998)
287. C.Dekker. *Phys. Today*, **52**, 22 (1999)
288. J.W.G.Wildoe, L.C.Venema, A.G.Rinzler, R.E.Smalley, C.Dekker. *Nature (London)*, **391**, 59 (1998)
289. T.W.Odom, J.Huang, P.Kim, C.M.Lieber. *Nature (London)*, **391**, 62 (1998)
290. M.Bockrath, D.H.Cobden, P.L.McEuen, N.G.Chopra, A.Zettl, A.Thess, R.E.Smalley. *Science*, **275**, 1922 (1997)
291. S.J.Tans, M.H.Devoret, H.Dai, A.Thess, R.E.Smalley, L.J.Geerlings, C.Dekker. *Nature (London)*, **386**, 474 (1997)
292. S.Frank, P.Poncharal, Z.L.Wang, W.A.de Heer. *Science*, **280**, 1744 (1998)
293. J.-C.Charlier, J.-P.Issi. *Appl. Phys. A*, **67**, 79 (1998)
294. P.Delaney, H.J.Choi, J.Ihm, S.G.Louie, M.L.Cohen. *Nature (London)*, **391**, 466 (1998)
295. M.Bockrath, D.H.Cobden, J.Lu, A.G.Rinzler, R.E.Smalley, L.Balents, P.L.McEuen. *Nature (London)*, **397**, 598 (1999)
296. J.Han, M.P.Anantram, R.Z.Jaffe, J.Kong, H.Dai. *Phys. Rev. B*, **57**, 14983 (1998)
297. R.F.Service. *Science*, **271**, 1232 (1996)
298. B.I.Dunlap. *Phys. Rev. B*, **49**, 5643 (1994)
299. L.Chico, V.H.Crespi, L.X.Benedict, S.G.Louie. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 971 (1996)
300. L.Chico, L.X.Benedict, S.G.Louie, S.G.Louie. *Phys. Rev. B*, **54**, 2600 (1996)
301. J.C.Charlier, T.W.Ebbesen, Ph.Lambin. *Phys. Rev. B*, **53**, 11108 (1996)
302. G.Treboux, P.Lapstun, K.Silverbrook. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1871 (1999)
303. V.Meunier, L.Henrard, Ph.Lambin. *Phys. Rev. B*, **57**, 2586 (1998)
304. P.Lambin, V.Meunier. *Appl. Phys. A*, **68**, 263 (1999)
305. R.D.Antonov, A.T.Johnson. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 3274 (1999)
306. A.A.Farajian, K.Esfarjani, Y.Kawazoe. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 5084 (1999)
307. L.Francois, J.Tersoff. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 5174 (1999)
308. A.A.Odintsov. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 150 (2000)
309. A.A.Odintsov, Y.Tokura. *J. Low Temp. Phys.*, **118**, 509 (2000)
310. S.J.Tans, A.R.M.Versueren, C.Dekker. *Nature (London)*, **393**, 49 (1998)
311. Z.Yao, H.W.Ch.Postma, L.Balents, C.Dekker. *Nature (London)*, **402**, 273 (1999)
312. L.Roschier, J.Penttilä, M.Martin, P.Hakonen, M.Paalanen, U.Tapper, E.I.Kauppinen, C.Journet, P.Bernier. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 728 (1999)
313. H.Nishijima, S.Akita, Y.Nakayama. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, Pt. 1, 12B, 7247 (1999)
314. R.Baum, M.Rouhi. *Chem. Eng. News*, 11 (1998)
315. M.S.Fuhrer, J.Nygård, L.Shin, M.Forero, Y.-G.Yoon, M.S.C.Mazzoni, H.J.Choi, J.Ihm, S.G.Louie, A.Zettl, P.L.McEuen. *Science*, **288**, 494 (2000)
316. H.Dai, J.Kong, C.Zhou, N.Franklin, T.Tombler, A.Cassell, S.Fan, M.Chapline. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 11246 (1999)
317. J.Lefebvre, R.D.Antonov, M.Radosavljević, J.F.Lynch, M.Llaguno, A.T.Johnson. *Carbon*, **38**, 1745 (2000)
318. P.G.Collins, M.S.Fuhrer, A.Zettl. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 894 (2000)
319. R.Service. *Science*, **285**, 2053 (1999)
320. P.G.Collins, K.Bradley, M.Ishigani, A.Zettl. *Science*, **287**, 1801 (2000)
321. Q.Chen, L.Dai. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2719 (2000)
322. H.T.Soh, C.F.Quate, A.F.Morpurgo, C.M.Marcus, J.Kong, H.Dai. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 627 (1999)
323. Y.Y.Wei, G.Eres. *Nanotechnology*, **11** (2), 61 (2000)
324. B.Wei, Z.J.Zhang, G.Ramanath, P.M.Ajayan. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2985 (2000)
325. A.N.Andriotis, M.Menon, G.E.Froudakis. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3890 (2000)
326. J.-O.Lee, C.Park, J.-J.Kim, J.Kim, J.Wan, K.-H.Yoo. *J. Phys. D*, **33**, 1953 (2000)
327. P.J.de Pablo, E.Graugnard, B.Walsh, R.P.Andres, S.Datta, R.Reifenberger. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 323 (1999)
328. T.Hertel, R.Martel, P.Avouris. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 910 (1998)
329. M.Menon, D.Srivastava. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4453 (1997)
330. M.Menon, D.Srivastava, S.Saini. *Semicond. Sci. Technol. A*, **13**, 51 (1998)
331. G.Treboux. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10378 (1999)
332. G.Treboux, P.Lapstun, Z.H.Wu, K.Silverbrook. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8671 (1999)
333. G.Treboux, P.Lapstun, K.Silverbrook. *Chem. Phys. Lett.*, **306**, 402 (1999)
334. D.Zhou, S.Seraphin. *Chem. Phys. Lett.*, **238**, 286 (1995)
335. B.Gan, J.Ahn, Q.Zhang, S.F.Yoon, Rusli, Q.-F.Huang, H.Yang, M.-B.Yu, W.-Z.Li. *Diam. Relat. Mater.*, **9**, 897 (2000)
336. J.Li, C.Padapopoulos, J.Xu. *Nature (London)*, **402**, 253 (1999)
337. S.H.Tsai, C.T.Shui, W.J.Jong, H.C.Shin. *Carbon*, **38**, 1899 (2000)
338. B.C.Satishkumar, P.J.Thomas, A.Govindaraj, C.N.R.Rao. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2530 (2000)
339. P.Nagy, R.Ehrlich, L.P.Biro, J.Gyulai. *Appl. Phys. A*, **70**, 481 (2000)
340. L.Venema. *Nature (London)*, **407**, 959 (2000)
341. D.Normille. *Science*, **281**, 632 (1998)
342. D.Temple. *Mater. Sci. Eng. Rep.*, **24** (5), 185 (1999)
343. Y.Chen, S.Patel, Y.Ye, D.T.Shaw, L.Guo. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2119 (1998)
344. A.N.Obratsov, A.P.Volkov, I.Pavlovsky. *Diam. Relat. Mater.*, **9**, 1190 (2000)
345. R.Nesper, H.-J.Muhr. *Chimia*, **52** (10), 571 (1998)
346. H.Ago, F.Cacialli, K.Petrtsch, R.H.Friend, Th.Kugler, W.R.Salaneck, Y.Ono, T.Yamabe, K.Tanaka. *Synth. Met.*, **103**, 2494 (1999)
347. Y.V.Gulyaev, N.I.Sinityn, G.V.Torgashov, S.T.Mevlyut, A.I.Zhbanov, Y.F.Zakharchenko, Z.Y.Kosakovskaya, L.A.Chernozatonskii, O.E.Glukhova, I.G.Torgashov. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **15**, 422 (1997)
348. L.A.Chernozatonskii, Yu.V.Gulyaev, Z.Ya.Kosakovskaya, N.I.Sinityn, G.V.Torgashov, Yu.F.Zakharchenko, E.A.Fedorov, V.P.Val'chuk. *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 63 (1995)
349. W.A.de Heer, W.S.Basca, A.Chatelain, T.Gerfin, R.Humphrey-Baker, L.Forro, D.Ugarte. *Science*, **268**, 845 (1995)
350. W.A.de Heer, A.Chatelain, D.Ugarte. *Science*, **270**, 1179 (1995)
351. J.M.Bonard, J.P.Salvetat, T.Stockli, W.A.de Heer, L.Forro, A.Chatelain. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 918 (1998)
352. Q.H.Wang, T.D.Corrigan, R.P.H.Chang. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3308 (1997)
353. P.G.Collins, A.Zettl. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1969 (1996)
354. A.G.Rinzler, J.H.Hafner, P.Nikolaev, L.Lou, S.G.Kim, D.Tomanek, P.Nordlander, D.T.Colbert, R.E.Smalley. *Science*, **269**, 1550 (1995)
355. J.-M.Bonard, T.Stöckli, F.Maier, W.A.de Heer, A.Châtelain, J.-P.Salvetat, L.Forry. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1441 (1998)
356. C.Wu. *Sci. News*, **154** (8), 116 (1998)
357. J.-M.Bonard, J.-P.Salvetat, T.Stöckli, L.Forry, A.Châtelain. *Appl. Phys. A*, **69**, 245 (1999)
358. V.V.Zhirnov, A.B.Voronin, E.I.Givargizov, A.L.Meshcheryakova. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 2034 (1996)
359. J.M.Kim, W.B.Choi, N.S.Lee, J.E.Jung. *Diam. Relat. Mater.*, **9**, 1184 (2000)
360. J.I.Sohn, S.Lee, Y.-H.Song, S.-Y.Choy, R.-I.Cho, K.-S.Nam. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 901 (2001)
361. W.-K.Hong, H.-C.Shin, S.-H.Tdai, F.-G.Tarntai, H.-C.Cheng. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, Pt. 2, 9A/B, L925 (2000)
362. R.Schlessler, R.Collazzo, C.Bower, O.Zhou, Z.Sitar. *Diam. Relat. Mater.*, **9**, 1201 (2000)
363. D.Lovall, M.Buss, E.Graugnard, R.P.Andres, R.Reifenberger. *Phys. Rev. B*, **61**, 5683 (2000)

364. Y.Saito, K.Hamaguchi, K.Hata, K.Uchida, Y.Tasaka, F.Ikazaki, M.Yumura, A.Kasuya, Y.Nishina. *Nature (London)*, **389**, 554 (1997)
365. Y.Saito, K.Hamaguchi, K.Hata, K.Tothji, A.Kasuya, Y.Nishina, K.Uchida, Y.Tasaka, F.Ikazaki, M.Yumura. *Ultramicroscopy*, **73** (1–4), 1 (1998)
366. R.Z.Ma, C.L.Xu, B.Q.Wei, J.Liang, D.H.Wu, D.J.Li. *Mater. Res. Bull.*, **34**, 741 (1999)
367. L.Dai, A.W.H.Mau. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1891 (2000)
368. P.M.Ajayan. *Adv. Mater.*, **7**, 489 (1995)
369. M.Kusunoki, T.Suzuki, K.Kaneko, M.Ito. *Philos. Mag. Lett.*, **79** (4), 153 (1999)
370. M.Kusunoki, M.Rokkaku, T.Suzuki. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2620 (1997)
371. R.V.Parthasarathy, K.L.N.Phani, C.R.Martin. *Adv. Mater.*, **7**, 896 (1995)
372. T.Kyotani, L.Tsai, A.Tomita. *Chem. Mater.*, **8**, 2190 (1996)
373. G.Che, B.B.Lakshmi, C.R.Martin, E.R.Fischer, R.S.Ruoff. *Chem. Mater.*, **10**, 260 (1998)
374. G.Che, B.B.Lakshmi, E.R.Fischer, C.R.Martin. *Nature (London)*, **393**, 346 (1998)
375. J.S.Suh, J.S.Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2047 (1999)
376. W.Z.Li, S.S.Xie, L.X.Qian, B.H.Chang, B.S.Zou, W.Y.Zhou, R.A.Zhao, G.Wang. *Science*, **274**, 1701 (1996)
377. Z.W.Pan, S.S.Xie, B.H.Chang, C.Y.Wang, L.Lu, W.Y.Zhou, W.Z.Li, L.X.Qian. *Nature (London)*, **394**, 631 (1998)
378. Z.W.Pan, S.S.Xie, B.H.Chang, L.F.Sun, W.Y.Zhou, G.Wang. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 97 (1999)
379. S.Fan, M.G.Chapline, N.R.Franklin, T.W.Tombler, A.M.Cassell, H.Dai. *Science*, **283**, 512 (1999)
380. A.Cassell, N.R.Franklin. *Phys. Status Solidi A*, **182** (1), (2000)
381. J.Kong, H.Soh, A.Cassell, C.F.Quate, H.Dai. *Nature (London)*, **395**, 878 (1998)
382. J.Kong, C.Zhou, A.Morpurgo, H.Soh, C.Marcus, C.Quate, H.Dai. *Appl. Phys. A*, **69**, 305 (1999)
383. A.Cassell, N.R.Franklin, T.W.Tombler, E.M.Chan, J.Han, H.Dai. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7975 (1999)
384. А.Н.Степанова, Е.И.Гиваргизов, В.И.Муратова. В кн. 9 Национальная конференция по росту кристаллов. (Тез. докл.). ИК РАН, Москва, 2000. С. 320
385. H.Kind, J.-M.Bonard, C.Emmenegger, L.-O.Nilsson, K.Hernadi, E.Maillard-Schaller, L.Schlapbach, L.Forry, K.Kern. *Adv. Mater.*, **11**, 1285 (1999)
386. C.N.R.Rao, A.Govindaraj, R.Sen, B.S.Satishkumar. *Mater. Res. Innovat.*, **2** (3), 128 (1998)
387. C.N.R.Rao, R.Sen, B.S.Satishkumar, A.Govindaraj. *Chem. Commun.*, 1525 (1998)
388. S.Huang, L.Dai, A.W.H.Mau. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4223 (1999)
389. Y.Yang, S.Huang, H.He, A.W.H.Mau, L.Dai. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10832 (1999)
390. S.Huang, A.W.H.Mau, T.W.Turney, P.White, L.Dai. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2194 (2000)
391. F.Rohmund, L.K.L.Falk, E.E.B.Campbell. *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 369 (2000)
392. Z.F.Ren, Z.P.Huang, J.H.Xu, P.B.Wang, M.P.Siegal, P.N.Provencio. *Science*, **282**, 1105 (1998)
393. Z.P.Huang, J.W.Xu, Z.F.Ren, J.H.Wang, M.P.Siegal, P.N.Provencio. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3845 (1998)
394. A.M.Bonnot, M.N.Séméria, J.F.Boronat, T.Fournier, L.Pontonnier. *Diam. Relat. Mater.*, **9**, 852 (2000)
395. X.Xu, G.R.Brands. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2549 (1999)
396. C.J.Lee, D.W.Kim, T.J.Lee, Y.C.Choi, Y.S.Park, W.S.Kim, Y.H.Lee, W.B.Choi, N.S.Lee, K.S.Park, J.M.Kim. *Chem. Phys. Lett.*, **312**, 461 (1999)
397. C.J.Lee, D.W.Kim, T.J.Lee, Y.C.Choi, Y.S.Park, W.S.Kim, Y.H.Lee, W.B.Choi, N.S.Lee, J.M.Kim, J.C.Choi, S.C.Yu. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1721 (1999)
398. C.J.Lee, J.Park, S.Y.Kang, J.H.Lee. *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 175 (2000)
399. C.J.Lee, J.H.Park, J.Park. *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 560 (2000)
400. C.J.Lee, J.Park, S.Y.Kang, J.H.Lee. *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 554 (2000)
401. O.M.Küttel, O.Groening, C.Emmenegger, L.Schlapbach. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2113 (1998)
402. Y.Saito, S.Uemura, K.Hamaguchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (3B), L346 (1998)
403. Y.Saito, K.Hamaguchi, S.Uemura, K.Uchida, Y.Tasaka, F.Ikazaki, M.Yumura, A.Kasuya, Y.Nishina. *Appl. Phys. A*, **67**, 95 (1998)
404. Y.Saito. *Bull. Ceramic Soc. Jpn.*, **33**, 434 (1998)
405. Y.Saito, S.Uemura. *Carbon*, **38**, 169 (2000)
406. J.L.Kwo, M.Yokoyama, W.C.Wang, F.Y.Chuang, I.N.Li. *Diam. Relat. Mater.*, **9**, 1270 (2000)
407. Y.Ding, Q.-L.Hang, H.-Z.Zhang, S.-Q.Feng, Z.-G.Bai, D.-P.Yu, Z.-X.Zhang, Z.-Q.Xue, Z.-J.Shi, Y.-F.Lian, Z.-N.Gu. *Chin. Phys. Lett.*, **16**, 117 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 12291 (1999)
408. O.R.Monteiro, V.P.Mammana, M.C.Salvadori, J.W.Ager III, S.Dimitrievic. *Appl. Phys. A*, **71**, 121 (2000)
409. W.B.Choi, Y.H.Lee, N.S.Lee, J.H.Kang, S.H.Park, H.Y.Kim, D.S.Chung, S.M.Lee, S.Y.Chung, J.M.Kim. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, Pt.1, 5A, 2560 (2000)
410. Y.-K.Kwon, D.Tomanek, S.Iijima. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1470 (1999)
411. T.Rueckes, K.Kim, E.Joselevich, G.Y.Tseng, C.-L.Cheung, C.M.Lieber. *Science*, **289**, 94 (2000)
412. J.K.Gimzewski, T.A.Jung, M.T.Cuberes, R.R.Schlittler. *Surf. Sci.*, **386**, 101 (1997)
413. H.Tang, M.T.Cuberes, C.Joachim, J.K.Gimzewski. *Surf. Sci.*, **386**, 115 (1997)
414. T.A.Jung, R.R.Schlittler, J.K.Gimzewski, H.Tang, C.Joachim. *Science*, **271**, 181 (1996)
415. M.F.Crommie, C.P.Lutz, D.M.Eigler. *Science*, **262**, 218 (1993)
416. Ph.Avoiris, I.-W.Lyo, Y.Hasegawa. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 1725 (1993)
417. I.-W.Lyo, Ph.Avoiris. *Science*, **253**, 173 (1991)
418. T.-C.Shen, C.Wang, G.C.Abeln, J.R.Tucker, J.W.Lyding, Ph.Avoiris, R.E.Walkup. *Science*, **268**, 1590 (1995)
419. D.H.Huang, M.Aono. *Surf. Sci.*, **386**, 166 (1997)
420. T.Komeda, R.Hasunuma, H.Mukaida, H.Tokumoto. *Surf. Sci.*, **377–379**, 149 (1997)
421. H.Dai, J.H.Hafner, A.G.Rinzler, D.T.Colbert, R.E.Smalley. *Nature (London)*, **384**, 147 (1996)
422. F.N.Dzegilenko, D.Srivastava, S.Saini. *Nanotechnology*, **9**, 325 (1998)
423. H.Dai, N.Franklin, J.Han. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1508 (1998)
424. A.Okazaki, S.Akita, H.Nishijima, Y.Nakayama. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39 B**, Pt. 1, 6 B, 3744 (2000)
425. D.M.Eigler, E.K.Schweizer. *Nature (London)*, **344**, 524 (1990)
426. J.A.Strosio, D.M.Eigler. *Science*, **254**, 1319 (1991)
427. P.Král, D.Tomanek. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 5373 (1999)
428. T.W.Tombler, C.Zhou, L.Alexseyev, J.Kong, H.Dai, L.Liu, C.S.Jayanthi, M.Tang, S.-Y.Wu. *Nature (London)*, **405**, 769 (2000)
429. K.Tsukagoshi, B.P.Alphenaar, H.Ago. *Nature (London)*, **401**, 572 (1999)
430. J.Hone, B.Batlogy, Z.Benes, A.T.Johnson, J.E.Fisher. *Science*, **289**, 1730 (2000)
431. S.Berber, Y.-K.Kwon, D.Tomanek. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4613 (2000)
432. J.Hone, A.Zettl, M.Whitney. *Synth. Met.*, **103**, 2498 (1999)
433. J.Hone, M.Whitney, C.Piskoti, A.Zettl. *Phys. Rev. B*, **59**, R2514 (1998)
434. M.Endo, C.Kim, K.Nishimura, T.Fujino, K.Miyashita. *Carbon*, **38**, 183 (2000)
435. J.Zhao, A.Buldum, J.Han, J.P.Lu. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1706 (2000)
436. B.Gao, A.Kleinhammes, C.Bower, L.Fleming, Y.Wu, O.Zhou. *Chem. Phys. Lett.*, **307**, 153 (1999)
437. E.Frackowiak, S.Gautier, H.Gaucher, S.Bonnamy, F.Beguina. *Carbon*, **37**, 61 (1999)
438. F.Leroux, K.Metenier, S.Gautier, E.Frackowiak, S.Bonnamy, F.Beguina. *J. Power Sources*, **81–82** (1–2), 317 (1999)

439. S.Gautier, E.Frackowiak, S.Bonnamy, F.Beguin. In *Proceedings of Electrochemical Society 1998. (Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerene and Related Materials)*. P. 1291; *Chem. Abstr.*, **129**, 307743 (1998)
440. V.A.Nalimova. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **310**, 5, (1998)
441. D.E.Sklovsky, H.Gaucher, G.H.Bondarenko, S.Menu, F.Beguin, S.Bonnamy, J.Conard, V.A.Nalimova. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **310**, 165 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 75448 (1998)
442. G.T.Wu, C.S.Wang, X.B.Zhang, H.S.Tang, Z.F.Qi, W.Z.Li. *J. Power Sources*, **75** (1), 175 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 218927 (1998)
443. G.Sandrock. *J. Alloys Compd.*, **293–295**, 877 (1999)
444. A.C.Dillon, K.M.Jones, T.A.Bekkedahl, C.H.Kiang, D.S.Bethune, M.J.Heben. *Nature (London)*, **386**, 377 (1997)
445. C.Journet, W.K.Maser, P.Bernier, A.Loiseau, M.Lamy de la Chapelle, S.Lefrant, P.Denierd, R.Lee, J.E.Fischer. *Nature (London)*, **388**, 756 (1997)
446. A.Chambers, C.Park, R.T.K.Baker, N.M.Rodriguez. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4253 (1998)
447. P.Chen, X.Wu, J.Lin, K.L.Tan. *Science*, **285**, 91 (1999)
448. H.M.Cheng, C.Liu, H.T.Cong, M.S.Dresselhaus. *Carbon*, **37**, 1649 (1999)
449. C.Liu, Y.Fan, M.Liu, H.T.Cong, H.M.Dresselhaus. *Science*, **286**, 1127 (1999)
450. Y.Ye, C.C.Ahn, C.Witham, B.Fultz, J.Liu, A.G.Rinzler, D.Colbert, K.A.Smith, R.E.Smallley. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2307 (1999)
451. R.R.Bacsa, Ch.Laurent, A.Peigney, W.S.Bacsa, Th.Vaugien, A.Rousset. *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 566 (2000)
452. *Chem. Eng. News*, **77** (27), 29 (1999)
453. R.T.Yang. *Carbon*, **38**, 623 (2000)
454. C.Park, P.E.Anderson, A.Chambers, C.D.Tan, R.Hidalgo, N.M.Rodriguez. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10572 (1999)
455. G.C.Carter, F.L.Carter. In *Metal–Hydrogen Systems*. (Ed. T.N.Veziroglu). Pergamon Press, Oxford, 1981. P. 503
456. S.Hynek, W.Füller, J.Bentley. *Int. J. Hydrog. Energy*, **22**, 601 (1997)
457. J.E.Fischer. *Chem. Innovat.*, **30** (10), 21 (2000)
458. Б.П.Тарасов, Н.Ф.Гольдшлегер, А.П.Моравский. *Ученые химии*, **70**, 149 (2001)
459. C.Nützenadel, A.Züttel, D.Chartouni, L.Schlapbach. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 30 (1999)
460. N.Rajalakshmi, K.S.Dhathathrean, A.Gavindaraj, B.S.Satishkumar. *Electrochim. Acta*, **45**, 4511 (2000)
461. M.R.Pederson, J.Q.Broughton. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2689 (1992)
462. M.Rzepka, P.Lamb, M.A.de la Casa-Lillo. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10894 (1998)
463. Q.Wang, J.K.Johnson. *J. Chem. Phys.*, **110**, 577 (1999)
464. Q.Wang, J.K.Johnson. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 277 (1999)
465. F.Darkrim, D.Levesque. *J. Chem. Phys.*, **109**, 4981 (1998)
466. S.M.Lee, K.S.Park, Y.Ch.Choi, Y.S.Park, J.M.Bok, D.J.Bae, K.S.Nahm, Y.G.Choi, S.Ch.Yu, N.-G.Kim, T.Frauenheim, Y.H.Lee. *Synth. Met.*, **113**, 209 (2000)
467. S.M.Lee, Y.H.Park. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2877 (2000)
468. V.Simonyan, P.Diep, J.K.Johnson. *J. Chem. Phys.*, **111**, 9778 (1999)
469. K.A.Williams, P.C.Eklund. *Chem. Phys. Lett.*, **320**, 352 (2000)
470. R.H.Baughman. *Science*, **290**, 1310 (2000)
471. C.Niu, E.K.Siche, R.Hoch, D.Moy, H.Tennent. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1480 (1997)
472. C.Liu, A.J.Bard, F.Wudl, I.Weitz, J.R.Heath. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2**, 577 (1999)
473. R.Ma, J.Liang, B.Wei, B.Jang, C.Xu, D.Wu. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 2563 (1999)
474. J.Kong, N.R.Franklin, C.Zhou, M.G.Chapline, S.Peng, K.Cho, H.Dai. *Science*, **287**, 622 (2000)
475. J.R.Wood, H.H.Wagner. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2883 (2000)
476. J.K.Campbell, L.Sun, R.M.Crooks. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3779 (1999)
477. J.-J.Davis, R.J.Coles, H.A.O.Hill. *J. Electroanal. Chem.*, **440** (1–2), 279 (1997); *Chem. Abstr.*, **128**, 120894 (1998)
478. Z.Guo, P.J.Sadler, S.C.Tsang. *Adv. Mater.*, **10**, 701 (1998)
479. F.Balavoine, P.Schultz, C.Richard, V.Mallouh, T.W.Ebbesen, C.Mioskowski. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 1912 (1999)
480. J.H.Hafner, C.L.Cheung, C.M.Lieber. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9750 (1999)
481. J.H.Hafner, C.L.Cheung, C.M.Lieber. *Nature (London)*, **398**, 761 (1999)
482. C.L.Cheung, J.H.Hafner, C.M.Lieber. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **97**, 3809 (2000)
483. C.L.Cheung, J.H.Hafner, T.W.Odom, K.Kim, C.M.Lieber. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3136 (2000)
484. H.Nishijima, S.Kamo, S.Akita, Y.Nakayama, K.I.Hohmura, S.H.Yishimura, K.Takahashi. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 4061 (1999)
485. Y.Nakayama, H.Nishijima, S.Akita, K.I.Hohmura, S.H.Yoshimura, K.Yakeyashi. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**, 661 (2000)
486. R.M.D.Stevens, N.A.Frederick, B.L.Smith, D.E.Morse, G.D.Stucky, P.K.Hansma. *Nanotechnology*, **11**, 1 (2000)
487. R.Stevens, C.Nguyen, A.Cassell, L.Delzeit, M.Meyyappan, J.Han. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3453 (2000)
488. J.A.Harrison, S.J.Stuart, D.H.Robertson, C.T.White. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9682 (1997)
489. S.S.Wong, A.T.Woolley, T.W.Odom, J.-L.Huang, P.Kim, D.V.Vezenov, C.M.Lieber. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3465 (1998)
490. N.Choi, T.Uchihashi, H.Nishijima, T.Ishida, W.Mizutani, M.Ishikawa, H.Tokumoto. *Jpn. J. Appl. Phys. B*, **39**, Pt.1, 6B, 3707 (2000)
491. F.-X.Zha, R.Czerw, D.L.Carroll, Ph.Kohler-Redlich, B.-Q.Wei, A.Loiseau, S.Roth. *Phys. Rev. B*, **61**, 4884 (2000)
492. S.S.Wong, J.D.Harper, P.T.Lansbury, C.M.Lieber. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 603 (1998)
493. A.T.Woolley, G.Guillemette, C.L.Cheung, D.E.Housman, C.M.Lieber. *Nat. Biotechnol.*, **18**, 760 (2000)
494. K.I.Hohmura, Y.Itokazu, S.H.Yoshimura, G.Mizuguchi, Y.Masamura, K.Takeyasu, Y.Shioimi, T.Tsurimoto, H.Nishijima, S.Akita, Y.Nakayama. *J. Electron. Microscopy*, **49**, 415 (2000)
495. T.Uchihashi, N.Choi, M.Tanigawa, M.Ashino, Y.Sugawara, H.Nishijima, S.Akita, Y.Nakayama, H.Tokumoto, K.Yokoyama, S.Morita, M.Ishikawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, Pt. 2, 8B, L887 (2000)
496. S.B.Arnason, A.G.Rinzler, Q.Hudspeth, A.F.Habard. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2842 (1999)
497. J.Li, A.M.Cassell, H.Dai. *Surf. Interface Anal.*, **28** (1), 8 (1999)
498. T.W.Ebbesen, P.M.Ajayan. *Nature (London)*, **358**, 220 (1992)
499. N.M.Rodriguez, M.S.Kim, R.T.Baker. *J. Phys. Chem.*, **98**, 13108 (1994)
500. B.Coq, J.M.Planeix, V.Brotons. *Appl. Catal. A, Gen.*, **173**, 175 (1998)
501. V.Brotons, B.Coq, J.M.Planeix. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **116**, 397 (1997)
502. J.M.Planeix, N.Coustel, B.Coq, V.Brotons, P.S.Kumbhar, R.Dutartre, P.Geneste, P.Bernier, P.M.Ajayan. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7935 (1994)
503. J.Z.Luo, L.Z.Gao, Y.L.Leung, C.T.Au. *Catal. Lett.*, **66** (1–2), 91 (2000)
504. P.J.Britto, K.S.V.Santhapam, A.Rubio, J.A.Alonso, P.M.Ajayan. *Adv. Mater.*, **11**, 154 (1999)
505. K.Murata, K.Kaneko, F.Kokai, K.Takahashi, M.Yudasaka, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 14 (2000)
506. J.A.Nisha, M.Yudasaka, S.Bandow, F.Kokai, K.Takahashi, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 381 (2000)
507. R.-H.Xie. *Nuovo Cimento*, **19**, 1867 (1997)
508. R.Xie, J.Jiang. *J. Appl. Phys.*, **83**, 3001 (1998)
509. R.Xie, J.Jiang. *Chem. Phys. Lett.*, **280**, 66 (1997)
510. R.Xie, J.Jiang. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1029 (1997)
511. R.-H.Xie. *J. Chem. Phys.*, **108**, 3626 (1998)
512. R.H.Xie, Q.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 211 (1999)
513. R.H.Xie. *Chem. Phys. Lett.*, **310**, 379 (1999)
514. V.Margulis, T.Sizikova. *Physica B*, **245**, 173 (1998)
515. X.Wan, J.Dong, D.Xing. *Phys. Rev. B*, **58**, 6756 (1998)
516. J.Jiang, J.Dong, X.Wan, D.Xing. *J. Phys. B, At. Mol. Opt. Phys.*, **31**, 3079 (1998)

517. V.I.A. Margulis, E.A. Gaiduk, E.N. Zhidkin. *Diam. Relat. Mater.*, **8**, 1240 (1999)
518. S. Wang, W. Huang, H. Yang, Q. Gong, Z. Shi, X. Zhou, D. Qiang, Z. Gu. *Chem. Phys. Lett.*, **320**, 411 (2000)
519. L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Bacou, C. Journet, C. Goze, M. Andrieux, M. Brunet, F. Lafonta, P. Bernier, F. Hache. *Chem. Phys. Lett.*, **307**, 317 (1999)
520. S.R. Mishra, H.S. Rawat, S.C. Mehendale, K.C. Rustagi, A.K. Sood, R. Bandyopadhyay, A. Govindaraj, C.N.R. Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 510 (2000)
521. X. Sun, R.Q. Yu, G.Q. Xu, T.S.A. Hor, W. Ji. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3632 (1998)
522. P. Chen, X. Wu, X. Sun, J. Liu, W. Ji, K.L. Tan. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2548 (1999)
523. X. Liu, J. Si, B. Chang, G. Xu, Q. Yang, Z. Pan, S. Xie, P. Ye, J. Fan, M. Wan. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 164 (1999)
524. K. Bubke, H. Gnewuch, H. Hempstead, J. Hammer, M.L.H. Green. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1906 (1997)
525. P. Kim, C.M. Lieber. *Science*, **286**, 2148 (1999)
526. A. Globus, D. Bailey, J. Han, R. Jaffe, C. Levit, R. Merkle, D. Srivastava. *J. Br. Interplanet. Soc.*, **51**, 145 (1998)
527. A. Globus, C. Bauschlicher, J. Han, R. Jaffe, C. Levit, D. Srivastava. *Nanotechnology*, **9**, 192 (1998)
528. B.S. Files. *J. Nanopart. Res.*, **1**, 507 (1999)
529. B.S. Files. *Proceedings NanoSpace '98*. Houston, TX, 1998
530. J. Han, A. Globus, R. Jaffe, G. Deardorff. *Nanotechnology*, **8** (3), 95 (1997)
531. D. Srivastava. *Nanotechnology*, **8** (4), 186 (1997)
532. R.E. Tuzun, K. Sohlberg, D.W. Noid, B.G. Sumpter. *Nanotechnology*, **9** (1), 37 (1998)
533. J. Cumings, A. Zettl. *Science*, **289**, 602 (2000)
534. M.-F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, R.S. Ruoff. *Science*, **287**, 637 (2000)
535. M.-F. Yu, M.J. Dyer, G.D. Skidmore, H.W. Rhors, X.K. Lu, K.D. Ausman, J.R.V. Ehr, R.S. Ruoff. *Nanotechnology*, **10**, 244 (1999)
536. M.-F. Yu, B.I. Yakobson, R.S. Ruoff. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8764 (2000)
537. P.M. Ajayan, J.-C. Charlier, A.G. Rinzler. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 14199 (1999)
538. Q. Jiang, N. Aya, F.G. Shi. *Appl. Phys. A*, **64**, 627 (1997)
539. R. Raj. *Phys. Status Solidi A*, **166**, 529 (1998)
540. C. Carraro. *Phys. Rev. B*, **61**, R16351 (2000)
541. A.F. Morpurgo, J. Kong, C.M. Marcus, H. Dai. *Science*, **286**, 283 (1999)
542. В.И. Цебро, О.Е. Омеляновский. *Успехи физ. наук*, **170**, 906 (2000)
543. M. Su, Y. Li, B. Maynor, A. Buldum, J.P. Lu, J. Liu. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6505 (2000)
544. A.K. MacKnight, A. Zakhidov, R. Baughman, M. Grac, V. Rakov, V. Ufimtsev, O. Jouravlev. *NASA Microgravity. Materials of Scientific Conference. (Preprint)*. Huntsville, AL, 2000
545. M. Ishigami, J. Cumings, A. Zettl, S. Chen. *Chem. Phys. Lett.*, **319**, 457 (2000)
546. J.L. Hutchison, N.A. Kiselev, E.P. Krinichnaya, A.V. Krestinin, R.O. Loutfy, A.P. Morawsky, V.E. Muradyan, E.D. Obraztsova, J. Sloan, S.V. Terekhov, D.N. Zakharov. *Carbon*, **39**, 761 (2001)
547. J.M. Calderon Moreno, S.S. Swamy, T. Fujino, M. Yoshimura. *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 317 (2000)
548. M.L. Terranova, S. Piccirillo, V. Sessa, P. Sbornicchia, M. Rossi, S. Botti, D. Manno. *Chem. Phys. Lett.*, **327**, 284 (2000)
549. N. Grobert, M. Terrones, S. Trasobares, K. Kondratos, H. Terrones, J. Olivares, J.P. Jang, Ph. Redlich, W.K. Hsu, C.L. Reeves, D.J. Wallis, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, A.J. Pidduck, H.W. Kroto, D.R.M. Walton. *Appl. Phys. A*, **70** (2), 175 (2000)
550. A.A. Setlur, S.P. Doherty, J.Y. Dai, R.P.H. Chang. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3008 (2000)
551. Y. Ando, X. Zhao, K. Hirahata, K. Suenaga, S. Bandow, S. Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 580 (2000)
552. V.D. Blank, I.G. Gorlova, J.L. Hutchison, N.A. Kiselev, A.B. Ormont, E.V. Polyakov, J. Sloan, D.N. Zakharov, S.G. Zytsev. *Carbon*, **38**, 1217 (2000)
553. A.T. Matveev, D. Golberg, V.P. Novikov, L.L. Klimovich, Y. Bando. *Carbon*, **39**, 155 (2001)
554. *Chem. Eng. News*, **78** (9), 36 (2000)
555. W.Z. Li, L.X. Qian, S.F. Qian, W.Y. Zhou, G. Wang, C.S. Fu, R.A. Zhao, S.S. Xie. *Sci. China A*, **39**, 657 (1996)
556. R.L. Vander Wal, T.M. Tichich, V.E. Curtis. *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 217 (2000)
557. R.L. Vander Wal. *Chem. Phys. Lett.*, **324**, 217 (2000)
558. R. Kamalarakan, M. Terrones, T. Seeger, Ph. Kohler-Redlich, M. Rühle, Y.A. Kim, T. Hayashi, M. Endo. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3385 (2000)
559. В.В. Чесноков, Р.А. Буянов. *Успехи химии*, **69**, 675 (2000)
560. В.К. Французов, А.П. Петрусенко, Б.В. Пешнев, Ф.Л. Лапидус. *Химия твердого топлива*, (2), 52 (2000)
561. *Phys. World*, **3**, 6 (2000)
562. K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Iijima. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5384 (2000)
563. Д.В. Кирин, Н.Н. Бреславская, П.Н. Дьячков. *Докл. АН*, **374**, 68 (2000)
564. C. Zhou, J. Kong, E. Yenilmez, H. Dai. *Science*, **290**, 1552 (2000)
565. M. Ouyang, J.-L. Huang, C.L. Cheung, C.M. Lieber. *Science*, **291**, 97 (2001)
566. E. Nagao, H. Nishijima, S. Akita, Y. Nakayama, J.A. Dvorak. *J. Electron Microscopy*, **49**, 453 (2000)
567. M.P. Mattson, R.C. Haddon, A.M. Rao. *J. Mol. Neurosci.*, **14**, 175 (2000)
568. R.Q. Long, R.T. Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2058 (2001)
569. Y. Jiang, Y. Wu, S. Zhang, C. Xu, W. Yu, Y. Xie, Y. Qian. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12383 (2000)
570. L. Ji, J. Lin, H.C. Zeng. *Chem. Mater.*, **12**, 3466 (2000)
571. J.N. Coleman, D.F. O'Brian, A.B. Dalton, B. McCarthy, B. Lahr, A. Drury, R.C. Barclie, W.J. Blau. *Chem. Commun.*, 2001 (2000)
572. Z. Shi, Y. Lian, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, Q. Gong, H. Li, S.-L. Zhang. *Chem. Commun.*, 461 (2000)
573. R. Ma, B.-Q. Wei, C. Xu, J. Liang, D. Wu. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1813 (2000)

THE CHEMISTRY AND APPLICATION OF CARBONS NANOTUBES

E.G. Rakov

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

9, Miusskaya pl., 125047 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)490-7523

The main chemical and physicochemical properties and methods of modification of carbon nanotubes, a new promising material, are considered. The established and potential applications of nanotubes are described.

Bibliography — 573 references.

Received 13th February 2001