Дәріс 5. Графен мен нанотүтікшелердің қолданылуы: электроника, энергия сақтау, медицина

Дәрістің жоспары:

1 Графен мен көміртекті нанотүтікшелердің қолдануға негіз болатын қасиеттері
2 Наноэлектроникада қолданылуы
3 Энергияны сақтау және түрлендіру құрылғыларында қолданылуы
4 Медицина мен биотехнологияда қолданылуы
5 Қолдану мәселелері мен даму бағыттары

1 Графен мен КНТ қасиеттері: қолдануға негіз

Графен – көміртек атомдары бал ұясы тәрізді гексагональды торға орналасқан бір атомдық қалыңдықтағы қабат. Ол 2004 жылы А. Гейм мен К. Новоселов тобы графитті скотч лентамен қабаттап ажырату арқылы алды, 2010 жылы осы жұмысқа Нобель сыйлығы берілді. Графен – көміртекті түтікшелердің (оралған қабат), фуллерендердің (сфераға жиналған қабат) және графиттің (қабаттардың жиынтығы) құрылымдық негізі. Сондықтан графен мен КНТ-ның қасиеттері көп жағынан ұқсас, бұл олардың қолданылу аймақтарының жақындығын түсіндіреді.

Қолдану үшін маңызды қасиеттері 5.1-кестеде берілген. Көрсетілген мәндер идеал, ақаусыз үлгілерге жатады, нақты материалдарда әдетте төмен болады.

Кесте 5.1 – Графен мен бір қабырғалы КНТ қасиеттерінің шамамен алынған мәндері

Қасиет	**Графен**	**БҚКНТ**
Заряд тасымалдаушылардың қозғалғыштығы, $см^2/(В·с)$	шамамен 200 000 дейін (ілінген үлгіде)	10^4–10^5 шамасында
Жылу өткізгіштік, Вт/(м·К)	шамамен 3000–5000	шамамен 3000 дейін
Юнг модулі	шамамен 1 ТПа	1–5 ТПа
Созылуға беріктік	шамамен 130 ГПа	50–150 ГПа (жеке түтікше)
Оптикалық жұтылу	шамамен 2,3% (бір қабат)	диаметр мен хиральдыққа тәуелді
Меншікті беті, $м^2/г$	теориялық шамамен 2630	шамамен 1300 дейін (теория)
Электрлік типі	нөлдік зонасы бар жартылай металл	металдық немесе жартылайөткізгіш

Графенде Дирак нүктесі маңында электрон энергиясы толқындық векторға сызықты тәуелді ($E = \hbar \cdot v_F \cdot k$), сондықтан электрондар тыныштық массасыз бөлшектер тәрізді қозғалады, Ферми жылдамдығы шамамен 10^6 м/с. Осыған байланысты қозғалғыштық өте жоғары. Қозғалғыштық μ өткізгіштікпен $\sigma = n \cdot e \cdot \mu$ қатынасы арқылы байланысты (n – тасымалдаушылар концентрациясы, e – электрон заряды).

Тыйым салынған зонаның болмауы графенді өте жақсы өткізгіш етеді, бірақ логикалық транзисторларға пайдалануды қиындатады: ток толық сөнбейді. КНТ-да керісінше, диаметріне және хиральдығына байланысты жартылайөткізгіш түрлерінің зонасы бар ($E_g \approx 0{,}8/d$ эВ, d – диаметр, нм), сондықтан транзистор жасауға қолайлы. Графенде зона ені оны нанотаспаларға кесу, екі қабатты графенге электр өрісін салу немесе химиялық модификациялау арқылы ашылады.

Алу әдістерінің қолдануға әсері

Қолданылатын жерге қарай әртүрлі графен алынады. Механикалық қабаттау (эксфолиация) сапасы өте жоғары, бірақ көлемі кішкентай үлгі береді – зерттеу үшін. Мыс фольгада CVD әдісімен өсіру үлкен ауданды бір қабатты графен береді (электроника, мөлдір электродтар). Кремний карбидінің термиялық ыдырауы (эпитаксиалды өсу) жалпақ пластиналарда өсіруге мүмкіндік береді. Графит оксидін химиялық тотықтыру, кейін қалпына келтіру (rGO) арқылы алу арзан, көп мөлшерде алынады және композиттер мен энергия сақтау құрылғыларында қолданылады. Сұйықтықта графитті ультрадыбыспен қабаттау графен сиялары мен паста жасауға қолданылады.

2 Наноэлектроникада қолданылуы

2.1 Өрісті транзисторлар

Транзистордың өлшемі кішірейген сайын кремнийдің физикалық шектеулері (шағын арналарда токтың ағып кетуі, қызу) күшейеді. КНТ – диаметрі 1–2 нм ұзын бір өлшемді өткізгіш, оның арнасында электростатикалық басқару өте жақсы жүзеге асады. Бірінші КНТ негізіндегі өрісті транзисторлар 1998 жылы жасалды, кейіннен олардың параметрлері кремнийге жақындады. 2013 жылы Стэнфорд университетінде КНТ негізіндегі қарапайым компьютер жасалды, 2019 жылы MIT зерттеушілері мыңдаған КНТ-транзисторлары бар 16 биттік RISC-V микропроцессорын көрсетті. Бұл

жұмыстар технологияның мүмкіндігін дәлелдегенімен, өнеркәсіптік өндіріске әлі жеткен жоқ.

КНТ-транзистордың негізгі мәселелері: түтікшелер қоспасынан 99,99% дейінгі тазалықтағы жартылайөткізгішті сұрыптау (алдыңғы дәрісте айтылғандай, үштен бірі металдық), түтікшелерді пластинада реттеп орналастыру және контактілердің кедергісі. Графен транзисторлары жоғары жиілікті (радиожиілікті) күшейткіштерде, шамамен ондаған гигагерц пен жүздеген гигагерц диапазонында жұмыс істей алады, бірақ логикада қолдану әзірше қиын.

2.2 Мөлдір және икемді өткізгіш электродтар

Сенсорлық экрандар, күн батареялары және OLED дисплейлерде индий мен қалайы оксиді (ITO) кең таралған, бірақ индий қымбат әрі сынғыш. Графен бір қабатта жарықтың шамамен 97,7% өткізеді және майысқанда өткізгіштігін сақтайды, сондықтан икемді дисплейлерде ITO-ға баламалы қарастырылады. Графен қабықшасының беттік кедергісі қабат санына және допирлеуге байланысты (бір қабатта шамамен 100–1000 Ом/□, допирлеумен төмендейді). Осындай мақсатта КНТ торлары да қолданылады.

2.3 Сенсорлар

Графен мен КНТ-ның барлық атомы бетте орналасқан, сондықтан бетке молекуланың адсорбциялануы өткізгіштікті өзгертеді. Осы принциппен газ сенсорлары (NO_2, NH_3, CO), химиялық және биологиялық сенсорлар жасалады, олар жеке молекулаларды тіркеуге дейін жетуі мүмкін. Иілу мен қысымды өлшейтін тензосенсорлар киілетін электроникада қолданылады.

2.4 Байланыс өткізгіштері, жылу басқару және басқа қолданылу

Микросхемадағы мыс өткізгіштердің (интерконнекттердің) өлшемі кішірейгенде кедергісі күрт өседі, сол себепті КНТ мен графен ток тығыздығы жоғары (шамамен 10^9 А/см²) баламалы өткізгіш ретінде зерттелуде. Жоғары жылу өткізгіштікті пайдаланып, электрондық құрылғыларда жылу таратқыш қабаттар жасалады. Электромагниттік сәулеленуден қорғайтын қаптамалар, өріс эмиссиялық катодтар (рентген түтіктері, дисплейлер) мен фотодетекторлар да мысал бола алады.

3 Энергияны сақтау және түрлендіру

3.1 Суперконденсаторлар

Суперконденсаторда (иондистор) энергия электрод–электролит шекарасында иондардың қос электрлік қабатын түзіп жиналады. Оның сыйымдылығы электрод бетінің ауданына тура пропорционал:

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A / d, \quad E = C \cdot U^2 / 2, \quad (1)$$

мұндағы ε – орта диэлектрлік өтімділігі, ε_0 – электр тұрақтысы, A – электродтың тиімді ауданы, d – қос қабат қалыңдығы, U – кернеу, E – жиналған энергия. Меншікті беті үлкен графен, rGO және КНТ өте жақсы электродтық материал: теориялық сыйымдылығы графен үшін шамамен 550 Ф/г, бірақ нақты жағдайда графен қабаттары бір-біріне қайта қабысып (агрегация), беттің көп бөлігі электролитке қолжетімсіз болады, сондықтан нақты мәндер әлдеқайда төмен. Қабаттардың арасына КНТ немесе басқа бөлшектер орналастыру, кеуекті (3D) графенді көбікті құрылымдар жасау бұл мәселені шешеді. Тағы бір кең таралған тәсіл – графенді псевдосыйымдылық беретін материалдармен (MnO_2, RuO_2, өткізгіш полимерлер: полианилин, полипиррол) біріктіру.

3.2 Литий-ионды және басқа аккумуляторлар

Литий-ионды аккумуляторлардың анодында графит қолданылады, теориялық меншікті сыйымдылығы шамамен 372 мА·сағ/г (LiC_6). КНТ мен графен қосылған электродтарда өткізгіштік жақсарады және қуат тығыздығы артады; олар кремний, қалайы оксиді, металл оксидтерінің көлемі литиймен әрекеттескенде өзгеретін (кремний үшін 300% дейін) бөлшектерін тұрақтандырып, электродтың бұзылуын азайтады. Кремний/графен композиттері қазіргі кезде ең перспективалы анод материалдарының қатарында. Литий–күкірт аккумуляторларында КНТ пен графен күкіртке өткізгіш каркас болып, полисульфидтердің еріп кетуін тежейді. Катодта КНТ – өткізгіш қоспа ретінде қолданыс тапқан ($LiFePO_4$, NMC), ал өнеркәсіпте КНТ-ны өткізгіш қоспа ретінде қолдану ең жылдам өсіп келе жатқан салалардың бірі.

3.3 Күн элементтері

Графен мен КНТ күн элементтерінде мөлдір электрод, кемтік тасымалдаушы қабат, перовскит және органикалық элементтерде кері электрод, сонымен қатар КНТ–кремний гетеротүйіскен ретінде қолданылады. Олар материал құнын төмендетеді және икемді элементтер жасауға мүмкіндік

береді. Мұндай құрылғылардың тиімділігі кремнийдің үздік үлгілерінен төмен, дегенмен зерттеулер жалғасуда.

3.4 Сутек энергетикасы және катализ

4-дәрісте айтылғандай, КНМ сутекті отын элементтерінде және сутек сақтау құрылғыларында қолданылады. Азотпен допирленген КНТ мен графен отын элементтерінде оттектің тотықсыздануы реакциясы үшін платинаға арзан баламалы катализатор болуы мүмкін. Сутекті физикалық сорбциялау бөлме температурасында аз (масс. бірнеше пайыздан төмен) болғандықтан, көміртекті материалдарды сутек сақтауға қолдану әлі зерттеу сатысында.

Кесте 5.2 – Энергетикада көміртекті наноматериалдардың рөлі

Құрылғы	**Материал**	**Атқаратын қызметі**
Суперконденсатор	Графен, rGO, КНТ, олардың композиттері	Үлкен беті бар электрод, өткізгіш каркас
Li-ион аккумуляторы	КНТ, графен, Si/графен	Өткізгіш қоспа, анод, көлем өзгерісін тұрақтандыру
Li–S аккумуляторы	Графен, КНТ каркасы	Күкіртті ұстау, электронды өткізу
Күн элементі	Графен, КНТ торлары	Мөлдір электрод, зарядты тасымалдау
Отын элементі	N-допирленген КНТ, графен	Катализатор немесе катализатор тірегі

4 Медицина мен биотехнологияда қолданылуы

Биомедицинада көбіне графен оксиді (GO), rGO, функционалданған КНТ және графен кванттық нүктелері пайдаланылады. Себебі бұл материалдар суда тұрақты дисперсия түзуі керек. Алдыңғы дәрісте қарастырылған модификация (полиэтиленгликольмен қаптау, –COOH топтары, биомолекулалармен байланыстыру) осы жерде шешуші рөл атқарады.

4.1 Дәрілерді нысаналы жеткізу

Графен бетінің үлкендігі мен КНТ қуысы дәрілерді, гендерді немесе ДНҚ/РНҚ молекулаларын көп мөлшерде тасымалдауға мүмкіндік береді. Дәрі молекулалары π–π әсерлесуі немесе ковалентті байланыс арқылы бекітіледі (мысалы, ароматты құрылымды доксорубицин графенге жақсы адсорбцияланады). КНТ клетка мембранасынан өтіп, дәрілерді жасуша ішіне жеткізе алады. Тасымалдағышты қатерлі ісік жасушаларына бағыттау үшін

бетіне антидене, фолий қышқылы сияқты нысаналаушы молекулалар қосады. Дәрінің бөлінуі pH (ісік ұлпасында қышқылдау) немесе жарық арқылы басқарылады.

4.2 Фототермиялық және фотодинамикалық терапия

Графен мен КНТ жақын инфрақызыл (NIR) аймақтағы сәулені жақсы жұтып, оны жылуға айналдырады, ал бұл аймақтағы жарық биологиялық ұлпаға тереңірек енеді. Ісік жасушасына жинақталған нанобөлшек лазер сәулесімен жылытылып (шамамен 42–45 °C-тан жоғары), жасушаның қызып өлуіне әкеледі; сау ұлпаға зақым аз болады. Фотосенсибилизаторлармен біріктіру фотодинамикалық терапиямен бірге қолдануға мүмкіндік береді.

4.3 Биосенсорлар және диагностика

Графен мен КНТ негізіндегі өрісті транзисторлы биосенсорлар глюкозаны, белоктарды, ДНҚ тізбектерін, вирусты және басқа биомаркерлерді өте аз концентрацияда анықтай алады. Рецептор молекуласы (антидене, аптамер, фермент) түтікше немесе графен бетіне бекітіледі, нысана молекула байланысқанда өткізгіштік өзгереді. Осындай сенсорлар қанда глюкозаны үздіксіз өлшейтін жүйелерде, тез диагностикада (мысалы, вирустық инфекция) зерттелуде. Оптикалық қасиеттері (КНТ-ның NIR-флуоресценциясы, графен кванттық нүктелері) биобейнелеу мен in vivo бақылауға пайдаланылады.

4.4 Тіндік инженерия, имплантаттар, нейроинтерфейстер

Графен мен КНТ жасуша өсіп-өнуін қолдайтын каркас (скаффолд) құрамына енгізіліп, сүйек, шеміршек, жүйке ұлпасының қалпына келуіне әсер етеді. Өткізгіштік жүйке және жүрек ұлпаларының электрлік сигнал алмасуын жақсартады. Графен және КНТ электродтары ми мен жүйке сигналдарын жазуға, ынталандыруға арналған икемді интерфейстерде қолданылады, бұл олардың мөлдірлігі (бір мезгілде оптикалық бейнелеуге мүмкіндік) мен биоүйлесімділігіне және мықтылығына байланысты. Сонымен қатар полимер, гидрогель және сүйек цементтерінің механикалық қасиеттерін жақсарту үшін, антибактериялық жабындар жасау үшін қолданылады: графен оксиді бактерия мембранасын бұзып, оларға уытты әсер етеді.

4.5 Уыттылық мәселесі

Медицинада қолдануды шектейтін негізгі қауіп – наноматериалдардың организмге әсері. Ұзын, қатты КНТ тыныс алу жолына түскенде асбестке ұқсас

әсер етіп, өкпеде қабыну тудыруы мүмкін екені жануарларға жасалған зерттеулерде көрсетілген. Уыттылық түтікшенің ұзындығына, диаметріне, тазалығына (қалдық катализатор металдар), беттік химиясына және дозаға тәуелді. Функционалданған, қысқа, ыдырайтын түрлері қауіпсізірек болады. Сондықтан клиникалық қолдану үшін ұзақ мерзімді уыттылықты, организмде таралуы мен шығарылуын зерттеу, стандарттау қажет. Қазіргі кезде бұл материалдардың көпшілігі клиникаға дейінгі зерттеу сатысында.

5 Қолдану мәселелері мен даму бағыттары

- **Өндіріс және сапа:** ірі көлемде бірдей сапалы және арзан графен мен КНТ алу; алу әдісінен алу әдісіне қасиеттердің өзгеруі;
- **Электроникада:** металдық және жартылайөткізгіш КНТ-ны бөлу, графенде зона ашу, контактілер кедергісін төмендету;
- **Энергетикада:** қабаттардың агрегациясын болдырмау, электрод тығыздығын арттыру, құнын төмендету;
- **Медицинада:** ұзақ мерзімді уыттылық, ұлпамен әрекеттесуі, ретке келтіру және стандарттау;
- **Экология:** су тазарту мембраналарында қолдану, наноматериалдардың қоршаған ортаға әсерін және қалдықтарын кәдеге жарату жолдарын бағалау.

Осы мәселелерге қарамастан, көміртекті наноматериалдардың нарығы өсіп келеді. Қазіргі таңда КНТ көбіне аккумулятор электродтарында өткізгіш қоспа ретінде және композиттерде, ал графен қорғаныс жабындарында, композиттерде және өткізгіш сияларда өндірістік қолданыс тапты. Электроника мен медицинадағы қолданыстар әлі зерттеу және әзірлеу сатысында.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Графеннің қандай қасиеттері оны электроникада қолдануға негіз болады?
2. Не себепті КНТ транзистор жасауға қолайлы, ал графен қиындық тудырады?
3. Суперконденсатордың сыйымдылығы неге тәуелді? Графен электродының артықшылығы мен мәселесі қандай?

4. Литий-ионды аккумуляторларда КНТ мен графен қандай қызмет атқарады?
5. Көміртекті наноматериалдарды медицинада қолданудың негізгі бағыттарын атаңыз.
6. КНТ уыттылығына қандай факторлар әсер етеді?

Әдебиеттер:

1. Кобояси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ, 2005. – 134 с.
2. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
3. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
4. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Логос, 2006. – 376 с.
5. Novoselov K.S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 2004, 306, 666–669.
6. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene. Nature Materials, 2007, 6, 183–191.