

О МЕТОДАХ ПОЛУЧЕНИЯ НИТЕВИДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Запорожская государственная инженерная академия

У статті розглянуто відомі методи одержання вуглецевих наноматеріалів та запропоновано експериментальну проточну схему одержання вуглецевих нанотрубок на каталізаторах органічного походження.

В статье рассмотрены известные методы получения углеродных наноматериалов и предложена экспериментальная схема получения углеродных нанотрубок на катализаторах органического происхождения.

Введение. Анализ состояния и тенденций развития объектов nanoиндустрии позволяет сделать вывод о том, что одной из наиболее перспективных областей нанотехнологий является синтез углеродных наноматериалов (УНМ) – фуллереноподобных структур, представляющих собой новую аллотропную форму углерода в виде замкнутых каркасных макромолекулярных систем. Среди этих материалов особое место занимают углеродные нанотрубки (УНТ) или нанотубулены, которые при диаметре 1...50 нм и длине до нескольких микрометров образуют новый класс квазиодномерных нанообъектов. УНТ обладают рядом уникальных свойств, обусловленных упорядоченной структурой их нанофрагментов: хорошими электропроводностью и адсорб-ционными свойствами, способностью к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов, диамагнитными характеристиками, химической и термической стабильностью, большой прочностью в сочетании с высокими значениями упругой деформации. Материалы, созданные на основе УНТ, могут успешно использоваться в качестве структурных модификаторов конструкционных материалов, аккумуляторов водорода, элементов радиоэлектроники, добавок в смазочные материалы, лаки и краски, высокоэффективных адсорбентов, газораспределительных слоев топливных элементов. Широко обсуждается использование углеродных наноструктур в тонком химическом синтезе, биологии и медицине [1].

В настоящее время в Украине отсутствует производство УНТ в промышленных масштабах, что сдерживает их широкое использование. В связи с этим проблема создания технологий и оборудования для производства УНТ в значительных количествах и по ценам, позволяющим перейти к их широкому использованию на практике, является актуальной.

В XXI веке в материаловедении заметно повысился интерес к наноматериалам. В центре внимания находятся нитевидные углеродные наноматериалы – нанотрубки (НТ) и нановолокна (НВ), которые потенциально имеют очень широкие области применения и уже в скором времени могут войти в число важнейших промышленных продуктов.

Схематически углеродную нанотрубку можно представить как тонкий и длинный цилиндр, склеенный из углеродной гексагональной сетки или

графитового листа, который заканчивается полусферической головкой (рис. 1). В зависимости от выбранного направления оси нанотрубки можно получать цилиндрические структуры различного диаметра от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров.

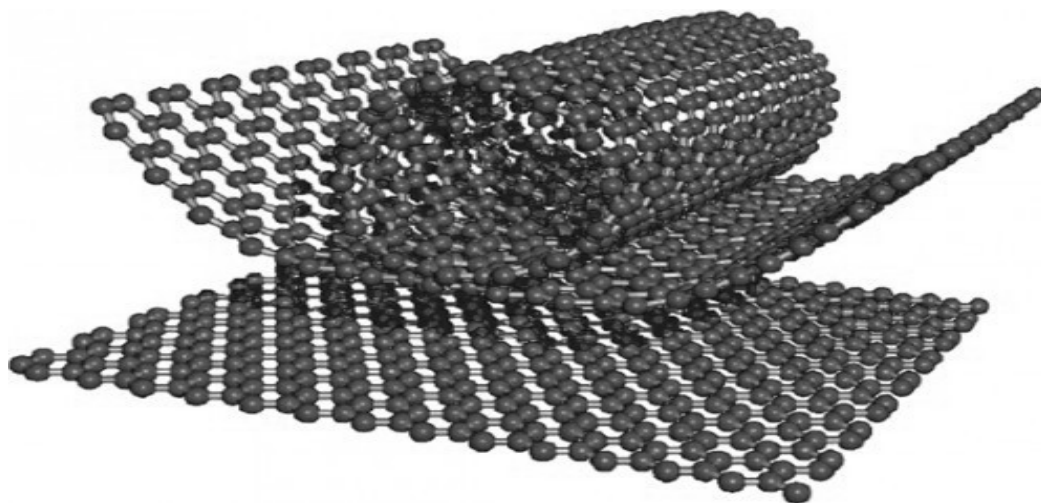


Рисунок 1 – Схематический вид углеродной нанотрубки

Точную дату открытия углеродных нанотрубок назвать достаточно сложно. В 1952 г. в статье советских ученых Л.В. Радужкевича и В.М. Лукьяновича сообщалось об электронно-микроскопическом наблюдении волокон с диаметром порядка 100 нм, полученных при термическом разложении оксида углерода на железном катализаторе [2]. К сожалению, данные исследования не были продолжены. Позднее в 1975-1976 г.г. М. Эндо опубликовал ряд работ с описанием тонких трубок диаметром менее 100 А°, полученных методом конденсации паров [3]. Однако более детальное изучение структуры также не было проведено. Поэтому официальной датой открытия нанотрубок является 1991 г., когда С. Ииджима методом просвечивающей микроскопии наблюдал коаксиальные многостенные нанотрубки с различным внутренним диаметром и числом оболочек, а также с различной хиральностью [4].

В 1982 г., за девять лет до публикации работы [4] группой профессора Н.Ф. Ко-лесника (Запорожье) были представлены результаты исследований фазового состава и структуры углеродных нановолокон, полученных методом термокаталитического диспропорционирования монооксида углерода [5].

Основную классификацию углеродных нанотрубок проводят по способу сворачиваемости графитовой плоскости, определяемой индексами хиральности m и n , указывающими координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпадать с шестиугольником, находящимся в начале координат. В зависимости от типа свертки нанотрубки могут относиться к прямому типу – это «кресло» ($n = m$) либо «зигзаг» ($n, 0$) или $(0, m)$, либо к хиральному типу. Тип свертки также определяет диаметр нанотрубок и их свойства. В зависимости от чисел m и n различают металлические и полупроводниковые нанотрубки. Металлические нанотрубки проводят электрический ток даже при абсолютном нуле температуры. К ним относятся нанотрубки типа «кресло» и типа «зигзаг», если $n - m$ делится на три. Проводимость полупроводниковых трубок равна нулю при абсолютном нуле и

возрастает при повышении температуры. К этому типу нанотрубок относятся большинство хиральных нанотрубок и тип «зигзаг» с числами ($n, 0$).

Известно, что углеродные нанотрубки могут быть как одностенными, так и многостенными [6]. Последние можно представить как сверток, аналогичный бумажному свитку, либо как набор одностенных труб, вставленных друг в друга наподобие матрешки, причем расстояние между атомами углерода соседних оболочек изменяется от 0,344 до 0,360 нм. Были проведены теоретические расчеты, которые показали зависимость этого расстояния от диаметра нанотрубки, причем, чем больше диаметр нанотрубки, тем меньше это расстояние, достигая в предельном случае 0,344 нм. Углеродные нанотрубки обладают уникальными физическими свойствами. Так, предел прочности на разрыв на порядок выше, чем для высокопрочной стали, теплопроводность в два раза больше, чем у алмаза, электрическая проводимость сопоставима с проводимостью меди, а максимальная плотность тока составляет 10^9 А/см². Также уникальна пористая структура одностенных нанотрубок: их диаметр колеблется от 0,9 нм до 2,0 нм, а удельная поверхность может достигать 2000 м²/г.

Основными методами получения различных видов нанотрубок являются электродуговой метод, лазерное испарение, метод химического осаждения из газовой фазы и электролитический синтез.

При помощи метода электродугового синтеза С. Ииджима в 1991 г. получил первые нанотрубки [4], используя термическое распыление графитового электрода в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере гелия (рис. 2). Электроды располагали на некотором расстоянии друг от друга, а углерод, испаряющийся с анода, конденсировался на катоде в виде осадка.

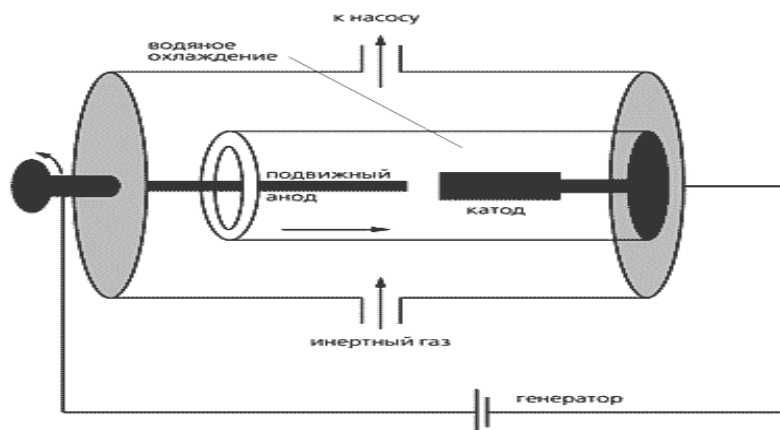


Рисунок 2 – Схема установки для электродугового синтеза нанотрубок

Материалом анода служил длинный графитовый стержень диаметром 8... 10 мм. Катодный стержень намного короче, а его диаметр составляет 9 мм. При появлении дугового разряда начинается интенсивное испарение материала анода. Часть продуктов испарения осаждается на стенках камеры, а часть — на поверхности катода. Продуктами синтеза в данном случае являлись сажа, графит и многостенные нанотрубки. В случае, когда в графитовый анод в качестве катализатора добавляют металл (никель, кобальт или другие), конечным продуктом были одностенные углеродные нанотрубки.

В 1993 г. углеродные нанотрубки были впервые получены методом лазерного испарения [7]. Метод состоит в испарении графитовой мишени, которая

находится в кварцевой трубке при температуре 1200 °С, под воздействием импульсного лазерного излучения в атмосфере гелия или аргона (рис. 3).

Сфокусированный лазерный пучок «перемещается» по поверхности графитовой мишени, при этом с нее испаряется графит и попадает в поток газа, который доставляет испарившийся графит из области печи на медный коллектор, охлаждаемый водой. Полученную сажу собирают с коллектора и исследуют на наличие нанотрубок. При этом, в зависимости от условий, методом лазерного испарения получают различные виды нанотрубок. Если использовать чистый графит, то получают многостенные нанотрубки, при использовании графито-металлических стержней – одностенные углеродные нанотрубки, причем с достаточно высоким выходом.

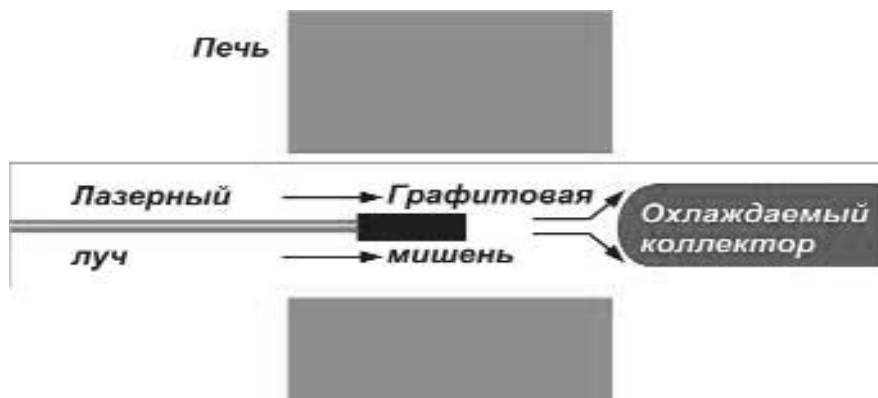


Рисунок 3 – Схема установки для получения углеродных нанотрубок методом лазерного испарения

Еще один способ получения нанотрубок основан на использовании процесса разложения углеводородов (рис. 4) в присутствии частиц различных катализаторов, таких как никель, кобальт, медь, железо размерами нескольких нанометров [8]. Установка по получению углеродных нанотрубок представляет собой кварцевую трубку длиной 60 см и внутренним диаметром 4 мм, в которую помещают керамическую лодочку с 50 мг катализатора. При этом смесь углеводородов с азотом при температуре от 500...1100 °С прокачивают через трубку в течение нескольких часов, а затем всю систему охлаждают до комнатной температуры. В процессе эксперимента получают такие структуры: аморфные слои углерода на частицах катализатора, закапсулированные углеродные частицы катализатора, нити, образованные аморфным углеродом, многостенные углеродные нанотрубки. Если говорить о многостенных углеродных нанотрубках, то их внутренний диаметр составляет порядка 10 нм, а внешний – 30 нм. Аморфные нити имеют диаметр до 130 нм, а длину от 100 нм до 10 мкм в зависимости от времени протекания реакции.



Рисунок 4 – Схема установки для получения углеродных нанотрубок разложением углеводородов в присутствии катализатора

Углеродные нанотрубки можно получить также методом электролитического синтеза [9], который заключается в пропускании электрического тока между графитовыми электродами, находящимися в расплавленной ионной соли (рис. 5). Погруженная в расплав часть катода эродирует. Далее расплав электролита, содержащий частицы углерода, охлаждается до комнатной температуры для выделения углеродных частиц, образовавшихся вследствие эрозии катода. Осадок выделяют и растворяют в толуоле, а также диспергируют в ультразвуковой ванне. Продукты реакции, полученные при данном методе, исследовали при помощи просвечивающей микроскопии и установили, что они имеют различную структуру – либо закапсулированные частицы, либо «луковицы», либо углеродные нанотрубки различной морфологии, включая спиральные и сильно изогнутые.

В 2005 г. японскими учеными был предложен новый высокоэффективный способ получения массивов одностенных углеродных нанотрубок, не содержащих примеси, – так называемый водно-ускоряемый *CVD* [10]. Получаемые массивы были высотой до несколько миллиметров и площадью до 50 мм². Недавно ученым удалось с использованием метода сканирующей туннельной микроскопии наблюдать *pn*-переход нанотрубки, которая меняет свою хиральность с типа «кресло» на

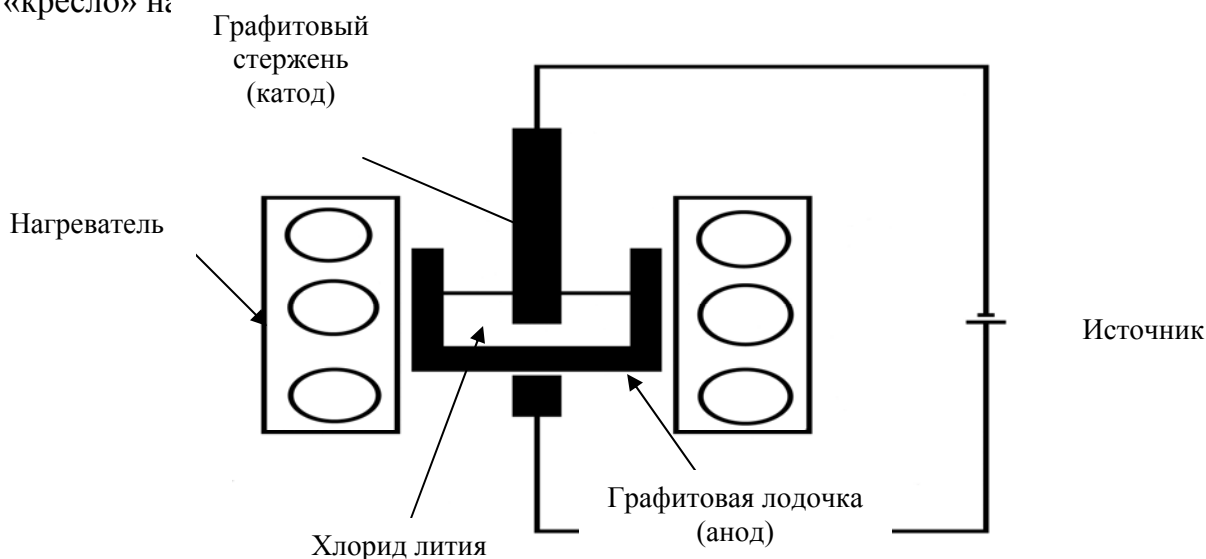


Рисунок 5 – Схема установки для получения углеродных нанотрубок методом электролитического синтеза

Нами предложена экспериментальная проточная установка для получения наноуглерода. В качестве рабочего газа использовали монооксид углерода, а катализатором служил волокнистый материал органического происхождения, пропитанный насыщенными растворами солей железа, кобальта, никеля, а также двойными или тройными смесями этих солей [11].

Выводы. Каждый из методов получения углеродных нанотрубок обладает своими достоинствами и недостатками. В методе дугового испарения графита основным преимуществом является высокий практический выход (до 60 %), однако получаемые нанотрубки неоднородны по диаметру, кроме того, наблюдается невоспроизводимость результатов. В методе лазерного испарения углеродные нанотрубки характеризуются более высоким качеством, не обладают внешними наростами, но в то же время продуктами синтеза являются большое количество графитовых полиэдров, аморфных частиц и частиц катализатора. В методе *CVD* основным недостатком является большая дефектность нанотрубок, а в электрохимическом методе – синтез только многостенных нанотрубок и достаточно низкий практический выход. Однако основной нерешенной проблемой остается получение нанотрубок с одинаковым типом свертки и однородным распределением по диаметру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьячков, П. Н. Углеродные нанотрубки [Текст] : строение, свойства, применения / П. Н. Дьячков. – М. : Бинوم, 2006. – 293 с. – Библиогр. : с. 290-293. – ISBN 978-594-774-341-8.
2. Радушкевич, Л. В. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железе [Текст] / Л. В. Радушкевич, В. М. Лукьянович // Журнал физической химии. – 1952. – Т. 26. – С. 86-88.
3. Endo, M. High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers [Text] / M. Endo, A. Oberlin, T. Koyama // Carbon. – 1976. – Vol. 14, No. 2. – Pp. 133-135.
4. Iijima, S. Helical microtubules of grafitic carbon [Text] / S. Iijima // Nature. – 1991. – Vol. 354. – No. 6348. – P. 56-58.
5. Фазовый состав и структуры углеродных наночастиц, полученных методом термokatалитического диспропорционирования монооксида углерода [Текст] / Н. Ф. Колесник, А. М. Нестеренко, О. В. Прилуцкий и др. // Известия АН СССР. Серия «Металлы». – 1982. – № 3. – С. 12-17.
6. Size Effects in Carbon Nanotubes [Text] / [C. H. Kiang](#), [M. Endo](#), [P. M. Ajayan](#) etc. // [Physical Review Letters](#). – 1998. – Vol. 81, No. 9. – Pp. 1869-1872.
7. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization [Text] / T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert // Chemical Physics Letters – 1993. – Vol. 243. – Pp. 49-54.
8. The study of carbon nanotubes by catalytic methods [Text] / V. Ivanov, J. B. Nady, P. Lambin etc. // Chemical Physics Letters. – 1994. – Vol. 223, No. 4. – Pp. 329-335.
9. Electrolytic formation of carbon nanostructures [Text] / W. K. Hsu, M. Terrones, J. P. Hare etc. // Chem. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 262, No. 1. – Pp. 161-166.
10. Kinetics of Water-Assisted Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis Revealed by a Time-Evolution Analysis [Text] / D. Futaba, K. Hata, T. Yamada etc. // [Physical Review Letters](#). – 2005. – Vol. 95, No. 5. – Pp. 112-113.
11. Кулиш, И. Ю. Влияние каталитических систем на структуру наноуглерода, полученного диспропорционированием СО [Текст] / И. Ю. Кулиш, Н. Ф. Колесник // Восточно-Евро-пейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 2/6. – С. 11-13.

Стаття надійшла до редакції 19.03.2012

р.

Рецензент, проф. М.Ф. Колесник