

УДК 539.5 : 541.16: 66-95: 678.5

## АНАЛІЗ МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Колосов О.Є., д.т.н., с.н.с.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ), що застосовуються у багатьох галузях промисловості, одержують різними методами [1-4]. Одним з них є метод термічного розпилення графітового електрода (анода) в плазмі дугового розряду в інертній атмосфері (*He*). Синтезовані речовини осідають на охолоджуваних стінках розрядної камери, а також на поверхні катода, більш холодного порівняно з анодом.

Продукти розпилення містять поряд з нанотрубками також фулерени, тому цей метод може бути використаний для одержання вуглецевих наноматеріалів як цього, так й іншого типу. При цьому залежно від параметрів процесу створюються найбільш сприятливі умови для синтезу або фулеренів, або нанотрубок. Зокрема, при тиску *He* (100–150) Торр (1 Торр = 1 мм рт. ст. = 133 Па) забезпечується переважно синтез фулеренів, при тиску *He* близько 500 Торр – синтез нанотрубок [4].

Крім того, підвищений вихід ВНТ забезпечується при використанні катода великого діаметра (понад 10 мм). За оптимальних умов синтезу стає можливим виробництво ВНТ у грамових кількостях, а вміст нанотрубок у катодному депозиті перевищує 60%. Схема установки синтезу в плазмі дугового розряду показана на рис. 1.

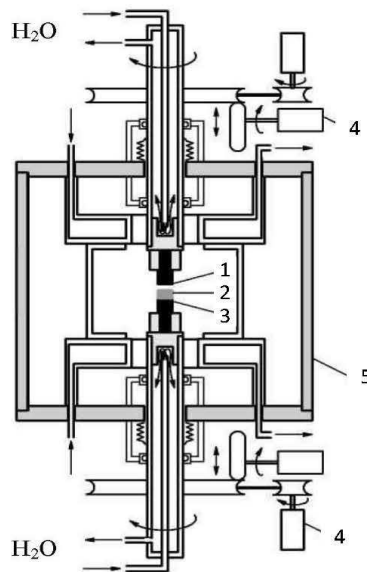


Рис. 1. Схема електродугової установки для одержання ВНТ [1, 3]:

1 – графітовий анод; 2 – осад, що містить нанотрубки; 3 – графітовий катод;  
4 – пристрої для автоматичної підтримки міжелектродної відстані на заданому рівні; 5 – стінка камери; стрілками показані напрямки прокачування води, використаної для охолодження

Синтезовані нанотрубки відростають від катода перпендикулярно його плоскій поверхні і збираються в циліндричні пучки, регулярним чином покривають поверхню катода, утворюючи сотову структуру, в якій простір між пучками заповнений сумішшю неупорядкованих вуглецевих наночастинок, що також містить нанотрубки.

Для виділення нанотрубок з катодного осаду, останній піддають ультразвуковому (УЗ) диспергуванню в метанолі або інших рідинах, в результаті чого відбувається відділення нанотрубок одна від одної і від наночастинок. Одержана таким чином суспензія додатково обробляється в центрифугі, а витягнуті нанотрубки остаточно очищаються від наночастинок

шляхом промивки в азотній кислоті, просушування і подальшого окислення в потоці  $O_2/H_2$  (1:4) при температурі близько  $750\text{ }^\circ\text{C}$ .

Очищення нанотрубок від наночастинок в ході окислення обумовлена значно більш високою реакційною здатністю наночастинок у порівнянні з нанотрубками. Крім того, окислення відіграє важливу роль у процесі структурного модифікування нанотрубок. Справа в тому, що при синтезі в плазмі дугового розряду утворюються переважно багат шарові ВНТ (БВНТ), діаметр яких змінюється в діапазоні від одного до декількох десятків нанометрів. Окислення приводить до видалення зовнішніх шарів нанотрубок і, тим самим, до одержання одношарові ВНТ (ОВНТ). Зазвичай окислення відбувається переважно на кінці нанотрубки і сприяє в першу чергу руйнуванню її сфероїдальної вершини.

Крім кисню повітря, для обробки нанотрубок можна використовувати й інші окислювачі, як газоподібні, наприклад, вуглекислий газ, так і рідкі, наприклад, концентровану азотну кислоту. Вуглецеві нанотрубки, одержувані в плазмі дугового розряду, мають порівняно невелику довжину (зазвичай менше 1 мкм). Крім того, здійснюваний таким чином процес синтезу має низьку продуктивність. Для підвищення ефективності методу застосовують металеві каталізатори.

В якості каталізаторів застосовуються метали групи платини або заліза, а також деякі інші види металів (які використовуються при одержанні нанотрубок низькотемпературним методом, а саме методом каталітичного піролізу вуглеводнів – CVD). Характеристики одержуваних при цьому нанотрубок визначаються типом металу, використовуваного в якості каталізатора, а також параметрами дугового розряду. При цьому із зовнішнього торця графітового анода висвердлюється отвір, в який поміщається металевий порошок (зазвичай в суміші з графітовою пудрою в масовому відношенні 5:1).

Ефект каталітичної дії металів має місце і в тому випадку, коли початковий газоподібний вуглець утворюється не при випаровуванні графітового електрода, а при термічному розкладанні вуглеводнів. При цьому частки металу розміщуються на спеціальній підкладці. Механізм утворення нанотрубок у присутності металевих каталізаторів досі не ясний. Уявляється, що найдрібніші металеві нанокластери (атомні угруповання) провокують зародження ОВНТ, у той час як більші металеві наночастинки забезпечують зростання БВНТ. Приклад схеми каталітичного синтезу нанотрубок в умовах термічного розкладання вуглеводнів показаний на рис. 2.

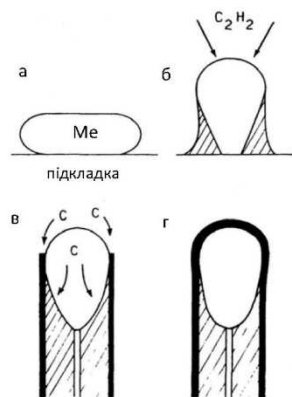


Рис. 2. Схема каталітичного синтезу багат шарових нанотрубок [1, 2]:

- a* – вихідна частка металу (*Me*) на підкладці; *б* – розкладання вуглеводню (ацетилену  $C_2H_2$ ); *в* – дифузія вуглецю крізь метал і зростання стінки нанотрубки; *г* – завершення формування нанотрубки

Спрощено механізм росту ВНТ полягає в наступному. Вуглець, що утворюється при термічному розкладанні вуглеводню, розчиняється в наночастинці металу. При досягненні високої концентрації вуглецю в частинці на одній з граней частинки-каталізатора відбувається енергетично вигідне «виділення» надлишкового вуглецю у вигляді спотвореної напівфулеренової шапочки, і таким чином зароджується нанотрубка.

Вуглець, що розклався, продовжує надходити в частинку каталізатора, і для скидання надлишку його концентрації в розплаві потрібно постійно позбавлятися від нього. Напівсфера (напівфулерен), що піднімається з поверхні розплаву, захоплює за собою розчинений надлишковий вуглець, атоми якого поза розплавом утворюють зв'язок C–C, що представляє собою циліндричний каркас (стінку) нанотрубки.

Становить певний інтерес так званий «самокатний» механізм каталітичного росту нанотрубок крісельного типу (див. рис. 3), згідно з яким окремий атом металу, будучи хімічно адсорбованим на кромці спочатку сформованого фрагмента стінки нанотрубки, «бігає» по периферії, допомагаючи розташовуватися знов приходящим атомам вуглецю на шестиланцюгових вуглецевих кільцях.

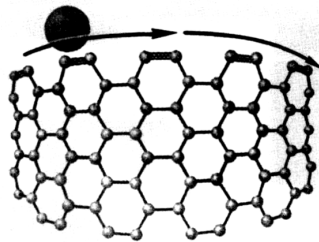


Рис. 3. «Самокатний» механізм каталітичного росту ВНТ крісельного типу [1, 2]

ВНТ, також як і фулерени, також можуть одержуватись в результаті термічного розпилення графіту при використанні не тільки газоразрядного нагріву, а й інших джерел енергії, що концентруються на графітовій поверхні.

Зокрема, вельми ефективно застосовувати *лазерний нагрів*. Слід зауважити, що в разі термічного впливу лазерного випромінювання використання металевих каталізаторів приводить до такого ж якісного ефекту, як і в розглянутому вище випадку електродугового синтезу. При цьому зразки, що опромінюють лазером, являють собою суміш графіту і невеликої кількості металевого порошку.

Іншим досить поширеним методом одержання ВНТ є *електролітичний синтез*. Схема установки електролітичного синтезу ВНТ показана на рис. 4.

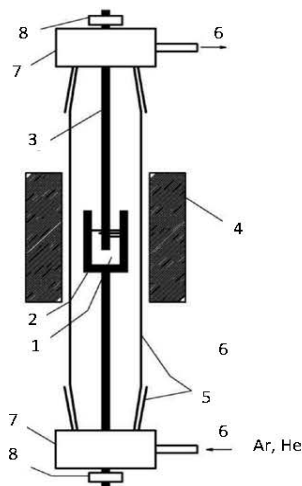


Рис. 4. Схема експериментальної установки для електролітичного синтезу ВНТ [1, 3]:

1 – рідкий електроліт; 2 – графітовий анод з отвором; 3 – графітовий катод; 4 – піч; 5 – кварцова трубка; 6 – трубки для прокачування газу; 7 – мідні фланці; 8 – ущільнювальні кільця

У центрі графітового циліндричного анода висвердлений отвір. В якості катода використовуються графітові стрижні, занурені в сухий  $LiCl$ . Система заповнюється інертним газом ( $Ar$ ) при тиску до 500 Торр. Тигель нагрівається до температури плавлення  $LiCl$  (604 °C). У результаті електролізу на катоді осідає вуглецевий матеріал, який потім промивається в

суміші толуолу з водою. Сухий залишок обробляється ультразвуком (УЗ) в ацетоні, після чого висушується.

Ще одним ефективним методом одержання ВНТ є метод, заснований на використанні процесу термічного розпаду (крекінгу) ацетилену в присутності каталізаторів. Процедура одержання нанотрубок в результаті каталітичного крекінгу ацетилену полягає в наступному. В кварцову трубку поміщається керамічна чашечка, що містить каталізатор. Ацетилен  $C_2H_2$ , підмішаний в азот (в концентрації 2,5 – 10%) прокачується через трубку, нагріту до температури 800 °К і вище.

Для приготування каталізатора в розчини солей металу (наприклад, оксалату  $Fe$  або ацетату  $Ni$ ) вводяться хлоп'я аморфного вуглецю, що приводить до утворення оточених графітом частинок металу з масовим умістом (0,5–10) %. Крім того, каталізатор можна одержувати з використанням силікагелю, який вводиться в водний розчин нітратів  $Fe$  або кобальту  $Co$ .

Напрямки проведення досліджень щодо ефективності макророзмірного та нановуглецевого модифікування епоксидних композицій з використанням УЗ викладені, зокрема, в роботах [6 - 8].

### Література

1. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века [пер. с англ.] / Харрис П. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
2. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены / Раков Э.Г. – М.: Университетская Книга, Логос, 2006. – 376 С.
3. Макунин А.В. Полимер-нанолуглеродные композиты для космических технологий. Часть 1. Синтез и свойства нанолуглеродных структур: учебное пособие / А.В. Макунин, Н.Г. Чеченин. – М.: Университетская книга, 2011. – 150 с.
4. Азаренков Н.А. Наноматериалы, нанопокртия, нанотехнологии: [учебн. пособие] / Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Маликов Л.В., Турбин П.В. – Х.: ХНУ им. В.Н.Каразина, 2009. — 209 с.
5. <http://www.nanotech.ru/>
6. Колосов О.Є. Технологія одержання багатокомпонентних епоксиполімерів із застосуванням направленої фізико-хімічної модифікації / О. Є. Колосов, В. І.Сівецький, Є. М. Панов. – К: НТУУ КПІ, 2010. – 220 с.
7. Колосов О.Є. Математичне моделювання базових процесів виготовлення полімерних композиційних матеріалів із застосуванням ультразвукової модифікації / О.Є. Колосов, В.І.Сівецький, Є.М. Панов та ін. – К.: ВД «Едельвейс», 2012. – 268 с.
8. Колосов О.Є. Одержання високоякісних традиційних та наномодифікованих реактопластичних полімерних композиційних матеріалів [текст] : монографія / О.Є. Колосов. – К.: ВПІ ВПК «Політехніка», 2015. – 227 с.