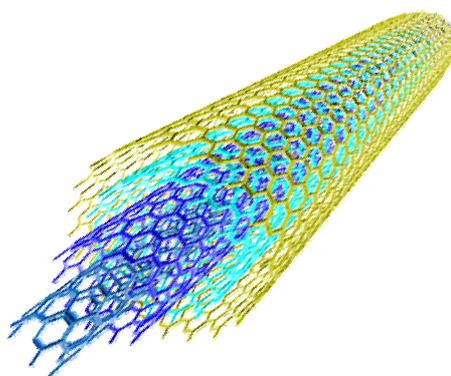


А.Г. ТКАЧЕВ, И.В. ЗОЛОТУХИН

**АППАРАТУРА И
МЕТОДЫ СИНТЕЗА
ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ
НАНОСТРУКТУР**



МОСКВА
"ИЗДАТЕЛЬСТВО МАШИНОСТРОЕНИЕ-1"
2007

УДК 539.216
ББК 22.3
Т484

Р е ц е н з е н т ы:

Доктор физико-математических наук, профессор ТГУ им. Г.Р. Державина
Ю.И. Головин

Доктор технических наук, профессор МГАУ им. В.П. Горячкина
С.П. Рудобаишта

Ткачев, А.Г.

Т484 Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур :
монография / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. – М. : "Издательство
Машиностроение-1", 2007. – 316 с. – 400 экз. – ISBN 978-5-94275-
365-8.

Изложены основные сведения о строении, свойствах, механизмах образования и методах синтеза твердотельных наноструктур. Значительное место в объеме монографии занимают вопросы, связанные с разработкой технологий и оборудования для производства углеродных наноструктурных материалов (нанотрубок и нановолокон), их диагностики и использования в различных отраслях.

Предназначена для специалистов различных областей техники и технологий, аспирантов, студентов с целью познакомить с основами синтеза углеродных нанотрубок, направлениями развития аппаратостроения в области производства этих материалов и перспективами создания принципиально новых изделий на основе твердотельных наноструктур.

УДК 539.216
ББК 22.3

ISBN 978-5-94275-365-8

© "Издательство Машиностроение-1", 2007
© ГОУ ВПО "Тамбовский государственный
технический университет" (ТГТУ), 2007

А.Г. ТКАЧЕВ, И.В. ЗОЛОТУХИН

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР

Монография



МОСКВА
"ИЗДАТЕЛЬСТВО МАШИНОСТРОЕНИЕ-1"
2007

Научное издание

ТКАЧЕВ Алексей Григорьевич,
ЗОЛОТУХИН Иван Васильевич

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР

Монография

Редактор Т.М. Г л и н к и н а
Инженер по компьютерному макетированию М.Н. Р ы ж к о в а
Корректор О.М. Я р ц е в а

Подписано в печать 17.12.2007.
Формат 60×84/16. 18,37 усл. печ. л.
Тираж 400 экз. Заказ № 820

"Издательство Машиностроение-1",
107076, Москва, Стромьинский пер., 4

Подготовлено к печати и отпечатано в Издательско-полиграфическом центре
Тамбовского государственного технического университета
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

По вопросам приобретения книги обращаться по телефону 8(4752)638108

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что углерод является основой жизни на нашей планете. Разнообразие биологических видов в значительной степени обусловлено возможностью атомов углерода создавать новые формы структурного состояния, приспособленные к функционированию в условиях окружающей среды. Высокая степень приспособляемости к внешним условиям объясняется тем, что атомы углерода имеют природную способность образовывать различные аллотропические формы, способные удовлетворить невероятные запросы органической и неорганической природы. Оставляя в стороне многочисленные сложные биологические и органические структуры, вспомним, в каких практически важных направлениях используются известные с незапамятных времен сажа, графит и алмаз. В последние годы XX столетия синтезированы новые аллотропные соединения углерода: фуллерены, углеродные нанотрубки и нановолокна. Последние особенно привлекают внимание как структуры, способные произвести революционные преобразования в нанотехнологии. Развитие технологий, связанных с получением и использованием наноматериалов, приводит к кардинальным изменениям во многих направлениях человеческой деятельности – электронике, информатике, материаловедении, энергетике, космических технологиях, машиностроении, триботехнике, биологии, медицине, сельском хозяйстве и экологии.

Эксперименты показывают, что углеродные нанотрубки (УНТ) являются материалом с рекордно высокими значениями модуля Юнга (≈ 1 ТПа), что обусловлено совершенством структуры и сильной химической связью между атомами углерода, составляющими нанотрубку. Высокие прочностные свойства УНТ представляют значительный интерес с точки зрения новых материалов и объектов, обладающих высокими механическими свойствами. Имеются сведения о технологии получения сверхпрочных волокон, пряжи и тканей из нанотрубок. Подобные изделия по своим механическим характеристикам стоят вне конкуренции среди любых других подобных материалов. В настоящее время усилия многих исследователей направлены на получение композитных материалов, представляющих собой полимеры с добавлением УНТ. Проблемой является создание сопряжения поверхности полимера и нанотрубок, так, чтобы на границе раздела создавалась химическая связь между сопрягаемыми атомами. Если проблема сопряжения будет решена, то такие материалы, сочетающие пластичность и низкую стоимость полимеров с хорошей электропроводностью и высокой прочностью УНТ, окажутся уникальными для решения многих проблем материаловедения.

В настоящий момент времени углеродные нанотрубки и углеродные нановолокна (УНВ) интенсивно изучаются, и каждый раз в научной литературе сообщается о новых необычных физико-химических и прочностных свойствах. Большинство вновь открытых свойств обусловлено тем, что УНТ и УНВ являются одномерными квантовыми структурами, для которых характерна квантовая и баллистическая проводимость, наличие сингулярностей Ван-Хове в плотности электронных состояний. Особенно привлекательным является свойство УНТ пропускать через себя гигантские плотности тока порядка $10^9 \dots 10^{10}$ А·см⁻², что на три порядка больше, чем в меди, максимальная плотность в которой не превышает 10^7 А·см⁻².

Привлекательна электронная эмиссионная способность УНТ и УНВ, которая может быть использована для создания электронных пушек и плоских дисплеев. Уже сейчас определены области возможного использования в прикладных инженерных системах. Прежде всего, это нанoeлектроника, которая должна использовать квантовые свойства УНТ и УНВ и возможности их применения в качестве нанотранзисторов с безрезистивной связью. Появилась возможность использования наноструктур для создания термоэлектрических материалов, добротность которых на порядок выше, чем в массивных аналогах. Квантовые свойства УНТ и УНВ обеспечивают использование их в качестве сенсорных устройств для фиксирования водорода и других газов.

УНТ и УНВ являются необычайно прочными структурами. Модуль упругости бездефектных УНТ на порядок превышает модуль упругости высоколегированных сталей. Для УНВ высокие значения модуля упругости наблюдаются в том случае, когда гексагональная сетка графита направлена вдоль продольной оси нановолокна. Известно, что упругая деформация макроскопических твердых тел не превышает 0,01...0,1 %. Упругая деформация УНТ достигает 10...15 %. Необычайно высокие механические свойства создают прекрасную возможность создания композиционных материалов на основе полимеров, каучуков и даже металлов. Так, например, введение УНТ в каучук позволяет получить резину с прекрасными упругими свойствами и хорошей теплопроводностью, что позволяет рассеивать тепловую энергию при циклических переменных нагрузках (например, корд быстровращающегося колеса гоночного автомобиля).

УНТ может также использоваться для упрочнения металлов и сплавов и усиления жаропрочности мягких металлов (например, медь), имеющих хорошую теплопроводность, но низкую прочность. УНТ выдерживают $T = 1500$ К, что делает их весьма перспективными для создания жаропрочных композитов на основе меди и других легкоплавких металлов (Al, Ag, Au).

Разработанные методы синтеза УНТ используют высокие температуры или высокие давления, отличаются сложностью и часто высокой ценой продукции, тем не менее, развитие нанoeлектроники требует изощренных методов получения качественных упорядоченно расположенных на подложке с высокой плотностью УНВ и УНТ.

Разработано значительное количество способов получения УНТ. Авторам в этом смысле был представлен широкий выбор для определения личного пристрастия к тем или иным методам, которые находятся в круге их интересов.

Поэтому были рассмотрены способы получения наноструктур с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и сканирующей микроскопии на атомных силах (СМАС), а также влияние катализаторов и технологических приемов, позволяющих получать удобные структуры для формирования устройств и приборов.

Авторы берут на себя смелость включить в содержание книги вопросы, связанные с получением полупроводниковых и металлических наночастиц и возможностью практического использования их в нанотехнологических проектах.

Особое место в структуре предлагаемой монографии отводится описанию аппаратного оформления синтеза УНТ газофазным химическим осаждением (CDV) в процессе каталитического пиролиза углеводородов. Это объясняется тем, что авторы принимали непосредственное участие в разработке одного из первых в РФ реакторов синтеза многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) производительностью до 2000 кг/год, технологии получения на нем углеродного наноструктурного материала, получившего название "Таунит".

В книге приводится методологическое обоснование конструкции реактора, технологическая схема производства УНМ "Таунит", методики исследования его свойств и первые результаты использования в различных областях.

Мы надеемся, что монография будет полезна специалистам, аспирантам и студентам, занимающимся различными аспектами нанотехнологий, в частности, синтезом и применением твердотельных наноструктур.

Нам представляется, что проблема создания технологий и оборудования для производства УНТ в значительных количествах и по ценам, позволяющим перейти к их широкому использованию на практике, является весьма актуальной.

В книге использованы известные литературные данные, результаты НИР и НИОКР, проведенных в Тамбовском государственном техническом университете, Воронежском государственном техническом университете, научных организациях и на предприятиях наших многочисленных партнеров в РФ и за рубежом.

Глава I книги написана авторами совместно, главы II – V – И.В. Золотухиным, главы VI – X – А.Г. Ткачевым.

Авторы благодарны своим коллегам и сотрудникам за помощь в проведении исследований и при подготовке материалов. Особая благодарность профессору С.В. Мищенко и В.Н. Артемову за полезные советы и помощь в издании книги.

Книга написана и подготовлена к изданию благодаря частичной поддержке грантов РФФИ (№ 06-08-00730, № 06-08-96354p) и гранта ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007 – 2012 гг." (гос. контракт № 02.523.11.3001).

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И НАНОВОЛОКНА

1.1. СТРОЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ НАНОСТРУКТУР

В 1985 г. Гарри Крото и Ричард Смоли [1] с сотрудниками сообщили, что в масс-спектрах паров графита, полученных его испарением под лазерным пучком, имеются ряд интенсивных пиков, отвечающих кластерам (или многоатомным молекулам) углерода. Наиболее стабильными из них оказались C_{60} и C_{70} . Как выяснилось в результате структурного анализа, первый из них имел форму футбольного, а второй – регбийского мяча. Впоследствии их стали называть фуллеренами в честь американского архитектора Фуллера, получившего в 1954 г. патент на строительные конструкции в виде многогранных сфероидов для перекрытия больших помещений [2].

Открытая форма углерода являлась новой по существу. В противоположность алмазу и графиту, структура которых представляет собой периодическую решетку атомов, третья форма кристаллического углерода (фуллерены) является молекулярной.

Каркас молекулы C_{60} состоит из 12 правильных пятиугольников (пентагонов) и 20 неравносторонних шестиугольников (гексагонов) [3].

Количество синтезированных фуллеренов было мизерным, поэтому потребовалось еще пять лет, когда в 1990 г. Вольфганг Кретчмер и Дональд Хаффман, используя вместо мощного лазера простую угольную дугу, получили эти структуры уже в макроскопических размерах. Разработанные ими методы были приемлемы для любой лаборатории, что вызвало поток исследований.

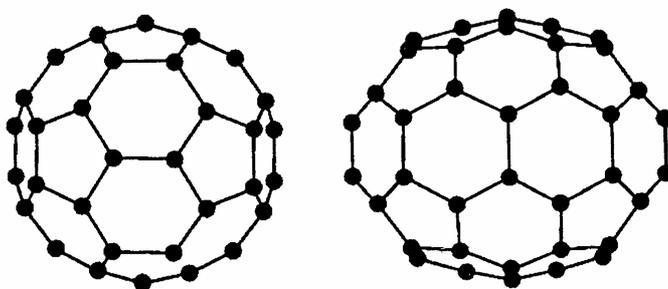


Рис. 1.1. Структура молекулы C_{60} и C_{70} [4]

Наиболее значимым из них стало открытие в 1991 г. японским микроскопистом Сумио Инджимой в катодной саже установок синтеза фуллеренов новых графитовых структур [5]. Самыми интересными являлись длинные полые волокна, состоящие из графитовых слоев фуллереноподобной конструкции с диаметральными размерами от 1 до нескольких десятков нанометров, названные – углеродные нанотрубки.

УНТ имеют отношение длины к диаметру ~ 1000 , так что их можно рассматривать как квазиодномерные структуры [6]. Бездефектные УНТ представляют собой цилиндрические структуры из свернутых графеновых слоев, состоящих из атомов углерода, расположенных по углам сочленения шестиугольников (гексагонов).

УНТ могут состоять из двух отдельных поверхностей с различными физическими и химическими свойствами. Первая – боковая (цилиндрическая) часть трубки, вторая – закрытый торец, по форме напоминающий половину молекулы фуллерена.

В зависимости от способа свертывания графенов существует три формы цилиндрических УНТ: ахиральные типа "кресло" (две стороны каждого гексагона ориентированы перпендикулярно оси УНТ), ахиральные типа "зигзаг" (при параллельном положении к оси) и хиральные (любая пара сторон гексагона расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 или 90°). На рис. 1.2 указанные отличия наглядно представлены [7].

Двухмерная структура поверхности УНТ передается вектором свертки (хиральности) C_h , который определяется уравнением:

$$C_h = na_1 + ma_2,$$

где a_1 и a_2 – единичные векторы гексагональной сетки; n и m – целые числа (хиральные индексы).

Обозначение индексов иллюстрирует рис. 1.3.

Индексы n и m однозначно связаны с диаметром нанотрубки d :

$$d = (a/\pi) [3(n^2 + m^2 + mn)]^{0,5},$$

в котором a – межатомное расстояние в плоской углеродной сетке (0,1421 нм) и хиральным углом θ (характеризует отклонение от конфигурации зигзага и меняется в пределах от 0 до 30°):

$$\theta = \arctg[-\sqrt{3}m/(2n+m)] \text{ или } \theta = \arctg[-\sqrt{3}n/(2m+n)].$$

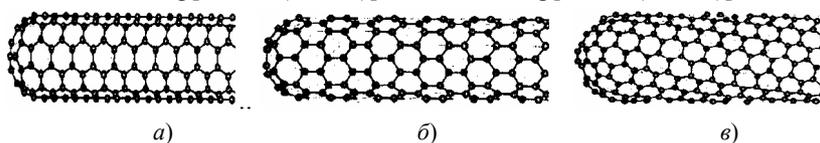


Рис. 1.2. Углеродные нанотрубки:

a – типа "кресло"; b – типа "зигзаг"; v – хиральная УНТ

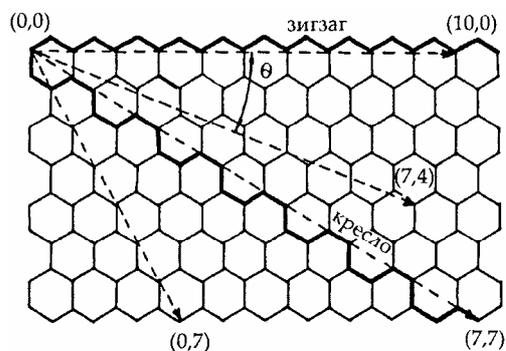


Рис. 1.3. Индексы и векторы для обозначения однослойных углеродных нанотрубок

Ахиральные УНТ типа кресла имеют индексы (n, n) и $\theta = 30^\circ$, типа зигзага – $(n, 0)$ или, что полностью эквивалентно, $(0, m)$ и $\theta = 0^\circ$, хиральные УНТ – (n, m) , $0 > m > 30^\circ$.

Радиус УНТ $(n, 0)$ определяется уравнением $r = 0,0392n$ нм, радиус УНТ (n, n) – уравнением $r = 0,0678n$ нм.

Используя эти уравнения, можно определить значения диаметра УНТ:

(n, m)	(3, 3)	(6, 0)	(5, 5)	(10, 0)	(10, 10)	(15, 0)	(15, 15)
d, нм	0,4068	0,4704	0,6780	0,7830	1,356	1,176	2,034

Наименьший и наибольший диаметры однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) составляют соответственно около 0,3 и 5 нм.

На рис. 1.4 показан массив нанотрубок, полученный с помощью сканирующей электронной микроскопии [8].

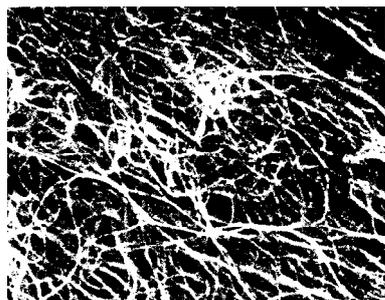


Рис. 1.4. Однослойные углеродные нанотрубки [9]

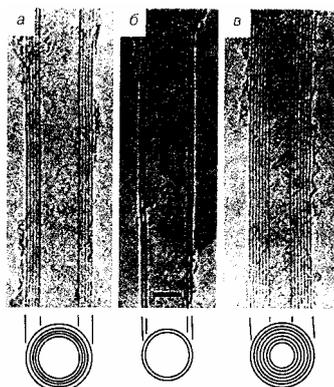


Рис. 1.5. Нанотрубки из пяти (а), двух (б) и семи (в) графеновых слоев [9]

Отличительной особенностью ОУНТ является простота их строения, меньшее число дефектов и, как следствие, высокие механические и физико-технические характеристики. Вместе с тем следует отметить, что практическое применение этих наноструктур ограничивается электроникой и приборостроением, где требуется сравнительно небольшое количество нанотрубок. Поэтому их высокая стоимость (цена чистых и функционализированных ОУНТ достигает 1000 \$/г) не может существенно снизить коммерческую привлекательность их использования. Например, из 1 мг ОУНТ можно сделать тысячи эффективных кантивилеров различных сканирующих устройств с практически не ограниченным сроком эксплуатации.

Отдельно принято выделять двухслойные нанотрубки (ДУНТ), которые являются как бы переходной формой между однослойными и многослойными (МУНТ). Их внешний диаметр варьируется от 1,8 до 7,1 нм (рис. 1.5, б).

По мнению ряда авторов [10–14], ДУНТ могут соперничать с ОУНТ по ряду показателей, в частности, по механическим свойствам [12]. Они имеют большую термическую устойчивость, тепло- и электропроводность, чем ОУНТ. Если ОУНТ начинают коалесцировать при $\approx 1200^\circ\text{C}$, то ДУНТ при температуре $> 2000^\circ\text{C}$. Вместе с тем сложность синтеза и последующей очистки ДУНТ, чем определяется не многим меньшая стоимость продукта на рынке УНМ, ставит под сомнение возможность его использования в широком диапазоне.

Наконец наиболее многочисленными по строению, морфологическим характеристикам и свойствам являются многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), некоторые варианты которых представлены на рис. 1.5, а, в.

Структура экспериментально наблюдаемых МУНТ во многом отличается от представленной выше идеализированной картины. Прежде всего, это касается дефектов, наличие которых в МУНТ приводит к искажению их структуры. Так, присутствие пяти- и семичленных циклов в структуре не приводит к нарушению их цилиндрической формы, причем при внедрении пятичленного цикла образуется выпуклый изгиб, а при внедрении семичленного – вогнутый [15]. Другие отклонения от идеальной структуры у МУНТ были обнаружены в работах [16, 17], где значительная часть полученных трубок имела поперечное сечение в форме многоугольника, причем участки плоской поверхности соседствовали с участками поверхности большой кривизны, которые содержали края с sp^3 -гибридизованным углеродом.

Помимо МУНТ типа "русской матрешки" (рис. 1.6, а), существуют МУНТ типа "рулона" (рис. 1.6, б) и "папье-маше" (рис. 1.6, в), но они встречаются реже [18].

Как и для ОУНТ, для МУНТ характерно образование сростков.

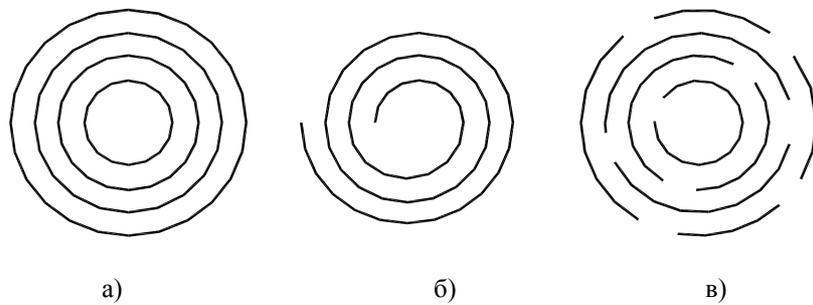


Рис. 1.6. Модели строения МУНТ [19]:
а – "русская матрешка"; б – "рулон"; в – "папье-маше"

Число слоев чаще всего составляет не больше 10, но в отдельных случаях достигает нескольких десятков.

При любых вариантах строения МУНТ межслоевое расстояние ("Ван-дер-Ваальсова щель") близко к расстоянию между слоями графита (0,34 нм), а у дефектных МУНТ может достигать 0,4...0,5 нм.

Межслоевое расстояние d_c в бездефектных МУНТ зависит от диаметра трубок $D_{тр}$ и уменьшается по мере его увеличения [20]:

$$d_c = 0,344 + 0,1e^{-D_{тр}/2}.$$

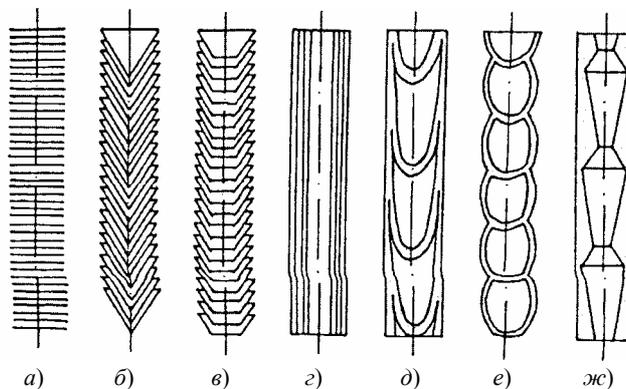


Рис. 1.7. Морфологические разновидности УНТ и УНВ:

а – нановолокно "столбик монет"; б – нановолокно "елочной структуры" (стопка конусов, "рыбья кость"); в – нанотрубка "стопка чашек" ("ламповые абажуры"); г – нанотрубка "русская матрешка"; д – бамбукообразное нановолокно; е – нановолокно со сферическими секциями; ж – нановолокно с полиэдрическими секциями

Еще одной структурной разновидностью УНМ являются углеродные нановолокна (УНВ), к которым принято относить нитевидные наноразмерные углеродные частицы, не имеющие ярко выраженной цилиндрической ориентации графеновых слоев, а также внутренней полости.

Отсутствие к настоящему времени общепризнанной классификации УНМ, основанной не только на морфологических признаках, но и взаимосвязке свойств отдельных разновидностей углеродных наноструктур, не позволяет категорично относить конкретные УНМ к разряду многослойных трубок или волокон. Тем более, что при синтезе УНМ редко получаются в высшей степени однородные структуры. Зачастую это смеси различных наноуглеродных образований с очевидно различными свойствами. "Архитектурное" построение графеновых слоев весьма разнообразно [21] и часто препятствуют выявлению однозначной принадлежности к тому или иному классу УНМ.

На рис. 1.7 показаны только некоторые возможные конструкции расположения графеновых слоев в УНТ и УНВ [20].

Описаны также многочисленные структуры второго и третьего порядков, образованные из первичных УНТ: сростки, жгуты, кольца из сростков, агломераты из отдельных УНМ, ленточные, спиральные, древесные и многие другие углеродные нанообразования [2, 7, 9, 22 – 25].

1.2. СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Следует отметить, что на современном этапе изучения углеродных наноструктур сформировалось очевидное мнение о том, что те или иные формы УНМ образуются вследствие большого количества факторов, из которых главные:

- способ синтеза;
- исходные компоненты;
- технологические режимы синтеза.

Широкий спектр условий проведения процессов синтеза УНМ определяет столь же широкий диапазон их качественных характеристик. При этом результаты исследований и, в частности, свойства УНМ отличаются весьма значительно при, казалось бы, несущественном отличии условий их создания.

Следует отметить, что в данной работе особое внимание уделяется МУНТ и НВ, которые являются объектом практических исследований, проведенных авторами.

Упругие механические свойства протяженной цилиндрической оболочки, а именно таким объектом теории упругости представляется углеродная нанотрубка, характеризуются набором параметров (модулей упругости). Как известно, модуль упругости E представляет собой коэффициент пропорциональности между напряжением (σ) и деформацией (ε) оболочки в определенном направлении.

1.1. Экспериментальные значения модуля упругости УНТ, полученные различными авторами

№	E , ТПа	Литература	Объект	Метод измерения	Примечание
1	$1,3 \pm 0,45$	[27]	Однослойные УНТ	Частота колебаний	
2	$0,81 \pm 0,41$	[28 – 30]	Многослойные УНТ, синтезированные электродуговым методом	Упругая деформация	
3	0,027	[28 – 30]	Многослойные УНТ, синтезированные методом CVD	Упругая деформация	Сильно разупорядоченная структура
4	$1,8 \pm 0,9$	[31]	Многослойные УНТ	Тепловые колебания	$300 \leq T \leq 1100$ К; отмечена тенденция роста E с уменьшением диаметра УНТ
5	$1,28 \pm 0,59$	[32]	Многослойные УНТ диаметром 26...76 нм	Частота колебаний	
6	1...1,2	[33]	Многослойные УНТ		
7	$0,45 \pm 0,23$	[34]	Жгуты длиной 2 мм и диаметром 10 мкм, содержащие УНТ с внутренним диаметром 12 нм и внешним диаметром 30 нм	Прямое измерение	
8	3,5	[35]	Многослойные УНТ диаметром 10...100 нм	Обработка результатов измерений изгибной деформации	Отмечена тенденция роста E с увеличением степени кристалличности УНТ
9	0,01	[36]	Однослойные УНТ, выращенные методом CVD		
10	$1,23 \pm 0,09$	[37]	Многослойные УНТ с внутренним диаметром 3,2 нм и внешним диаметром 14,3 нм, выращенные методом CVD		

Основным параметром УНТ, характеризующим его прочность, считают предельный модуль Юнга, который определяется выражением

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{N}{2\pi R h \varepsilon},$$

где σ – предельное напряжение, представляющее собой отношение предельного растягивающего усилия N , приложенного к УНТ, к площади его поперечного сечения; ε – относительное растяжение (изменение длины) нанотрубки при таком напряжении; R – радиус УНТ; h – толщина ее стенок.

Некоторые результаты многочисленных исследований по определению модуля упругости проведены в подробном обзоре А.В. Елецкого [25] и представлены в табл. 1.1.

Анализ значений модуля упругости позволяет сделать заключение, что нанотрубки представляют собой материал с рекордным значением модуля Юнга (в среднем ≈ 1 ТПа). Справедливости ради следует отметить, что заметно выпадает из общего ряда значение модуля Юнга для МУНТ, синтезированных CVD-методом, правда, это касается трубок со значительными структурными дефектами и значительными диаметральными размерами (50...100 нм). Было также установлено, что E практически не зависит от хиральности нанотрубок.

Интересны приведенные Раковым Э.Г. в обзоре [20] сравнительные данные о механических свойствах некоторых материалов, в том числе МУНТ (табл. 1.2).

1.2. Механические свойства материалов

Характеристика	Гра-фит	Углеродные волокна	МУНТ	ОУНТ	Сталь
----------------	---------	--------------------	------	------	-------

Прочность на растяжение, ГПа	100	3...7	300...600	300...1500	0,4
Модуль упругости, ГПа	1000	200...800	500...1000	1000...5000	2000
Удельная прочность, ГПа	50	2...4	200...300	150...750	0,05
Удельный модуль упругости, ГПа	500	100...400	250...500	500...2500	26
Предельное растяжение, %	10	1...3	20...40	20...40	26

Видно, что МУНТ уступают ОУНТ по ряду прочностных показателей. Вместе с тем там же [20] отмечается, что МУНТ типа "ламповых абажуров" (рис. 1.7, в) с малой длиной и малой величиной угла конусности по расчетам могут превосходить механические свойства для ОУНТ и МУНТ с цилиндрическими стенками. При увеличении длины и угла конусности ситуация становится обратной.

Исследования последних лет [26] позволили обнаружить новые эффекты углеродных свойств УНТ. В частности, открыта способность вертикально стоящих УНТ испытывать осевую эйлеровскую деформацию, сопровождающуюся существенным сокращением их высоты, что придает этому материалу необычные свойства. Обнаружено, что вертикально-ориентированный слой нанотрубок ведет себя как пенообразный материал, способный под действием нагрузки обратимым образом многократно менять свою плотность. Вертикально-ориентированные МУНТ высотой до 1 мм были выращены на площади 2 см² методом ГФХО с использованием ферроцена и ксилола в качестве прекурсора. Пленка леса из УНТ многократно подвергалась вертикальному сжатию до толщины, составляющей примерно 15 % исходной, как показано на рис. 1.8.

Измерения показали, что после каждого сжатия УНТ восстанавливают свою начальную толщину в конце каждого цикла. За 1000 циклов толщина пленки "леса" уменьшалась с 860 до 720 мкм. Скорость возвратного движения вершин УНТ при снятии нагрузки составляет 2 мм/с, что существенно больше аналогичного времени, характерного для восстановления пенистых полимерных материалов. Для сжатых слоев УНТ характерны волнообразные изгибы с длиной волны, зависящей от исходной толщины слоя. Для слоя толщиной 860 мкм длина волны составляет 12 мкм, а при толщине 1200 мкм – длина волны равна 25 мкм.

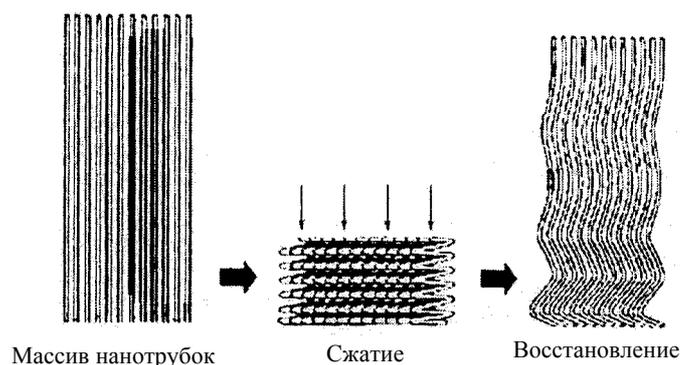


Рис. 1.8. Иллюстрация характера вертикального сжатия массива УНТ
(после снятия нагрузки наблюдается почти полное восстановление высоты УНТ)

Исследование кривых зависимости напряжения от деформации показало, что имеет место значительный гистерезис, указывающий на эффект поглощения механической энергии при сжатии, возможно связанный с трением нанотрубок между собой. Таким образом, обнаружено интересное коллективное явление, связанное с необычными механическими свойствами УНТ.

При изгибе УНТ проявляют исключительно эластичность, образуют своеобразные узлы, способные упруго распределяться. Это свойство отличает УНТ от большинства других материалов, имеющих сопоставимую прочность, но являющихся весьма хрупкими [7].

Значение теплопроводности λ при разных температурах для УНТ с индексами хиральности (10, 10) показаны на рис. 1.9. Видно, что при комнатной температуре λ достигает ≈ 6600 Вт / (м · К).

Удельное электрическое сопротивление ρ_3 удалось изучить только в 1996 г. [39]. Оказалось, что ρ может принимать значение от $5 \cdot 10^{-8}$ до 0,008 Ом · м; таким образом минимальная величина ρ на порядок меньше, чем у графита.

Автору [21] удалось показать, что УНТ с минимальным ρ могут пропускать ток огромной силы – $1,8 \cdot 10^{14}$ А. При температуре 250 °С такой ток сохраняется в течение 2 недель без разрушения УНТ за счет электромиграции.

Еще одним особым свойством УНТ является проявление способности к автоэлектронной эмиссии, при этом напряженность электрического поля (создаваемого внешним источником) в зоне "головки" УНТ в сотни раз превышает объемную напряженность [40]. Это свойство реализуется в аномально высоких значениях плотности тока эмиссии ($\approx 0,5$ кА/м) при сравнительно малом внешнем напряжении (≈ 500 В) [41].

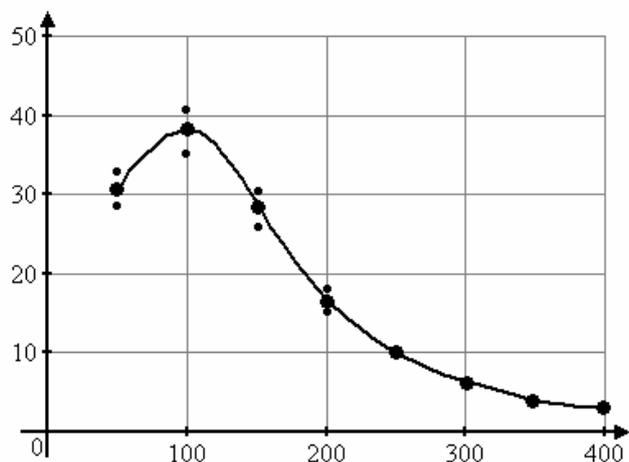


Рис. 1.9. Зависимость теплопроводности (λ) УНТ от температуры (Т, К) [38]

При напряженности электрического поля, равной 1,6 МВ/м, работа выхода электронов из УНТ равна $1,60219 \cdot 10^{-19}$ Дж, что делает их лучшим материалом для автоэмиссионных (холодных) катодов.

Характерным свойством УНТ является их способность поглощать жидкие или газообразные вещества [42]. Расстояние между графеновыми слоями в многослойной УНТ (0,34 нм) достаточно для того, чтобы внутри трубки могло разместиться некоторое количество вещества. Это вещество может проникнуть внутрь УНТ под действием внешнего давления или вследствие капиллярных сил. Определено, что в полости УНТ могут проникать жидкости, имеющие поверхностное натяжение ниже 200 мН/м [43].

Синтезированы УНТ, заполненные сверхпроводящим материалом (TaC), что открывает перспективу использования НТ в технологии полупроводников [44, 45].

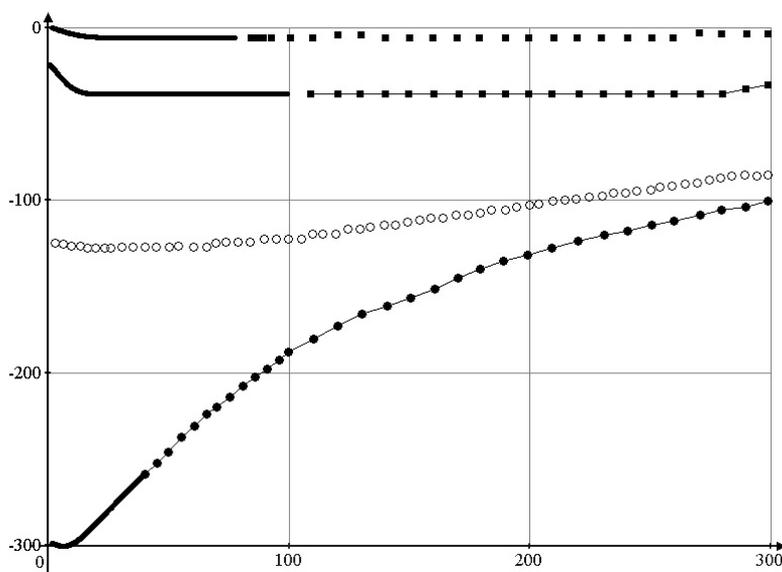


Рис. 1.10. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ для различных форм углерода:

1 – кристаллический фуллерен C_{60} ; 2 – алмаз; 3 – активный уголь; 4 – графит пиролитический; 5 – УНТ

Углерод в виде УНТ приобретает необычные магнитные свойства [46]. В частности, проявляется большая отрицательная магнитная восприимчивость УНТ, указывающая на их диамагнитность, что, скорее всего, обусловлено перемещением электронных токов по окружности.

Из рассмотрения рис. 1.10 видно, что зависимость магнитной восприимчивости УНТ от температуры существенно отличается от других форм углерода [46].

Следует отметить, что вышеуказанные замечательные свойства УНТ могут быть значительно усилены за счет применения дополнительных манипуляций с ними. Этим аспектом совершенствования качественных параметров УНТ применительно к конкретным областям применений призвана заниматься особая отрасль нанотехнологий – химия углеродных нанотрубок.

Принимая во внимание, что эти вопросы выходят за рамки данной работы, ограничимся лишь констатацией направлений возможных исследований в этой области [47]:

- многостадийная, целевая очистка;
- солюбилизация;
- самосборка и полимеризация;
- модифицирование путем: функционализации (присоединение функциональных групп); интеркалирование; адсорбция и хемосорбция; декорирование; заполнение внутренних областей и др.

1.3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ УНМ

Несмотря на то что к настоящему времени уже десятки, если не сотни, научно-исследовательских организаций по всему миру располагают оборудованием для синтеза УНМ, все они используют технику, реализующую три основных способа:

- дуговой;
- лазерной абляции;
- пиролиз углеводородов.

1.3.1. ДУГОВОЙ СПОСОБ

Наиболее широко распространен метод получения УНТ, использующий термическое распыление графитового электрода в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере гелия (He). Метод, использованный в 1991 г. японским ученым С. Иджимой [5], отличался от метода получения фуллеренов тем, что электроды не входили в соприкосновение между собой, а находились на некотором расстоянии друг от друга во время горения дуги. В этих условиях испаряющийся с анода углерод конденсируется на катоде в виде осадка преимущественно цилиндрической формы.

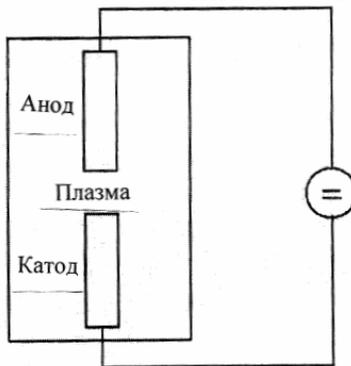


Рис. 1.11. Схема распыления графита в плазме электрической дуги
(два графитовых электрода используются для создания электрического дугового разряда в инертной газовой атмосфере)

Были получены углеродные нанотрубки в форме острых иголок диаметром от 4 до 30 нм и длиной 1 мкм на отрицательном конце углеродного электрода при постоянном токе дугового разряда. Графитовые электроды располагались в объеме, заполненном аргоновой средой ($P = 100$ торр) (рис. 1.11).

Изучение структуры иголочек с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показало, что каждая иголочка состоит из коаксиальных трубочек, вложенных друг в друга, которые, в свою очередь, состоят из гексагональных сеток графита, в узлах которых расположены атомы углерода. Таких трубочек может быть от 2 до 50. Каждая однослойная трубочка получена путем вырезания ленты из графитового листа в любом направлении и сворачивания этой ленты таким образом, чтобы получилась так называемая "бесшовная" трубочка, т.е. навитый вокруг оси геликоид. Угол навивки может меняться от трубки к трубке, а также внутри одной трубочки. Вершины углеродных нанотрубок закрыты колпачками-шляпочками, состоящими из шестиугольников и пятиугольников, как это имеет место в структуре молекулы фуллерена C_{60} .

Изучение морфологии роста УНТ, синтезированных в электрической дуге, с помощью ПЭМ показало, что имеется много вариаций по формированию нанотрубки, особенно около ее вершины. Сконструированные топологические модели показали, что пятиугольники и шестиугольники играют ключевую роль.

Почти одновременно в 1993 г. были синтезированы ОУНТ [48, 49], при этом в процесс получения введены новые элементы. Камера, где генерировалась электрическая дуга, наполнялась смесью метана при давлении 10 торр и аргона при давлении 40 торр. В центре камеры электроды располагались вертикально. Нижний электрод (анод) имел узкую и глубокую полость, в которую закладывалась узкая полоска железа. Ток дуги составлял 200 А, а напряжение между графитовыми электродами 20 В. Критичными для получения ОУНТ являлись три компонента: аргон, железо и метан. Полученные образцы представляли собой ОУНТ в виде тройников, собранных в связки. Диаметр нанотрубок менялся от 0,7 до 1,65 нм. Большее количество ОУНТ было получено в [50]. Электрическая дуга генерировалась между графитовыми электродами при наличии в реакторе гелиевой атмосферы и давлении 500 торр. Анод имел отверстие, которое заполнялось смесью металлического катализатора (Ni/Co, Co/Y или Ni/Y) и графитового порошка. Параметры электрической дуги: ток 100 А и напряжение 30 В. Полученный материал содержал до 80 % спутанных углеродных наносвязок диаметром от 5 до 20 нм, состоящих в свою очередь из ОУНТ диаметром от 1,4 до 1,7 нм. Каждая связка содержала до нескольких десятков ОУНТ. Таким образом, методом распыления графитового анода с катализатором в электрической дуге можно получить ОУНТ в виде связок, не слишком пригодных для практического использования, однако принесших определенную пользу для изучения одномерных углеродных наноструктур.

Модифицирование метода, заключавшееся в нахождении оптимальных параметров: давления He, величины тока дуги, напряжения и зазора между электродами – позволило увеличить выход нанотрубок. Установка подключается к вакуумной линии с диффузионным насосом и к источнику газообразного He. Непрерывный поток He при постоянном давлении является более предпочтительным, чем статическая газовая атмосфера [6].

На рис. 1.12 представлена схема установки для получения УНМ, использующая дуговой способ их синтеза в его классической интерпретации.

В дуговом разряде между анодом и катодом при напряжении 20...25 В, стабилизированном постоянном токе дуги 50...100 А, межэлектродном расстоянии 0,5...2 мм и давлении He 100...500 торр происходит интенсивное распыление материала анода. Часть продуктов распыления, содержащая графит, сажу и фуллерены осажается на охлаждаемых стенках камеры, часть, содержащая графит и многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), осажается на поверхности катода.

На выход нанотрубок влияет множество факторов. Наиболее важным является давление He в реакционной камере, которое в оптимальных, с точки зрения производства УНТ, условиях составляет 500 торр. Другим не менее важным фактором является ток дуги. Максимальный выход УНТ наблюдается при минимально возможном токе дуги. Эффективное охлаждение стенок камеры и электродов также важно для избежания растрескивания анода и его равномерного испарения, что влияет на содержание УНТ в катодном депозите (на рис. 1.12 стрелками показано направление движения охлаждающей жидкости). При использовании цилиндрических электродов диаметром 12,5 мм напряжение дуги составляло 17...20 В, ток изменялся в диапазоне 110...130 А. При этом 90 % массы анода осаждалось на катоде.

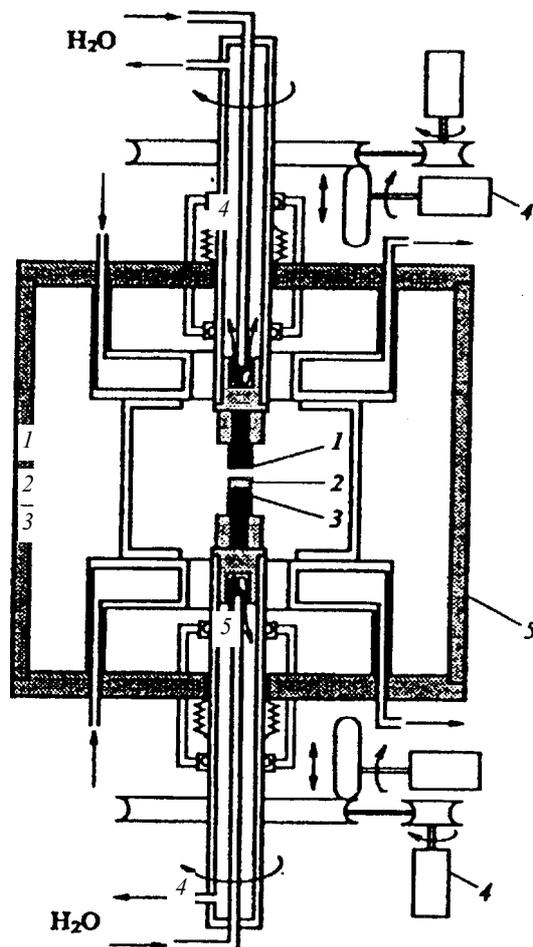


Рис. 1.12. Схема установки для получения углеродных нанотрубок [51]:

1 – графитовый анод; 2 – осадок, содержащий УНТ; 3 – графитовый катод;

4 – устройство для автоматического поддержания межэлектродного расстояния на заданном уровне; 5 – стенки камеры

Использование автоматического устройства поддержания межэлектродного расстояния на фиксированном уровне способствует увеличению стабильности параметров дугового разряда и обогащению нанотрубками материала катодного депозита. Добавление в зону реакции атомов металлов 3d-группы существенным образом меняет морфологию продуктов конденсации и увеличивает производительность.

В работе [52] использовалась стандартная электродуговая установка, в которой дуга горела при давлении He 660 торр. Катод представлял собой графитовый стержень длиной 40 мм и диаметром 16 мм, а анод – графитовый стержень длиной 100 мм и диаметром 6 мм с высверленным отверстием глубиной 40 мм и диаметром 3,2 мм, заполненным смесью металлического катализатора и графитового порошка. Падение напряжения между электродами составляло 30 В при токе дуги 100 А и зазором между электродами 3 мм. В качестве катализатора использовались смеси: Ni/Co, Co/Y или Ni/Y с различным процентным содержанием атомов металла по отношению к углероду. Найдено оптимальное соотношение концентрации металлов (1 % Y и 4 % Ni), при котором осаждение углеродных продуктов конденсации наблюдалось в виде:

- 1) сажи на стенках реакционной камеры;
- 2) паутины между катодом и стенками реакционной камеры;
- 3) депозита на катоде;
- 4) пористого ободка вокруг катода.

Во всех продуктах конденсации были обнаружены протяженные структуры, концентрация которых зависела от места осаждения.

Исследования показали, что сажа из зон 1, 2 и 4 содержала ОНТ, частицы катализатора, окруженные аморфным углеродом или графеновыми слоями, сажевые частицы различной степени структуризации. ОНТ были организованы в пучки с диаметром от 5 до 20 нм. Межосевое расстояние в пучке для ОНТ диаметром 1,4 нм составило 1,7 нм. Распределение диаметров НТ, относительная концентрация и структура нанотрубного материала определялись типом используемого

катализатора, а также параметрами дугового разряда. Было установлено, что использование металлов 3d-группы (Co, Ni, Fe) способствует получению ОНТ с разбросом диаметров от 0,7 до 2,0 нм, с максимумами 0,84; 1,05 и 1,4 нм.

Наиболее высокая эффективность получения ОНТ достигается при использовании смешанных катализаторов, в состав которых входят два или три металла 3d-группы. Кроме этого, эффективной для получения ОНТ оказалась и группа платины. В работе [53] при разряде постоянного тока 70 А в гелиевой атмосфере, давлении 100...600 торр, с композитным анодом, заполненным смесью металлического (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) и графитового порошков в массовом соотношении 5 : 1, продукты термического распыления осаждались на стенках камеры, боковой и торцевой поверхностях катода. Межэлектродное расстояние поддерживалось на уровне 1...2 мм, а напряжение – 25 В.

Материал катодного осадка, по данным просвечивающей электронной микроскопии, содержал заполненные металлом многослойные полиэдрические наночастицы от 20 до 200 нм. Сажа, собранная со стенок разрядной камеры и боковой поверхности катода, содержала сферические частицы металлического катализатора размером 5...30 нм, окруженные аморфным углеродом. Образование ОНТ диаметром 1,3...1,7 нм, длиной 10...200 нм наблюдалось при использовании в качестве катализатора Rh, Pd и Pt. В случае Rh наблюдались каталитические частицы с растущими на них ОНТ, образующими структуру, похожую на "морского ежа". Материал, собранный с боковой поверхности катода, оказался более богатым ОНТ, чем материал со стенок разрядной камеры. Вдобавок к перечисленному выше, рост ОНТ наблюдался на катализаторах Ce, Gd, La, Mn, Sc, V, Zr и не наблюдался на Co/Ru, Ni/B, Cu, Ti.

Отличительной особенностью рассматриваемого способа синтеза УНМ является то, что именно с его помощью получают наиболее качественные ОУНМ длиной до нескольких микрометров с близкими морфологическими показателями и малым диаметром (1...5 нм).

Вместе с тем следует отметить, что достижение такого высокого качества сопряжено с большими технологическими трудностями, связанными в первую очередь с необходимостью осуществления многостадийной очистки продукта от сажевых включений и других примесей. Выход ОУНТ не превышает 20...40 %.

На стабильность протекания технологического процесса, а, следовательно, и качество УНТ влияет множество факторов [20]. Это – напряжение, сила и плотность тока, температура плазмы, общее давление в системе, свойства и скорость подачи инертного газа, размеры реакционной камеры, длительность синтеза, наличие и геометрия охлаждающих устройств, природа и чистота материала электродов, соотношение их геометрических размеров, а также ряд параметров, которым трудно дать количественную оценку, например скорость охлаждения углеродных паров, и др.

Такое громадное количество управляющих параметров значительно усложняет регулирование процесса, аппаратное оформление установок синтеза и ставит препятствие для их воспроизводства в масштабах промышленного применения.

Это также мешает моделированию дугового синтеза УНМ. Во всяком случае, пока не создано адекватной математической модели этого процесса.

1.3.2. ЛАЗЕРНОЕ ИСПАРЕНИЕ ГРАФИТА

В 1995 г. группа Р. Смолли [54, 55] сообщила о синтезе УНТ лазерным испарением (абляцией). Устройство использованной установки показано на рис. 1.13.

Импульсный или непрерывный лазер использовался, чтобы испарить графитовую мишень в разогретой до 1200 °С печи. Камера в печи была заполнена гелием или аргоном с давлением в пределах 500 торр. В ходе испарения формировалось очень горячее облако пара, которое затем растягивалось и быстро охлаждалось. Молекулы и атомы углерода конденсировались, формируя большие молекулы, включая фуллерены. Катализаторы также начинали конденсироваться, но более медленно, и, присоединяясь к углеродным молекулам, предотвращали их закрытие. Из этих начальных скоплений молекул углерода образовывались УНТ, пока частицы катализатора не становились слишком большими или пока не охлаждались достаточно, чтобы углерод больше не мог диффундировать сквозь или по поверхности частиц катализатора. Также возможно то, что частицы катализатора покрывались слоем аморфного углерода и не могли больше адсорбировать его, и рост УНТ останавливался.

В случае чистых графитовых электродов ведется синтез МУНТ, но и однородные ОУНТ синтезируются при использовании смеси графита с Co, Ni, Fe или Y. Лазерное испарение приводит к более высокой про

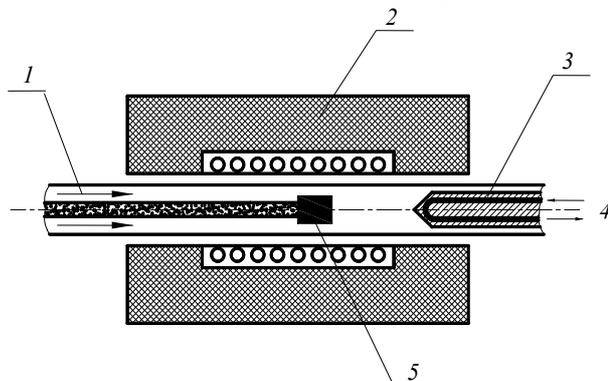


Рис. 1.13. Схема аппарата для производства УНТ способом лазерной абляции:

1 – инертный газ; 2 – печь; 3 – охлаждаемый медный коллектор;
4 – охлаждающая вода; 5 – графитовая мишень

изводительности при синтезе ОУНТ, и нанотрубки имеют лучшие свойства и более узкое распределение по размерам, чем ОУНТ, произведенные при дуговом разряде.

В состав сажи, получаемой лазерно-термическим методом входят 30...35 % УНТ, около 20 % аморфного углерода: 12...15 % фуллеренов, 12...15 % углеводородов, 5...10 % графитизированных наночастиц, до 10 % металлов (Co и Ni), 1...2 % кремния.

На эффективность данного метода значительно влияет состав катализатора. Чаще всего это биметаллы (Ni/Co, Ni/Fe, Co/Fe, Pd/Pt).

Лазер на свободных электронах с субпикосекундной частотой импульсов мощностью 1 кВт при пиковой плотности $5 \cdot 10^{11}$ Вт/см² и нагревании во вращающейся мишени в печи с температурой 1000 °С позволяет получить 1,5 г/ч ОУНТ. Предполагается, что при увеличении мощности до 10 кВт [20] можно достичь производительности 45 г/ч.

В рассматриваемом методе по сравнению с дуговым число параметров, определяющих производительность и морфологию УНТ, гораздо меньше.

Поэтому перспектива этого способа синтеза УНТ как объекта промышленного применения представляется более реальной. Вместе с тем следует отметить, что реализация лазерного синтеза предусматривает использование очень дорогого и сложного в эксплуатации оборудования, требует большого количества затрачиваемой энергии [56, 57].

Образование углеродного пара происходит при 3000 °С из твердой фазы (мишени) в сильно неравновесном состоянии. Сформированные таким образом нанотрубки смешаны с материалом мишени, что делает затруднительной очистку и, следовательно, практическое использование полученного материала.

1.3.3. СИНТЕЗ УНМ ИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

По исходному сырью можно выделить две группы процессов, первая из которых включает диспропорционирование СО, вторая – пиролиз углеводородов.

Работы того же Р. Смолли [58] положили начало созданию процесса HiPCO (The High pressure CO) – методики для каталитического производства ОНТ в непрерывном потоке СО (исходное сырье) с использованием Fe(CO)₅ в качестве железосодержащего катализатора. Нанотрубки получают, пропуская СО, смешанный с Fe(CO)₅, сквозь нагретый реактор. Схема реактора для проведения процесса HiPCO показана на рис. 1.14.

Этим методом были произведены нанотрубки диаметром всего 0,7 нм, которые, как предполагается, имеют наименьшие размеры достижимых химически устойчивых ОНТ. Средний диаметр полученных ОНТ в процессе HiPCO составляет приблизительно 1,1 нм.

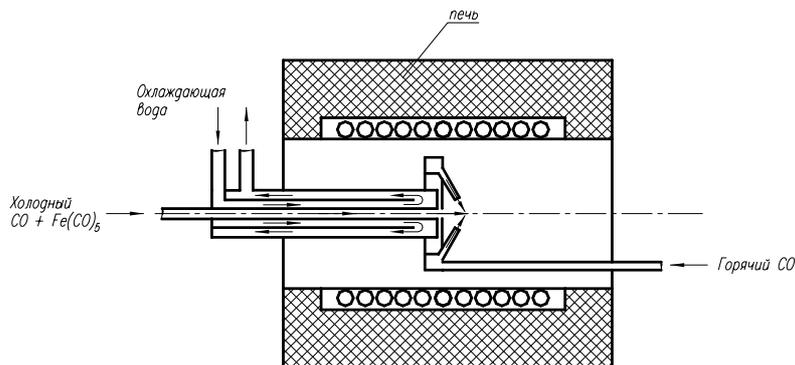


Рис. 1.14. Схема процесса HiPCO [6]

В университете г. Оклахома (США) разработан процесс CoMoCAT. В этом способе углеродные материалы выращивают диспропорционированием СО при $t = 700...950$ °С. Методика базируется на уникальном составе катализатора Co/Mo, который замедляет спекание частиц Со и поэтому замедляет процесс формирования нежелательных форм углерода. В ходе реакции Со восстанавливается от оксидного состояния до металлического. Одновременно Мо преобразуется в форму карбида Mo₂C. Кобальт выступает в роли активного центра диспропорционирования СО, в то время как роль Мо представляется двойной. С одной стороны, его наличие стабилизирует хорошо рассеянный Со²⁺, с другой, замедляет образование нежелательных форм углерода [58, 59]. На рис. 1.15 показан реактор с псевдооживленным слоем для проведения этого процесса.

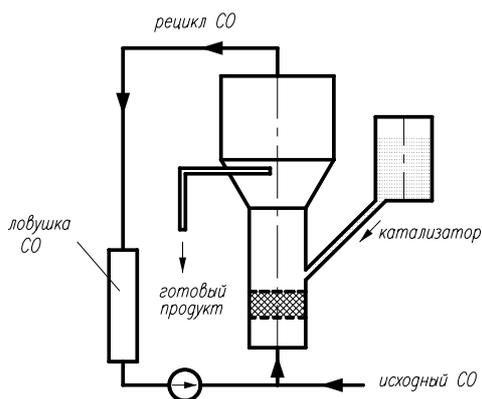


Рис. 1.15. Схема аппарата для проведения процесса CoMoCAT

Метод позволяет синтезировать ОУНТ с различными диаметрами, управляя температурой и другими параметрами процесса. Приведена зависимость диаметра ОУНТ от температуры проведения процесса:

t, °C	d, нм
750	0,85...0,95
850	0,9...1,25
950	1,00...1,40

К существенным недостаткам процесса NiPCO следует отнести сложно преодолимые проблемы проведения процессов диспропорционирования CO, особенно в больших объемах, из-за необходимости подачи холодного CO в зону с высокой температурой. Процесс CoMoCAT основан на использовании уникального и, как следствие, дорогого катализатора. К тому же CO является токсичным газом и представляет значительную опасность при его использовании в промышленных условиях.

Вторая группа процессов синтеза (пиролиз) из углеродсодержащих газов включает гораздо больше вариантов. Пиролизу в принципе могут подвергаться любые углеродсодержащие вещества. Описано, в частности, получение нановолокна (НВ) пиролизом простейших углеводородов парафинового ряда – CH₄ (первыми были работы, выполненные в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и в Северо-Восточном университете, г. Бостон, США), C₂H₆, C₃H₈ и C₃H₁₂ [60 – 63]. Многочисленные публикации посвящены пиролизу C₂H₂ [64 – 67], изучен пиролиз таких непредельных углеводородов, как C₂H₄, C₃H₄, C₃H₆, метилацетилен [68 – 72]. Насыщенные циклические углеводороды представлены циклогексаном, ароматические углеводороды – C₆H₆, C₆H₅CH₃, (CH₃)₂C₆H₄, полиароматические – полифениацетиленом, пиридином и пиреном, кетоны – ацетоном, спирты – метанолом и этанолом [73].

К этому ряду можно добавить полиэтилен и полипропилен [74, 75], CH₃CN, этилендиамин, трипропиламин, 2-амини-4,6-дихлоро-s-триазин [76, 77]. Запатентованы способы получения НТ из углеводородов с такими гетероатомами, как O, N, S, а также Cl [78 – 80]. Для производства НВ можно использовать керосин и растительное сырье, в частности – камфору [73].

Из вышеперечисленного следует, что в качестве источника углерода для процессов синтеза УНМ могут использоваться практически любые углеродсодержащие газы. Однако при создании технологии промышленного синтеза УНМ целесообразно выбирать наиболее доступные и дешевые газы, к тому же обеспечивающие высокую производительность, например, метан или пропан-бутановые смеси.

Пиролиз углеводородов

По способу организации процессы пиролиза можно разделить на две группы: с катализатором на носителе и с летучим катализатором.

В первом случае активный компонент катализатора вводят в реакционную зону на подложке или носителе в твердом виде, во втором – в виде паров или растворов, распыленных в тонкие капли. В качестве паров используют карбонилы, фталоцианины, металлоцены и другие соединения металлов, в качестве растворов, например, – карбонилы металлов в толуоле. "Растворный" вариант реализуют в инжекторных реакторах [73].

Примером проведения процесса с летучим катализатором является устройство, описанное в [81]. Кварцевая трубка, содержащая две зоны нагрева, выступает в роли реактора. Смесь камфары и ферроцена с кварцевой подложкой помещается в центр трубы, на равном расстоянии от зон нагрева. После нагрева печи подложка смещается в зону с меньшей температурой, где камфара и ферроцен выпариваются при 200 °C и подвергаются пиролизу в зоне с температурой 900 °C в токе аргона 50 мл/мин. После 15 минут нагрев отключается. При охлаждении до комнатной температуры получают углерод, осажденный на кварцевой подложке и внутренней стенке кварцевой трубы в зоне с высокой температурой. Эти процессы недостаточно распространены. Некоторые из них описаны в работах [82 – 84]. Отсутствуют сведения об их применении в широких масштабах, поэтому данный способ синтеза УНМ в работе не рассматривается.

Одним из достоинств процессов с катализатором на носителе является значительно большее количество УНТ и УНВ, получаемых на единицу массы катализатора. Это количество (удельный выход) при получении УНВ может составлять десятки и сотни гC/гкт. Величина удельного выхода при синтезе ОНТ обычно меньше, чем при получении МУНТ. Еще одним параметром, определяющим эффективность процессов с катализатором на носителе, является удельная производительность по катализатору, т.е. количество УНТ или УНВ, получаемых на единицу массы катализатора в единицу времени (г/г_{кат} · мин) [83].

Используют разнообразные способы активирования процесса: термический (внешний нагрев реактора, горячая нить, частичное сжигание углеводорода), плазменный (различные виды разрядов), лазерный (селективное возбуждение колебательных мод), с помощью электрического потенциала на подложке, комбинированный (горячая нить и разряд, селективное возбуждение и разряд) [20].

Пиролитические способы допускают матричный синтез путем, например, выращивания УНТ и УНВ на катализаторе, введенном в нанопоры мембран. Только каталитическим пиролизом, используя возможности процесса химического осаждения из газовой фазы, можно получать структурированные осадки УНТ и УНВ на подложках с катализатором, нанесенные в виде упорядоченных островков, полос и любых фигур, т.е. изготавливать элементы приборов [73, 85, 86].

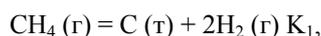
Подавляющая часть научной и патентной литературы по синтезу углеродных УНТ и УНВ посвящена периодическим процессам. Их реализуют, как правило, в трубчатых реакторах, типовая схема которого представлена на рис. 1.16.

Нагретую до температуры пиролиза (550...1000 °C) реакционную зону продувают инертным газом (Ar, He), затем подают углеродсодержащий газ. Движущийся вдоль катализатора газ диффундирует сквозь его слой и сорбируется на поверхности активных центров (металл), где протекает ряд последовательных химических реакций, конечными продуктами которых являются углерод и водород.

Продуктами данного процесса, который классифицируется как газофазное химическое осаждение (ГФХО) или CDC-процесс, являются УНМ – ОУНТ, МУНТ и УНВ.

Термодинамика процессов ГФХО весьма полно представлена в обзорах [87 – 89]. В общих чертах термодинамические соотношения, описывающие процессы образования УНМ при разложении, к примеру метана (CH_4), можно представить следующим образом [20, 90].

Для общей реакции образования из газообразного метана CH_4 (г) графита – стандартного состояния твердого углерода C (т),



где K_1 – константа равновесия реакции, активность метана $a_{\text{г}}$ можно определить соотношением

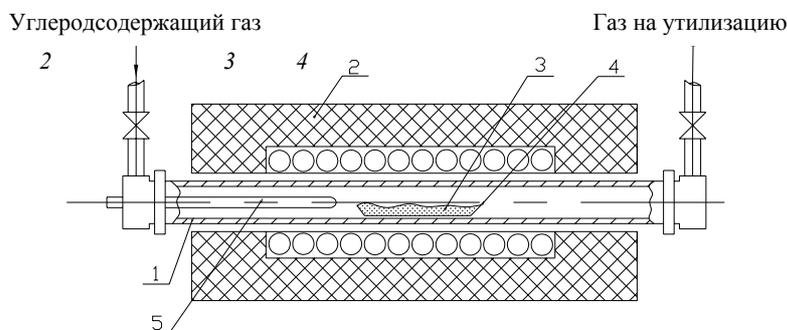


Рис. 1.16. Схема горизонтального периодического ректора для пиролиза углеродсодержащих газов:

1 – кварцевая труба; 2 – изоляция; печь с резистивным обогревом;
3 – слой катализатора; 4 – лодочка; 5 – термопара

$$a_{\text{г}} = K_1 \left(P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2 \right),$$

где P_{CH_4} – равновесное давление метана; P_{H_2} – равновесное давление водорода. Однако в результате происходит образование не более термодинамически стабильного графита, а метастабильной формы углерода – углеродного волокна. Поэтому, принимая $\text{C} (\text{т}) = \text{C} (\text{в}) K_2$, энергию образования Гиббса $G_{\text{в}}$ для углеродного волокна и активность $a_{\text{в}} = \exp(G_{\text{в}}/RT)$, получаем условие, при котором образование волокна термодинамически разрешено: $a_{\text{г}} > a_{\text{в}}$ (г – графит, т – твердый углерод, в – волокно).

В условиях проведения процесса (рис. 1.14) обычно нет термодинамических запретов на образование кристаллических углеродных отложений и ход процесса определяют кинетические закономерности [87].

Свойства пиролитических УНМ отличаются от свойств наноструктур, полученных дуговым и абляционным способом. Как правило, они содержат большее количество дефектов, имеют широкий диапазон рассеяния диаметральных размеров и длины, большие межслоевые расстояния.

Поэтому, несмотря на кажущуюся простоту организации пиролизных способов синтеза, они требуют тщательного подхода к выбору используемых параметров, изучению и оптимизации кинетических характеристик процесса. В этом случае удается получить УНМ с очень высокими качественными показателями, в том числе и ОУНТ.

Анализ литературных источников позволяет установить основные параметры, влияющие на структуру, морфологию и свойства пиролитических УНМ. Это:

- состав газовой смеси;
- природа каталитических систем;
- температура и давление;
- продолжительность процесса;
- условия осуществления фазовых превращений, определяемых конструкцией реактора.

Для получения УНМ данным способом наиболее часто используют диспропорционирование монооксида углерода [91 – 95], разложение: метана [96 – 106], бутана [107], этилена [95, 108 – 110], пропилена [111], ацетилен [112 – 117].

Практически все авторы обосновывают выбор того или иного газового реагента, подчеркивая его достоинства. По-видимому, следует согласиться с мнением авторов [92], что химическая природа используемого газа существенного влияния на морфологию наноуглеродных отложений не оказывает.

Подчеркивается, к примеру, кинетическая стабильность метана, что вместе с тем требует повышения температуры пиролиза, в особенности для получения качественных нанотрубок. Использование СО приводит к получению трубок с меньшим (< 20 нм) диаметром, вместе с тем сложно представить создание экологически чистых производств в присутствии в качестве сырья СО.

При создании условий для получения УНМ в значительных количествах следует принять во внимание, что связь производительности и качества получаемого материала в зависимости от вида газового сырья проявляется кинетикой процесса. Немаловажным является также доступность сырья и безопасность производства.

Для прикладных нужд важно добиться минимального присутствия в продукте аморфного углерода, с этой целью применяют разбавление углеводорода водородом [118 – 120].

С целью пассивации активных каталитических частиц, препятствующей их закоксовыванию и потере активности, применяют также аммиак [121], а для увеличения выхода УНМ добавляют СО [109, 110].

Важнейшим компонентом пиролитического способа синтеза УНМ является природа каталитической системы. При этом следует учитывать не только состав, но и способ его приготовления и нанесения на подложку.

Круг используемых для получения УНМ пиролизом углеводородов достаточно обширен [89]. В основном используются металлы

3d-группы – железо [93, 96, 97, 99, 100, 104, 113, 122 – 125], никель [92, 98, 113, 114, 120, 126], кобальт [112, 113, 127 – 131] – и их бинарные смеси и сплавы с другими металлами: Co/Fe [130], Fe/Mo [95, 103, 132], Co/Mo [133, 134], Fe/Cu [108].

Использование бинарных составов может привести к повышению эффективности процесса роста УНМ. Так, в работах [133, 134] получали качественные многослойные нанотрубки при каталитическом разложении C_2H_2 на частицах Co + Mo, нанесенных на Y-цеолиты. Хорошие результаты были получены при использовании катализатора Fe/Mo [103] и метана с температурой пиролиза 680 °С.

Для эффективного роста нанотрубок необходимо, чтобы активные центры катализаторной массы имели малые размеры. Использование высокодисперсных порошков с микрометрическими размерами, достижимыми путем механического диспергирования, представляется малоэффективным. В работе [135] применяли порошок Ni с размером частиц 3 мкм при пиролизе бензола и температуре до 900 °С.

Было получено некоторое количество МУНМ с числом слоев до 65 и диаметром < 100 нм. Вместе с тем наблюдалось спекание частиц Ni и, как следствие, низкий выход (гC/гкт) целевого продукта.

Поэтому при синтезе катализаторов используют различные носители, применяя при этом методы соосаждения, импрегнирования, нанесения суспензий на подложку, термическое разложение и др. В качестве носителей используют нелетучие оксиды и гидроксиды металлов (Mg, Ca, Al, La, Ti, Y, Zr) [123, 130, 131, 136], цеолиты [133, 134], силикогели, пористый Si, алюмогель и др. [20]. Роль носителей – предотвращение спекания металлических частиц катализатора, обеспечение их равномерного распределения в катализаторной массе, промотирующее воздействие на пиролиз.

Выбор носителя определяется рядом факторов, главный из которых – уровень сложности удаления носителя из УНМ по окончании процесса синтеза. В этом смысле весьма привлекателен оксид магния (MgO), легко удаляемый из продукта кислотной обработкой [20, 98].

Труднодостижимая однородность распределения активных частиц катализатора в носителе может быть достигнута применением золь-гель-методов приготовления. Например в работе [124] катализатор на основе железа готовили путем гидролиза тетраэтилсилоксана в водном растворе натрата железа. Последующий отжиг при 450 °С и давлении 10^{-2} торр позволил получить частицы SiO_2 с однородными порами, занятыми наночастицами FeO. Хорошим носителем может являться пористый кремний, содержащий после электрохимического травления микропоры (< 2 нм), но он достаточно сложно затем удаляется из УНМ.

В качестве базового метода, реализованного нами впоследствии для получения в промышленном объеме, использовалась методика, изложенная в [98].

Катализатор получали восстановлением в атмосфере водорода при 873 К прекурсора NiO/MgO, приготовленного соосаждением в кислой среде солей никеля и магния. Приблизительное равенство ионных радиусов Mg^{2+} и Ni^{2+} способствует тому, что NiO и MgO обладают хорошей взаимной растворимостью и в бинарной системе NiO/MgO образуют твердый раствор $Ni_xMg_{1-x}O$. Из-за этого ионы никеля распределены разреженно и равномерно по объему решетки MgO и при взаимодействии прекурсора с водородом только небольшая часть ионов никеля восстанавливается до металлического Ni, причем полному восстановлению всего никеля препятствует также и валентная стабилизация кристаллическим полем MgO. В результате кластеры металлического никеля редко и равномерно распределены на поверхности носителя и имеют малые размеры.

В очередной раз отмечая важнейшую роль, которую играет катализатор в процессах ГФХО, необходимо также констатировать, что количество активного металла в катализаторной массе может быть фактором регулирования параметров получаемых УНМ и, в частности, их диаметров. Проведенные в РХГУ им. Д.И. Менделеева исследования на Ni/MgO катализаторе при пиролизе CH_4 выявили следующий эффект:

Ni/Mg	2 : 1	1 : 3	1 : 5	1 : 10	1 : 20
T, °C	510	580	620	630	650
$D_{\text{нунт}}$, нм	35	–	21	17	13

Для получения результата экспериментаторы ступенчато повышали также и температуру процесса.

1.4. МЕХАНИЗМ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Первой и основной стадией процесса роста углеродных наноструктур является гетерогенная реакция пиролиза углеводорода на поверхности металла катализатора. Достаточно подробно механизм данных процессов описан авторами [87, 137], исходя из предположения, что образование УНМ протекает по механизму "карбидного цикла" [138], согласно которому молекула углеводорода, хемосорбируясь на поверхности металлического катализатора, претерпевает последовательный отрыв атомов водорода с последующим проникновением атома углерода через данную поверхность в объем металлической частицы катализатора. При этом образуется карбид металла или твердый раствор углерода в металле. Карбиды металлов могут быть либо промежуточными, либо побочными продуктами процесса роста углеродных волокон. Например, в [139] авторы считают возможным образование карбидов в поверхностном слое частиц металлического катализатора.

Однако образование карбидов металлов не является обязательным процессом, сопровождающим рост углеродных структур на поверхности катализаторов. Например, авторы [96, 140], использовавшие железный катализатор, полагают, что рост нанотрубок протекает через образование раствора углерода в аустените (γ -Fe).

В работе [141], где для получения углеродных волокон использовался в качестве катализатора никель, авторы также не наблюдали образование карбида металла. В работе [142] было показано, что для всех 3d-переходных металлов в процессе роста углеродных волокон образования карбида металла вообще не происходит.

Вторая стадия образования углеродного волокна требует более детального изучения, так как непосредственно затрагивает механизм зарождения и роста углеродных структур на металлических катализаторах. Этому посвящены работы [92, 97, 142 – 148] и обзоры [87, 88, 149].

Авторы, изучавшие рост УНВ на частицах железа [140, 143, 144], сходятся во мнении, что процесс протекает благодаря диффузии углерода от одного участка поверхности каталитической частицы, на котором разлагается углеводород, к другому, на котором происходит высаживание углерода, причем слой металла вблизи поверхности роста УНВ находится в состоянии насыщения углеродом (рис. 1.17).

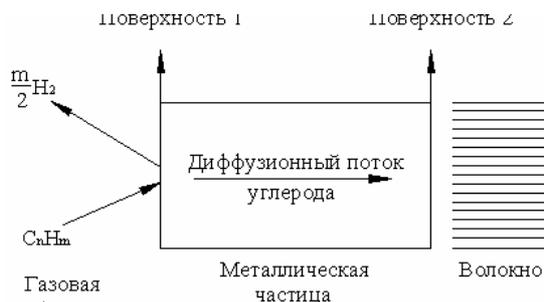


Рис. 1.17. Модель роста углеродных отложений [140]:
на поверхности 1 каталитической частицы происходит адсорбция и разложение углеводорода; на поверхности 2 – рост УНВ

Диффузия углерода идет от области с высоким химическим потенциалом углерода к области, где он ниже. При этом возможны два случая: либо диффузия идет преимущественно из-за градиента температуры [143, 144], либо концентрации атомов С в растворе [140, 145]. Надо заметить, что авторы работы [140] показали, что при росте УНВ на частицах железа температурный градиент не может достичь заметных значений из-за высокой теплопроводности металла, а в работе [142] показана невозможность температурной диффузии углерода в частице катализатора для случаев, когда рост углеродных волокон происходит при разложении углеводородов на 3d-катализаторах.

В общем принято, что диффузия углерода через объем частицы катализатора является стадией процесса, лимитирующей скорость роста углеродных волокон.

Качественное описание образования УНТ разных типов с единой точки зрения предложено в [150]. В качестве базового механизма авторы рассматривают механизм пар – жидкость – кристалл и применяют его к разным нанотрубочным объектам. В частности, для образования ОУНТ авторы [151] дают чисто кинетическую иллюстрацию: отрыв искривленного монослоя (пентагональной шапочки) происходит, если атом углерода имеет в поверхностном слое достаточную кинетическую энергию для преодоления адгезии и поверхностного натяжения графитового листа. Предложенная схема весьма привлекательна, но не позволяет количественно определить тип возникающей наноструктуры.

Формально механизмы каталитического образования УНТ делят на вершинный и корневой (рис. 1.18).

Образование УНВ на Ni-катализаторах, по мнению некоторых авторов [20], протекает по механизму, который получил название вершинного: частицы катализатора находятся на растущих кончиках УНВ и перемещаются вместе с ними. При этом катализатор может дробиться, что приводит к разветвлению УНТ.

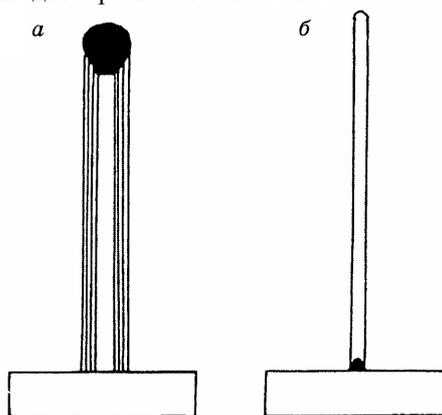


Рис. 1.18. Вершинный (а) и корневой (б) механизмы роста углеродных нанотрубок

Рост ОУНТ, напротив, идет по корневому механизму, когда частицы катализатора остаются на поверхности подложки или носителя. В этом случае существенный вклад в механизм процесса вносит взаимодействие частиц металла с подложкой. Механизм образования МУНТ, имеющих небольшое число слоев, скорее всего также корневой.

Рост ОУНТ, получаемых в электрической дуге и лазерной абляции, с узким распределением по диаметрам критически зависит от состава катализатора. Путем классического молекулярно-динамического моделирования, используя реалистичный многочастичный углерод-углеродный потенциал [152] показано, что широкие нанотрубки, которые первоначально являются открытыми, продолжают расти, главным образом, в виде гексагональной структуры. Однако нанотрубки с узким распределением по диаметру около 3 нм изгибаются при наличии пентагональной структуры, приводящей к закрытию конца нанотрубки. Моделирование из первых принципов методом молекулярной динамики [153] показывает, что открытые концы малого диаметра

ОУНТ закрываются самопроизвольно при экспериментальной температуре 2000...3000 К в графитовые структуры без остаточных болтающихся связей (рис. 1.19).

Реактивность закрытых концов нанотрубок значительно уменьшена по сравнению с реактивностью нанотрубок с открытыми концами. Можно считать, что рост ОУНТ поддерживается соединением углеродных атомов при закрытии фуллереноподобными шапочками.

Синтез нанотрубок с малыми диаметрами $\approx 1,4$ нм также требует катализатора, и необходимо ясно представлять его роль при росте нанотрубок.

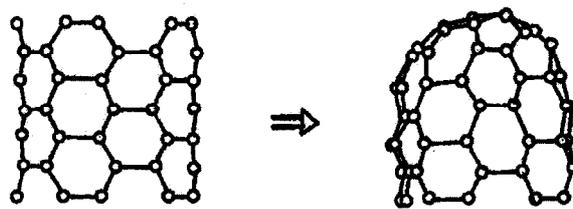


Рис. 1.19. Самопроизвольное закрытие трубки (5, 5) типа "подлокотник кресла". Болтающиеся связи на дне пассивируются атомами водорода.

Формирование структуры пятиугольников на вершуге нанотрубки приводит к закрытию шапочкой

Большинство предполагаемых механизмов влияния катализатора связано с предположением, что атомы металла занимают позиции на открытых краях прекурсорного фуллеренового кластера [154]. Статистика первых подсчетов показала, что атомы кобальта или никеля вместо образования сильных связей на открытых краях нанотрубки приобретают сильную подвижность. Металлические атомы локально участвуют в формировании пятиугольников, что инициирует создание закрытой вершины. Атом катализатора способствует формированию гексагонов из углеродных атомов и таким образом дополнительно участвует в процессе роста трубочки. С течением времени атомы металла на краях трубки имеют тенденцию к агрегированию. Обнаружено, что энергия адсорбции, приходящаяся на металлический атом, уменьшается с увеличением размера адсорбированного металлического кластера, причем кластеры постепенно становятся менее реактивными и подвижными. При достижении размера металлического кластера некоторой критической величины энергия адсорбции кластера уменьшается до уровня, вызывающего шелушение скоплений с краев трубки. При отсутствии катализатора на крае трубочки дефекты аннигилируют неэффективно и, таким образом, происходит закрытие первоначальной трубки. Этот механизм согласуется с экспериментальными наблюдениями отсутствия роста трубок в отсутствие металлических частиц [154].

Картины ПЭМ показали, что основой зарождения нанотрубок являются металлические наночастицы, содержащие углерод, которые формируются в течение процесса лазерной абляции. Предполагается, что наночастицы, на поверхности которых содержатся атомы углерода с болтающимися связями, обеспечивают каталитический рост ОУНТ путем добавления атомов углерода к трубке.

Для более ясного понимания базового механизма роста для расчетов использовался метод молекулярной динамики и трехмерный потенциал [155]. Найдено, что нанометровые размеры выступов на поверхности наночастиц приводят к зарождению очень тонких трубок. Широкие сферы выделений атомов углерода на графитовых листах не приводят к росту нанотрубок. Моделирование миграции выделений атомов углерода показало, что между парой ближайших соседних атомов углерода в слое возможно образование связи типа "связь руками" (рис. 1.20).

Такие атомы углерода мигрируют в энергетически преимущественные места – на вершугу трубки, где имеется большинство пятиугольников. Парная связка атомов с двумя противоположными связями гексагона аннигилирует, что приводит к дополнительному образованию гексагонов и, таким образом, реализуется свободный от дефектов механизм роста (рис. 1.21).

Действие того или иного механизма определяется многими факторами, среди которых главенствующее значение, помимо внешних условий (температура, общее и парциальное давление, состав исходного соединения и др.), имеют размер и состав частиц катализатора, характер взаимодействия катализатора с носителем или подложкой.

Для МУНТ иногда характерен рост с разветвлением, который может проявляться как разновидность либо вершинного, либо корневого механизма. Частица катализатора дробится с образованием в первом случае древовидной структуры, во втором – структуры типа осьминога. Корневой и вершинный рост в ряде случаев протекают одновременно и приводят к образованию продуктов с различной морфологией.

В недавней работе В.Л. Кузнецова [156] предложено классифицировать механизмы пиролиза УНМ на металлических катализаторах. Ниже приводится изложение этого подхода с комментариями Э.Г. Ракова [20].

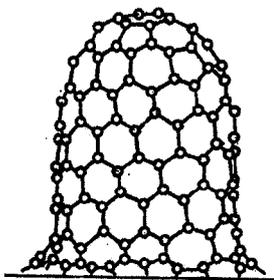


Рис. 1.20. Схема основного механизма роста.

Выделенные углеродные атомы формируют "двурукие звенья", которые мигрируют к вершине нано-трубки. Эти атомы затем объединяются в гексагональную углеродную сетку на верхней части нанотрубки

Согласно этой классификации, к первой группе относятся механизмы, предполагающие протекание процесса вне зависимости от источника углерода за счет диффузии в объеме частицы. Движущей силой процесса служит разница температуры на противоположных сторонах частицы металла. Эта разница определяет изменение растворимости углерода, поглощаемого на одной стороне и выделяемого на другой. В настоящее время признано, что градиента температур в частице катализатора в большинстве случаев нет.

Осаждение углерода может происходить из твердого раствора углерода в металле в изотермических условиях, которое вероятно при проведении процессов с летучим катализатором.

Вторая группа включает механизмы, основанные на протекании диффузии углерода по поверхности частицы катализатора. Однако это допущение представляется маловероятным, поскольку пиролиз сопровождается растворением углерода в металлах, во всяком случае при температурах выше 400...500 °С.

К третьей группе отнесены механизмы, основой которых является предположение об участии металлических частиц лишь на стадии инициирования образования УНТ. Зародыши УНТ образуются как цилиндрические участки в оболочке частицы металла или имеют иную форму и растут без дальнейшего участия металла. При пиролизе углеводородов такой механизм не может реализовываться из-за того, что при температурах до 1000...1500 °С концентрация не связанных с водородом атомов или молекул углерода крайне мала.

Механизмы, отнесенные к четвертой группе, предполагают, что атомы металлов или небольшие металлические кластеры перемещаются по кромке растущей УНТ, залечивая дефекты и обеспечивая рост УНТ. Такие предположения были положены в основу "скутерного" механизма роста. Они, однако, противоречат многим экспериментальным наблюдениям и не могут объяснить достигнутые высокие линейные скорости роста УНТ.

Следует отметить, что ни одна из представленных моделей, основанных на многочисленных исследованиях, не может считаться бесспорной. Это лишний раз свидетельствует о том, что вопросы моделирования этого аспекта синтеза УНМ являются наименее изученными.

И, наконец, интересно привести сведения о, пожалуй, первой попытке непосредственно наблюдать за процессом поведения частиц Ni-катализатора на носителе $MgAl_2O_3$, которые провел С. Хелвег [157] со своими сотрудниками.

Используя ПЭМ, он наблюдал образование УНВ на частицах диаметром 5...20 нм. При этом частицы в процессе меняли свою форму, становясь периодически более вытянутыми. Достигнув отношения длины к ширине около четырех, они быстро (в течение полусекунды) вновь становились сферическими. Удлинение и укорочение способствовали образованию нитевидной структуры. На поверхности Ni-частиц образовывались моноатомные ступеньки, на которых инициировался рост графеновых слоев. В основе механизма, скорее всего, лежит поверхностная диффузия атомов углерода и никеля. При полном обволакивании частицы катализатора слоем углерода рост волокна прекращался.

Таким образом, механизм роста УНМ носит, очевидно, соподчиненный характер, полностью зависимый от технологических параметров процесса, применяемого оборудования, исходного сырья, состава, формы и размеров катализатора и др.

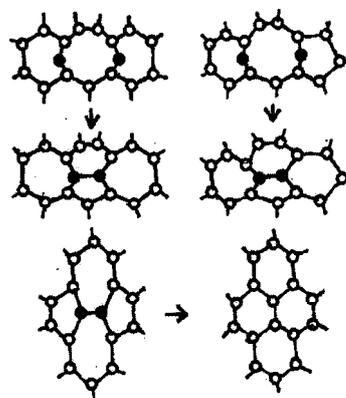


Рис. 1.21. Механизм образования гексагонов на основе нанотрубки путем формирования связи между парами связанных атомов на противоположной стороне гексагонов

Литература к главе 1

1. Kroto, H.W. C60: Buckminsterfullerene / H.W. Kroto et al. // Nature. – 1985. – Vol. 318, N 6042. – P. 162.
2. Головин, Ю.И. Введение в нанотехнологию / Ю.И. Головин. – М. : Машиностроение-1, 2003. – 112 с.
3. David, W.J.F. Crystal structure and bonding of ordered C₆₀ / W.J.F. David et al. // Nature. – 1991. – Vol. 353. – P. 147.
4. Золотухин, И.К. Новые направления материаловедения : учеб. пособие / И.К. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней. – Воронеж : ВГУ, 2000. – 360 с.
5. Lijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Lijima // Nature. – 1991. – Vol. 354, N 6348. – P. 56 – 58.
6. Daenen, M. The wondrous world of carbon nanotubes / M. Daenen et al. // Eindhoven: Eindhoven university of technology. – 2003. – 96 p.
7. Харрис, П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис. – М. : Техносфера, 2003. – 336 с.
8. Liu, J. Fullerene pipes. / J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai // Science. – 1998. – Vol. 280. – P. 1253 – 1259.
9. Дьячков, П.Н. Углеродные нанотрубки: старение, свойства, применения / П.Н. Дьячков. – М. : БИНОМ ; Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.

10. Classifications for double-walled carbon nanotubes / A. Charlier, E. McRae, R. Heyd, M. F. Charlier, D. Moretti // *Carbon*. – 1999. – Vol. 37. – P. 1779.
11. Double-wall nanotubes: classification and barriers to walls relative rotation, sliding and screwlike motion / A.V. Belikov, Yu. E. Lozovik, A.G. Nikolaev, A.M. Popov // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – Vol. 385. – P. 72.
12. Decoration of carbon nanotubes with chitosan / Y. Li, K. Wang, J. Wei, Z. Gu, Z. Wang, J. Luo, D. Wu // *Carbon*. – 2005. – Vol. 43. – P. 3178 – 3180.
13. Double-walled carbon nanotube electrodes for electrochemical sensing / Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrenes, M.S. Dresselhaus // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – Vol. 398. – P. 87.
14. Enrichment of small-diameter double-wall carbon nanotubes synthesized by catalyst-supported chemical vapor deposition using zeolite supports / H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.A. Kim, D. Shimamoto, Y.J. Kim, K. Tantrakarn, M. Endo, M. Terrenes, M.S. Dresselhaus // *Chemical Physics Letters*. – 2005. – Vol. 414. – P. 444.
15. Weldon, D.N. A high-resolution electron microscopy investigation of curvature in carbon nanotubes / D.N. Weldon, W.J. Blau, H.W. Zandbergen // *Chemical Physics Letters*. – 1995. – Vol. 241. – P. 365.
16. Liu, M.L. Structures of the helical carbon nanotubes / M.L. Liu, J.M. Cowley // *Carbon*. – 1994. – Vol. 32. – P. 393.
17. Liu, M. Structures of carbon nanotubes studied by HRTEM and nanodiffraction / M. Liu, J.M. Cowley // *Ultramicroscopy*. – 1994. – Vol. 53. – P. 333.
18. The HREM observation of cross-sectional structure of carbon nanotubes / S.Q. Feng, D.P. Yu, G. Hu, X.F. Zhang, Z. Zhang // *Journal of Physical Chemistry Sol.* – 1997. – Vol. 58. – P. 1887.
19. Раков, Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // *Успехи химии*. – 2000. – Т. 69 – С. 41.
20. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены : учеб. пособие / Э.Г. Раков. – М. : Логос, 2006. – 376 с.
21. Бучаченко, А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века / А.Л. Бучаченко // *Успехи химии*. – 2003. – Т. 72, № 5. – С. 419 – 437.
22. Фурсиков, П.В. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок / П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов // *International scientific journal for alternative energy and ecology*. – 2004. – Т. 18, № 10. – С. 24 – 40.
23. Пул, Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М. : Техносфера, 2004. – 328 с.
24. Chernozatonskii, L.A. Carbon crooked nanotube layers of polyethylene: Synthesis, structure and electron emission / L.A. Chernozatonskii et al. // *Carbon*. – 1998. – Vol. 36. – Vol. 5–6. – P. 713 – 715.
25. Золотухин, И.К. Углеродные нанотрубки и нановолокна / И.К. Золотухин, Ю. Е. Калинин. – Воронеж : ВГУ, 2006. – 228 с.
26. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А.В. Елецкий // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 177, № 3. – С. 233 – 274.
27. Young's modulus of single-walled nanotubes / A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos, M.M.J. Treacy // *Physics Review Letters*. – 1998. – N 58. – P. 14013 – 14019.
28. Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes / J.P. Salvetat, A.J. Kulik, J.M. Bonard, G. Andrew, D. Briggs, T. Stöckli, K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, N.A. Burnham, L. Forró // *Physics Review Letters*. – 1999. – P. 161 – 165.
29. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes / J.P. Salvetat, A.J. Kulik, J.M. Bonard, G. Andrew, D. Briggs, T. Stöckli, K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, N.A. Burnham, L. Forró // *Physics Review Letters*. – 1999. – Vol. 82 – P. 944 – 947.
30. Mechanical properties of carbon nanotubes / J.P. Salvetat, A.J. Kulik, J.M. Bonard, G. Andrew, D. Briggs, T. Stöckli, K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, N.A. Burnham, L. Forró // *Physics Review Letters*. – 1999. – Vol. 69 – P. 144 – 147.
31. Treacy, M.M.J. Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes / M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson // *Nature*. – 1996. – Vol. 381. – P. 678 – 680.
32. Wong, E.W. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes / E.W. Wong, P.E. Sheehan, Ch.M. Lieber // *Science*. – 1997. – Vol. 277, N 5334. – P. 1971 – 1975.
33. Dai, H. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy / H. Dai, T. Daniel, E. Richard et al. // *Nature*. – 1996. – Vol. 384. – Issue 6605. – P. 147 – 150.
34. Pan, Z.W. Tensile tests of ropes of very long aligned multiwall carbon nanotubes / Z.W. Pan, S.S. Xie, L. Lu et al. // *Applied Physics Letters*. – 1999. – N 74. – P. 3152 – 3156.
35. Enomoto, K. Measurement of young's modulus of carbon nanotubes by nanoprobe manipulation in a transmission electron microscope / K. Enomoto, S. Kitakata et al. // *Applied Physics Letters*. – 2006.
36. Intrinsic thermal vibrations of suspended doubly clamped single-wall carbon nanotubes / B. Babic, J. Furer, S. Sahoo, Sh. Farhangfar, C. Schönenberger // *Nano Letters*. – 2003. – Vol. 3(11) – P. 1577 – 1580.
37. Nakajima, M. Simple synthesis of three primary colour nanoparticle inks of Prussian blue and its analogues / M. Nakajima, F. Arai, T. Fukuda // *IEEE Trans on Nanotechnology*. – 2006. – N 5. – P. 243 – 248.
38. Кластеры, структуры и материалы наноразмера. Инновационные и технологические перспективы / М.А. Меретуков, М.А. Цепин, С.А. Воробьев, А.Г. Сырков. – М. : Руда и металлы, 2005. – 128 с.
39. Morales, A. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires / A. Morales, C. Liber // *Science*. – 1998. – Vol. 279, N 5348. – P. 208 – 211.
40. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 401 – 438.
41. De Heer, W. Carbon fiber-based field emission devices / W. De Heer, A. Chatelain, D. Ugarte // *Science*. – 1995. – Vol. 270. – P. 1179–1180.
42. Ajayan, P. Controlled synthesis and metal-filling of aligned carbon nanotubes / P. Ajayan, S. Iijima // *Nature*. – 1993. – Vol. 361. – P. 333–334.

43. Золотухин, И.В. Фуллерит – новая форма углерода / И.В. Золотухин // Соровский образовательный журнал. – 1996. – Т. 2. – С. 51 – 56.
44. Елецкий, А.В. Эндоздральные структуры / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170, № 2. – С. 113 – 142.
45. Yosida, Y. Enhanced flux pinning in superconductors by embedding carbon nanotubes with BSCCO materials / Y. Yosida // Applied Physics Letters. – 1994. – Vol. 64. – P. 3048 – 3050.
46. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945 – 972.
47. Rakov, E.G. Chemistry of carbone nanotube / E.G. Rakov // Handbook of Nanomaterials / Ed. Yu. Golotsi. – 2006. – P. 103 – 174.
48. Ijima, S. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter / S. Ijima, T. Jchihashi // Nature. – 1993. – Vol. 363. – P. 603 – 605.
49. Bethune, D.S. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls / D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries et al. // Nature. – 1993. – Vol. 363. – P. 605 – 607.
50. Ijima, S. Growth model for carbon nanotubes / S. Ijima, P.M. Ajayan, T. Jchihashi // Physics Review Letters. – 1992. – N 69. – P. 3100 – 3105.
51. Colbert, D.T. Growth and sintering of fullerene nanotubes / D.T. Colbert et. al. // Science. – 1994. – Vol. 266. – P. 1218 – 1222.
52. Anazava, K. High-purity carbon nanotubes synthesis method by an arc discharging in magnetic field / K. Anazava et al. // Applied Physics Letters. – 2002. – Vol. 81. – P. 739 – 741.
53. Takikawa, H. Fabrication of single-walled carbon nanotubes and nanohorns by means of a torch arc in open air / H. Takikawa et al. // Physica B: Condensed Matter. – 2002. – Vol. 323. – P. 277 – 279.
54. Yudasaka, M. Mechanism of the effect of NiCo, Ni and Co catalysts on the yield of single-wall carbon nanotubes formed by pulsed Nd:YAG laser ablation / M. Yudasaka et al. // Journal of Physical Chemistry. – 1999. – Vol. 103. – P. 6224 – 6229.
55. Eklund, P.C. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes using ultrafast pulses from a free electron laser / P.C. Eklund et al. // Nano Letters. – 2002. – Vol. 2. – P. 561 – 566.
56. Maser, W.K. Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method / W.K. Maser et al. // Chemical Physics Letters. – 1998. – Vol. 292. – P. 587 – 593.
57. Bolshakov, A.P. A novel CW laser-powder method of carbon single-wall nanotubes production / A.P. Bolshakov et al. // Diamond and Related Materials. – 2002. – Vol. 11. – P. 927 – 930.
58. Resasco, D.E. Decomposition of carbon-containing compounds on solid catalysts for single-walled nanotube production / D.E. Resasco, J.E. Herrera, L. Balzano // Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2004. – Vol. 4, N 4. – P. 1 – 10.
59. Kitiyanan, B. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts / B. Kitiyanan et al. // Chemical Physics Letters. – 2000. – Vol. 317. – P. 497 – 503.
60. Fonseca, A. Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts / A. Fonseca et al. // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 1998. – Vol. 72. – I. 7. – P. 75 – 78.
61. Chen, P. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ or CO on a Ni-MgO catalyst / P. Chen et al. // Carbon. – 1997. – Vol. 35. – P. 1495 – 1501.
62. Qin, L.C. Growing carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition / L.C. Qin et al. // Applied Physics Letters. – 1998. – Vol. 72. – P. 3437 – 3439.
63. Kong, J. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers / J. Kong et al. // Carbon. – 1998. – Vol. 395, N 6705. – P. 878 – 881.
64. Yose-Yacaman, M. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure / M. Yose-Yacaman et al. // Applied Physics Letters. – 1993. – Vol. 62. – P. 657.
65. Ivanov, V. The study of carbon nanotubules produced by catalytic method / V. Ivanov et al. // Chemical Physics Letters. – 1994. – Vol. 223. – I. 4. – P. 329 – 335.
66. Ivanov, V. Catalytic production and purification of nanotubules having fullerene-scale diameters / V. Ivanov et al. // Carbon. – 1995. – Vol. 33. – P. 1727 – 1738.
67. Mudhopadhyay, K. A simple and novel way to synthesize aligned nanotube bundles at low temperature / K. Mudhopadhyay et al. // Japanese Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 37. – P. L1257 – L1259.
68. Hernardi, K. Fe-catalyzed carbon nanotube formation / K. Hernardi // Carbon. – 1996. – Vol. 34. – I. 10. – P. 1249 – 1257.
69. Song, I.K. The growth mode change in carbon nanotube synthesis in plasmaenhanced chemical vapor deposition / I.K. Song // Diamond and Related Material. – 2004. – Vol. 13. – P. 1210 – 1213.
70. Schneider, J.J. Template synthesis of carbon nanotubes / J.J. Schneider et al. // Nanostruct. Mater. – 1999. – N 12. – P. 83.
71. Che, G. Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method / G. Che et al. // Chemical Mater. – 1998. – Vol. 10. – I. 1. – P. 260 – 267.
72. Che, G. Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production / G. Che et al. // Nature. – 1998. – Vol. 346, N 6683. – P. 346 – 349.
73. Раков, Э.Г. Направления непрерывного производства углеродных нановолокон и нанотрубок / Э.Г. Раков // Химическая технология. – 2003. – № 10–11. – С. 2 – 7.
74. Chernozatonskii, L.A. Carbon crooked nanotube layers of polyethylene: Synthesis, structure and electron emission / L.A. Chernozatonskii et al. // Carbon. – 1998. – Vol. 36. – P. 713 – 715.
75. Kiselev, N.A. Carbon nanotubes from polyethylene precursors: Structure and structural changes caused by thermal and chemical treatment revealed by HREM / N.A. Kiselev et al. // Carbon. – 1998. – Vol. 36. – P. 1149 – 1157.
76. Terrones, M. Controlled production of aligned-nanotube bundles / M. Terrones et al. // Nature. – 1997. – Vol. 388, N 6637. – P. 52 – 55.

77. Terrones, M. Preparation of aligned carbon nanotubes catalysed by laser-etched cobalt thin films / M. Terrones et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – Vol. 285. – I. 5–6. – P. 299 – 305.
78. Terrones, M. Pyrolytically grown $B_xC_yN_z$ nanomaterials: nanofibres and nanotubes / M. Terrones et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1996. – Vol. 257. – P. 576 – 582.
79. Sen, R. B–C–N, C–N and B–N nanotubes produced by the pyrolysis of precursor molecules over Co catalysts / R. Sen et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – Vol. 287. – P. 671 – 676.
80. Saito, Y. Bamboo-shaped carbon tube filled partially with nickel / Y. Saito, T. Yoshikawa // *Journal of Crystal Growth*. – 1993. – Vol. 134. – P. 154 – 156.
81. Kumar, M. A simple method of producing aligned carbon nanotubes from an unconventional precursor – Camphor / M. Kumar, Y. Ando // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – Vol. 374. – P. 521 – 526.
82. Yudasaka, M. Specific conditions for Ni catalyzed carbon nanotube growth by chemical vapor deposition // M. Yudasaka et al. // *Applied Physics Letters*. – 1995 – Vol. 67. – P. 2477 – 2479.
83. Yudasaka, M. Nitrogen-containing carbon nanotube growth from Ni phthalocyanine by chemical vapor deposition / M. Yudasaka et al. // *Carbon*. – 1997. – Vol. 35. – P. 195 – 201.
84. Chen, H.M. Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons / H.M. Chen et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – Vol. 289. – P. 602 – 610.
85. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М. : Издательский центр "Академия", 2005. – 192 с.
86. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945 – 972.
87. Чесноков, В.В. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах / В.В. Чесноков, Р.А. Буянов // *Успехи химии*. – 2000. – Т. 69, № 7. – С. 675 – 692.
88. Бутенко, Ю.В. Механизм образования углеродных отложений на поверхности металлических катализаторов. I. Термодинамический анализ стадии зародышеобразования / Ю.В. Бутенко, В.Л. Кузнецов, А.Н. Усольцева // *Кинетика и катализ*. – 2003. – Т. 44, № 5. – С. 791 – 800.
89. Фурсиков, П.В. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок / П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов // *International Science Journal Alternative. Energy Ecology*. – 2004. – N 10. – С. 24 – 40.
90. La Cava, A.I. Studies of deactivation of metals by carbon deposition / A.I. La Cava, C.A. Bernardo, D.L. Trimm // *Carbon*. – 1982. – Vol. 20. – P. 219 – 223.
91. Dai, H. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide / H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1996. – Vol. 260. – P. 471 – 475.
92. Hydrogen control of carbon deposit morphology / P.E. Nolan, M.J. Schabel, D.C. Lynch, A.H. Cutler // *Carbon*. – 1995. – Vol. 33, N 1. – P. 79 – 85.
93. Nikolaev, P. Gas-phase catalytic growth of SWCNT from carbon monoxide / P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1999. – Vol. 313. – P. 91 – 97.
94. Direct synthesis of single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz-based systems / B. Kitiyanan, W.E. Alvarez, J.H. Harwell, D.E. Resasco // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – Vol. 317, N 3 – 5. – P. 497 – 503.
95. Hafner, J.H. Catalytic growth of single walled carbon nanotubes from metal particles / J.H. Hafner, M.J. Bronikowski, B.R. Azami-an et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – Vol. 296, N 1–2. – P. 195 – 202.
96. Qin, L.C. Twisting of single – walled carbon nanotube bundles / L.C. Qin, S. Lijima // *Materials Letters*. – 1997. – Vol. 30. – P. 311 – 314.
97. Yang R.T., Chen J.P. – *Journal of Catalysis*. – 1989. – Vol. 115, N 1. – P. 52 – 64.
98. Chen, P. CO-free hydrogen from decomposition of methane / P. Chen, H.-B. Zhang, G.-D. Lin et al. // *Carbon*. – 1997. – Vol. 35, N 10–11. – P. 1495 – 1501.
99. Method for fabricating triode-structure carbon nanotube field emitter array / L.C. Qin, D. Zhou, A.R. Krauss, D.M. Gruen // *Applied Physics Letters*. – 1998. – Vol. 72, N 26. – P. 3437 – 3439.
100. Kong, J. Synthesis of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes on Patterned Silicon Wafers / J. Kong, H.T. Soh, A.M. Cassell et al. // *Nature*. – 1998. – Vol. 395, N 6705. – P. 878 – 881.
101. Jaeger, H. The dual nature of vapour-grown carbon fibres / H. Jaeger, T. Behrsing // *Composites Science and Technology*. – 1994. – Vol. 51. – P. 231 – 242.
102. Раков, Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // *Успехи химии*. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 41 – 59.
103. Harutyunyan, A.R. CVD synthesis of single wall carbon nanotubes under "soft" conditions / A.R. Harutyunyan, B.K. Pradhan, U.J. Kirn et al. // *NanoLetters*. – 2002. – Vol. 2, N 5. – P. 525 – 530.
104. Delzeit, L. Nanoconduits and nanoreplicants / L. Delzeit, C.V. Nguyen, R. M. Stevens et al. // *Nanotechnology*. – 2002. – Vol. 13. – P. 280 – 284.
105. Kuvshinov, G.G. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition / G.G. Kuvshinov, Yu.L. Mogilyukh, D.G. Kuvshinov et al. // *Carbon*. – 1999. – Vol. 37, N 8. – P. 1239 – 1246.
106. Carbon nanotubes: A future material of life / P. Chen, X. Wu, J. Lin, H. Li, K.L. Tan // *Carbon*. – 2000. – Vol. 38. – P. 139 – 143.
107. Tracz, E. Activation of supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane / E. Tracz, R. Scholz, T. Borowiecki // *Applied Catalysis*. – 1990. – Vol. 66. – P. 133.
108. Krishnankutty, N. Effect of copper on the decomposition of ethylene over an iron catalyst / N. Krishnankutty, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker // *Journal of Catalysis*. – 1996. – Vol. 158, N 1. – P. 217 – 227.

109. Park, C. Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles / C. Park, R.T.K. Baker // *Journal of Catalysis*. – 2000. – Vol. 190, N 1. – P. 104 – 117.
110. Rodriguez, N.M. Carbon nanofibers: a unique catalyst support medium / N.M. Rodriguez, M.-S. Kim, R.T.K. Baker // *Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – Vol. 98, N 10. – P. 13108 – 13111.
111. Hernadi, K. X-ray diffraction and Mössbauer characterization of an Fe/SiO₂ catalyst for the synthesis of carbon nanotubes / K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy et al. // *Carbon*. – 1996. – Vol. 34, N 10. – P. 1249 – 1257.
112. Ivanov, V. The study of carbon nanotubes produced by catalytic method / V. Ivanov, J.B. Nagy, P. Lambin et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1994. – Vol. 223, N 4. – P. 329 – 335.
113. Ivanov, V. Catalytic production and purification of nanotubules having fullerene-scale diameters, Carbon / V. Ivanov, A. Fonseca, J.B. Nagy et al. // *Carbon*. – 1995. – Vol. 33, N 12. – P. 1727 – 1738.
114. Wen, Y. Synthesis of regular coiled carbon nanotubes by Ni-catalyzed pyrolysis of acetylene and a growth mechanism analysis / Y. Wen, Z. Shen // *Carbon*. – 2001. – Vol. 39. – P. 2369 – 2386.
115. Pan, Z.W. On the preparation of Ni-carboxylates catalysts for growing single walled carbon nanotubes / Z.W. Pan, S.S. Xie, B.H. Chang et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1999. – Vol. 299. – P. 97 – 102.
116. Ho, G.W. Synthesis of well-aligned multiwalled carbon nanotubes on Ni catalyst using radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition / G.W. Ho, A.T.S. Wee, J. Lin et al. // *Thin Solid Films*. – 2001. – Vol. 388. – P. 73 – 77.
117. Jeong, H.J. Carbon nanotube and nanofiber syntheses by the decomposition of methane on group 8–10 metal-loaded MgO catalysts / H.J. Jeong, K.H. An, S.C. Lim et al. // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – Vol. 380, N 3–4. – P. 263 – 268.
118. Kong, J. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide / J. Kong, A.M. Cassell, H. Dai // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – Vol. 292. – P. 567 – 574.
119. Patterned growth of single-walled carbon nanotubes on full 4-inch wafers / N.R. Franklin, Y. Li, R.J. Chen, A. Jav-ey, H. Dai // *Applied Physics Letters*. – 2001. – Vol. 79, N 27. – P. 4571 – 4573.
120. Раков, Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон / Э. Г. Раков // *Российский химический журнал*. – 2004. – Т. 48, № 10. – С. 12 – 20.
121. Jung, M. Nanoscale manipulation of tetrahedral amorphous carbon films / M. Jung, K.Y. Eun, Y.-J. Baik et al. // *Thin Solid Films*. – 2001. – Vol. 398–399. – P. 150 – 155.
122. Wang, X. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition / X. Wang, Z. Hu, Q. Wu et al. // *Thin Solid Films*. – 2001. – Vol. 390. – P. 130 – 133.
123. Liu, B.C. Catalytic growth of single-walled carbon nanotubes with a narrow distribution of diameters over Fe nanoparticles prepared in situ by the reduction of LaFeO₃ / B.C. Liu, S.H. Tang, Z.L. Yu et al. // *Chemical Physics Letters*. – 2002. – Vol. 357. – P. 297 – 300.
124. Li, W.Z. Selective growth of diamond and carbon nanostructures by hot filament chemical vapor deposition / W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian et al. // *Science*. – 1996. – Vol. 274. – P. 1701.
125. Cao, A. Grapevine-like growth of single walled carbon nanotubes among vertically aligned multiwalled nanotube arrays / A. Cao, X. Zhang, C. Xu et al. // *Applied Physics Letters*. – 2001. – Vol. 79, N 9. – P. 1252 – 1254.
126. Kiselev, N.A. Structural properties of Haeckelite nanotubes / N.A. Kiselev, J. Sloan, D.N. Zakharov et al. // *Carbon*. – 1998. – Vol. 36, N 7–8. – P. 1149 – 1157.
127. Ahlskog, M. Ring formation from catalytically synthesized carbon nanotubes / M. Ahlskog, E. Seynaeve, R.J. M. Vullers et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1999. – Vol. 300. – P. 202 – 206.
128. Hernadi, K. Carbon nanotubes production over Co/silica catalysts / K. Hernadi, A. Fonseca, P. Piedigrosso et al. // *Catalysis Letters*. – 1997. – Vol. 48, N 3–4. – P. 229 – 238.
129. Terrones, M. Electronic and transport properties of nanotubes / M. Terrones, N. Grobert, J.P. Zhang et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – Vol. 285. – P. 299 – 305.
130. Colomer, J.-F. Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method / J.-F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant et al. // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – Vol. 317. – P. 83 – 89.
131. Yoon, Y.J. Effects of catalyst pre-treatment on the growth of single-walled carbon nanotubes by microwave CVD / Y.J. Yoon, J.C. Bae, H.K. Baik et al. // *Chemical Physics Letters*. – 2002. – Vol. 366. – P. 109 – 114.
132. Su, M. A growth mark method for studying growth mechanism of carbon nanotube arrays / M. Su, B. Zheng, J. Liu // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – Vol. 322. – P. 321 – 326.
133. Mukhopadhyay, K. Control of diameter distribution of single-walled carbon nanotubes using the zeolite-CVD method at atmospheric pressure / K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1999. – Vol. 303. – P. 117 – 124.
134. Carbon nanotube growth from titanium–cobalt bimetallic particles as a catalyst / K. Mukhopadhyay, A. Koshio, N. Tanaka, H. Shinohara // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1998. – Vol. 37. – Part 2, N 10B. – P. L1257 – L1259.
135. Benito, A.M. Carbon nanotubes production by catalytic pyrolysis of benzene / A.M. Benito, Y. Maniette, E. Munoz et al. // *Carbon*. – 1998. – Vol. 36, N 56. – P. 681 – 683.
136. Радужкевич, Л.В. Углеродные наноструктуры для альтернативной энергетики. / Л.В. Радужкевич, В.М. Лукьянович // *Журнал физической химии*. – 1952. – Т. 26. – № 1. – С. 88 – 95.
137. Французов В.К., Пешнев Б.В. Химия твердого топлива. – 1997. – № 3. – С. 76 – 88.
138. Буянов, Р.А. Закоксование катализаторов / Р.А. Буянов. – Новосибирск : Наука, 1983. – 208 с.
139. Alstrup I.J. *Journal of Catalysis*. – 1988. – Vol. 104. – P. 241.
140. Tibbetts, G.G. Analytical pyrolysis as a characterization technique for monitoring the production of carbon nanofilaments / G.G. Tibbetts, M.G. Devour, E.J. Rodda // *Carbon*. – 1987. – Vol. 25, N 3. – P. 367 – 375.
141. Kiselev, N.A. Loutfy, Carbon micro- and nanotubes synthesized by PE-CVD technique: Tube structure and catalytic particles crystallography / N.A. Kiselev, J.L. Hutchison, A.P. Moravsky et al. // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42. – P. 149 – 161.

142. Holstein, W.L. The roles of ordinary and soret diffusion in the metal-catalyzed formation of filamentous carbon / W.L. Holstein // *Journal of Catalysis*. – 1995. – Vol. 152, N 1. – P. 42 – 51.
143. Baker, R.T.K. Conformation and microstructure of carbon nanofibers deposited on foam Ni / R.T.K. Baker, M.A. Barber, P.S. Harris et al. // *Journal of Catalysis*. – 1972. – Vol. 26, N 1. – P. 51 – 62.
144. Catalyst influence on the flame synthesis of aligned carbon nanotubes and nanofibers / R.T.K. Baker, P.S. Harris, R.B. Thomas, R.J. Waite // *Journal of Catalysis*. – 1973. – Vol. 30, N 1. – P. 86 – 95.
145. Rostrup-Nielsen, J. Aspects of CO₂-reforming of methane, Natural Gas Conversion / J. Rostrup-Nielsen, D.L. Trimm // *Journal of Catalysis*. – 1977. – Vol. 48, N 1 – 3. – P. 155 – 165.
146. Yang R.T., Yang K.L. *Journal of Catalysis*. – 1985. – Vol. 93, N 1. – P. 182 – 185.
147. Snoeck, J.-W. Formation of bamboo-shape carbon nanotubes by controlled rapid decomposition of picric acid / J.-W. Snoeck, G.F. Froment, M. Fowles // *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 169, N 1. – P. 240 – 249.
148. Snoeck J.-W., Froment G.F., Fowles M. *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 169, N 1. – P. 250 – 262.
149. Rodriguez, N.M. Carbon fiber-based field emission devices / N.M. Rodriguez // *Journal of Material Research*. – 1993. – Vol. 8, N 12. – P. 3233 – 3250.
150. Kanzow, H. Formation mechanism of single wall carbon nanotubes on liquid-metal particles / H. Kanzow, A. Ding // *Physics Review B*. – 1999. – Vol. 60, N 15. – P. 11180 – 11186.
151. Дюжев Г.А., Митрофанов Н.К. *Журнал технической физики*. – 1978. – Т. 48. – С. 2500 – 2508.
152. Charlier. Electronic structure at carbon nanotube tips / Charlier, X. Blasé, A. de Vita, R. Car // *Applied Physics Letters*. – 1999. – A68. – P. 267 – 272.
153. Guo, N. Self-assembly of tubular fullerenes / N. Guo, B. Nikolaev, A.G. Rinzler et al. // *Journal Physics Chemistry*. – 1995. – Vol. 99. – P. 10694.
154. Journet, C. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique / C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier et al. // *Nature*. – 1997. – Vol. 388. – P. 756.
155. Qin, L.C. Structure and formation raft-like bundles of single-walled helical carbon nanotubes produced by laser evaporation / L.C. Qin, S. Lijima // *Chemical Physics Letters*. – 1997. – Vol. 269. – P. 65.
156. Kuznetsov, V.L. Mechanism of carbon filaments and nanotubes formation on metal catalysts / V.L. Kuznetsov, Eds.S. Guercy, Y.G. Gogotsi // *Nanoengineered nanofibrous material. NATO Sci. Ser. II. Mathematics, physics and chemistry*. – Dordrecht, Netherlands. Kluwer academic book publ., 2004. – Vol. 169. – P. 19 – 34.
157. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth / S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Serhusted, P.L. Hansen, B.S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov // *Nature*. – 2004. – Vol. 427. – P. 426 – 429.

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АППАРАТУРЫ СТМ И СМАС

2.1. ОСНОВЫ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

Работа сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) основана на туннельном эффекте, который связан с принципом неопределенности, гласящим, что микрочастицы не имеют точных размеров. Например, для атома, размеры которого определяются электронным облаком, не существует такой точной границы, чтобы можно сказать, что все электроны находятся внутри, а снаружи их нет. Но все же возле ядра заставить электроны можно почти наверняка, а при удалении от ядра эта вероятность быстро падает примерно по закону

$$W \sim \exp \left[-\frac{2r\sqrt{2mV}}{\hbar} \right], \quad (2.1)$$

где r – расстояние от ядра; m – масса электрона; V – энергия связи электрона; \hbar – постоянная Планка.

Распределение электронов простирается не слишком далеко – при $V = 10$ эВ плотность электронов падает в 10 раз при удалении от центра на 1 \AA ($1 \cdot 10^{-10}$ м). Фактически электрон сам по себе от атома никуда не уходит, но если атом поместить в электрическое поле E , то электрон может уйти от атома (см. рис. 2.1, а и б).

Нетрудно оценить величину этого поля. К энергии электрона при изменении его положения вдоль поля добавляется величина eEx (рис. 2.1, б). Поэтому, если электрон окажется на расстоянии от ядра больше, чем на величину

$$x_0 \approx V / eE, \quad (2.2)$$

то ему энергетически выгодно оторваться от атома, т.е. произойдет туннелирование через потенциальный барьер. Для реализации этого события необходимо, чтобы значение x_0 было не очень велико. Характерный размер связан с показателем экспоненты в формуле (2.1) в виде

$$\frac{x_0(2mV)^{1/2}}{\hbar} \approx 1, \quad (2.3)$$

откуда следует, что

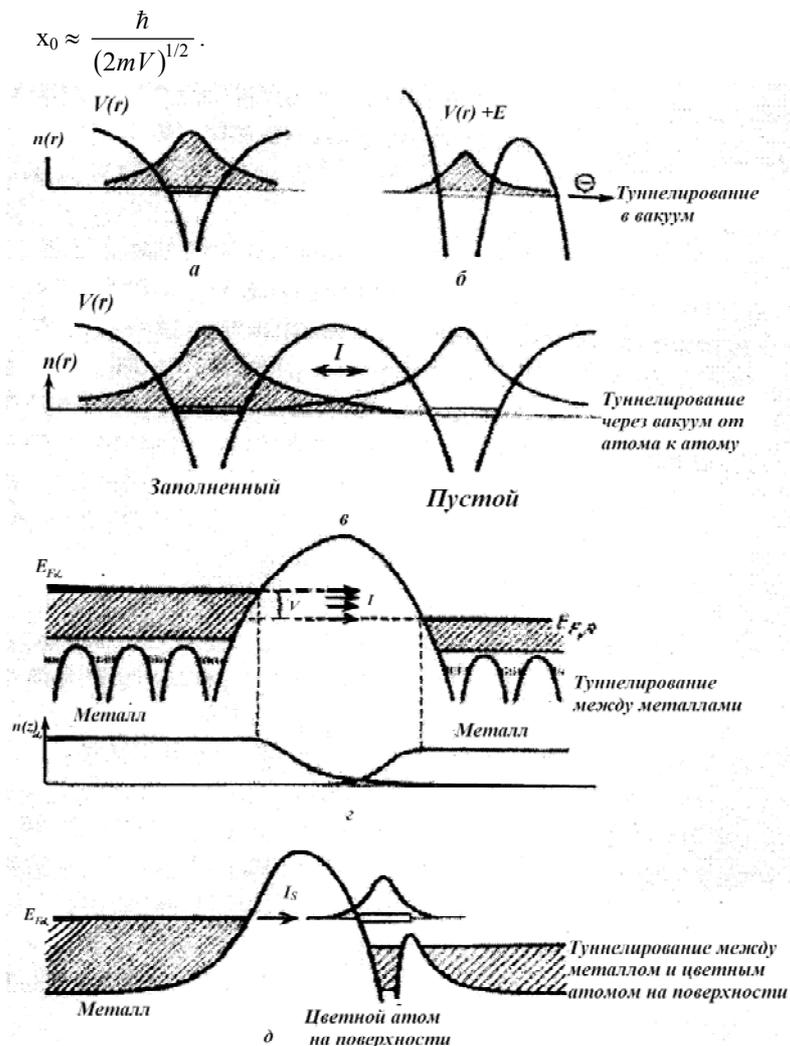


Рис. 2.1. Изменение волновой функции электрона:

а – в кулоновской потенциальной яме атома; б – под действием внешнего электрического поля E электрон может туннелировать сквозь потенциальный барьер; в – если два атома окажутся достаточно близко друг от друга, то электрон может туннелировать между ними через вакуум или потенциальный барьер; г – туннелирование между металлом и цветным атомом на поверхности

Таким образом, туннелирование должно происходить в поле, напряженность которого E имеет очень большую величину $\sim 10^8 \dots 10^9$ В/см. Такие электрические поля можно создать в системе из двух электродов один из которых – острая игла с радиусом закругления r . Если между этими электродами приложить напряжение U , то $E \sim U/r$, так что при $r = 10^5$ см поле, необходимое для туннелирования, может быть получено при $U = 10^3$ В.

Если два атома подходят достаточно близко друг к другу, тогда электрон может туннелировать туда и обратно через вакуумный промежуток, в котором образуется потенциальный барьер (рис. 2.1, в) [1]. В схеме, показанной на рис. 2.1, г, имеется два металла с разрушенными потенциальными барьерами между внутренними атомами, при этом уровни электронов размываются, и электроны из зоны проводимости свободно перемещаются по образцу. Однако на поверхности потенциал со стороны вакуума повышен, вследствие чего образуется туннельный барьер, через который электрон может туннелировать к поверхностному атому другого металла, расположенного поблизости. Напряжение U , приложенное между двумя металлами, приводит к появлению разности уровней Ферми $E_{F\alpha}$ и $E_{F\beta}$ и, таким образом, создаются пустые состояния для электронов справа, туннелирующих с левой стороны. Возникающий туннельный ток приближенно описывается выражением

$$I = f(V) \exp\left(-\bar{\phi}^{1/2} S\right), \quad (2.4)$$

где $f(V)$ учитывает взвешенную локальную плотность состояний образца и острия. Экспонента задает проводимость ($\bar{\phi}$ – усредненная высота барьера, эВ; S – среднее расстояние между электродами, Å). Значения $f(V)$ и $\left(\bar{\phi}^{1/2}\right)$ можно получить, измерив экспериментально $\partial \ln I / \partial U$ и $\partial \ln I / \partial S$.

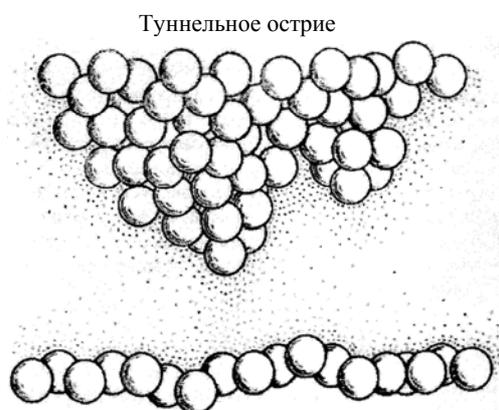


Рис. 2.2. Общий принцип туннельной проводимости
(Туннельная проводимость экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния между поверхностями. В вакууме проводимость уменьшается примерно в 10 раз при увеличении расстояния на 1 Å)

На рис. 2.2 представлена структурная схема атомов острия и поверхности образца. Туннельная проводимость экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния между острием и поверхностью. Острие, показанное на рис. 2.2, удалено примерно на два атома от поверхности атома. Ток через него примерно в миллион раз меньше, чем когда острие отодвинуто на расстояние 1 Å. Если один из электродов имеет форму острия, то ток течет практически из выступающего вершинного атома, а в самом лучшем случае – всего лишь с одной орбитали "вершинного" атома.

2.1.1. ПРИНЦИП РАБОТЫ СТМ

Первый СТМ создан в 1982 г. С тех пор во всем мире очень велик интерес к исследованиям и практическому применению СТМ в нанoeлектронике. Интерес к СТМ объясняется в первую очередь тем, что этот прибор дает возможность разрешать детали поверхности высотой в сотые доли ангстрем ($\approx 10^{-10}$ см) и единицы ангстрем ($\approx 10^{-8}$ см) – вдоль нее. СТМ позволяет получать весьма богатую информацию о микрорельефе поверхности, локальной работе выхода электронов, спектре электронных состояний с атомным пространственным разрешением, составе и рельефе поверхностного слоя, распределении потенциалов при протекании тока через образец. Добавим к тому же, что СТМ позволяет проводить сборку кластеров вещества из отдельных атомов и молекул.

Если образец – сплошная электропроводящая среда, и к свободной поверхности на расстоянии 2...3 Å подведено металлическое острие (типа иголки), заканчивающееся одним атомом, то при приложении разности потенциалов $U_T = 0,1 \dots 1$ В между образцом и острием в цепи появляется ток, обусловленный туннелированием. Вероятность туннелирования в квазиклассическом приближении по порядку величины определяется как

$$W \approx \exp\left[\frac{2Z}{\hbar}(2m\phi)^{1/2}\right], \quad (2.5)$$

где ϕ – характерная работа выхода электронов, составляющая несколько эВ; m – масса электрона проводимости; Z – расстояние между концом острия и поверхностью образца.

Учитывая экспоненциальную зависимость $W(Z)$, для оценки туннельного тока I будет считать, что он целиком проходит через кончик острия, имеющий площадь туннельного контакта $S \approx 10^{-16}$ см². Приняв плотность электронов проводимости $\rho \approx 10^{22}$ см⁻³ и скорость 10^8 см/с, получим оценку туннельного тока

$$I_T \approx e \rho S W U_T \approx 1 \dots 10 \text{ нА}, \quad (2.6)$$

где e – заряд электрона.

Однако из выражения (2.1) следует, что ток потенциально уменьшается примерно на порядок при увеличении зазора на 1 \AA между острием и поверхностью образца. Из таких оценок становится понятна работа СТМ при изучении топографии поверхности металлических образцов. Если острие укреплено на пьезоэлементе, который изменяет свои размеры под действием управляющего напряжения U , то при подведении его к поверхности образца возникает туннельный ток I . При сканировании острия вдоль поверхности образца с помощью системы обратной связи этот ток можно установить постоянным I_T (так называемый режим постоянного туннельного тока). Тогда зависимость $U(x, y)$ отражает рельеф поверхности, если ее электронные свойства (т.е. работа выхода электронов) однородны.

Вариации работы выхода приведут к изменениям картины, которые достаточно малы и составляют единицы ангстрем при изменении V в разумных пределах, т.е. $2 \dots 5 \text{ эВ}$. В принципе вариации работы выхода на поверхности можно измерить в том же самом эксперименте при получении зависимости $U(x, y)$. Для этого расстояние острие–образец надо промодулировать на малую величину δ и измерить переменную компоненту туннельного тока, амплитуда которого

$$I = I_T \frac{\delta}{2} (dI/dZ) = I_T \frac{\delta}{\hbar} (2mV)^{1/2}. \quad (2.7)$$

Таким образом возможно измерять не только топографию, но и различать области различного состава, имеющие различную работу выхода электронов. Несколько хуже обстоят дела, когда имеются загрязнения – окислы, сорбированные слои и другие загрязнения. Тогда на участках, покрытых таким изолирующим слоем, чтобы достигнуть заданного уровня тока, острие должно проткнуть его. Для этого нужны значительные усилия и большие по глубине перемещения острия, закрепленные на пьезоэлементе. На топограмме такие участки будут смотреться как глубокий провал с вертикальными стенками. Таким образом, загрязнениям соответствует аномально малая работа выхода, составляющая единицы милливольт.

Альтернативный метод регистрации – работа в режиме с очень большой постоянной времени в цепи обратной связи, так что при сканировании поддерживается среднее расстояние острие–образец и регистрируются быстрые изменения туннельного тока (токовое изображение). Этот способ применим для исследования малых участков на образцах и позволяет реализовать максимальное быстродействие системы регистрации образцов и получать изображение в реальном времени.

Разрешение СТМ по нормали к поверхности образца для атомно гладких поверхностей достигает в благоприятных случаях сотых долей ангстрема. Благодаря крутой зависимости $J_1(Z)$ электронные шумы аппаратуры, так называемый "дробовой" шум туннельного тока, слабо влияют на результаты. Для "грязных" поверхностей шум по координате Z резко возрастает до долей микрона.

Разрешение на плоскости зависит от многих факторов, в том числе от структуры острия. Если верхнюю часть острия представить в виде сферы радиусом 10^{-5} см , то вклад в туннельный ток будет давать площадка с радиусом 50 \AA , т.е. ожидаемое разрешение будет на том же уровне. Однако если в качестве острия используется монокристаллический вольфрам, продольная ось которого совпадает с направлением $[111]$, то кончик острия имеет форму пирамиды, завершающейся одной или тремя атомами. Экспериментально показано, что предельное разрешение обеспечивается, если туннелирование осуществляется с единственного атома.

Согласно расчетам, при разумной амплитуде шумового сигнала (порядок $0,1 \text{ \AA}$), на поверхности образца можно раздельно наблюдать атомы, находящиеся друг от друга на расстоянии 4 \AA . Таким образом, трудно ожидать разрешения атомов на плотно упакованных плоскостях, ибо расстояние между ними порядка $2 \dots 3 \text{ \AA}$. Однако, если поверхность реконструирована, т.е. когда расстояния между атомами заметно превышают межплоскостные расстояния, раздельное наблюдение отдельных атомов вполне возможно.

2.1.2. КОНСТРУКЦИЯ СТМ [2]

Упрощенная структурная схема СТМ, работающего в режиме постоянного туннельного тока, представлена на рис. 2.3. Острие укреплено на трехкоординатном пьезодвигателе, а образец – на платформе, которая перемещается с помощью шагового двигателя и обеспечивает подвод образца к острию с точностью $0,1 \text{ мкм}$ и выбор исследуемого участка.

От электронного блока развертки на X -, Y -пьезодвигатели подаются напряжения, управляющие сканированием острия. На Z -пьезодвигатель подается напряжение обратной связи, стабилизирующее на заданном уровне ток в цепи "острие–образец". Для регистрации $U(x, y) \sim \sim Z(x, y)$ используется ЭВМ, что позволяет осуществлять считывание данных о строении поверхности образца.

К устройствам, которые определяют работоспособность СТМ, предъявляются жесткие и отчасти противоречивые требования: во-первых, они должны обеспечивать, по возможности, большие перемещения при высокой жесткости устройства. Это необходимо для защиты от механических вибраций, т.е. они должны обладать высокими частотами собственных механических колебаний, чтобы обеспечить необходимое быстродействие. Во-вторых, задаваемые перемещения должны быть воспроизводимы и, по возможности, линейно зависеть от управляющего напряжения. В-третьих, необходимо уменьшить мощность управляющих сигналов, поскольку локальные мощные источники создают градиент температуры и приводят к температурному дрейфу.

Этим качествам наиболее полно удовлетворяют двигатели из пьезокерамики ЦТС, обладающие высоким электромеханическим коэффициентом преобразования электрической энергии в механическую, достигающим 40% . К недостаткам пьезокерамики можно отнести заметный гистерезис и связанную с ним нелинейность.

После быстрого изменения управляющего напряжения размеры пьезокерамики зависят от времени: изменяются скачком, а затем медленно ползут, достигая стационарного значения в течение нескольких минут. Крип затрудняет линейризацию характеристик СТМ путем задания калибровочной зависимости напряжение–перемещение, поскольку на стадии калибровки возможны искажения, зависящие от процедуры измерений. При охлаждении до температуры жидкого гелия ($4,2 \text{ К}$) пьезокоэффициент керамики ЦТС-19 уменьшается вдвое, и полностью устраняются крип и гистерезис.

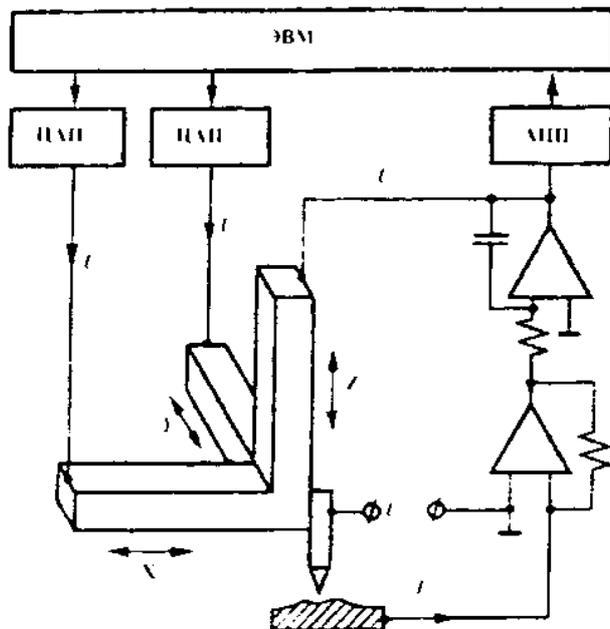


Рис. 2.3. Типичная упрощенная схема СТМ

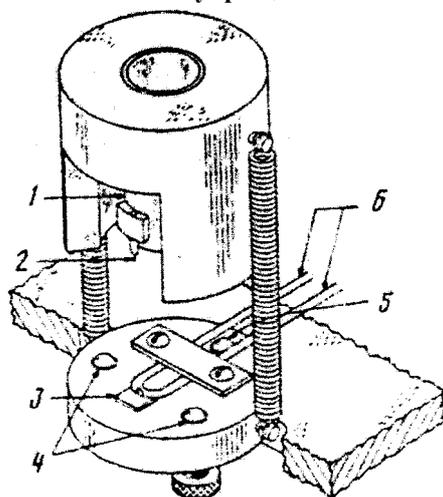


Рис. 2.4. Схема СТМ для измерения под слоем жидкости, подаваемой по капилляру:

6 – капилляр, по которому подается жидкость (остальные обозначения даны по тексту)

Наиболее распространены две конструкции: трипод, собранный из трех ортогональных столбиков, показанный на рис. 2.3, и трубчатый элемент, удлиняющийся вдоль оси Z и изгибающийся в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 2.4), где для сканирования острья 2 используется трубчатый пьезоэлемент 1, внешний электрод которого разделен на четыре сектора.

При подаче управляющего напряжения на пары противоположных внешних электродов трубка изгибается и перемещается острье в плоскости (x, y). Напряжение, подаваемое на внутренний цилиндрический электрод, управляет перемещением острья 2 вдоль оси Z относительно образца 3. Винты 4 и 5 служат для грубой и тонкой начальной установки зазора между острьем и образцом.

Следует выделить привод, основанный на биморфных пьезоэлементах, которые позволяют перемещать острье на сотни и тысячи ангстрем при подаче напряжения в 1 В.

Собственные частоты соответственно уменьшаются от десятков до единиц килогерц. Если учесть, что подавление вибраций, частоты которых лежат в диапазоне от единиц до нескольких сотен герц, обратно пропорционально квадрату собственной частоты механических колебаний системы, то при прочих равных условиях увеличение площади сканирования достигается ценой адекватного увеличения шума. При этом также возрастают шумы от нестабильности электрических управляющих напряжений и тепловой дрейф. Виброустойчивость определяется собственной частотой ω . Если считать, что масса пьезосканера полностью определяется массой пьезоэлемента m , то энергию деформации при отклонении на расстоянии x можно оценить как $E \sim m\omega^2 x^2$. Эта величина с некоторым коэффициентом, зависящим от геометрии прибора и коэффициента электромеханической связи пьезоматериала, равна энергии электрического поля, приложенного к пьезоматериалу с диэлектрической проницаемостью ϵ и плотностью ρ . Значение E ограничено сверху $E_{пр}$, характерным для данного материала (оно может определяться пробойным напряжением или исходя из заданной величины нелинейности преобразования), в этом случае получаем, что произведение $\omega^2 x^2$ и тем самым предельное перемещение x при заданной собственной частоте ω не зависят от размеров элемента, а только от его формы и типа деформации: удлинение, изгиб и т.д.

Что касается термостабильности, то при изменении температуры в помещении теплообмен пропорционален площади поверхности, т.е. квадрату характерного размера L , теплоемкость – объему (L^3). Таким образом, скорость изменения температуры ($dT/dt \sim 1/L$) и размера не зависит от L . Таким образом, размеры пьезоэлемента могут быть любыми и нет нужды стремиться к микроминиатюризации прибора. Конструкция СТМ должна выбираться исходя из конкретных требований, выдвигаемых поставленной задачей исследования.

2.2. Сканирующий микроскоп на атомных силах (СМАС)

В последнее время появились устройства, с помощью которых можно наблюдать отдельные атомы. Таким прибором является сканирующий микроскоп на атомных силах. Между острием и образцом действуют механические силы притяжения и отталкивания (в зависимости от величины зазора) порядка $10^8 \dots 10^9$ Н. Эти силы не электрического происхождения, а возникают вследствие взаимодействия Ван-дер-Ваальса между атомами, которые отстоят друг от друга на расстоянии нескольких ангстрем. Эти силы, хотя и малы, поддаются измерению макроскопическим инструментом.

Например, пружина с жесткостью 1 Н/м под действием таких сил отклоняется на несколько нанометров. Такие силы изменяются с расстоянием r , хотя не по экспоненте, но все же достаточно быстро. К примеру, для двух удаленных атомов изменение силы взаимного притяжения можно выразить как $U \sim 1/r^6$. Таким образом, в этом случае пространственное разрешение должно быть достаточно высоким. Прибор, основанный на механических силах взаимодействия между атомами, получил название сканирующего микроскопа на атомных силах (СМАС). Конструктивно СМАС представляет собой тандем из двух пьезокерамических сканеров, один из которых связан с образцом, а другой – с острием СТМ. Между ними располагается плоская пружина с металлическим или диэлектрическим острием (крупинка алмаза), отклонение которой от положения равновесия контролируется по туннельному току, который протекает между тыльной стороной пружины и острием СТМ (рис. 2.5).

Пьезоэлемент, несущий образец, используется для приведения острия к упругому элементу и сканирования по плоскости. Второй пьезоэлемент используется для начальной установки туннельного промежутка. Один из возможных способов регистрации – поддержание силы, действующей между образцом и пружиной (т.е. постоянного зазора СТМ) при сканировании образца, что достигается подачей сигнала обратной связи на пьезоэлемент образца. Возможно также удержание амплитуды переменной составляющей туннельного тока, возникающей при модуляции положения образца или собственной частоты пружинки, зависящей от градиента силы.

Для детектирования положения пружинки используется оптическая интерференция или емкостный метод. Параметры СТМ определяются, в первую очередь, пружинкой: она должна иметь низкую жесткость (1 Н/м), чтобы деформация под действием атомных сил была значительной, и высокую собственную частоту, т.е. малую массу, чтобы сохранить вибростойкость. В первых типах СМАС использовались полоски фольги, однако теперь чувствительные элементы изготавливаются из оксида кремния, наращиваемого на кремнии.

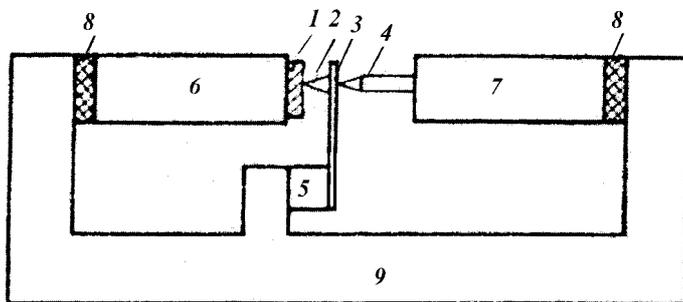


Рис. 2.5. Схема сканирующего микроскопа на атомных силах:

1 – исследуемый образец; 2 – острие СМАС (крупинка алмаза);

3 – чувствительный пружинный элемент ($Au - 0,8 \times 0,25 \times 0,25$ мм³); 4 – острие СТМ для контроля положения чувствительного элемента; 5 – пьезоэлемент для модуляции положения острия СМАС; 6, 7 – пьезосканеры СМАС и СТМ, соответственно; 8 – прокладка из витона; 9 – корпус из алюминия

В качестве зонда атомно-силового микроскопа можно использовать микроминиатюрную упругую пластинку, на свободном конце которой методом фотолитографии формируют острие (кантилевер) из твердого материала (алмаз, нитрид кремния). При перемещении зонда вдоль поверхности регистрируют отклонение кантилевера либо осуществляют перемещение зонда таким образом, чтобы прогиб кантилевера (или сила взаимодействия между зазором и образцом) оставался постоянным. В последнем случае получаемые изображения соответствуют контурам постоянной силы.

В последнее время в качестве чувствительных элементов СМАС стали использовать нанотрубки углерода, у которых собственная частота колебаний близка к атомной ($10^{12} \dots 10^{13}$ Гц), изменение которой весьма ощутимо даже при действии Ван-дер-Ваальсовских сил. К тому же некоторые виды углеродных нанотрубок имеют баллистическую проводимость. В случае использования УНТ прочность и твердость их настолько велики, что отпадает необходимость в дополнительном упрочнении острия кантилевера. Следует заметить, что если острие чувствительного элемента проводит ток, то такой прибор объединяет в себе СТМ и СМАС, т.е. является весьма универсальным прибором. Достоинство СМАС – возможность работать с диэлектрическими материалами. Получено разрешение, близкое к атомному, на поверхности плавленого кварца (SiO_2). С помощью СМАС можно изучать магнитную структуру ферромагнитного материала (поверхность доменов и границы между доменами). Для этого на острие (например, на вершину УНТ) помещают частицу ферромагнитного материала. Разрешающая способность составляет несколько нанометров, поскольку магнитные силы являются дальнедействующими. СМАС позволяет изучать не только профиль поверхности, но и локальные силы трения, величину

адгезии, упругие и вязкие свойства поверхности с субнанометровым пространственным разрешением. Стало возможным исследование непроводящих материалов с пониженной жесткостью – полимеров, биообъектов. В этих случаях кантилевер переводят в резонансное колебание, а взаимодействие с поверхностью вызывает изменение амплитуды, частоты и фазы резонансных колебаний. При этом уменьшается воздействие на поверхность образца и удается изучать динамику явлений на поверхности с участием макромолекул. При помощи СМАС удобно также работать с биологическими объектами: бактериями, микробами, клетками живых организмов и т.п. Таким образом, перспективы использования СМАС в сочетании с СТМ являются многообещающими, и, несомненно, они будут находить все более широкое применение в научных и прикладных исследованиях для развития нанотехнологии.

2.3. Синтез наноструктур с использованием аппаратуры СТМ и СМАС

Изображения поверхности, полученные с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и сканирующего микроскопа на атомных силах (СМАС), появились два десятка лет назад. Вскоре выяснилось, что эта аппаратура может быть использована для изучения поверхностной структуры твердых тел с разрешением до атомных размеров, а также для создания наномасштабных структур, которые могут быть использованы в нано- и микроэлектронике. Последняя проблема становится все более актуальной, если учитывать, что критический размер электронных устройств – 22 нм – должен быть достигнут в 2016 г. Поэтому создание наноструктур становится технологически важной областью исследования. Здесь же мы обсудим возможности использования СТМ и СМАС в нанолитографии, а также для создания полевых транзисторов на основе углеродных нанотрубок и магнитных наноточек для хранения памяти. Основным инструментом в технике СТМ является металлическая игла с радиусом закругления вершины < 1 нм, которая обеспечивает проводимость через поверхность образца, когда прикладывается напряжение между заостренной вершиной и поверхностью образца. Проводимость между вершиной острия и поверхностью образца осуществляется путем квантово-механического туннелирования электронов через щель, что фиксируется как туннельный ток величиной от 10 пА до 10 нА. Этот ток имеет экспоненциальную зависимость от расстояния между заостренной вершиной и поверхностью образца и позволяет измерять атомные расстояния. При создании поверхностного изображения картины вершина острия сканирует поверхность с помощью X-, Y-пьезоэлектрического элемента, обеспечивая постоянный ток при изменении расстояния по оси Z. В результате фиксируется изменение тока в зависимости от расстояния между вершиной острия и поверхностью образца. Данный сигнал создает на дисплее результирующую картину СТМ, которая представляет топографическую и электронную информацию.

В СМАС также используется острая вершина иглы для сканирования морфологии поверхности, но в этом случае механизм обратной связи измеряет силу связи между вершиной острия и образцом без использования туннельного тока. СМАС можно использовать для получения поверхностной картины непроводящих образцов. Чтобы иметь возможность измерять очень малые силы (10^{-9} Н), заостренная вершина устанавливается в конце микромеханического кантилевера (200 нм длиной) с низкой константой упругости (1 Н/м). При использовании СМАС вершина острия и образец не соприкасаются и не входят в контакт, а система обратной связи поддерживает постоянную силу взаимодействия между острой вершиной СМАС и поверхностью образца в течение сканирования. Такое состояние обеспечивается фиксированием постоянного отклонения кантилевера. В большинстве коммерческих СМАС постоянство отклонения достигается путем фокусирования лазерного луча на отражающую поверхность кантилевера и изменения интенсивности отражения с использованием сигнала фотодиода. В течение сканирования кантилевер движется и тем самым детектирует через фотодиодный сигнал и цепь обратной связи, фиксируя постоянную силу связи между вершиной острия и поверхностью исследуемого образца.

В процессе сканирования кантилевер для фиксирования дальнедействующих сил совершает резонансные колебания с частотой (50...500) кГц. В бесконтактных СМАС кантилевер никогда не соприкасается с поверхностью образца, а действует, используя дальнедействующие силы, которые могут детектироваться путем смещения резонансной частоты относительно "мягкого" кантилевера. Однако такие измерения нужно проводить в ультравысоком вакууме ($P \approx 10^{-9}$ торр), чтобы исключить силы мениска от нанокაпелек адсорбированной воды, которые могут быть причиной "прыжкового контакта" вершины острия с поверхностью образца.

Какие манипуляции можно производить с использованием СТМ?

Взаимодействие, возникающее между заостренной вершиной датчика СТМ и адсорбированным атомом, можно использовать для передвижения атома на новое место его расположения на поверхности. В качестве подложки обычно используются металлические поверхности, на которых выступы и неровности достаточно малы, и, следовательно, необходимы меньшие силы для движения адсорбированных атомов. Однако одним из недостатков металлических поверхностей является то, что при комнатной температуре атомы могут легко перемещаться путем диффузии. В этом случае манипуляции с атомами с помощью СТМ осуществляются при низких температурах, когда тепловая диффузия атомов сведена к минимуму. При этом СТМ может быть использована как для горизонтального, так и для вертикального перемещения атомов, закрепленных на острие датчика. Горизонтальное перемещение атомов включает в себя следующие операции [3]:

- 1) "вытягивание" и перенос адсорбированного атома или молекулы с одного места адсорбции в другое. Атом или молекула размещается на вершине датчика вследствие наличия между ними сил притяжения;
- 2) "толкание", когда адсорбированный атом совершает скачкообразное движение, находясь на переднем фронте вершины датчика, при этом используется отталкивающее взаимодействие;
- 3) скольжение, когда адсорбированный объект, захваченный вершиной датчика, совершает непрерывное движение. На рис. 2.6 показана высота вершины датчика СТМ, полученная при волочении атомов Cu и Pb, скольжении атомов Pb и толкании молекулы CO на поверхности (211) Cu. Кривые характеризуются непрерывными прыжками, наблюдаемыми в процессе волочения и толкания и отсутствующими в случае скольжения.

Какие манипуляции можно производить с молекулами C_{60} и углеродными нанотрубками, используя СТМ и СМАС?

Семейство наноструктур на основе углерода (молекулы C_{60} и др., а также углеродные нанотрубки) являются привлекательными объектами, которыми можно управлять при комнатной температуре, используя СТМ и СМАС. Индивидуальные молекулы C_{60} , адсорбированные на металлические или полупроводниковые поверхности, можно перемещать с помощью датчика СТМ путем уменьшения расстояния между вершиной датчика и молекулой C_{60} и последующего перемещения вместе с вершиной датчика [4]. Нанотрубками можно управлять, используя

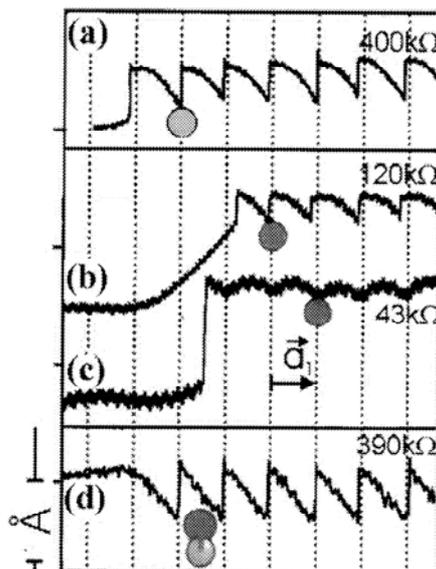


Рис. 2.6. Высота вершины датчика СТМ в виде прерывистой кривой при движении (а) атома Cu ("волочение"); (б, в) атома Pb ("волочение" и "скольжение") и (г) молекулы CO ("толкание") вдоль направления $[1\bar{1}0]$ на поверхности Cu (211). Вершина датчика движется слева направо.

В качестве индикатора используется сопротивление при туннелировании контакт щупа АСМ с нанотрубкой [5]. Такие манипуляции возможны вследствие того, что взаимодействие между нанотрубкой и подложкой стабилизируется высоко деформированными нанотрубными конфигурациями. В случае графитовой подложки обнаружено, что силы скольжения очень резко увеличиваются при совпадении гексагональной сетки графита и поверхности нанотрубки [6]. Можно обрезать нанотрубку путем контакта нанотрубки с вершиной датчика СМАС и подачи импульсного напряжения (> 4 В), а также за счет пропуска соответствующего тока в районе контакта [7]. Индивидуальные нанотрубки могут быть позиционированы на электрической подкладке с использованием СМАС. Этот прием применяется для измерения электрических характеристик нанотрубок. Интересно отметить, что проводимость одностенных нанотрубок уменьшается при деформации нанотрубок острым щупом СМАС. Считается, что уменьшение проводимости связано с изменением сил связи при деформации. Функциональные устройства типа одноэлектронных и полевых транзисторов на основе нанотрубок могут быть сконструированы с помощью СМАС [7, 8].

2.4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТМ ДЛЯ ПЕРЕСТРОЕНИЯ АТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Системы, где не требуются низкие температуры при работе с СТМ – это реконструированные атомные поверхности полупроводников. В этом случае эксперименты обычно проводятся при комнатной температуре (КТ) и в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ), необходимого для очистки поверхности от адсорбированных атомов воздушной среды.

Индивидуальные поверхностные атомы могут быть удалены и размещены на новом месте путем прямого контакта вершинной части образца с атомом, расположенном на верхней части датчика СТМ, при пропускании туннельного тока высоких значений или подаче пульсирующего напряжения на датчик. В 1987 г. Беккер с сотр. [9] сообщил о критериях создания атомно-масштабного "бита". На поверхности Ge (111) для удаления единичного атома Ge использовалось напряжение смещения, равное 4 В. Индивидуальные атомы можно также выделить, используя вершинно-поверхностный контакт. На рис. 2.7 показаны атомы, удаляемые один за другим таким способом.

В случае Si (111) при увеличении напряжения смещения вершинный атом образца отделяется и приходит в полное соприкосновение с щупом СТМ. Только при низких напряжениях смещения удаляются адсорбированные атомы Si, тогда как вершинные атомы трех поверхностных слоев для своего отрыва (удаления) требуют более высокого напряжения (> 2 В). Большое число атомов Si можно удалить, используя высокие туннельные токи (30...50 нА) для того, чтобы создать упорядоченные канавки на поверхности Si (111) 7×7 [13] (см. рис. 2.8).

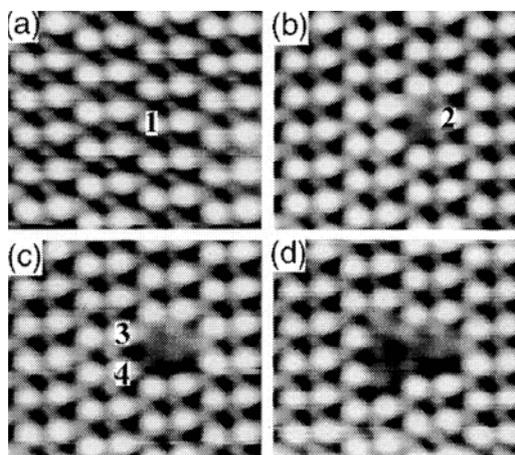


Рис. 2.7. Последовательные картины СТМ, показывающие экстракцию адсорбированных атомов на поверхности Ge (111) (напряжение на вершине щупа 1 В, ток 1 нА, выделенные атомы показаны цифрами от 1 до 4)

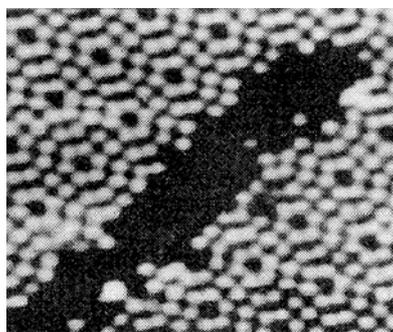


Рис. 2.8. Картина, полученная с помощью СТМ (15 × 12 нм), прямой канавки (желоб) на поверхности Si (111) 7 × 7, образованной при повторяющемся сканировании и высоких значениях тока (от 30 до 50 нА)

Индивидуальные атомы могут также быть транспортированы туда и обратно с использованием пульсирующего напряжения между щупом СТМ и поверхностью образца. При наличии пульсирующего напряжения на поверхности Si (111) перенос атома осуществляется вследствие высокого электрического поля, образованного на вершине щупа, т.е. имеет место испарение, индуцированное электрическим полем. Это согласуется с наличием порога напряжения ($\sim 1 \text{ В/Å}$) и полярной зависимостью транспортируемого атома.

Механические процессы, возникающие при контакте вершины щупа с образцом, могут быть использованы для образования структур типа холмиков и пустот. Например, холмики шириной 20 нм были образованы на поверхности золота при использовании пульсирующего напряжения между вершиной щупа СТМ и поверхностью образца [14]. В общем случае возможно использование СМАС с высокой механической силой (10 пН) для механической обработки поверхности. Например, сделать канавку шириной 35 нм в пленке золота и борозды шириной 10 нм в монокристаллах MoO_3 [15]. С точки зрения прочностных свойств материалов СМАС используется для получения узких дорожек: 10 нм для GaAs [16], 20 нм для GaSb / InAs [17] и 30 нм на GaAs / AlGaAs для создания модулей полевых транзисторов [18].

Кроме того поверхность может быть обработана с помощью локального нагрева, получаемого на верхней части щупа СТМ при использовании энергии с высокой плотностью. Такой процесс нагрева применяется для кристаллизации аморфных материалов или расплавления металлических стекол. Образцы, полученные таким образом, имеют малые длины пробега свободных электронов и низкую теплопроводность. В случае металлических стекол были получены размерные структуры ($\sim 20 \text{ нм}$ в диаметре). Другим примером локального нагрева может служить коалесценция наночастиц Ag, имеющих размеры порядка 3 нм, путем использования режима полевой эмиссии ($< 40 \text{ mA}$) [19]. В этом случае плотность мощности достигает значений $\sim 10^{11} \text{ Вт/м}^2$, которая и является причиной повышения температуры до 430 °C , что, в свою очередь, приводит к локальному плавлению.

Литографические процессы с применением СТМ и АСМ предполагают использование механизмов создания локального электрического поля, тока или закрытого контакта. В 1999 г. Миркин с сотрудниками первым использовал вершину щупа АСМ для осаждения алкантиолов на пленку Au [20]. Этот процесс нанолитографии использует вершину щупа как "кончик пера", золотую подложку как "бумагу" и молекулы тиола, которые связываются с золотом, как чернила. Вершина щупа покрывается "молекулярными чернилами" путем контакта с жидкостью в течение 30 с и затем при контакте с подложкой "чернила" осаждаются за счет действия капиллярных сил. Например, вершина щупа, покрытая октадекантиолом, производит точки размером от 1 до 2 мкм, когда находится в контакте с золотой подложкой, за 2...16 мин [21]. Более совершенные устройства возможны при использовании не одних, а нескольких чернил. Недавно создан инструмент, имеющий восемь АСМ, позволяющих нанести параллельные полосы покрытий с шириной 50 нм, и хорошее разрешение.

2.5. Перенос материала или изменение его структуры

Испарение под действием электрического поля имеет место тогда, когда поверхностные атомы ионизируются и удаляются высоким электрическим полем. Исторически этот процесс осуществлялся с использованием вершины одноэлектродного ионного микроскопа (ОИМ). Однако совсем недавно испарение вершины датчика наблюдалось при более низких полях с использованием двухэлектродных вершин образцов СТМ. Поскольку испарение, обусловленное высокими полями, обычно осуществляется из вершин острия, выбор материала острия очень важен. Золотые острия имеют преимущество перед вольфрамовыми или платино-иридиевыми вершинами, так как золото имеет более низкое пороговое поле испарения и к тому же не окисляется. Подсчет критических полей для испарения различных ионов золота показывает, что для геометрии СТМ [22] преимущественными являются испарения Au^{2+} , тогда как для геометрии ОИМ – Au^+ . Экспериментальные результаты показывают, что испарение атомов золота из вершин образцов осуществляется при отрицательных полях напряжений вершин.

Мамин с сотрудниками [23] впервые использовал вершину Au СТМ для распыления атомов Au электрическим полем на золотую подложку в виде структуры шириной 10 нм. "Записывание" осуществляется со 100 %-ной вероятностью при использовании импульсного (100 мс) напряжения смещения, равного 4 В или критического поля 4 В/нм. Такая запись осуществляется без деградационных дефектов вершин игл и потери способности к записи. Разработана новая импульсная техника для записи на основе использования острых иглоочек из PtYr, которая позволяет получать несколько тысяч видов записи на поверхности золота. Показано, что отрицательные импульсы вершин иглоочек приводят к формированию полостей (ям) на золотой подложке, а положительные импульсы приводят к формированию холмиков из материала подложки. Предполагается, что вершины иглоочек PtYr оказывают на атомы Au такое влияние, что последние приобретают возможность собираться в холмики. Подобное явление противоположно тому, что наблюдается в случае использования острых иглоочек из золота. Отсюда следует вывод, что материал для игл играет очень важную роль в создании дорожек для записи. Эксперименты по использованию импульсного напряжения на вершинах золотых иглоочек показали, что разработанная техника связана с механическим контактом вместо испарения в электрическом поле [23]. Такой вывод основывается на том, что ток остается достаточно большим (100 нА) в течение более значительного времени, чем время прохождения импульса напряжения. Предполагается, что электрическое поле значительно увеличивается в течение импульса напряжения, что приводит к механической нестабильности и соответственно к контактным прыжкам вершины острия на образце [24]. Имеется также предположение, что при ультракоротком пульсирующем напряжении возможно бесконтактное соприкосновение с поверхностью [25].

В пользу этого предположения свидетельствуют экспериментальные факты, которые показывают, что форма и время прохождения импульса напряжения влияют на механизм осаждения: короткие импульсы приводят к контакту вершины иглы с образцом, а длинные треугольные импульсы – к испарению под действием электрического поля. Механизм переноса атомов из вершины острия Au на поверхность образцов хорошо контролируется, так что некоторые научные группы используют пульсирующее напряжение острых вершин СТМ для напыления полосок и холмиков шириной 5...20 нм на другие поверхности и, в частности, на кремний [26].

2.6. ОКИСЛЕНИЕ КРЕМНИЯ И МЕТАЛЛОВ

Одним из широко исследованных процессов для "пробной" сканирующей нанолитографии является анодное окисление поверхности с помощью вершины датчика-щупа. В этом процессе напряжение смещения вершины датчика СТМ и СМАС (от – 5 В до 15 В) приводит при наличии обычной влажности к локальному окислению поверхности кремния или металла. Совсем недавно проводящая вершина датчика СМАС преимущественно использовалась для получения картины поверхности без дальнейшего окисления. Однако эксперименты показали, что возможно анодное окисление при подаче отрицательного напряжения смещения на вершину щупа СМАС. В этой химической реакции высокое электрическое поле вершины датчика приводит к образованию анионов кислорода в окружающей среде, которые формируют (Si–O)-связи на поверхности [27]. Как и ожидалось, площадь окисления зависит от влажности окружающей среды, минимум которой 20 % приводит к образованию линии шириной 10 нм. При оптимальных условиях реакция окисления осуществляется за 100 нс при максимальной скорости окисления 10 см/с полоски шириной 30 нм. Результирующая высота окисла является функцией приложенного напряжения к вершине датчика (в несколько Å окисла/вольт) и времени экспонирования. Зависимость высота окисла от времени $h(t)$ может быть представлена обратно логарифмической функцией времени $h(t) \sim -1 / \log(t)$ или прямо логарифмической $h(t) \sim 1 / \log(t)$ [28, 29].

В настоящее время нет модели, которая была бы адекватной для наблюдаемых зависимостей роста окислов от напряжения и времени.

Значительное число исследовательских групп занимаются поиском методов для улучшения литографической техники. Обнаружено, что использование пульсирующего напряжения вместо постоянного напряжения сигнала улучшает разрешение и воспроизводимость. Возможно, модуляция напряжения уменьшает количество заряда в тех местах, где происходит окисление с течением времени. Найдено также, что пульсирующее напряжение (100 мс), подаваемое на вершину датчика СМАС, приводит к созданию ширины оксидной полоски 20 нм при относительно высокой скорости сканирования (10 мкм/с) [30].

Используя СМАС без контакта датчика с поверхностью, обнаружено, что минимальные водяные мостики между вершиной датчика и образцом способствуют синтезу анодных окисных структур с высоким аспектным отношением (рис. 2.9) [31]. Неконтактные СМАС также расширяют (увеличивают) время жизни вершин датчиков и улучшают воспроизводимость окисных объектов. Другие последние достижения связаны с использованием углеродных нанотрубок в качестве датчиков СМАС, которые позволили получить оксидную линию шириной 10 нм при скорости сканирования 0,5 мм/с [32].

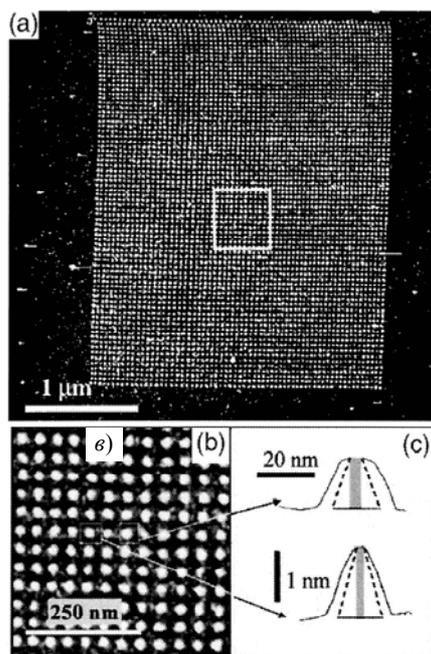


Рис. 2.9. Картина, полученная с помощью СМАС (15 × 12 нм), показывающая точечные оксидные структуры, образованные анодным окислением на поверхности Si. Точки имеют размер 40 нм, отделены друг от друга на среднее расстояние около 10 нм; (в) – минимум (сплошная) и максимум (пунктирная линия) поперечных сечений точек (после реконструкции)

После синтеза пленки SiO₂ могут быть использованы как темплаты для дальнейшего роста других структур. Например, после выращивания оксидов следует безэлектродное осаждение золотых линий шириной 30 нм на неэкспонированной площади [33]. На оксидные структуры точки можно также нанести силан из паровой фазы, чтобы получить самоорганизующиеся монослои на экспонированной площади, где затем путем мокрого химического травления создаются на кремниевой подложке полосы кремния шириной 20 нм.

Кроме того, кристаллизация кремния, анодное окисление также могут быть использованы для селективного нанесения таких материалов, как аморфный кремний, металлическое стекло, нитрид кремния, GaAs и углерод.

Сугимора с сотрудниками был первым, кто использовал СТМ для анодизации металлической пленки в виде оксида шириной 20 нм на поверхности Ti шириной 60 нм. Сноу с сотрудниками распространил эту технику путем введения реальных временных измерений сопротивления пленок как механизма обратной связи, помогающего получению металлических провололок толщины 5...10 нм, используемых для создания переходов металл–окисел–металл и алюминиевых точечных контактов.

Получение аморфного кремния (α -Si) вызывает интерес в связи с тем, что этот материал может быть осажден на большинство подложек и является рабочим материалом. Например, свободно установленный кантилевер производится путем осаждения α -Si пленки на термический окисел, получаемый с помощью СМАС и вытравленный на свободной площади. Окисление с помощью СМАС является также эффективным методом превращения тонкой кремниевой нитридной пленки (< 5 нм) в окись кремния. СМАС использовался, чтобы получить упорядоченные точки Si путем анодирования слоя Si₃N₄, травления окон в окисированных областях и затем методом ГФХО селективно выращенных эпитаксиальных Si точек в окнах [34].

Использование СМАС для создания окисных слоев необходимо для производства таких устройств, как полевые и одноэлектродные транзисторы. В 1995 г. был получен полевой транзистор на основе металл-оксидного полупроводника (MOSFET) на кремнии с эффективной длиной канала около 100 нм [35].

2.7. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ. ОБЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫМ ЛУЧОМ

Стандартная литографическая операция органических резистивных слоев использует обычные электронные лучи, вызывающие химические изменения в резисте. В этом случае положительный (или отрицательный) резист обрабатывается электронами, которые разрывают органические связи. В результате облучения (или необлучения) область становится растворимой в течение дальнейшей обработки и затем удаляется селективным химическим травлением.

В стандартной электронно-лучевой литографии электроны с энергиями 10...100 кэВ фокусируются в виде узкого луча и используются для облучения чувствительного к электронам резиста. Горизонтальное разрешение обычного резиста ограничено (> 10 нм) вследствие возбуждения вторичных электронов. В литографии при использовании СТМ или проводящих СМАС низкоэнергетические электроны с высокой плотностью излучаются из острой вершины датчика в непосредственной близости от резиста, и поэтому СТМ-литография имеет значительно меньшее обратное рассеяние электронов и, следовательно, может достичь более высокого разрешения. Однако при этом должны использоваться очень тонкие пленки резиста, поскольку низкоэнергетические электроны имеют очень короткую глубину проникновения. Ультратонкие пленки резиста можно получить, используя процесс самоорганизации монослойных пленок.

Самоорганизованные монослои (СОМ) формируются в том случае, когда функциональные органические молекулы из раствора химически адсорбируются на предлагаемой поверхности. К таким молекулам относятся тиолы и силаны, которые хорошо адсорбируются на поверхности Au или Si, соответственно. СОМ-пленки более стабильны, чем пленки Ленгмюра-Блоджетта, поскольку имеют более сильные химические связи с подложкой. Однако они требуют выбора функциональных групп и подложек, имеющих сильные химические связи. СТМ можно использовать для локального повреждения резисторных пленок, чтобы раскрыть в нужных местах подложку. В случае силиановых СОМ открываются площадки на кремниевой подложке СТМ или проводящие СМАС используются для облучения СОМ, полученных из молекул триметилсилана (CH₃)₃ на подложке Si [36]. Используется также гексадекантиол [CH₃(CH₂)₁₅CH], который формируется на золотой подложке. Таким образом, СТМ и СМАС может использоваться в качестве аппаратуры для наномасштабной литографии при создании планарных наноприборов с размерами около 10 нм и менее.

Производство наномасштабных структур при помощи аппаратуры СТМ и СМАС является активной областью деятельности ученых. Уникальные достижения сканирующей зондовой техники – это способность управлять материей на атомном уровне, создавать наноструктуры живой и неживой природы, которые нельзя произвести другими способами. Наиболее перспективной проблемой, решение которой позволит создать предпосылку для производства уникальных по плотности приборов, является усовершенствование литографической техники глубокой записи, способной адаптироваться к любым геометрическим размерам, которые используются в различных приборных устройствах. Перспективна также техника создания множества упорядоченных холмиков, которые можно использовать как хранилище магнитных данных на основе суперпарамагнитного эффекта с плотностью порядка 100 Гбит/дюйм². Считывание информации с такой высокой плотностью возможно только при сканировании острой вершиной датчика СМАС [37].

Литература к главе 2

1. Binning, G. Scanning Tunneling Microscopy – From Birth Adolescence / G. Binning, H. Rohrer // *Rev/Mod Phys.* – 1987. – 59. – P. 361 – 383.
2. Эйдельман, В.С. Сканирующая туннельная микроскопия / В.С. Эйдельман // *Приборы и техника эксперимента.* – 1989. – № 5. – С. 25 – 49.
3. Bartels, L. Basic Steps of Lateral Manipulation of single atoms and Diatomic Clusters with a scanning Tunneling Microscopes Tip / L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder // *Physics Review Letters.* – 1997. – Vol. 77. – P. 697 – 700.
4. Cuberes, M.T. Manipulation of C₆₀ Molecules on Cu (111) surfaces using a Scanning Tunneling Microscope / M.T. Cuberes, R.R. Schlittler, I.K. Gimzewski // *Applied Physics A.* – 1998. – A 66. – P. 669 – 673.
5. Yertel, T. Manipulation of Interaction with Surfaces / T. Yertel, R. Mattel, P. Avouris // *Journal Physics Chemistry B.* – 1998. – Vol. 102. – P. 910 – 915.
6. Gearlike Rolling Motion Mediated by Commensurate Contact Carbon Nanotube on HOPG / M.R. Falvo, L. Steele, R.M. Taylor, R. Superfine // *Physics Review B.* – 2000. – Vol. 62. – P. 10665 – 10667.
7. Avouris, P. Carbon Nanotube: Nanomechanics, Manipulation and Electro-nic Devices / P. Avouris, T. Hertel, R. Martel and et al. // *Applied Surface Science.* – 1999. – Vol. 141. – P. 201 – 209.
8. Shea, H.R. Manipulation of Carbon Nanotubes and properties of Nanotube Field – Effect Transistors and Rings / H.R. Shea, R. Martel, T. Hertel et al. // *Microelectronic Engineering.* – 1999. – Vol. 46. – P. 101 – 14.
9. Becker, R.S. Atomic-scale Surface Modification using a Tunneling Microscope / R.S. Becker, J.A. Golovchenko, B.S. Swartzentruber // *Nature.* – 1987. – Vol. 326. – P. 419 – 421.
10. Dujardin, G. Vertical manipulation on individual Atoms by Direct STM Tip-Surface Contact on Ge (111) / G. Dujardin, A. Mayne, O. Robert et al. // *Physics Review Letters.* – 1998. – Vol. 80. – P. 3085 – 3088.
11. Hasnuma, R. Manipulation on Si (111)-7×7 surface by Contact Formation of Baised Scanning Tunneling Microscope Tip / R. Hasnuma, T. Komeda, O. Robert et al. // *Journal of Vacuum Science & Technology.* – 1997. – A 15. – P. 1482 – 1487.
12. Salling, C.T. Fabrication of Atomic-Scale Structure on Si (001) Surfaces / C.T. Salling and M. Lagally // *Science.* – 1994. – Vol. 265. – P. 502 – 506.
13. Ma, Z.L. Atomic-Scale Modification on Si (111)-7×7 Surfaces / Z.L. Ma, N. Liu, W.B. Zhao et al. // *Journal of Vacuum Science & Technology.* – 1995. – B 13. – P. 173 – 176.
14. Creation of Nanostructures on Gold Surfaces in Nonconducting Liquid / T.C. Chang, C.S. Chang, H.N. Lin and T.T. Tsong // *Applied Physics Letters.* – 1995. – Vol. 67. – P. 903 – 905.
15. Shoehan, P.E. Nanotribology and Nanofabrication of MoO₃ structure by atomic Force Microscopy / P.E. Shoehan and C.M. Lieber // *Science.* – 1996. – Vol. 272. – P. 1158 – 1161.
16. Hyon, C.K. Nanometer-Scale Patterning by the cantilever Oscillation of an Atomic Force Microscope / C.K. Hyon, S.C. Choi, S.W. Hwang et al. // *Applied Physics Letters.* – 1999. – Vol. 75. – P. 292 – 294.
17. Magno, R. Nanostructure Patterns Written in III – IV Semiconductors by an Atomic Force Microscope / R. Magno and B.R. Bennett // *Applied Physics Letters.* – 1997. – Vol. 70. – P. 1855 – 1857.
18. Versen, M. Nanoscale Devices Fabricated by direct Machining of GaAs with in Atomic Force Microscopes / M. Versen, B. Klein, U. Kunze et al. // *Ultramicroscopic.* – 2002. – Vol. 82. – P. 159 – 163.
19. Radojkovic, P. STM-Assisted Manipulation of Ag Nanoparticles / P. Radojkovic, M. Schwartzkopff, T. Gabriel et al. // *Applied Physics Letters.* – 1998. – Vol. 66. – P. 701 – 705.
20. Piner, R.D. Dip-Pen Nanolithography / R.D. Piner, J. Zhu, F. Xu et al. // *Science.* – 1999. – Vol. 283. – P. 661 – 663.
21. Hong, S. Multiple Ink. Nanolithography: Toward a multiple-pen Nanoplotter / S. Hong, J. Shu, C.A. Mirkin // *Science.* – 1999. – Vol. 286. – P. 523 – 525.
22. Miskovsky, N.M. Field Evaporation of Gold in single – and Double-Electrode systems / N.M. Miskovsky, T.T. Tsong // *Physics Review Letters.* – 1992. – B 46. – P. 2640 – 2643.
23. Mamin, H.J. Comment on Quantum Contact in Gold Nanostructures by scanning Tunneling Microscope / H.J. Mamin and D. Rugar // *Physics Review Letters.* – 1994. – Vol. 72. – P. 1128.

24. Inducting all steps of a chemical reaction with the scanning tunneling microscope tip: Toward single molecule engineering / S.-W. Hla, I. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder // *Physics Review Letters*. – 2000. – Vol. 85. – P. 2777 – 2780.
25. Pascual, I.J. Quantum Contact in Gold Nanostructures by Scanning Tunneling Microscopy / I.J. Pascual, J. Mendez, J. Gomer-Herrezco et al. // *Physics Review Letters*. – 1993. – Vol. 81. – P. 5572 – 5575.
26. Hsiao, G.S. Deposition of metal Nanostructures on to Si (III) Surfaces by field evaporation in the scanning tunneling microscope / G.S. Hsiao, R.M. Penner, J. Kingsley // *Applied Physics Letters*. – 1994. – Vol. 64. – P. 1350 – 1352.
27. Calleja, M. Nanometer-Scale Oxidation of Silicon Surfaces by Dynamic Force Microscopy: Reproducibility, Kinetics and Nanofabrication / M. Calleja, J. Anguita, R. Garcia et al. // *Nanotechnology*. – 1999. – Vol. 10. – P. 34 – 38.
28. Stevenard, D. Nanooxidation using a Scanning Probe Microscope: An Analytical Model Based on Field Induced Oxidation / D. Stevenard, P.A. Fontaine and E. Dubois // *Applied Physics Letters*. – 1997. – Vol. 70. – P. 3272 – 3274.
29. Snow, E.S. The kinetics and Mechanism of Scanned Probe oxidation of Si / E.S. Snow, G.G. Fernigan and P.M. Campbell // *Applied Physics Letters*. – 2000. – Vol. 76. – P. 1782 – 1784.
30. Fontaine, P.A. Characterization of Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy-Based Techniques for Nanolithography on Hydrogen-Passivated Silicon / P.A. Fontaine, E. Dubois and D. Stevenard // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – Vol. 84. – P. 1776 – 1781.
31. Tello, M. Nanooxidation of Silicon Surfaces Comparison of Nanocontact and Contact Atomic Force Microscopy Methods / M. Tello, R. Garcia // *Applied Physics Letters*. – 2001. – Vol. 79. – P. 424 – 426.
32. Dai, H. Exploiting the properties of carbon Nanotubes for Nanolithography / H. Dai, N. Franklin, J. Han // *Applied Physics Letters*. – 1998. – Vol. 73. – P. 1508 – 1520.
33. Sugimura, H. Scanning Probe Anodization: Patterning of Hydrogen-Terminated Silicon Surface for the Nanofabrication of Gold Structures by Electrolyses Plating / H. Sugimura and N. Nakagizi // *Journal of Vacuum Science & Technology*. – 1995. – B 13. – P. 1933 – 1937.
34. Yasuda, T. Nanoscale Selective-Area Epitaxial Growth of Si using an Ultrathin SiO₂/Si₃N₄ Mask Patterned by an Atomic Force Microscope / T. Yasuda, S. Yamasaki and S. Gwo // *Applied Physics Letters*. – 2000. – Vol. 77. – P. 3917 – 3919.
35. Minne, S.C. Fabriation 0,1 mc Metal Oxide Semiconductor Field – Effect Transistors with the Atomic Force Microscope / S.C. Minne, H.T. Soh, P. Flueckinger et al. // *Applied Physics Letters*. – 1995. – Vol. 66. – P. 703 – 705.
36. Sugimura, H. Scanning Probe Nanofabrication of Chemically Active Areas on Substrate covered with Organosilane Monolayers / H. Sugimura, N. Yakadiru // *Journal of Vacuum Science & Technology*. – 1997. – B 15. – P. 1394 – 1397.
37. Binning, G. Ultrahigh-Density Atomic Force Microscope data Storage with erase Capability / G. Binning, M. Despont, U. Drechsler et al. // *Applied Physics Letters*. – 1999. – Vol. 74. – P. 1329 – 1331.

3.1. Методы и способы синтеза упорядоченных систем углеродных нанотрубок и нановолокон

Начало XXI в. ознаменовалось повышенным вниманием к использованию углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве электронных полевых эмиттеров, транзисторов, многоуровневых межконтактных соединений, многокомпонентных газовых датчиков и т.д. Такое внимание объясняется стремлением уменьшить масштаб транзистора до 22 нм (физическая длина затвора 9 нм), для чего необходимо введение новых технологий, которые должны привести к уменьшению масштаба приборов и созданию материалов с необычными свойствами.

УНТ являются наилучшими кандидатами для межконтактных соединений и создания транзисторов будущей наноэлектроники. УНТ обладают исключительными свойствами. Так, например, они выдерживают плотность тока $10^9 \dots 10^{10}$ А·см⁻² с баллистическим переносом электронов вдоль продольной оси нанотрубки, что обеспечивается наноразмерным диаметром и отсутствием дефектов. Свойства УНТ подобны одномерным квантовым проволочкам с металлической или полупроводниковой проводимостью в зависимости от хиральности и диаметра. Для УНТ нет проблем с диссипацией энергии, поскольку они обладают хорошей теплопроводностью. Силы связи между атомами углерода значительно сильнее, чем у металлов. Ширина запрещенной зоны обеспечивается хиральностью или соответствующим выбором диаметра нанотрубки, отсутствует проблема легирования. Однако для реализации свойств УНТ нужно уметь выращивать как наноскопления, так и массивы хорошо упорядоченных УНТ нужной толщины и хиральности на приемлемых подложках. Реализация многих наноустройств может быть обеспечена, когда мы владеем методами синтеза однослойных, двухслойных и многослойных (тонких) углеродных нанотрубок (ОУНТ, ДУНТ и МУНТ) с металлической или полупроводниковой проводимостью.

Таким образом, необходимо развитие методов и способов получения УНТ с комплексом нужных свойств. Для получения хорошо организованных структур УНТ наиболее подходит метод пиролитического разложения углеродсодержащих газов, при котором свободные атомы углерода взаимодействуют с атомами каталитических частиц, расположенными на поверхности подложек.

Среди различных методов, используемых для формирования УНТ, наиболее привлекателен метод газофазного химического осаждения (ГФХО), усиленный высокочастотной плазмой (УВП). Этот метод имеет значительные преимущества по сравнению с другими методами, так как позволяет получать УНТ на больших площадях с приемлемой скоростью роста и при относительно низких температурах [1, 2]. Показано, что прекрасные, хорошо упорядоченные УНТ могут быть выращены на кобальтовом катализаторе, расположенном на кремниевой подложке. Следуя [3], дадим более подробное описание аппаратуры и метода выращивания тонких слоев, состоящих из упорядоченно расположенных УНТ.

Реактор состоит из цилиндрического корпуса, изготовленного из нержавеющей стали с внутренним диаметром 11 см (рис. 3.1). Внутри расположена молибденовая подложка, лежащая на графитовом нагревателе. Нагреватель используется для контроля температуры независимо от исследуемой мощности микроволнового излучателя. В верхней части реактора располагается микроволновой генератор мощностью 1,5 кВт, работающий на частоте 2,45 ГГц. Излучение подается через кварцевое стекло. Смесь ацетилена (C₂H₂) и водорода (H₂) используется как углеродсодержащий носитель. Скорость течения C₂H₂ и H₂ составляет 50 и 70 см³/мин, соответственно; микроволновая мощность 900 Вт; давление 70 торр; время выращивания 0,5...10 мин при температуре кремниевой подложки 800 °С.

Важное значение уделяется выбору подложки. В [3] использовалась подложка Si (100). На поверхность подложки наносится кобальтовый катализатор. Однако имелись опасения того, что при высоких температурах возможно образование силицида кобальта. Чтобы предотвратить этот процесс, на подложку наносился тонкий слой TiN толщиной 20 нм. Для нанесения использовался эксимерный лазер ($\lambda = 248$ нм), который производил абляцию титановой мишени в присутствии молекул азота (N₂). Кобальтовые частицы осаждались на буферный слой TiN в вакууме при P = 10⁻⁴ торр и комнатной температуре. В первых экспериментах было показано, что частицы кобальта имели диаметр в пределах 5...10 нм. Плотность кобальтовых частиц варьировалась временем абляции продолжительностью 2,45 ГГц 0 до 300 мин.

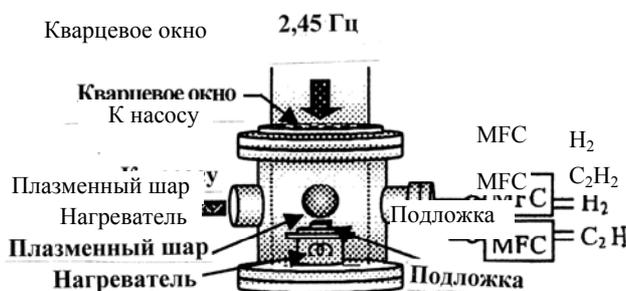


Рис. 3.1. Схема ГФХО-реактора, используемого для выращивания УНТ-пленок, и усиленного микроволновой плазмой

Катализатор наносился через маску с открытыми квадратами размером 77 × 77 мкм, на которых росли УНТ. На рис. 3.2 представлены картины, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), на которых видны столбчатые колонны УНТ, выросшие за 2,5 мин.

Скорость роста таких колонн – 20 нм / с. На рис. 3.2, а представлены селективно выросшие образования УНТ на кобальтовом катализаторе. Картина 3.2, в показывает, что индивидуальные нанотрубки не являются прямыми, однако вырастают почти все вертикально через самоподдерживающийся механизм, обусловленный чрезвычайно высокой плотностью УНТ. Из

представленных микрофотографий следует, что плотность УНТ $\approx 10^{10}$ шт./см². Представленные результаты по формированию УНТ показывают, насколько сложными являются способы получения ориентированных УНТ. На рост оказывают влияние такие решающую роль каталитических частиц при росте. Время осаждения частиц Со при лазерной абляции перед ростом УНТ составляло 180 мин (б, в). **Картины, показывающие упорядоченный рост УНТ (г).** УНТ-пленки, выращенные за 5 мин на кобальтовых частицах с низкой плотностью. В этом случае время осаждения Со наночастиц путем лазерной абляции составляло 120 мин

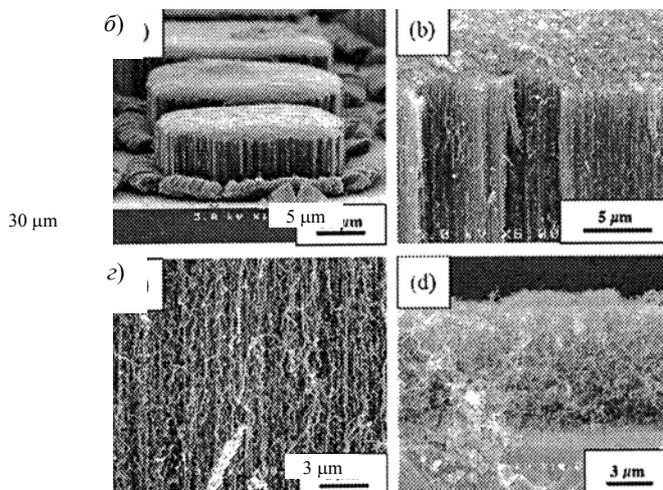


Рис. 3.2. Картины пленок УНТ, выращенных на подложке Si на кобальтовом катализаторе с тонким буферным слоем TiN (а).

Колонны УНТ, выращенные за 2,5 мин, показывают факторы, как подложка, способы получения частиц катализаторов, их взаимодействие с подложкой. Основная трудность – возможность управлять характеристиками роста, связана с тем, что имеется много факторов, влияющих на рост УНТ, которые недостаточно изучены. К ним относятся сорт и вид углеродсодержащего газа, выбор оптимального катализатора, размер и шероховатость частичек катализатора, тип подложки, скорость течения рабочего газа, температура, при которой осуществляется процесс разложения углеродсодержащего газа, скорость роста УНТ и т.д. Большое влияние на формирование УНТ оказывает подложка, с рассмотрения которой мы начнем.

3.1.1. ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ

Вид подложки, ее кристалличность или аморфность, гладкость или шероховатость, величина поверхностной энергии – все эти параметры оказывают влияние в первую очередь на формирование частиц катализатора, плотности и, следовательно, определяют ростовые характеристики УНТ. Наиболее обстоятельно и подробно этот вопрос рассмотрен в [4], где использовались следующие виды подложек: Si (001) – р-типа, Si (001) – с протравленной поверхностью, пористый Si (001), поликристаллический кремний на Si (001) и поликристаллический кремний на SiO₂, полученный методом ГФХО, 6-Н SiC, MgO (001), SiO₂ (0001), Al₂O₃, пленки Al₂O₃, полученные спиннингованием из расплава, плавленый кварц и аэрогели SiO₂ с пористостью 30, 50, 80 %. Электронно-лучевым способом на подготовленные подложки на первом этапе осаждался слой Al толщиной 20 нм. Затем наносился катализатор в виде тонкой несплошной пленки Fe и слой Mo толщиной 2 нм. Считалось, что слой Al способствует росту УНТ вследствие того, что на границе раздела Fe/Al формируются поры, которые способствуют проникновению газовых молекул метана к частицам железного катализатора. Островковая пленка Mo служила в качестве сокатализатора, поскольку в процессе ГФХО формируются карбиды молибдена, а также ароматические углеводороды, которые способствуют росту УНТ на частицах Fe. Подложки с нанесенным катализатором промывались в ацетоне, изопропанол, метаноле и обдувались потоком воздуха.

Подложки помещались в кварцевый реактор, который предварительно очищался потоком аргона до рабочей температуры реактора, равной 850 °С. Метан CH₄ вводился со скоростью течения 500 см³/мин. Процесс ГФХО продолжался 10 мин с последующей заменой CH₄ на аргон и охлаждением до 200 °С.

Проверка показала, что на всех подложках преимущественно растут МУНТ. В табл. 3.1 представлены данные о подложках и видах нанотрубок, на них образующихся.

3.1. РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ВЫРАЩИВАНИЮ УНТ МЕТОДОМ ГФХО НА
РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА
В ВИДЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК Fe

Подложка	J / D	Диаметр ОУНТ, нм	Диаметр МУНТ, нм
Окись алюминия, полученная спиннингованием	16	1,5...3,5	–
Карбид кремния	6,0	1,4...2,2	9,0
Кремний	4,1	1,3...3,75	5,4...2,0
Кварц	4,1	1,5...2,4	5,0...13,6
Сапфир	3,2	1,7...2,7	9,0...24,0
Кремний на оксиде кремния	1,7	1,2...4,3	7,5...18
Окись магния (MgO)	1,4	2,3...4,3	11,0...27,7
Кремний пористый	1,4	≤ 5,0	5,6...7,4
Аэрогель пористостью 80 %	1,4	–	5,9...15,7
Аэрогель пористостью 50 %	1,2	–	7,1...19,9
Аэрогель пористостью 30 %	1,1	–	9,4...20,8
Плавная окись кремния	1,1	–	5,5...12,5
Протравленный кремний	1,0	–	6,3...10,4
SiO ₂ , полученный ГХФО	1,0	–	5,6...25,9
Поликристаллический кремний на кремнии	0,99	–	6,1...22,4

Примечание. J представляет качество графитизации, связанное с ростом трубок; D представляет количество дефектов (открытых концов, аморфных частиц, разупорядоченных участков).

Данные табл. 3.1 показывают, что имеются три типа выращенных УНТ на подложках. Имеются подложки, на которых растут только ОУНТ или только МУНТ, а также подложки, на которых растут ОУНТ и МУНТ.

Рассмотрим особенности подложек, определяющих типы роста УНТ.

– Шероховатость подложки. Одним из основных факторов, которые влияют на рост ОУНТ, является качество (шероховатость) основы подложки. Наиболее ярким примером является подложка из окиси алюминия, полученная спиннингованием. Эта подложка структурно аморфна, с большим количеством пор, полостей, свободных атомных связей и дефектов. На ней формируется высокодисперсный катализатор из частиц Fe на всей поверхности, с очень низкой дисперсией по размерам и имеющий высокую поверхностную плотность частиц катализатора, доходящую до значений $2 \dots 10^9 \text{ см}^{-2}$. Как результат – наблюдается рост ОУНТ и связок ОУНТ.

– Кристалличность подложки. Кристалличность подложки влияет на способность к зарождению и росту ОУНТ. Различие в росте между монокристаллической и некристаллической подложкой проявляется в различии частиц, формирующихся на подложке. Для роста ОУНТ необходимо, чтобы размер каталитических частиц был в пределах 1...5 нм. Следовательно, подложка, на которой возможен рост ОУНТ и МУНТ, должна иметь широкое распределение частиц по размерам. Опыт показывает, что на кремниевой подложке формируются частицы диаметром от 5 до 150 нм, и, следовательно, возможен рост как ОУНТ, так и МУНТ. В то же время на подложке из оксида кремния распределение частиц по размерам находится в пределах 15...120 нм и, следовательно, могут формироваться только МУНТ.

– Пористость подложки. Экспериментальные данные показывают, что пористость не приводит к формированию ОУНТ, хотя ожидалось, что пористость будет способствовать проникновению метана на границу раздела катализатор–подложка. С увеличением пористости аэрогелей от 30 до 80 % формирование и рост ОУНТ не наблюдается (табл. 3.1). Не установлено также заметного увеличения диаметра МУНТ с увеличением пористости. Этот результат связан с тем, что средний размер пор аэрогелей был порядка 10 нм, что сравнимо со средним размером частиц катализатора, поэтому вырастали МУНТ со средним размером того же порядка (7...15 нм). Полученные результаты показывают, что необходимо дальнейшее изучение механизма действующего на границе раздела подложка–катализатор, и его влияния на рост углеродных нанотрубок.

Известно, что наибольшей каталитической активностью в процессах пиролиза при получении УНТ обладают Fe, Co и Ni. Многие ученые считают, что каталитическая активность обусловлена природой взаимодействия углерода с вышеперечисленными металлами. Однако вопрос о причинах активности остается открытым.

Э.Г. Раковым [5] представлена сводка катализаторов, наиболее употребительных для получения ОУНТ, ДУНТ и тонких МУНТ (Т-МУНТ). Для получения последних часто используются биметаллические катализаторы. Как правило, это твердые растворы Fe/Ni или Co/Fe. Они обладают повышенной активностью, селективностью и термической устойчивостью. Такие катализаторы позволяют в известных пределах регулировать диаметр и чистоту получаемых УНТ.

К основным металлам-катализаторам (Fe, Co или Ni) часто добавляется Mo или его соединения. В табл. 3.2 и 3.3, взятых из [5], приведены данные об использовании бинарных порошковых катализаторов Co/Mo и Fe/Mo на различных носителях для пиролитического получения ОУНТ, ДУНТ, Т-МУНТ и УНВ с помощью пиролиза.

3.2. СОСТАВ И УСЛОВИЯ ПРИМЕНЕНИЯ БИНАРНЫХ ПОРОШКОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СО/МО / НОСИТЕЛЬ (А) ПРИ ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОМ ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ УНТ

Носитель (А)	Со : Мо : А, моль (Со : Мо)	Условия получения УНТ		Получаемые продукты
		Исходные карбоносители	Т, °С	
1. MgO	(0...5) : (5:0) : 95	CH ₄ (20 %)-H ₂	1000	Т-МУНТ, УНВ
2. MgO	5 : 1 : 94	CH ₄ (20 %)-H ₂	1000	Т-МУНТ, УНВ
3. MgO	2,5 : 2,5 : 95,0 ¹	C ₂ H ₂ (10 %)-H ₂	800	ОУНТ
4. MgO	(1 : 4) :	CO(100 %)	700	ОУНТ
5. MgO	(1 : (2...30))	CH ₄ (97 %)-H ₂	1000	Т-МУНТ
6. MgO	1,0 : 0,1 : 20,0	CH ₄ (9 %)-Ar	800...850	ДУНТ
7. SiO ₂	0,5 : 1,5 : 98,0	CO(100 %)	750	ОУНТ
8. SiO ₂	2 : 4 : 94	CO(100 %)	700	ОУНТ
9. SiO ₂	(1,0 : 3,5)	CO(100 %)	850	ОУНТ
10. SiO ₂	(2 : 1)-(1 : 4)	CO(20 или 50 %)-He	700, 800	ОУНТ
11. SiO ₂	0,5 : 1,5 : 98,0 ¹	CO(100 %)	700...950	ОУНТ
12. SBA-16	(1,0 : (0,3...1,0))	C ₂ H ₂ OH-Ar	850	ОУНТ
13. Zeol или Al ₂ O ₃	(0...0,5), (5...0) : 95 ¹	C ₂ H ₂ (9 %)-N ₂ ³	700	Т-МУНТ
14. Al ₂ O ₃	1 : 4 : 50 ²	CH ₄ (50 %)-Ar	550...850	МУНТ

Примечание. 1 – массовые проценты; 2 – массовое соотношение;

3 – парциальное давление паров этанола 0,0155 атм. В остальных случаях парциальное давление P = 1 атм и только в случае 7 и 11 P = 5 и 1...10 атм, соответственно.

3.3. СОСТАВ И УСЛОВИЯ ПРИМЕНЕНИЯ БИНАРНЫХ ПОРОШКООБРАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ FE/МО / НОСИТЕЛЬ (А) ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ АКТИВИРОВАНИИ И АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Носитель	Fe : Мо : А, моль (Fe : Мо)	Условия процесса		Продукты
		Исходные вещества	Т, °С	
MgO	10,0 : 2,5 : 87,5	CH ₄ -C ₂ H ₂ -H ₂	900	Т-МУНТ
MgO	(1,0...2,0) : 0,05...0,10 : 13,0	CH ₄ (20 %)-H ₂ (N ₂)	1000	ОУНТ
MgO	(0,5...2,0) : 0,05...0,2 : 13	C ₂ H ₂ (1...13 %)-Ar	850...950	ОУНТ
MgO	1,0 : 0,1 : 11,0 ¹	C ₂ H ₂ (2 %)-Ar	800...950	ОУНТ
MgO	1,0 : 0,1 : 12,0 ¹	C ₂ H ₁₄ -Ar	900	ДУНТ
Al ₂ O ₃	9 : 1 : 90	C ₂ H ₄ (0,06 %)-Ar-H ₂ (0,03 %)	850	ОУНТ+ДУНТ
Al ₂ O ₃	1,00 : 0,16 : 10,00	CH ₄	900	Т-МУНТ ²
Al ₂ O ₃	1,00 : 0,16 : 10,00	CH ₄ (50 %)-H ₂	950	ОУНТ ²
Al ₂ O ₃	1,00 : 0,17 : 10,00	CH ₄ (60 %)-H ₂ ³	700...900	ОУНТ
Al ₂ O ₃	1,00 : 0,25 : 10,00	CH ₄ (20 %)-H ₂	1000	ОУНТ
Al ₂ O ₃	1,0 : 0,1 : 13,0	CH ₄ (17 %)-Ar	950	ОУНТ+ДУНТ
Al ₂ O ₃	(5 : 1) ¹	CH ₄ (10 %)-Ar	680...900	ОУНТ
Al ₂ O ₃	1,00 : 0,17 : 16,00	CH ₄	900	ОУНТ
Al ₂ O ₃	1,00 : 0,16 : 16,00	CH ₄	850...1000	ОУНТ
Al ₂ O ₃	(6 : 1)	CH ₄ (2,2...35,2%)-Ar ⁴	680...850	ОУНТ

Al_2O_3	9 : 1 : 90	$\text{CO}(1,18 \text{ атм.})$	700...850	ОУНТ+ДУНТ
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	1,0 : 0,17 : (16,00 + 16,00)	CH_4	900	ОУНТ

1 – массовые соотношения; 2 – в зависимости от условий катализаторов можно получать также МУНТ и УНВ; 3 – общее давление 0,13 атм; 4 – общее давление 0,79 атм.

Анализ данных, представленных в табл. 3.2 и 3.3 показывает, что бинарные порошкообразные катализаторы на основе Co/Mo и Fe/Mo позволяют синтезировать ОУНТ из различных углеродсодержащих предшественников, а при изменении условий процесса получать ДУНТ, Т-МУНТ и УНВ.

3.1.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРОВ

Для синтеза ОУНТ, ДУНТ и Т-МУНТ необходимо, чтобы размер частиц катализатора не превышал 3...5 нм [5]. Частицы катализатора нанометрового размера можно получать методом термического разложения солей. Хранить их можно в органических растворителях и затем наносить на подложки методом центрифугирования. Частицы $\text{Fe}-\text{Mo}$ диаметром 3...14 нм образуются при термическом разложении карбониллов этих металлов в среде карбоновых кислот. Частицы Fe различного диаметра могут быть получены термическим разложением растворов $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в диоктиловом эфире в присутствии олеиновой или лауриловой кислоты.

На плоские или сложные по рельефу подложки катализаторы наносят напылением (например, термическим), осаждением аэрозолей, центрифугированием с последующей термической обработкой (сушкой, прокаливанием, восстановлением, распылением растворов и суспензией).

Для формирования на подложке наночастиц катализатора часто используют тонкие пленки металлов, которые при отжиге в инертной среде превращаются в островки нанометрового размера с очень большой плотностью на поверхности подложки (10^{10} шт. / см^2).

Поверхность твердой подложки должна быть окисью или двуокисью так как поверхностная энергия у них обычно в 2–3 раза меньше, чем у металлов или сплавов. Последнее (высокая поверхностная энергия металлов) при расплавлении пленки способствует формированию nanoостровков.

Тонкие пленки металлов можно получать магнетронным, электронным, ионным напылением или лазерной абляцией мишени. Обычно толщина напыляемой пленки не превышает несколько атомных слоев, что соответствует $5 \cdot 10^{15}$ атомов на 1 см^2 . При напылении и отжиге пленки Co толщиной 0,5...1,0 нм образуются частицы кобальта размером 3...7 нм, что обеспечивает формирование плотного леса ОУНТ.

В последнее время достигнут значительный прогресс во многих направлениях выращивания УНТ, но особенно заметны достижения выращивания очень длинных (до 2,5 мм) ОУНТ на подложке кристаллического кремния, покрытой окисью алюминия методом ГФХО [6]. Использовалась вода, молекулы которой приводили к большей активности катализатора и способствовали увеличению длины получаемых ОУНТ. Нам представляются очень впечатляющими результаты работы [7], в которой подложка MgO явилась основой для выращивания ОУНТ и МУНТ длиной 2,2 мм.

В качестве подложки использовались монокристаллы MgO с ориентацией (100), (110) и (111), которые нарезались размером $5 \times 5 \times 0,5 \text{ мм}$ и очищались ультразвуком в спиртовой ванне. Очищенные монокристаллы помещали в установку для магнетронного напыления катализатора, в которой достигался вакуум $3 \cdot 10^{-6}$ торр. Затем в камеру вводился аргон до давления 3 мторр, и производилось магнетронное напыление пленки Fe в течение времени от нескольких секунд до 20 мин, чтобы получить пленку толщиной от 0,2 до 50 нм. Затем производился отжиг пленки катализатора, чтобы получить частицы Fe на поверхности кристаллов MgO . Кристаллы MgO с нанесенным катализатором помещались в кварцевые лодочки, которые в свою очередь помещались в кварцевую трубу диаметров в 1 дюйм, нагреваемую внешним нагревателем. Затем камера откачивалась до давления 1 мторр, и производился нагрев до $T = 745 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 мин, что приводило к формированию частиц катализатора размером около 5 нм. Затем подавался газооб-

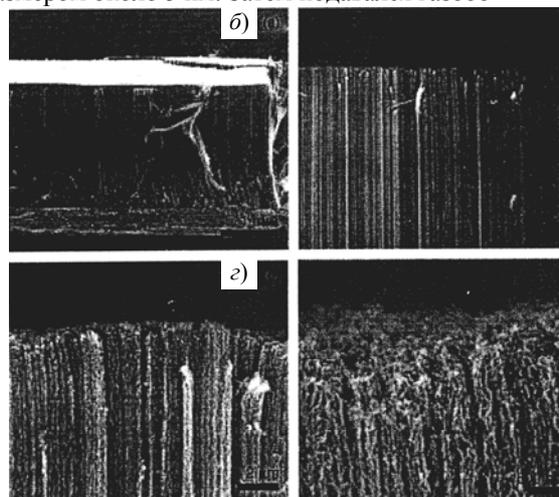


Рис. 3.3. Картины УНТ, выращенных на подложке монокристалла MgO , предварительно покрытых пленкой Fe :
 а – низкое увеличение, показывающее длину УНТ и толщину подложки MgO (500 мкм); б – среднее увеличение, показывающее хорошее упорядочение; в и г – высокое увеличение, показывающее волнистую природу упорядоченных структур разных водород со скоростью $100 \text{ см}^3 / \text{мин}$ и C_2H_4 со скоростью $110 \text{ см}^3 / \text{мин}$. Давление повышалось до 760 торр и оставалось постоянным в течение опыта. Рост УНТ осуществлялся при температурах $715 \dots 760 \text{ }^\circ\text{C}$ с длительностью процесса $5 \dots 60 \text{ мин}$.

Обнаружено, что лучшее сочетание параметров роста для получения наиболее длинных (2,2 мкм) УНТ является следующим: скорость течения H_2 и C_2H_4 $100 \text{ см}^3 / \text{мин}$ и $110 \text{ см}^3 / \text{мин}$, соответственно; $T = 745 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 760$ торр и время 45 мин. Картины пленок УНТ, выращенных на кристаллах MgO , представлены на рис. 3.3 при низком увеличении.

На картинах СЭМ, показанных на рис. 3.3, а и б, видно хорошее упорядочение на достаточной длине. Из картин при высоком увеличении видно (рис. 3.3, в и г), что трубки имеют очень маленький диаметр, незначительную кривизну и сплетены одна с другой в наномасштабе. Рост УНТ очень чувствителен к условиям синтеза, включающим скорость течения питающих газов, давление газов, температуру в зоне роста в течение процесса роста.

Диаметр нанотрубок 6...10 нм, трубки имеют две, три и 4-5 стенок. Очень велик внутренний диаметр – 4...8 нм. Наилучшие условия роста длинных УНТ – плоскость (110) MgO . Возможно, это обусловлено различием энергии взаимодействия Fe и поверхности MgO , приводящим к разнице времен зарождения на поверхностях MgO .

3.1.3. Влияние размера каталитических частиц на диаметр УНТ

Контроль диаметра каталитических частиц является одной из важнейших задач, влияющих на развитие методов выращивания УНТ. Экспериментальные факты показывают, что при использовании метода ГФХО диаметр выращенных УНТ определяется размерами каталитических частиц. Наиболее ярко это продемонстрировано в [8], где каталитические частицы различного размера из монодисперсных кластеров Fe использовались для получения УНТ.

Нанокластеры Fe синтезировались путем термического разложения железного пентакарбонила $\text{Fe}(\text{CO})_5$. В общих чертах технологический процесс получения монокластеров Fe был следующим: 2 ммоль $\text{Fe}(\text{CO})_5$ смешивались с 1...5 ммоль олеиновой кислоты ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} : : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$), лауриновой кислоты ($\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{COOH}$) или октановой кислоты ($\text{C}_7\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$) в 10 мл диоксида. Растворы перемешивались при $286 \text{ }^\circ\text{C}$ под азотной газовой рубашкой в течение 1...3 часов, что приводило к образованию однородных по размеру наночастиц Fe . Катализатор осаждался на оксидированную поверхность кремния из раствора толуола, а затем промывался гексаном. Подложка с катализатором отжигалась при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 мин при скорости течения аргона $600 \text{ см}^3 / \text{мин}$ и водорода $400 \text{ см}^3 / \text{мин}$. Рост УНТ осуществлялся при добавлении в поток этилена $200 \text{ см}^3 / \text{мин}$ или метана $1000 \text{ см}^3 / \text{мин}$ при $800 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ при длительности реакции – 10 мин.

Возможность контролировать диаметр наночастиц Fe достигалась с помощью разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в присутствии олеиновой, лауриновой или октановой кислоты, каждая из которых выполняла роль покрывающих лигандов для нанокластеров соответствующего размера в тот момент, когда они образовывались. В результате были получены кластеры Fe с узким распределением по диаметру: $3,2 \pm 0,8$ нм, $9 \pm 0,9$ нм и $12,6 \pm 1,7$ нм, соответственно, на которых были выращены УНТ с достаточно узким распределением по размеру, близким к 3, 7, 13 нм, что соответствует диаметру каталитических частиц. Таким образом показано, что нанодисперсные частицы Fe можно использовать для контролируемого по диаметру выращивания УНТ.

В качестве углеродсодержащего газа был выбран ацетилен C_2H_2 . Для предварительной обработки подложки использовался NH_3 со скоростью течения $180 \text{ см}^3 / \text{мин}$ в течение 10 мин. В процессе роста УНТ скорость течения C_2H_2 и NH_3 была 160 и $180 \text{ см}^3 / \text{мин}$, соответственно. Плазма из углеродных атомов возникала при подаче отрицательного напряжения в 450 В, приложенного к подложке. Таким образом, на площади 5×5 мкм было получено примерно 25 штук упорядоченно расположенных УНТ диаметром 10...20 нм. Такие нанотрубки могут быть использованы в качестве зондов для СЭМ (сканирующей электронной микроскопии) и СМАС (сканирующих микроскопов на атомных силах), а также служить в качестве источников монохроматических электронных пучков.

3.1.4. Способ получения хорошо упорядоченных УНТ на больших площадях

Использование УНТ в микроэлектронике требует разработки способов и методов, позволяющих получать хорошо упорядоченные бездефектные УНТ на сравнительно больших площадях, служащих, например, в качестве контактных площадок.

В [10] для получения пленок УНТ использовался катализатор, нанесенный методом печати на различные подложки. В качестве подложки были выбраны пластины Si (100) с естественным оксидом SiO_2 , легированные бором. Для изготовления картриджа использовался поли(диметил)силоксан, который не менее 12 часов выдерживался при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ с целью создания структуры, пригодной для фотолитографии. Затем картридж с нанесенным на его поверхность методом фотолитографии рисунком подвергался гидрофильной обработке в течение 60 с кислородной плазмой, которая создавалась в катушке мощностью 75 Вт при давлении 0,8 мбар кислорода.

В качестве катализатора использовался $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, разбавленный в этаноле с концентрацией 50...200 ммоль. Раствор 12 часов выдерживался для того, чтобы из ионов металла сформировались химические комплексы, размер которых увеличивается со временем. "Старение" в течение 12 часов было оптимальным для последующего роста УНТ методом ГФХО. Катализатор наносился на картридж и затем обдувался потоком N_2 в течение 10 с. Нанесение катализатора осуществлялось путем печати картриджем на поверхности подложки Si/SiO_2 в течение 3 с. Образцы после нанесения катализатора сразу же помещались в горизонтальный кварцевый реактор (трубка диаметром 14 мм). Технологический процесс роста УНТ включал несколько этапов:

1. Катализатор отжигался 20 мин в потоке азота, текущего со скоростью $80 \text{ см}^3 / \text{мин}$. Такой отжиг был необходим для создания более шероховатой поверхности катализатора и очистки внутренней полости реактора.

2. Рост УНТ осуществлялся при атмосферном давлении в течение 30 мин в потоке азота и ацетилена, текущих со скоростями 80 и $20 \text{ см}^3 / \text{мин}$, соответственно.

3. После окончания процесса роста проводился отжиг в течение 10 мин в потоке азота, текущего со скоростью $80 \text{ см}^3 / \text{мин}$. Все перечисленные обработки осуществлялись при температуре $720 \text{ }^\circ\text{C}$, оптимальной для роста УНТ на катализаторе Fe .

На рис. 3.4 представлен фрагмент подложки Si/SiO₂ с квадратиками, которые заполнены выращенными УНТ. Выяснено, что, используя более высокую концентрацию катализатора, можно получить более высокую плотность УНТ, длина которых составляет несколько микрон и диаметр 25 нм. Исследования с помощью ПЭМ показали, что трубки сформированы из хорошо графитизированных слоев.



Рис. 3.4. Микрофотография, демонстрирующая гомогенное распределение УНТ в сетке квадратиков на подложке Si/SiO₂ (катализатор – раствор нитрата железа при 720 °С)

В [10] предлагается следующий механизм роста УНТ. Ацетилен под действием катализатора диссоциирует на фасетках, определяющих кристаллическую ориентацию малых металлических частиц. В результате водород H₂ уносится течением газа, а атомы углерода диффундируют внутрь кристаллической частицы. До насыщения наночастиц углеродом этот процесс является экзотермическим. Когда частица насыщается углеродом, атомы углерода сегрегируют на менее реактивной поверхности частицы, на которой может осуществляться эндотермический процесс (охлаждение). Возникающий градиент температур стимулирует диффузию углеродных атомов через объем частицы катализатора. Замыкая свободные связи, атомы углерода группируются в виде sp²-структуры на охлажденной поверхности частицы, в результате чего формируется нанотрубка.

Рост нанотрубок начинается при температуре 620 °С, когда значительно усиливается подвижность атомов углерода, способных диффундировать через объем частицы, и начинается динамический процесс формирования УНТ. При температурах выше 800 °С ацетилен начинает диссоциировать очень сильно в газовой фазе. Углеродные атомы уходят из потока ацетилена и азота и формируются в виде углеродных хлопьев, которые будут адсорбироваться на поверхности нанотрубок и формировать последующие слои. Поэтому при более высоких температурах формируются более толстые МУНТ. Лучшие по структуре МУНТ формируются в интервале температур 650...720 °С.

Недавно была продемонстрирована возможность выращивания вертикально упорядоченных нанотрубок на никелевой тонкой пленке, расположенной на Si-подложке [11], на которую предварительно наносились частички Fe. Нанотрубки формируются на поверхности никелевой пленки, обращенной к подложке и на самой подложке, что является очень необходимой процедурой для создания трехмерной архитектуры. Нанотрубки растут вертикально и упорядоченно вниз от нижней поверхности никелевой пленки, в направлении кремниевой подложки, в результате чего никелевая пленка может отрываться от подложки, изгибаться, деформироваться и даже разрываться. Анализ роста нанотрубок от частичек катализатора Fe показывает, что напыленная пленка никеля не работает как катализатор.

Нанотрубки с хорошим упорядочением между собой и нормально к поверхности вырастают на подложках SiO₂ и Si. Селективность сохраняется для малых литографических микроразмерных областей SiO₂ и Si-подложек. Использование обычных подложек позволяет создавать упорядоченные структуры в пространстве по толщине, форме и однородности. Тот факт, что нанотрубки растут нормально к поверхности SiO₂, показывает, что возможно выращивание упорядоченных пленок УНТ с ортогональной ориентацией и даже упорядоченных структур, наклоненных под различными углами. Установлен так называемый эффект близости подложки. Рост горизонтально расположенных УНТ не эффективен, если они растут очень близко от поверхности подложки, например, на расстоянии менее 1 мкм от подложки. При использовании эпоксидной пленки толщиной 2...8 мкм осуществляется самопроизвольный рост как в вертикальном, так и горизонтальном направлении упорядоченных нанотрубок. Экспериментально показана возможность роста нанотрубок в полостях с вертикальными и наклонными стенками пор. Длину нанотрубок можно контролировать временем роста. Таким образом, установлено, что построение и производство различно упорядоченных углеродных нанотрубок с нужной архитектурой может быть выполнено, и, следовательно, появляются возможности создания функциональных элементов будущих устройств, таких как полевые эмиттеры, сенсоры, наномеханические системы. Интегрирование специально ориентированных нанотрубок, выполняющих роль структурных элементов, может быть реализовано при использовании объемных литографических технологий и очень простых процессов роста методом химического осаждения покрытий (ХОП) на кремниевой и двуокиси кремния подложках.

Любопытный способ получения ОУНТ, МУНТ и УНВ разработан в [12]. Авторы назвали его методом плавающего катализатора. Суть способа заключается в том, что ферроцен вводится в реакционную камеру с помощью водорода H₂, являющегося газом-носителем. Газообразный водород был разделен на потоки: один использовался для введения ферроцена Fe(C₅H₅)₂ (прекурсор катализатора), а другой – бензола (с 55 вес. % тиофена в качестве промотора). Ферроцен и бензол хранились отдельно в сосудах при 115...125 и 25...30 °С, соответственно. Затем в соответствующих пропорциях смешивались с водородом и подавались в реакционную камеру, нагретую до 1150 °С. Время реакции для одного опыта составляло 60 с, при скорости течения газа 700 см³/мин.

Изучалось влияние мольного отношения ферроцен/бензол на морфологию и структуру УНВ, МУНТ и ОУНТ, образующихся при вышеназванных условиях. Процесс образования нанотрубного продукта осуществлялся в реакционной камере, и затем полученный продукт осаждался в нижней части реакционной трубы, где температура много ниже, чем в зоне реакции. При малом мольном отношении ферроцен/бензол полученный продукт представлял собой черно-серые хлопьевидные образования, тогда как при больших отношениях имел вид черной паутиноподобной сетки.

Данные по характерным особенностям получаемых УНВ, МУНТ и ОУНТ представлены в табл. 3.4.

Номер эксперимента	Ферроцен/бензол мольное отношение, %	Внешний диаметр УНВ или УНТ, нм	Внутренний диаметр УНВ или УНТ, нм	Вид полученного продукта
1	1,17	100...300	60...150	Хлопья
2	4,2	30...60	4...8	Хлопья и сетка
3	6,31	20...40	4...6	Тонкая сетка
4	8,76	4...15	2...4	Тонкая сетка
5	15,1	1,5...3,0	–	Очень тонкая сетка

Изучение морфологии и структуры показало, что УНВ диаметром 100...300 нм в основном являются прямыми, имеют гладкую без дефектов поверхность, часть из них имеют бамбуковую структуру. Аспектное отношение (длина/диаметр) находится в пределах 5...20. Имеются также углеродные сферы того же диаметра, как и УНВ, которые образуют длинные цепи. При мольном отношении 6,31 формируются УНВ диаметром 20...40 нм с аспектным отношением 70...90, переплетенные между собой в виде тонкой паутиной сетки. При высоких значениях мольного отношения ферроцен/бензол, равного 15,1, формируются углеродные наносвязки диаметром от нескольких до 50 нм, состоящие из ОУНТ диаметром 1,5...3 нм. По мнению авторов, рост УНВ и МУНТ осуществляется по механизму пар – жидкость – кристалл. При пиролизе ферроцена образуются малые частицы железа, в которых растворяются атомы углерода. Имея малый диаметр, частицы находятся во взвешенном состоянии и не оседают в реакционной зоне. Когда каталитические частицы становятся перенасыщенными атомами углерода, начинает формироваться внутреннее кольцо УНВ и МУНТ на одной стороне частицы вследствие градиента химического потенциала. Каталитическая частица будет менее активна, когда понизится температура, и тогда процесс формирования внутренней стенки затормозится. Внешняя сторона УНВ и МУНТ формируется за счет фрагментов графитовых слоев, которые также образуются из свободных атомов углерода.

Варьируя мольное отношение ферроцен/бензол, можно получить различные по размеру каталитические частицы, которые обеспечивают возможность роста УНВ, МУНТ и ОУНТ с нужной морфологией и структурными характеристиками.

3.2. ДЕКОРИРОВАНИЕ МНОГОСТЕНОЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

При практическом использовании УНТ и УНВ часто возникает необходимость в декорировании последних частицами металлов для усиления проводимости материала, используемого в качестве электродов или мембран в топливных ячейках, а также для создания крупномасштабных ансамблей из УНТ, где должны быть созданы переходы (туннельные и проводящие) в системе УНТ–УНТ через металлические частицы. Исходя из вышесказанного, опишем процесс осаждения частиц на поверхности УНТ [13].

Для декорирования УНТ металлическими частицами они предварительно подвергаются окислению. В [9] предлагается следующий технологический процесс. Смешиваются 12 мг МУНТ и 25 см³ пересыщенного натрий-хлорного раствора (с активным хлором 6...14 %); полученная суспензия подвергается ультразвуковой обработке в течение 5 мин и затем непрерывному перемешиванию в течение 3...6 часов. Затем коллоидный раствор фильтровался, а осадок из нанотрубок промывался в воде, спирте, ацетоне и сушился на воздухе. В результате окисления получалось 12,8 мг продукта в виде черной бумаги. Также для окисления очищенных МУНТ можно использовать реакции с натриевым гипохлоридом (NaOCl) при комнатной температуре путем непосредственного перемешивания нанотрубок в водном растворе NaOCl в течение нескольких часов. Вес образцов при этом увеличивается на 2,33 вес. % за счет кислорода после 6 часов перемешивания.

Окисленные МУНТ диспергировались в этаноле и смешивались с приготовленной заранее суспензией кластеров палладия, кобальта или никеля в толуоле или в водно-этанольной суспензии в случае кластеров палладия. После перемешивания суспензии в течение 24 часов нанотрубки фильтровались через мембранный фильтр и затем осторожно промывались в изопропанол, ацетоне, диэтилене с целью удаления органических остатков. Во всех экспериментах после фильтрации фильтрат был бесцветным, а вес УНТ возрастал, что свидетельствовало об адсорбции кластеров на нанотрубках.

Исследование роста УНТ на кластерах железа, расположенных на МУНТ, показало, что кластеры железа являются местами роста новых нанотрубок. Этот результат очень важен для получения УНТ–УНТ архитектур, позволяющих осуществлять проекты, связанные с созданием нанотрубных элементов через металлические кластеры. Такая стратегия открывает возможность создания проводящей сетки любой сложности.

3.3. СИНТЕЗ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Грядущая интеграция наноэлектроники с традиционной электроникой, а также создание новых приборов и устройств требуют разработки такой технологии, чтобы УНТ могли расти в виде высокоупорядоченных структур или локализованных в специально отведенных местах подложки с предварительно нанесенным катализатором.

В работе [14] для выращивания высокоупорядоченных УНТ предлагается на выбранной площади кремниевой пластины сформировать темплату, анодированную Al_2O_3 . При анодизации использовался высокочистый алюминий в растворе серной кислоты при $0\text{ }^\circ\text{C}$ и концентрации $0,3\text{ M}$ при постоянном напряжении 25 В . Высокая плотность нанополостей с заданным диаметром может быть получена самоорганизацией пор в оксиде алюминия путем изменения таких условий анодизации, как приложенное напряжение, время и изменение концентрации используемого раствора кислоты.

Концентрация процессов обычной и электронно-лучевой литографии, а также двухступенчатой анодизации использовалась для селективного роста УНВ. Упорядоченные УНТ вырастают из пор, полученных в пленке оксида алюминия при анодизации в виде однородных двумерных регулярных рядов.

УНТ были выращены путем каталитического пиролиза с использованием смеси газов C_2H_2 и N_2 . Число стенок УНТ контролировалось вариацией состава питающего газа.

Получены УНТ с различным числом стенок, но с одним и тем же диаметром. Длина УНТ контролировалась толщиной анодированного оксида алюминия (АОА), нанесенного на кремниевую подложку. На рис. 3.5 показаны темплаты АОА на кремниевой подложке с различной длиной упорядоченных пор: 500 нм – слева и 1000 нм – справа.

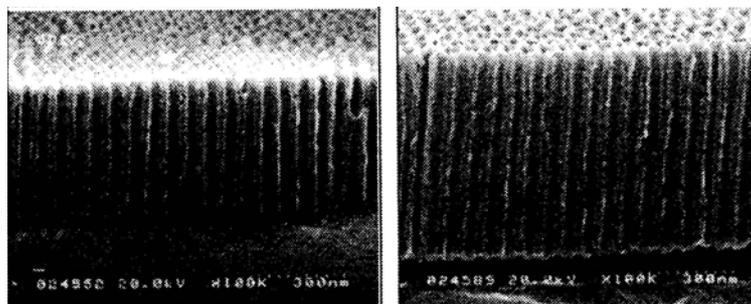


Рис. 3.5. Нанотемплата АОА с различной длиной пор:
 500 нм – слева и 1000 нм – справа

Длина УНТ может контролироваться различной толщиной пленки. Контакт металла и УНТ осуществлялся путем напыления на поверхность вершин вертикальных УНТ и, следовательно, все стенки имели контакт. Уменьшение диаметра УНТ с 10 нм до $1,0\text{ нм}$ приводит к увеличению сопротивления на порядок, что связано с рассеянием электронов на дефектах и поверхности УНТ. Для использования УНТ в качестве транзистора необходимо, чтобы углеродная нанотрубка была полупроводником с определенной шириной запрещенной зоны. Как известно, одностенные и двухстенные УНТ являются полупроводниками с энергией запрещенной зоны, зависящей от хиральности и диаметра. Однако большинство используемых на практике УНТ являются МУНТ и обладают металлической проводимостью. Таким образом, необходима разработка технологии, позволяющей производить контроль роста УНТ с определенной хиральностью. В противоположность вышесказанному, имеются попытки модифицировать МУНТ путем удаления части стенок для придания ей свойств полупроводника. Кроме того, можно изменить морфологию УНТ путем изменения конфигурации поровых каналов в темплате, т.е. изменить форму УНТ за счет формирования в темплате V-образных наноканалов. УНТ вырастают вдоль каналов, формируя V-образные нанотрубки, диаметры которых на вершине и у основания различны.

Предлагается также создать новую структуру, в которой энергетическая щель расположена в верхней части нанотрубки, как показано на рис. 3.6. Единичная ячейка транзистора может быть получена за счет уменьшения диаметра УНТ в верхней части нанотрубки. Структура, соответствующая формированию щели вокруг вершины УНТ-транзистора, создавалась путем выполнения следующих операций:

- 1) формирование нанопор в темплате путем анодизации;
- 2) синтез УНТ с использованием метода ГФХО;

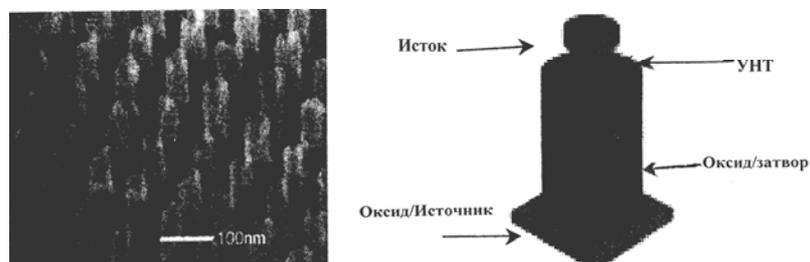


Рис. 3.6. Картина вертикально упорядоченных УНТ (слева) и предполагаемое архитектурное устройство кругового затвора вертикального УНТ-транзистора

- 3) напыление металлических электродов на оксид и формирование таким образом электрода затвора;
- 4) напыление оксида SiO_2 на вершины упорядоченно расположенных УНТ путем электронно-лучевого испарения и последующего формирования полостей (полосок) электронным лучом и химическим травлением таким образом, чтобы электрод (сток) был связан с УНТ только через родительскую полость (пору).

Если диаметр поры менее 100 нм (например, 50 нм), то в этом случае можно сформировать 10^{12} транзисторов/ $см^2$.

Таким образом, мы обсудили основные детали производства сложной системы, в которой осуществлен селективный рост УНТ, на каждой из них реализована ширина запрещенной зоны полевого транзистора, произведено интегрированное устройство, которое можно использовать для хранения полученной памяти.

3.4. Большие системы сложных функциональных электродных нанотрубок как сенсоры с высокой чувствительностью детектирования селективных молекул

Электрическая проводимость полупроводниковых ОУНТ (ширина запрещенной зоны $\sim 0,5$ эВ) может меняться на порядки при приложении электростатического заряда в качестве затвора или легирования. Речь идет о нанотрубках с эффектом полевого транзистора (ЭПТ). ОУНТ является молекулярной проволокой, у которой каждый атом является поверхностным. Переход заряда между ОУНТ и адсорбция молекул будут сопровождаться резким изменением проводимости нанотрубки, химического затворного эффекта, который можно использовать для детектирования таких молекул, как NO_2 и NH_3 .

Нанотрубные сенсоры значительно более эффективны по сравнению с металл-оксидными электрическими сенсорами, так как они работают при комнатной температуре, имеют очень малые размеры, что очень важно для миниатюризации и конструкции массивных сенсорных устройств. Однако некоторые неясности в использовании остаются.

Первое. Для сенсорных устройств можно использовать только полупроводниковые ОУНТ, поскольку металлические УНТ нечувствительны к химическому затворному заряду. Следовательно, необходимо выращивание только полупроводниковых ОУНТ, а значит, требуется контроль хиральности и создание соответствующих условий в процессе роста.

Второе. Стратегия получения должна быть такова, чтобы создать устройства, в которых ОУНТ показывали бы импульсную селективность в отношении той или иной молекулы, т.е. однозначно определяющие практическое использование синтезированных ОУНТ.

В работе [15] показано, что большие системы устройств, содержащие множество ОУНТ в виде мостиков между электродами, являются достаточно устойчивыми приборами со 100 %-ным выходом годных. Ансамбль ОУНТ в каждом устройстве имеет значительную электрическую проводимость, которая меняется за счет электростатического заряда, обусловленного высоким процентом содержания полупроводниковых трубок, выращенных методом ГФХО. Многотрубное устройство (МТУ) является высокочувствительным прибором, использующим химический зарядовый эффект с низким зарядовым шумом.

МТУ получены путем выращивания методом ГФХО ОУНТ между двумя молибденовыми электродами, которые также являются катализаторами. Молибденовые электроды нанесены на подложку Si/SiO_2 (рис. 3.7). Толщина термического окисла SiO_2 составляла 500 нм, который располагался на легированной кремниевой подложке и использовался как обратный затвор для нанотрубок. Важно отметить, что, хотя промежуток между катализаторами – электродами был достаточно большим ~ 100 мкм, тем не менее выросло значительное число ОУНТ в пространстве между электродами (рис. 3.7, б, в). Среднее число трубок в каждом приборе составляло порядка 20...30 штук.

При вольтамперных измерениях выяснилось, что ансамбль ОУНТ каждого устройства имеет проводимость р-типа и общая электрическая проводимость уменьшается в 2–3 раза, когда напряжение на затворе меняется от -10 до $+10$ В. Вольтамперные кривые МТУ более гладки без сверхсильного телеграфного шума, часто наблюдаемого в устройствах на основе индивидуальных нанотрубок. Низкий уровень шума для МТУ связывается с большим числом нанотрубок N в сенсорных устройствах, поскольку шум пропорционален $1/N$. Созданные МТУ проверялись на чувствительность к газам, в первую очередь к такому газу как NO_2 . Электрическая проводимость МТУ увеличивается на 80 %, когда в аргоне находится 100 миллионных долей NO_2 , что обусловлено допированием нанотрубок адсорбированными молекулами.

Изучалось также влияние различных полимерных покрытий на МТУ с целью повышения чувствительности и селективности нанотрубных сенсоров. Путем простой иммерсии на ОУНТ МТУ наносился polyethyleneimine (ПЭА) в виде 20 вес. % ПЭА в метаноле, предварительно нагретом до 50 °С в течение 1 часа. Покрытие из ПЭА приводит к возникновению в МТУ проводимости n-типа, которая обусловлена переходом допирующих электронов из аминных групп ПЭА на нанотрубки МТУ. В результате МТУ становится сверхчувствительным к NO_2 , когда одна триллионная часть оксида азота приводит к изменению проводимости. Наиболее низкая концентрация NO_2 , реально обнаруживаемая датчиком МТ-типа – несколько миллионных долей с временем отклика порядка 1...2 мин (при 80 %-ном изменении проводимости). Необходимо отметить, что ПЭА-покрытие МТУ не оказывает влияния на чувствительность к молекулам NH_3 , поскольку у них слабая концентрация электронов (порядка 1 % при наличии 0,01 % мас. NH_3). ПЭА функциональные МТУ не чувствительны к молекулам CO , CO_2 , CH_4 , H_2 и O_2 , так как эти молекулы не могут отдавать электроны нанотрубкам МТУ. Таким образом, МТУ в качестве нанотрубных сенсоров могут использоваться для детектирования молекул NO_2 , SO_2 , и O_3 , которые обладают способностью отдавать электроны.

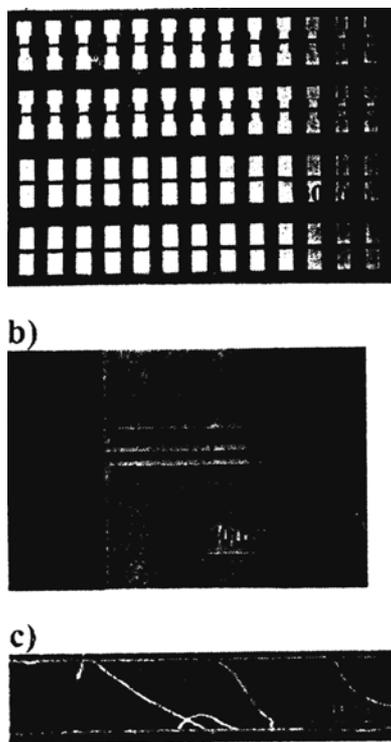


Рис. 3.7. Многотрубные устройства:

а – оптическая картина множества устройств (приборов) на основе УНТ;
 б – оптическая картина одного устройства; черные области (100 мкм длиной) содержат катализатор на верхней и нижней части молибденового источника и стока; в – картина, полученная с помощью СЭМ, и показывающая несколько нанотрубок, пересекающих пространство между двумя противоположными электродами

Литература к главе 3

1. Plasma induced alignment of carbon nanotubes / C. Bower, W. Zhu, S. Jin, O. Zhou // *Applied Physics Letters*. – 2000. – Vol. 77. – P. 830.
2. Bower, C. Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition / C. Bower, O. Zhou // *Applied Physics Letters*. – 2000. – Vol. 77. – P. 2767 – 2769.
3. Preparation of dense carbon nanotube film using microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition / M. Taniguchi, H. Nagao, M. Hiramatsu, Y. Ando, M. Hori // *Diamond related Materials*. – 2005. – Vol. 14. – P. 855 – 858.
4. Ward, J.W. Substrate effect on the growth of carbon nanotubes by thermal decomposition of methane / J.W. Ward, B.Q. Wei, P.M. Ajayan // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – Vol. 376. – P. 317 – 723.
5. Раков, Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе / Э.Г. Раков // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 76, № 1. – С. 3 – 26.
6. Hata, K. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single walled carbon nanotubes / K. Hata, N.D. Futaba, K. Mizuno et al. // *Science*. – 2004. – Vol. 306. – P. 1362 – 1364.
7. Guang-Yong, Xiong. Aligned millimeter-long carbon nanotube arrays grown on single crystal magnesia / Xiong Guang-Yong, D.Z. Wang, Z.F. Ren // *Carbon*. – 2006. – Vol. 44. – P. 969 – 973.
8. Diameter-controlled synthesis of carbon nanotubes / C.L. Ceung, A. Kurtz, H. Park, C.M. Lieber // *Journal of Physical Chemistry*. – 2002. – Vol. 106. – P. 2429 – 2433.
9. Kim, D.H. The growth of freestanding single carbon nanotubes arrays / D.H. Kim, D.S. Cho, H.S. Jang et al. // *Nanotechnology*. – 2003. – Vol. 14. – P. 1269 – 1271.
10. Klinke, C. Comparative study of the catalytic growth of patterned carbon nanotube film / C. Klinke, J.M. Bonard, K. Kern // *Surface Science*. – 2001. – Vol. 492. – P. 195 – 201.
11. Vajtai, R. Building carbon nanotubes and their smart architectures. *Smart Mater* / R. Vajtai, B.Q. Wei, Z.J. Zhang et al. // *Composite Structures*. – 2002. – Vol. 11. – P. 691 – 698.
12. Bai, S. Influence of ferrocene/benzene mole ratio on the synthesis of the carbon nanostructures / S. Bai, F. Li, Q.H. Yang et al. // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – Vol. 376. – P. 83 – 89.
13. Unzer, E. Decoration of multi-walled carbon nanotubes with noble-and-transition-metal clusters and formation CNT-CNT networks / E. Unzer, J.S. Duesberg, M. Liebau et. al. // *Applied Physics Letters*. – 2003. – A 77. – P. 735 – 738.
14. Won, Bong Choi. Aligned carbon nanotubes for for nanoelectronics / Bong Choi Won, Bac Eunji, Kang Donghum et al. // *Nanotechnology*. – 2004. – Vol. 15. – P. 512 – 516.
15. Pegfei, Qi. Toward large Arrays of Multiplex Functionalized Carbon Nanotube Sensor for Highly Sensetive and selective Molecular Detection *Nanoletters* / Qi Pegfei, Vermesh Ophir, Corecu Mihai et al. – 2003. – Vol. 3, N 3. – P. 347 – 351.

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: СИНТЕЗ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

В последнее время наноматериалы являются объектом пристального внимания со стороны инженеров, что обусловлено наличием у них потенциальных возможностей использования во многих областях, таких как электроника, катализ, керамика, магнитное хранение информации, структурные компоненты и т.д. Чтобы удовлетворить технологические требования в перечисленных выше областях, необходимо, чтобы размеры материала были уменьшены до нанометрового масштаба. Например, миниатюризация функциональных электронных устройств сопровождается созданием плоскостных или групповых компонентов нанометрового масштаба. По мере того, как размер вещества (материала) уменьшается до нанометрового масштаба, материал приобретает необычные интересные механические и физические свойства: увеличивается механическая прочность, возрастает удельная теплоемкость и электрическое сопротивление, повышаются диффузионные характеристики и т.д.

Наноматериалы можно классифицировать как нанокристаллические материалы и наночастицы, которые могут служить, например, для создания одноэлектронных устройств или компактируемых компаундных материалов. Основой нанокристаллического объемного материала являются зерна нанометрового размера (менее 100 нм). В случае наночастиц – это ультратонкие наночастицы размером менее 100 нм. Наночастицы являются строительными блоками для создания компактированных нанокристаллических объемных материалов. Результаты по изучению методов получения и свойств наноматериалов являются плодами усилий многих ученых, работающих в области физики, химии, механики, науки о материалах, биологии и медицины. Взаимодействие ученых вышеперечисленных направлений стимулируется интересом как в области фундаментальных наук, так и в технических приложениях. В области фундаментальных наук по-прежнему актуальны проблемы переноса электронов (в том числе баллистического) по объему наночастиц и на границах раздела между ними, создание наночастиц, не меняющих свою структуру при нагреве до 800 К, стабильных по свойствам в течение длительного времени и др. Имеется несколько направлений, которые предназначены для использования в технических областях. Эти направления включают в себя синтез высокочистых материалов со значительным экономическим эффектом, характеризацию новых структур и свойств наноразмерных материалов, производство изделий и материалов из наночастиц с полной и частично не полной плотностью и высокими механическими свойствами.

Новые технологии для производства наночастиц являются всеобъемлющими и включают в себя широкие области газообразного жидкого и твердофазного состояний. Возможные технические пути для синтеза наночастиц проходят через перевод вещества в газообразное состояние с последующим формированием химически связанных структур в виде аэрозольных частиц.

Жидкостное направление включает в себя синтез золь-гелевых систем или мокрый химический синтез. Приготовление наночастиц непосредственно из твердого тела можно осуществить путем механического размалывания, электроэрозионной обработки или механического синтеза. Механический помол и разбрызгивание жидкой фазы используется для получения нанопорошков в большом количестве.

Наночастицы, синтезированные разными методами, могут иметь различную внутреннюю структуру, что оказывает существенное влияние на свойства скомпактированных из них материалов. Превращение наночастиц в объемный продукт с размером зерна, который остается в нанометровом масштабе, на практике часто является трудно разрешимой задачей. Трудности связаны с наличием высокой удельной поверхности наночастиц, высокой реакционной способности и склонностью к агломерации. При высоких температурах имеет место быстрый рост размера зерна. Необычные свойства нанокристаллических материалов определяются малостью размера зерна. Важным является также требование наномасштабного размера зерна в процессе его компактирования. Необходимо также отметить возможность образования пор в объемных нанокристаллических материалах вследствие конденсации инертного газа. Наличие нанопор приводит к уменьшению модуля Юнга компактированных нанокристаллических материалов.

Необычные свойства нанокристаллических материалов обусловлены большой площадью поверхности межзеренных границ по сравнению с обычными поликристаллическими аналогами. В нанокристаллических твердых телах значительная часть атомов (порядка 40 %) является граничными атомами. Таким образом, межзеренная или межфазная структура играет важную роль в определении физических или механических свойств нанокристаллических материалов. Так, например, нанокристаллическая медь имеет более высокое удельное электрическое сопротивление и более высокую температурную зависимость сопротивления, обусловленную рассеянием электронов на границах зерен.

В нанокристаллических материалах усиливается крип и наблюдается сверхпластичность при высоких скоростях деформации и низких температурах. Последние явления вызывают практический интерес в связи с существенным снижением усилий при штамповке деталей сложной формы.

Нанокристаллические покрытия с размером зерна в области нанометров, как известно, являются сверхтвердыми и прочными.

Важным для наноструктурного покрытия является поиск технологии покрытия и возможность синтеза различных сортов нанопорошков. Такие нанопорошки могут быть использованы как питающая среда для процесса термического распыления материала. Сюда можно включить плазменное и высокоскоростное окисление топлива, обеспечивающее распыление. Термическое распыление включает в себя расплавление частиц, быстрое охлаждение и образование наночастиц на поверхности покрытия.

Последнее десятилетие было связано с поиском и преимущественным использованием прочных и сильно сопротивляющихся износу керамических покрытий. Покрытия из нитридов переходных металлов являются объектами, вызывающими интерес потому, что они имеют высокую твердость, термическую стабильность и химическую инертность. Обычное нитридное покрытие наносится путем физического и химического осаждения из паровой фазы.

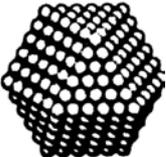
Одним из важнейших направлений является исследование наноструктурированных материалов, которые образованы большим числом наночастиц, индивидуальные свойства которых являются решающими в формировании новых, физико-механических свойств. Как правило, повышаются прочность, пластичность, износостойкость керамик, полученных из

нанометровых частиц. Появляется возможность синтезировать материалы из несовместимых компонентов: несмешиваемые металлы, металлы с оксидами и полимерами и т.д. Вышесказанное определяет всевозрастающий интерес к наночастицам различных материалов.

4.1. СТРУКТУРА НАНОЧАСТИЦ

Одной из важнейших характеристик наночастиц является высокое аспектное отношение поверхности к объему, которое показывает, что значительная часть атомов расположена на поверхности. Поверхностные атомы обладают более высокими энергетическими характеристиками, они являются более реактивными и определяют адсорбционные явления. Большое аспектное отношение поверхности к объему в сочетании с ультрамалыми размерами и часто с эффектами формы приводит к тому, что свойств наночастиц становятся отличными от свойств объемного материала. Формирование наночастиц из газообразного или жидкого состояния включает три фундаментальные ступени: зарождение, коалесценцию и рост. При достижении определенной концентрации атомов или молекул они агрегируют в малые кластеры путем гомогенного зарождения. С течением времени кластеры имеют тенденцию к коалесценции и последующему росту в виде ансамблей больших скоплений. Первоначально наночастицы строятся в виде полнозаполненных атомами кластеров, имеющих кубическую или гексагональную плотноупакованную структуру. Такие кластеры могут быть построены от центрального атома, окруженного первой оболочкой, состоящей из 12 атомов, второй – 42 и третьей – 92 атомов и т.д. Число атомов в n-й оболочке составляет $(10 \cdot n^2 + 2)$ (см. табл. 4.1). Координационное число (к. ч.), число ближайших соседей поверхностных атомов, 9 или меньше, тогда как для объемных структур к. ч. равно 12.

4.1. ОТНОШЕНИЕ ОБЩЕГО ЧИСЛА АТОМОВ В ПОЛНОСТЬЮ ЗАПОЛНЕННЫХ КЛАСТЕРАХ К ПОВЕРХНОСТНЫМ АТОМАМ, %

Полностью заполненные кластеры		Общее число атомов	Поверхностные атомы, %
Число слоев	Средний размер, нм		
Один 	0,5	13	92
Два 	1,0	35	76
Три 	1,5	147	63
Четыре 	2,0	309	52
Полностью заполненные кластеры		Общее число атомов	Поверхностные атомы, %
Число слоев	Средний размер, нм		
Пять 	2,5	561	45
Семь 	3,5	1415	35

С уменьшением размера наночастиц процент поверхностных атомов увеличивается. Критическая роль размера наночастиц в физических свойствах экспериментально продемонстрирована на температуре плавления T_s . Температура плавления золота резко уменьшается от 1063 до 300 °С при уменьшении диаметра частиц от 5 до 2 нм [1].

В общем геометрическая форма определяется составом и свойствами синтезируемого материала или механизмом формирования конденсируемых частиц. Для большинства наночастиц переходных металлов может быть образована структура, не характерная для объемного металла. Эти структуры таковы: кубооктаэдр, икосаэдр, додекаэдр (рис. 4.1).

Первые две структуры наблюдались в кластерах золота, хрома и других металлов. Кластеры с меньшим числом атомов ($< 150 \dots 200$) кристаллизуются в форме икосаэдра. Структура становится нестабильной при большом числе атомов и превращается в кубооктаэдр, который является частью гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки. Типичным примером является превращение икосаэдров в гранецентрированную кубическую решетку в частицах золота. Форма частиц является закрытой и кристаллографические поверхности окружают частицу. Обнаружены поверхности плоскостей $\{111\}$, $\{100\}$ и возможно $\{110\}$ для металлических частиц.

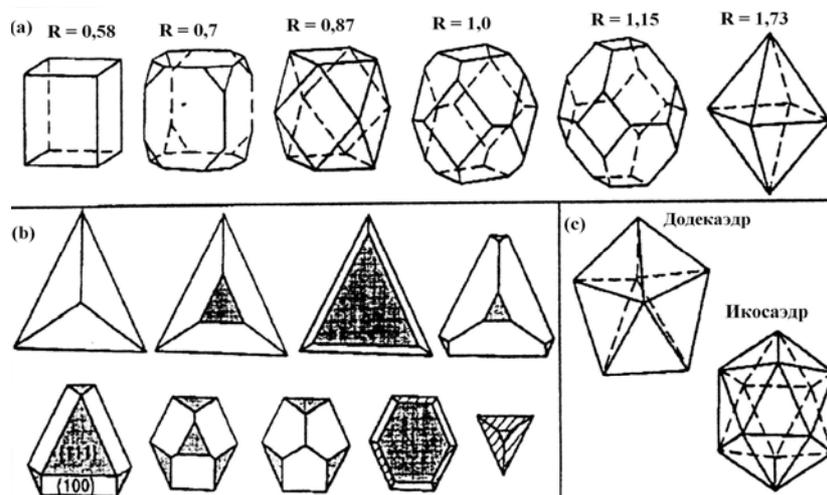


Рис. 4.1. Структура наночастиц:

а – геометрические формы кубооктаэдрных нанокристаллов в зависимости от отношения R скорости роста вдоль (100) к скорости роста вдоль (111);

б – по мере возрастания R форма изменяется и увеличивается размер.

Специфичность начинается в связях три фasetки (100) и (111) – базовая, тогда как финальной является (111) – связанный тетраэдр;

в – геометрические формы двойниковых додекаэдров и икосаэдров частиц

Частицы различаются не только плотноупакованными поверхностными слоями атомов, но и электронной структурой, связями и химической реактивностью. Контролирование размеров, формы и структуры металлических частиц является очень важной технологической проблемой, потому что имеется сильная корреляция между этими параметрами и оптическими, электрическими и каталитическими свойствами [2]. Многие металлы можно теперь получить в виде монодисперсных наночастиц с контролируемым составом и структурой. Они могут производиться в больших количествах методами твердофазных растворов. Получение других, менее стабильных морфологий достигается добавлением химических реагентов в синтетические системы. Например, форма и размер платиновых частиц имеющих кубическую, тетраэдральную и октаэдральную структуру, можно контролировать путем изменения отношения концентрации покрывающего полимерного материала (натриевого полиакрилата) к концентрации ионов Pt, используемых в восстановительном синтезе коллоидных частиц в растворе при комнатной температуре. В коллоидном растворе полимер выполняет две функции: во-первых, задерживает рост частиц и уменьшает размерное распределение, во-вторых, наличие отдельных коллоидных частиц предотвращает коалесценцию частиц друг с другом. Нанокристаллы ГЦК обычно имеют двойники. Наночастицы гранецентрированных металлов зарождаются и растут в виде двойниковых и даже мультидвойниковых частиц, так как поверхностные связи снижают энергию $\{111\}$ фасеток. Как показано Вангом [3], форма ГЦК-кристаллов определяется, главным образом, отношением R между скоростью роста в направлении (100) и в направлении (111). Формирование октаэдрических и тетраэдрических связей, более стабильных в плоскостях $\{111\}$, будет иметь место при $R = 0,58$. Частицы с $0,87 < R < 1,73$ имеют $\{100\}$ и $\{111\}$ фasetки, которые образуют обрезанный октаэдр.

Свойства объемных нанокристаллических материалов, как известно, контролируются ультрамалыми размерами зерна и межзеренными границами. Малый размер зерна в нанокристаллических материалах приводит к наличию большого количества межзеренных областей на единицу объема. Атомное расположение или структура границ зерен интенсивно исследовались в последние десятилетия. Однако альтернативные структуры границ не были разработаны. Некоторые исследователи предполагают, что структура границ зерен подобна той, которая имеет место в крупнозернистых материалах, тогда как другая часть ученых предлагает рассматривать структуру границ зерен в виде замороженного газоподобного беспорядка, в котором атомы построены в виде ближнего или дальнего порядка. В нанокристаллических твердых телах значительная часть атомов локализована в границах зерен. Если считать толщину границ зерен около 1 нм, то материал со средним размером зерна 5 нм имеет 49 % атомов, расположенных в границах зерен. Ранее было показано, что атомы в границах зерен имеют незначительные смещения друг относительно друга, однако для них характерен так называемый ближний порядок расположения атомов решетки. Этот факт дал основание считать, что атомная структура границ нанокристаллических материалов отличается от структуры границ зерен крупнокристаллических аналогов. Глейтер [4]

предложил двумерную модель жестких сфер для границ нанокристаллических твердых тел (рис. 4.2), которая демонстрирует две различные структуры расположения атомов: атомы, образующие кристаллическую решетку, и атомы, из которых составлены границы зерен. В области границ координация между ближайшими соседними атомами различна и уменьшается при переходе от одного кристалла к другому, т.е. в областях, где существует беспорядок атомов. Картина расположения атомов в кристаллических сплавах значительно усложняется и зависит от растворимости элементов друг в друге.

Нанокристаллические материалы могут быть классифицированы по размерности: нуль-размерные атомные кластеры, одномерные модулированные мультислои, двумерные ультратонкие межзеренные сверхслои, трехмерные нанокристаллические структуры (рис. 4.3 [5]).

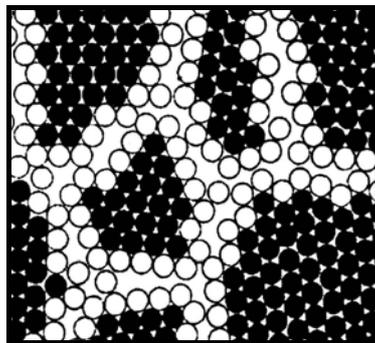


Рис. 4.2. Двумерная модель нанокристаллического твердого тела: атомы в центре кристаллов показаны черными кружками; межзеренные области представлены светлыми кружками

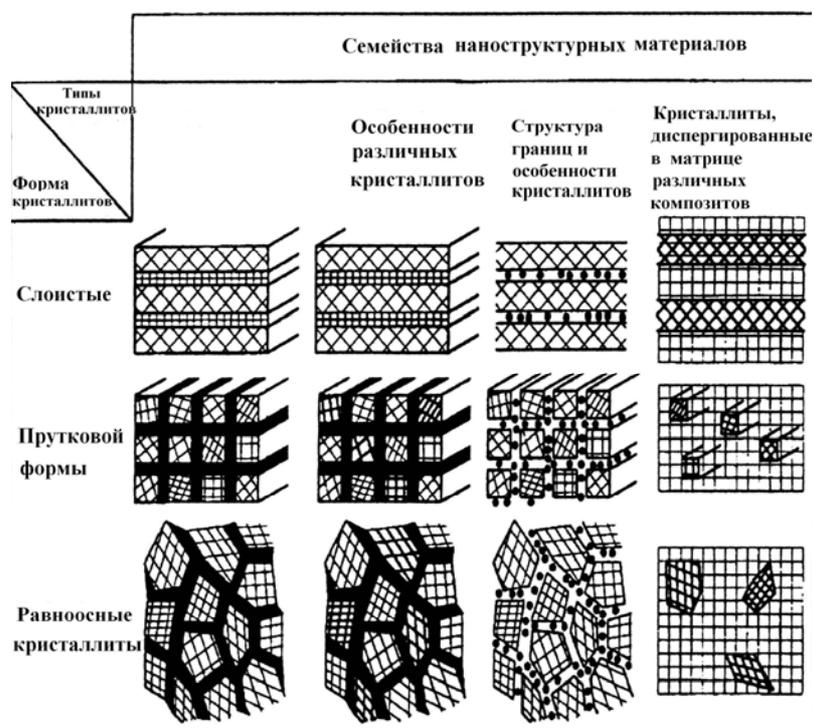


Рис. 4.3. Классификационная схема нанокристаллических материалов в соответствии с их химическим составом и размерностью кристаллитов (структурных элементов), составляющих материал

Нанокристаллические материалы могут содержать кристаллическую, квазикристаллическую и аморфную (наностеклообразную) фазу. Они могут быть металлами, интерметаллидами, керамикой и композитами. Глейтер классифицировал нанокристаллические твердые тела на 20 групп согласно их форме (размерности) и составу структурных элементов (рис. 4.3). Согласно форме кристаллитов могут быть рассмотрены три категории нанокристаллических материалов:

- кристаллиты в виде слоев;
- кристаллиты в виде прутков (с толщиной слоев или диаметром прутков порядка несколько нанометров);
- нанокристаллические материалы, составленные из кристаллов нанометрового размера.

В зависимости от химического состава кристаллитов три категории нанокристаллических материалов могут быть сгруппированы в четыре семейства. В первом семействе все кристаллиты и межфазные области имеют один и тот же химический состав. Второе семейство содержит кристаллиты с различным химическим составом. Если состав между кристаллитами и межфазными областями меняется, то получаем третье семейство. Четвертое семейство формируется из нанометровых кристаллитов (слоев, прутков, равноосных кристаллитов), диспергированных в матрице с различным химическим составом. Композитные нанодисперсные сплавы, т.е. диспергированные Ni_3Al в Ni (никелевой) матрице – типичный простой пример этого семейства.

Рост зерна является критическим аспектом термической стабильности нанокристаллических твердых тел. Нанокристаллические материалы являются термодинамически нестабильными, что обусловлено большим содержанием межфазных или межзеренных границ. У нанокристаллических материалов имеется сильная тенденция превращения в

обычные поликристаллические материалы. Следовательно, стабилизация поликристаллической зеренной структуры является очень важной для сохранения их необычной структуры и свойств. Движущая сила роста зерна в обычных поликристаллических материалах является результатом уменьшения свободной энергии системы путем уменьшения общей энергии границ зерен. Кинетическое уравнение роста зерна может быть описано следующим выражением:

$$d^2 - d_0^2 = kT, \quad (4.1)$$

где d – средний размер зерна после отжига или релаксации; d_0 – первоначальный размер зерна; k – материальная константа.

Однако параболический рост зерна, как это выражается уравнением (4.1) редко наблюдается, исключая металлы высокой чистоты при высоких гомологических температурах. В большинстве случаев рост зерна в зависимости от температуры можно описать в виде

$$d^n - d_0^n = kT, \quad (4.2)$$

где n – экспонента роста зерна (обычно $n \leq 0,5$).

Константа k чувствительна к температуре отжига и может быть выражена уравнением типа уравнения Аррениуса

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (4.3)$$

где Q – энергия активации зернограничного роста и R – газовая постоянная.

Энергия активации Q выражается в виде простого микроскопического механизма, который доминирует в процессе роста зерна. Отклонения от известного параболического отношения (т.е. $n = 0,5$) обусловлены многими факторами: наличием пор, допирующих примесей, задержкой миграции границ зерен растворенными атомами, температурным изменением механизмов роста зерен, первоначальным распределением зерна по размерам и т.д. Для нанокристаллических материалов механизмы, повышающие термическую стабильность и предотвращающие рост зерна, следующие:

- задержка растворенными атомами;
- зернограничная сегрегация;
- зинеровское закрепление вторичных фаз;
- химическое упорядочение.

Величина энергии активации Q для изотермического зернограничного роста также имеет широкую дисперсию. Большинство нанокристаллических металлов имеют энергию активации для зернограничного роста, близкую к энергии активации граничной диффузии. Таким образом, проблема задержки роста зерен в нанокристаллических материалах является актуальной и в большинстве случаев требует специального изучения.

4.2. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ

В последнее десятилетие был сделан значительный прогресс в понимании фундаментальных основ синтеза наночастиц и других наноструктур подобного типа. Были разработаны новые прогрессивные направления для синтеза и коммерческого производства наночастиц из газообразного, жидкого и твердого состояния, также комбинированный метод газ – жидкость – твердое тело (табл. 4.2).

В большинстве случаев для синтеза металлических и керамических наночастиц с достаточно узким распределением по размеру используется конденсация паровой фазы в инертном газе. В газообразное состояние материал переводится выпариванием, распылением или лазерным облучением.

4.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ВОЗМОЖНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ И НАНОТРУБОК

Направление	Процесс
Пар	Физическое и химическое осаждение из паровой фазы. Аэрозольный процесс
Жидкость	Золь-гель процесс. Мокрый химический синтез
Твердое тело	Механическое сплавление. Помол. Механохимический синтез.
Комбинированное	Пар – жидкость – твердое тело

Рассмотрим способы получения наночастиц из различных материалов. Наиболее распространенным методом получения наночастиц является конденсация из паровой фазы. Этот метод достаточно гибок и позволяет приготавливать материал в виде тонких пленок с контролем структуры на наномасштабном уровне. Физическое осаждение пара (ФОП) включает в себя образование паровой фазы путем термического, катодного, ионно-лучевого испарения или лазерной абляции. В состоянии пара вещество переходит при действии тепловой, электронной или лазерной энергии. Термический нагрев имеет ограничения на многокомпонентные материалы, поскольку элементарные компоненты обладают сильно различающейся упругостью паровой фазы и поэтому в паровую фазу переходят элементы с низкой упругостью паров. В этом отношении выгодно отличается метод катодного распыления, позволяющий распылять и осаждать материалы с высокой температурой плавления (тугоплавкие материалы и керамика), которые трудно получать, используя термическое испарение. Тем не менее,

термическое испарение с последующей конденсацией в инертном газе наиболее часто используется для производства металлических и металлооксидных нанопорошков с узким распределением по размерам.

Разработанная более тридцати лет назад аппаратура и технология получения металлических частиц в настоящее время используется в виде усовершенствованного варианта, представленного на рис. 4.4.

Металл испаряется в камере, которая обычно заполняется разреженным гелием. Пары из нагретых источников попадают в охлаждающий газ путем конвективных потоков и диффузии. Испаряемые атомы теряют свою энергию за счет взаимодействия с атомами гелия. Длина свободного пробега уменьшается, за счет чего достигается пересыщение, которое является началом образования большого количества зародышей. Рост зародышей происходит путем коалесценции и агломерации.



Рис. 4.4. Схема камеры для получения компактных нанокристаллических материалов [9]: вещество, испаренное или распыленное из одного или нескольких источников, конденсируется в атмосфере разреженного инертного газа и осаждается на холодную поверхность вращающегося цилиндра; конденсат скрайбируется и прессуется в вакууме (после откачки инертного газа)

Кластеры вместе с конденсированным газом транспортируются путем конвекции на поверхность вертикального золотого пальца, заполненного жидким азотом. Затем осевшие частицы удаляются с поверхности золотого пальца путем скрайбирования и собираются в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением ≈ 1 ГПа) и окончательное (под давлением ≈ 10 ГПа) компактирование нанокристаллического порошка. Скрайбирование и компактирование осуществляются в условиях сверхвысокого вакуума ($10^{-8} \dots 10^{-9}$ торр). Компактирование при давлении 1...2 ГПа легко осуществляется при комнатной температуре.

Размер, морфология и выход годных кластеров при конденсации из газа зависят от трех фундаментальных причин: 1) расхода атомов в области конденсации при пересыщении; 2) расхода энергии, которую необходимо удалить от горячего атома в газовую среду в процессе конденсации; 3) скорости удаления кластеров, зарождающихся в сверхпересыщенной области. Кроме того, зарождение частиц, коалесценция и рост в течение конденсации также играют ключевую роль в формировании малых частиц в большом количестве. Однако надо признать, что при конденсации в газовой (инертной) среде выход годного нанопродукта достаточно низок.

Источники, способные производить свободные пучки наномасштабных металлических кластеров с широким распределением области размеров, известны более 25 лет назад. Технология продолжала достаточно быстро развиваться по мере того, как возрастала интенсивность пучков и в процесс вводились новые возможности: получение кластеров в ультравысоком вакууме, синтез бинарных металлических кластеров, новая техника разделения кластеров по массе и т.д. При нагреве у большинства материалов, служащих в качестве источников кластеров, имеются области, в которых можно создать пересыщенный пар материала, служащий в качестве генератора частиц. Имеются также жидкометаллические ионные источники и ионно-распыляемые источники. Они генерируют высокие потоки ионов, но, к сожалению, производят очень

малые по размеру частицы ($n < 10$) и, таким образом, заполняют специальную нишу в исследованиях кластеров. Также имеется возможность производить конденсацию чистого пара путем простого нагрева материала, создавая высокоэффективное давление пара. С продуманным устройством сопла можно получать кластеры, содержащие тысячи атомов с очень высокой скоростью осаждения (100 нм/с).

Эффект присутствия текущего инертного газа в области конденсации описал Сеттлер. Сеттлеровский источник, который является прототипом газоагрегационного источника (ГАС) схематически показан на рис. 4.5 [6]. Принцип действия прост и заключается в следующем. В тигле путем нагрева расплавленный металл испаряется и через апертуру пар инжектируется в охлаждаемую жидким азотом вакуумную полость, заполненную газообразным гелием при давлении 20 мбар. Сконденсированный пар проходит через две апертуры в область высокого вакуума в виде свободно распространяющегося пучка. Масс-спектр луча определялся время-пролетным анализатором (ВПА), а общий поток – мониторингом толщины пленки. Для проверки работы генератора кластеров в тигель помещалась сурьма, которая нагревалась до 800 °С, далее проводилась конденсация паров сурьмы без газообразного гелия как в тигле, так и в конденсационной камере.

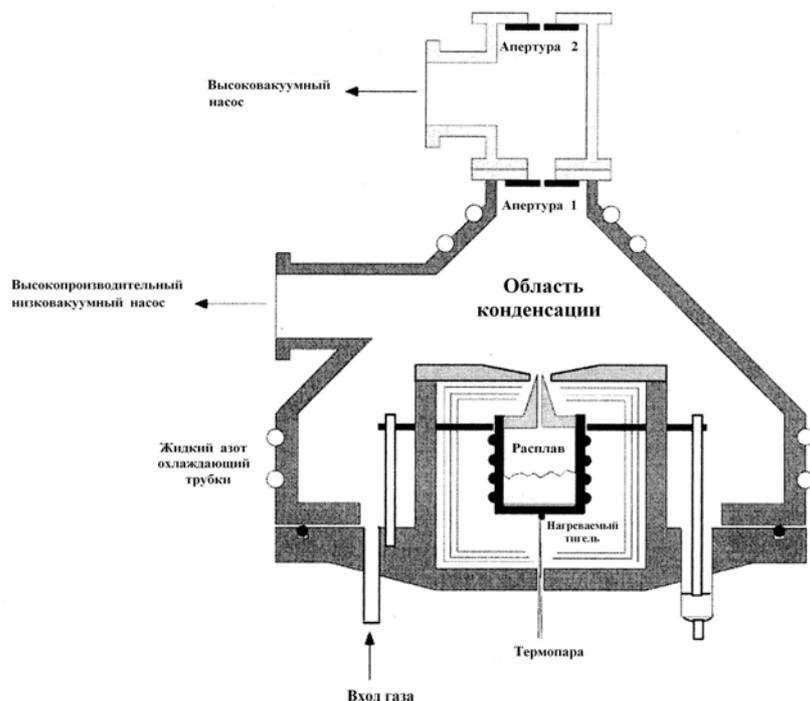


Рис. 4.5. Основной план оригинального сеттлеровского генератора для получения кластеров

ВПА-анализ показал, что пучок содержит смесь мономеров с кластерами, состоящими из четырех атомов, инжектируемыми вдоль оси коллиматора. При введении газообразного гелия ($P = 0,7$ мбар) поток Sb уменьшается, что обусловлено рассеянием и частичным уменьшением пучка. Увеличение давления гелия до нескольких миллибар приводит к тому, что поток металлических кластеров вновь регистрируется, а при давлении в 20 мбар становится в тысячу раз больше, чем прямой поток из тигля через вакуум. Кроме того, обнаружено, что поток состоит из композиций кластеров, содержащих до 500 атомов и мономеров сурьмы. В таком режиме образование кластеров очень эффективно, а гелий способствует транспортировке металла через апертуры в область высокого вакуума. Интуитивно можно представить, что инъекция металлического пара в охлажденный разреженный газ будет приводить к конденсации малых частиц, но обоснованное предсказание о распределении частиц по размерам в зависимости от параметров источника сделать весьма затруднительно.

Моделирование методом Монте-Карло процесса конденсации из пара кластеров меди в газовом потоке аргона показало [7], что можно предсказать наблюдаемые характеристики реального источника кластеров в виде логарифмически нормального распределения по размерам:

$$F(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma} \exp\left(-\frac{\ln n - \ln \bar{n}}{\sqrt{2} \ln \sigma}\right), \quad (4.4)$$

где n – число атомов в кластере; σ – вариативность этого числа.

Следует также добавить, что n и σ в зависимости от давления инертного газа согласуются с экспериментальными наблюдениями. Расчет реально действующих механизмов процесса образования кластеров показал, что доминирующим механизмом является охлаждение растущих кластеров за счет атомов, находящихся в парообразном состоянии. Имеется приблизительный баланс нагревания, обусловленный адсорбцией новых атомов (латентная теплота) и охлаждающим газом, приводящим к сверхохлаждению, необходимому для роста кластеров. Процесс кластерообразования является сложным, и распределение по размерам должно быть неизменным после выдержки системы в течение 10 мс. После этого времени наблюдается баланс между агломерацией и фрагментацией кластеров. Разработанные модельные представления показывают, что неизменяемые димеры присутствуют в первоначально образованном металлическом паре, и образование димеров продолжается и является необходимым условием роста кластеров. Моделирование показывает также, что средний размер частиц увеличивается с повышением температуры инертного газа и достигает максимума при

300 К. На рис. 4.6 показаны основные схемы кластерных источников, в которых используется газ при конденсации кластеров. Разработаны устройства, которые позволяют производить очень высокие скорости потоков металлов с низкой температурой плавления (щелочные металлы) (рис. 4.6, а). Печь, содержащая расплав, нагревается значительно выше температуры плавления, и пар металла создает давление в районе 10...100 мбар. Полученный пар смешивается с вводимым извне инертным газом при давлении в несколько атмосфер. Горячая смесь металлического пара газа адиабатически расширяется в вакууме через малую диафрагму и быстро охлаждается. После прохождения через сопло осуществляется процесс конденсации металлического пара в кластеры.

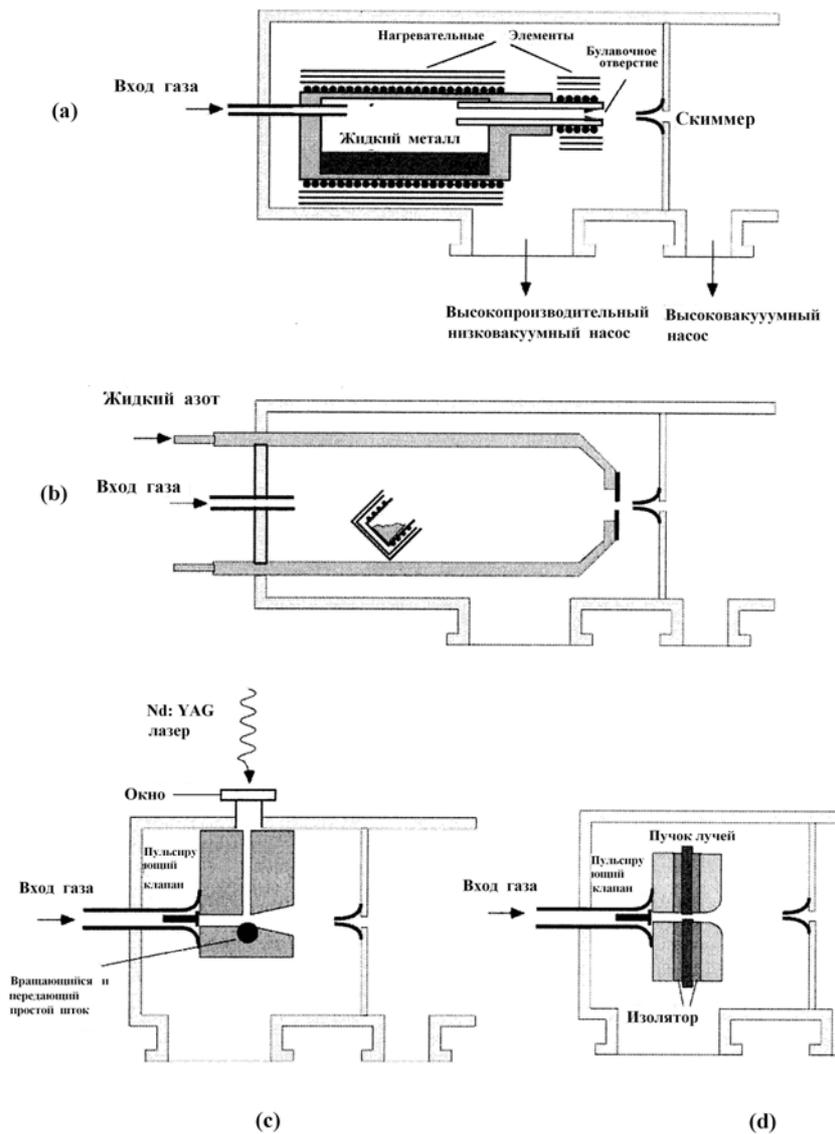


Рис. 4.6. Основные схемы источников, использующих инертные газы для получения сверхнасыщенного пара:

- а – источник со сверхзвуковым соплом; б – газоагрегационный источник;
 в – источник с лазерным испарением; г – импульсный кластерно-ионный источник

Процесс образования кластеров продолжается, поскольку длина свободного пробега становится больше, и имеет место значительное взаимодействие между сконденсированными частицами. Техническая трудность заключается в том, что необходимо поддерживать расплав в относительно большом по объему тигле при температурах не ниже 1600 К, поэтому он должен быть изготовлен из материалов, выдерживающих пар высокого давления при высоких температурах. Тем не менее, известно, однако, что большинство сконструированных источников способно производить поток 10^{18} атомов / с кластерного материала. Очень высокая скорость потока атомов привлекательна для получения кластеров в вакууме или внутри замкнутого объема. Достижением такого типа источников является то, что в сочетании с источником тепловой газоагрегации объем расплавленного металла находится при постоянной температуре испарения и, следовательно, формируются исключительно чистые кластеры.

4.3. ГАЗОАГРЕГАЦИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ

На рис. 4.6, б представлено устройство, в котором тигель погружен в газ, течение которого оптимизировано пространством между первой апертурой и скиммером (отсекающей апертурой). Имеется большая апертура, соединяющая высоковакуумную область и форсунку, через которую происходит свободное расширение, но более слабое чем в случае протекания ультразвукового потока через сопло. Поскольку нагревается только один тигель, материал может содержаться при температурах свыше 2000 К и термический источник такого типа способен производить кластеры переходных элементов. После откачки газов источник пригоден для получения очень чистого пучка кластеров. Найдено, что при осаждении в течение длительного времени поток кластеров слабо уменьшается, что связано с образованием металлических усов (нитевидных кристаллов) вокруг скиммерной апертуры. Простое средство для успешного удаления усов в вакууме – механическая кочерга.

Давление инертного газа в области образования кластеров в типичном газоагрегационном источнике сопоставимо по величине с давлением в магнетронном и термическом источниках, поэтому тигель может быть заменен на распыляемую мишень. Это расширяет возможности получения кластеров большинства тугоплавких металлов. Получение очень мощных потоков связано с использованием мишени как катода с развитой поверхностью.

Световые импульсы от Nd-YAG-лазера, сфокусированные на подходящую мишень, могут перевести в пар даже тугоплавкие материалы, и, если лазерный импульс совпадает с прохождением газа через мишень путем импульсного клапана, то реализуется удобная ситуация для образования кластеров. Кластеризация осуществляется без сопла, так как металлический пар смешивается с инертным газом и продолжается сильное расширение всей смеси, что равносильно инъекции. В данном процессе имеет место сильное адиабатическое охлаждение, несмотря на относительно большой диаметр сопла, поскольку устанавливается очень большое давление газа – несколько атмосфер. Процесс, таким образом, является комбинацией ультразвукового и газоагрегатного истечения, и на процесс кластеризации не влияет диаметр апертуры. Изменение фазы лазерного импульса относительно клапана, управляющего впрыском газа, можно использовать для контроля размерного распределения кластеров путем переменного среднего давления газа в течение импульса. Практически фазирование становится мощным регулятором при использовании двух мишеней для получения бинарных кластеров.

Предложен так называемый метод криогенного расплавления для получения металлических нанокристаллов. Основное достижение этого метода – достаточно высокий выход наночастиц: около 60 г/ч с выходом годных 75 %. На рис. 4.7 представлена схематическая диаграмма аппарата криогенного расплавления. Порошок производится путем конденсации металлического газа в криогенной среде. Сверхбыстрый нагрев металла производится с помощью высокочастотного электромагнитного поля (радиочастоты). Радиочастотный индуктор позволяет быстро нагревать металл до жидкого состояния, а затем переводить его в пар с необходимым давлением. Реактор непосредственно граничит с криогенной жидкостью (жидкий аргон), поэтому наночастицы быстро зарождаются с пересыщением в металлическом паре. Область конденсации, где образуются частицы путем протекания процессов зарождения роста и коалесценции, характеризуется высоким градиентом температур: от 2200 К на металлической поверхности до 77 К в криогенной среде (если криогенной средой является жидкий азот). Низкая температура окружающей среды приводит к высокой скорости зарождения и быстрому охлаждению только что сформированных частиц с ограниченным ростом кристаллов.

Жидкий аргон используется для синтеза алюминиевых частиц для предотвращения образования нитридов алюминия в случае использования жидкого азота. Однако жидкий азот можно использовать при производстве нанопорошков меди или железа. Предлагаемая техника позволяет получить наночастицы меди, имеющие сферическую форму с размерным нормально логарифмическим пиком распределения около 25 нм. Алюминиевые наночастицы также имеют сферическую форму с размером менее чем 70 нм. Схематическая диаграмма, показывающая формирование наночастиц Al, связанное с конденсацией металлического пара в холодном газовом потоке аргона, показана на рис. 4.8.

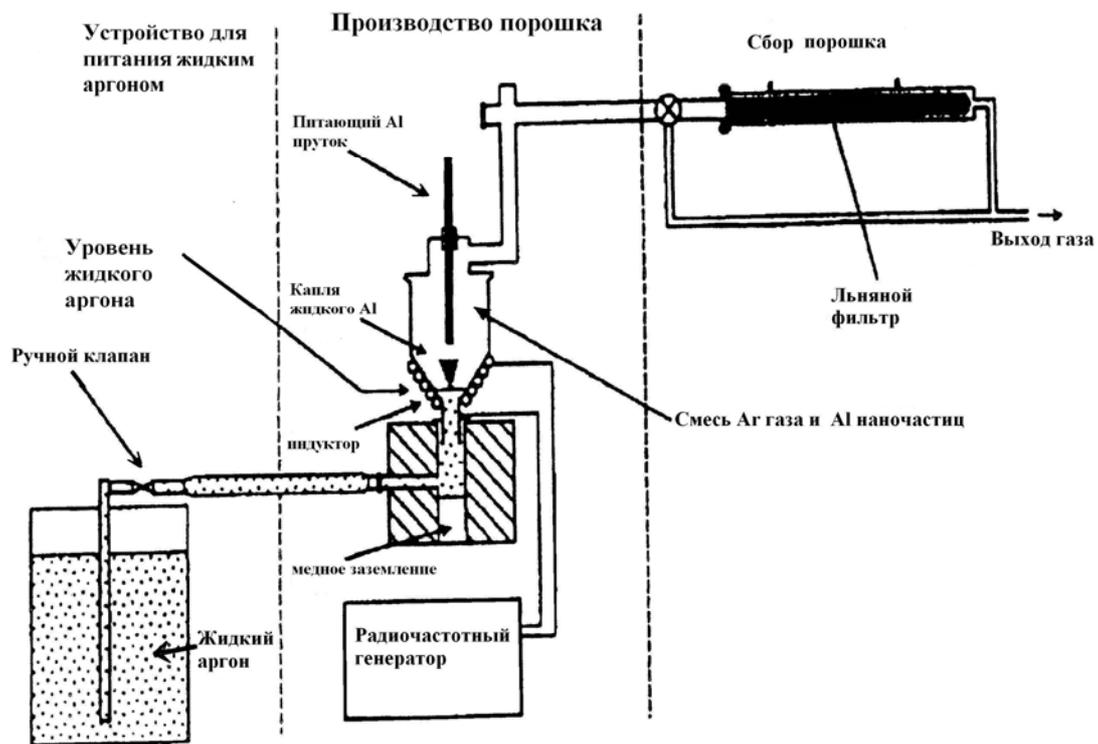


Рис. 4.7. Экспериментальное устройство для синтеза нанокристаллического алюминиевого порошка путем криорасплавления

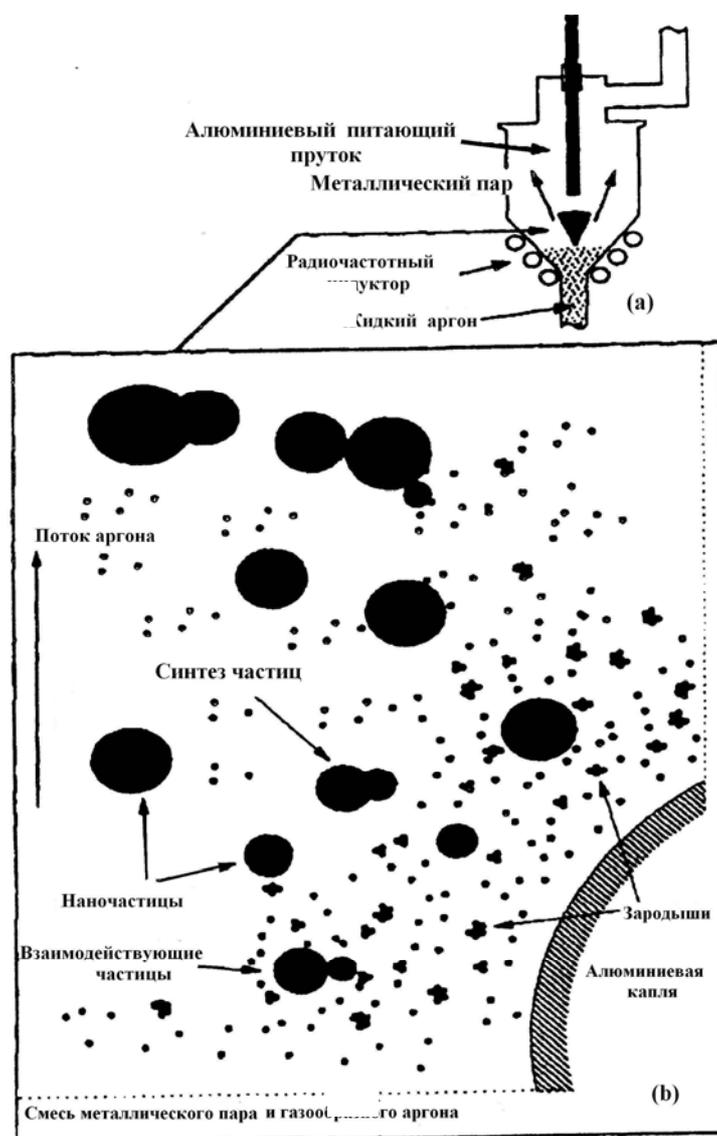


Рис. 4.8. Зарождение, коалесценция и агломерация алюминиевых наночастиц в газообразном аргоне в течение процесса криогенного расплавления

На диаграмме показан рост наночастиц путем коалесценции и агломерации. Конденсация в инертном газе с применением магнетронных и радиочастотных источников распыления используется для получения наночастиц тугоплавких металлов и керамических нанопорошков.

Образование наночастиц при использовании катодного распыления в охлаждающем газе зависит от таких параметров процесса, как давление газа, мощность источника катодного распыления и расстояние до распыляемой мишени. Указанные параметры должны быть в достаточной степени разделены, чтобы достигнуть формирования наночастиц в более значительной степени, чем при образовании гранулированных пленок. Гонсалес использовал катодное распыление и конденсацию в газе, чтобы получить наночастицы Mo, MoNi и MoW. Было показано, что размер частиц сильно зависит от давления аргона для всех полученных таким образом частиц. Средний размер частиц Mo уменьшался от 12 нм при давлении аргона 0,4 Мбар до 5 нм при давлении 0,8 мбар. При низких давлениях аргона из Mo и MoNi формируется продукт в виде хорошо разделенных частиц, тогда как при более высоких давлениях образуются цепочки хорошо фасетированных кубических кристалликов, и имеет место процесс коалесценции в течение процесса образования частиц.

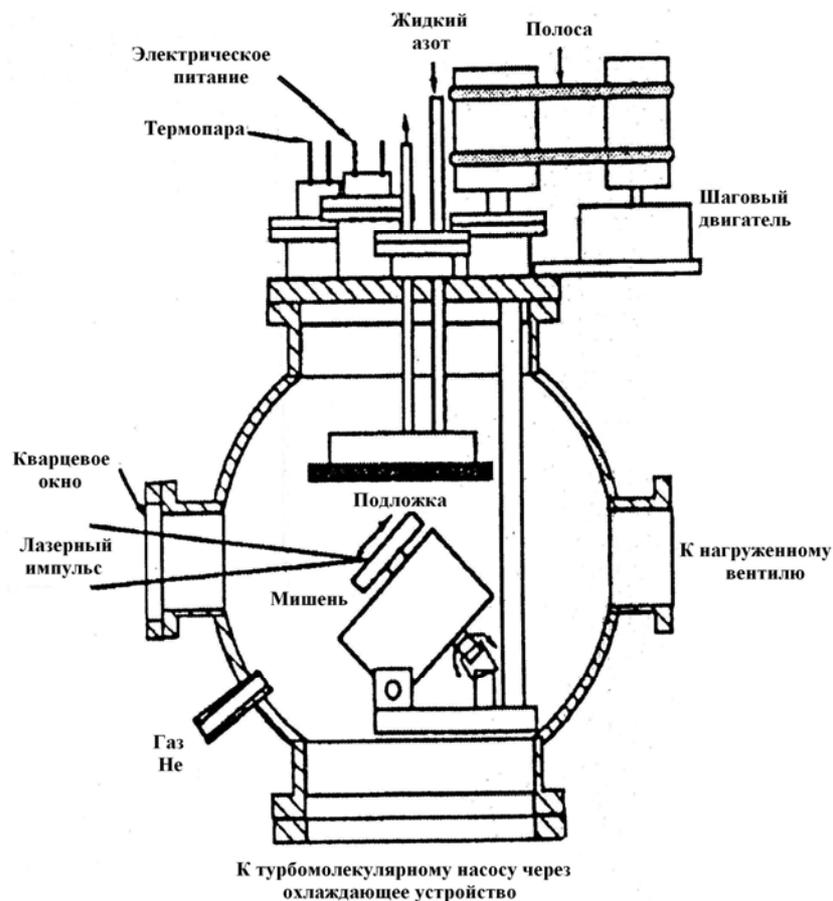


Рис. 4.9. Схематическое представление камеры для лазерной абляции с вращающейся мишенью

Известно, что использование лазерной абляции позволяет улучшить контроль процесса испарения за счет конгруэнтного испарения элементов, содержащихся в многокомпонентных материалах. Путем облучения импульсным лазерным лучом многокомпонентной или компаундной мишени можно добиться получения наночастиц сложных соединений, поэтому лазерная абляция в сочетании с конденсацией в инертном газе весьма привлекательна для получения большого количества многокомпонентных нанокристаллических материалов. Этот метод был разработан для синтеза интерметаллического соединения $NbAl_3$ с использованием эксимерного лазерного источника. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 4.9.

Лазерная абляция атомов осуществлялась импульсным лазером, в результате, атомы вещества при столкновении с атомами гелия быстро теряют кинетическую энергию. Атомы, таким образом, имели возможность конденсироваться в форме клубков, содержащих нанокристаллические материалы. Лазерная абляция и конденсация в газе могут быть использованы для получения наночастиц металлов, оксидов и карбидов металлов.

4.4. ГАЗОФАЗНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ПАРА

Процесс газофазного химического осаждения (ГФХО) рассматривался нами при получении углеродных нанотрубок. В этом разделе мы рассмотрим метод ГФХО с точки зрения использования для получения других наноструктур. ГФХО является процессом, в котором один или более газообразный носитель вещества адсорбируется в местах реакции или разлагается на горячей поверхности в виде стабильно твердого продукта. Основные ступени осуществления ГФХО могут быть представлены в виде следующих процессов:

- транспортировка реактивных газообразных носителей вещества на поверхность;
- адсорбция атомов или молекул на поверхности;
- гетерогенные поверхностные реакции катализа с поверхности;
- диффузия атомов или молекул по поверхности и рост нанообъектов;
- зарождение и рост пленки;
- десорбция газообразных продуктов реакции и транспортировка их с поверхности.

Метод ГФХО является более сложным методом формирования тонких пленок, чем обычное термическое напыление. Однако метод ГФХО привлекателен тем, что появляется возможность получать высококачественные и плотные пленки или наночастицы с достаточно высокой скоростью. Становится возможным получать однородные покрытия из сложных по составу компонентов. Метод ГФХО широко используется для осаждения металлических, полупроводниковых и сверхпроводящих тонких пленок. В качестве источников активации химических реакций можно использовать термический, лазерный или плазменный нагрев. В работе [8] для нагрева реакционной смеси использовалась раскаленная нить вольфрама. Метод ГФХО с таким нагревом применялся для выращивания одномерных нанопрутков карбида кремния SiC . Процесс выращивания сводился к следующему. Вначале на подложку SiO_2 в виде иммерсии наносится водный раствор $Fe(NO_3)_3$. Кремниевые и углеродные источники предварительно наносятся на пластину в виде компактированных порошков углерода,

кремния и диоксида кремния. Затем камера заполняется газообразным водородом, и раскаленная вольфрамовая нить используется для реакции с водородным газом. Температура разогретого газа составляет 2570 К, тогда как подложка из SiO_2 нагревается только до 1373 К. Нагретая нить вольфрама приводит к диссоциации молекул водорода на атомы. Частицы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, расположенные на поверхности подложки из оксида кремния, уменьшаются в размерах за счет высокой концентрации атомов водорода в железных наночастицах, действующих как катализатор. Далее кремниевые и углеродные источники термически активируются пламенем, образованным углеводородом и монооксидными радикалами. В результате на подложке образуются нанотрубки $\beta\text{-SiC}$ в виде прямых прутков диаметром 20...70 нм и длиной около 1 мкм. На верхней части нанотрубки имеются железные частицы. Нанотрубки имеют нанокристаллическую структуру и растут в направлении [100]. Наноструктуры SiC являются хорошим материалом для использования в создании новых приборов в микроэлектронике, поскольку обладают такими замечательными свойствами, как высокая термическая и химическая стабильность. Как полупроводник, карбид кремния имеет ширину запрещенной зоны ~ 3 эВ и высокую подвижность электронов. Модуль Юнга нанопрутков достигает значений 600 ГПа, что близко к теоретическим значениям, предсказанным для SiC с ориентацией [111].

4.5. Наночастицы для практического использования

В последнее десятилетие прочные керамические покрытия привлекают к себе внимание как необходимые компоненты для изготовления металлорежущих и металлообрабатывающих станков, опор подшипников, отдельных деталей двигателей внутреннего сгорания, изоляции и т.д. Керамические покрытия обеспечивают прочностные свойства поверхности деталей и усиливают износостойкость и таким образом увеличивают длительность работы станка или какого-либо инструмента.

Износостойкие материалы покрытий могут быть классифицированы по характеру химических связей: металлическая, ковалентная или ионная. Металлические прочные материалы – это бориды, карбиды и нитриды переходных элементов.

Среди различных методов напылительных процессов наилучшим является метод ионно-лучевого осаждения, который обеспечивает эффективное производство нитридов нанокристаллических покрытий с хорошей адгезией и контролируемой микроструктурой. В ионно-лучевом методе энергию и поток бомбардируемых ионов можно менять и тем самым изменять размер и кристаллографическую ориентацию нанозерен. Материал покрытий должен иметь твердость выше 40 ГПа. Значительные усилия были направлены на то, чтобы получить сверхтвердое покрытие с прекрасными характеристиками по упругости, твердости и прочности. Одна из основных концепций по формированию требуемого качества покрытий базируется на формировании многослойной структуры или сверхрешеток, имеющих различные модули упругости между слоями. Толщина каждого слоя должна быть на уровне нанометров, чтобы источники дислокаций не могли действовать в слоях. Другое предполагаемое приближение – формирование однослойного нанокompозитного покрытия с размером зерен нанометрового уровня, внедренных в аморфную матрицу.

Результаты, связанные с достижением твердых покрытий, получены на нитридах переходных металлов, таких как TiN, CrN, VN и ZrN. Они имеют отличные химические и физические свойства. Так, например, TiN устойчив к окислению при температурах не выше 500 °С. При более высоких температурах начинается формирование тонкого слоя TiO_2 на поверхности TiN. Более высокую защиту от окисления имеет CrN благодаря формированию плотного и пассивирующего слоя Cr_2O_3 , который защищает от дальнейшего окисления. Основным методом получения нитридных покрытий является ионно-лучевое осаждение.

На рис. 4.10 показана схематическая диаграмма ионно-лучевой системы для формирования нанокристаллических тонких пленок TiN. Система содержит электронно-лучевой источник для испарения металлического титана и ионный источник для получения пучка ионов азота, чтобы сформировать TiN на Si. Полученные тонкие пленки TiN имеют преимущественную и доминирующую ориентацию (200), которая усиливается по мере увеличения температуры подложки. Для управления структурой нанокристаллических пленок TiN, VN, и CrN применяется бомбардировка ионами азота с низкими энергиями (150...500 эВ).

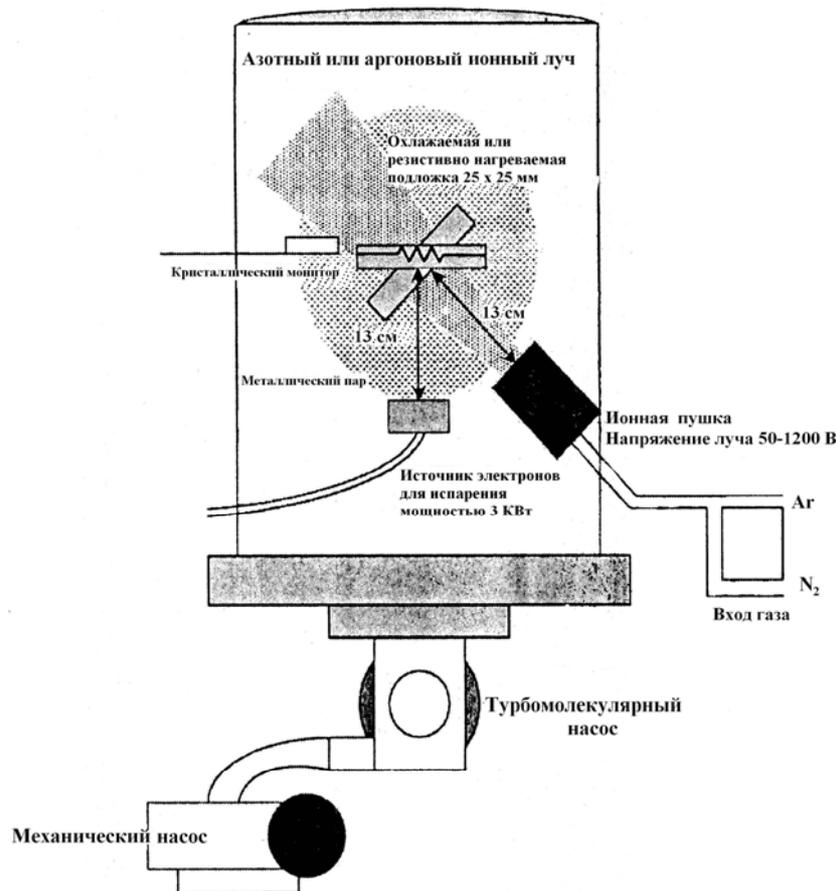


Рис. 4.10. Схематическая диаграмма ионно-лучевой системы для осаждения нанокристаллических пленок TiN

В результате научных исследований по управлению структурой нитридов было выяснено, что для получения нанокристаллической структуры необходимо, чтобы отношение T_n/T_s составляло не больше 0,33. Здесь T_n – температура подложки, а T_s – температура материала пленки. Более высокие значения T_n/T_s приводят к росту зерна в процессе осаждения атомов и последующей диффузии на поверхности подложки.

Кроме того, наилучшая наноструктура с равноосными зёрнами получается тогда, когда отношение скорости бомбардировки ионами к скорости потока атомов металла $I_n/I_m = 2$. Таким образом, мы видим, что процесс получения нитридных нанопокровов вполне разработан в концептуальном плане, однако использование в каждом конкретном случае требует определенных усилий.

Приведем еще примеры возможного практического использования наночастиц. Вследствие более высокой поверхностной энергии структура наночастиц не является равновесной. Атомная структура наночастиц в большей степени неупорядочена, хотя ближний порядок практически сохраняется полностью. Свойства изолированных наночастиц в большей степени определяются вкладом поверхностного слоя. Для сферической частицы диаметром D и толщиной поверхностного слоя δ доля поверхностного слоя ΔV в общем объеме частицы V равна

$$\frac{\Delta V}{V} = \left[\frac{\pi}{6} D^3 - \frac{\pi}{6} (D - 2\delta)^3 \right] \left(\frac{\pi}{6} D^3 \right)^{-1} \approx \frac{6\delta}{D}.$$

При толщине поверхностного слоя, равной 3–4 атомным монослоям (0,5...1,5 нм) и среднем размере нанокристалла 10...20 нм на поверхностный слой приходится до 50 % атомов [9]. Поэтому свойства наночастиц определяются большой удельной поверхностью и сильным влиянием атомов вблизи поверхности. Часто эти атомы вблизи поверхности имеют повышенную энергию, что приводит к снижению температуры химических реакций между наночастицами, а вследствие большой удельной поверхности наночастиц увеличивается интенсивность этих реакций. Высокая каталитическая активность малых частиц объясняется электронным эффектом [10]. Так как число атомов в изолированной металлической частице мало, различие между энергетическими уровнями $\delta = E_F/N$ (E_F – энергия Ферми, N – число атомов) в наночастице сравнимо с энергией kT . В пределе, когда $\delta > kT$, энергетические уровни оказываются дискретными и частица теряет металлические свойства. Каталитическая активность наночастиц проявляется при $\delta \approx kT$. Для металлов $E_F = 10$ эВ. При $T = 300$ К δ принимает значение 0,025 эВ, поэтому $N = 400$. В этом случае частица состоит из 400 атомов и имеет диаметр 2 нм.

О том, что свойства наночастиц и массивных материалов различны, известно давно, и лучшие качества используются в промышленности. В качестве примеров могут служить аэрозоли, красящие пигменты, окрашивание стекла коллоидными частицами металлов для получения цветных стекол. Суспензии металлических наночастиц (железо и его сплавы) размером 30 нм и больше используются как присадки к моторным маслам для восстановления деталей двигателей внутреннего сгорания непосредственно в процессе работы.

Малые частицы используют при производстве различных авиационных материалов, например, радиопоглощающих керамик, в матрице которых беспорядочно распределены металлические частицы. Керамические наноматериалы широко используются для изготовления деталей, работающих при повышенных температурах, неоднородных термических нагрузках и в агрессивных средах. Такие материалы сверхпластичны, что позволяет получать из них изделия сложной конфигурации с высокой точностью размеров, например, для аэрокосмической техники.

Нанокерамику на основе гидроксиапатита благодаря биосовместимости и высокой прочности используют в ортопедии для изготовления искусственных суставов и в стоматологии для изготовления зубных протезов.

Гидротермальный синтез позволяет получать оксидную нанокерамику TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , в том числе в виде нанопрутков. Нанокристаллические порошки диоксидов титана, циркония и гафния и композиции на их основе находят свое применение в качестве катализаторов, газовых сенсоров, диэлектрической керамики, красителей, твердых электролитов, диффузионных барьеров и оптических покрытий.

Литература к главе 4

1. Schmidt, G. *Nanoscale Materials in Chemistry* / G. Schmidt ; Ed K.J. Klabunde; John Wiley Sons. – New York, 2001. – P. 23–24.
2. Sun, Y. *One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization and applications* / Y. Sun, Y. Xia // *Science*. – 2002. – Vol. 298. – P. 1153.
3. Wang, Z.L. *Theme Article – Shape-Controlled Synthesis of Silver and Gold Nanostructures* / Z.L. Wang // *Journal of Physical Chemistry*. – 2000. – Vol. 104, N 5. – P. 1153.
4. Hockel, P.G. *Precipitation in nanocrystalline Al-Ag prepared by high energy ball milling and inert gas condensation* / P.G. Hockel, J. Weissmuller, H. Gleiter // *Nanostructured Materials*. – 1995. – Vol. 43, N 3. – P. 1087 – 1098.
5. Siegel, R.W. *Synthesis and properties of nanophase materials* / R.W. Siegel // *Nanostructured Materials*. – 1994. – Vol. 4, N 1. – P. 121 – 138.
6. Binns, C. *Nanoclusters deposited on Surface* / C. Binns // *Surface Science Reports*. – 2001. Vol. 4. – P. 1 – 49.
7. Briehl, B. *Monte Carlo simulation of growth and decay processes in a cluster aggregation source* / B. Briehl, H.M. Urbassek, J. Vac // *Scientific Techno-logy*. – 1999. – A 17. – P. 256.
8. Lai, H.L. *Preparation of SiC nanowires with fins by chemical vapor deposition. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* / H.L. Lai, N.B. Wong, X.T. Zhou et al. // *Applied Physic Letters*. – 2007. – Vol. 39. – P. 262 – 266.
9. Ремпель, А.А. *Наноструктура и атомное упорядочение в карбиде ванадия* / А.А. Ремпель, А.И. Гусев // *Журнал экспериментальной и теоретической физики. Письма*. – 1999. – Т. 69. – Вып. 5, 6. – С. 436 – 442.
10. Аветисов, В.А. *Эволюционная интерпретация р-адического уравнения ультраметрической диффузии материалов* / В.А. Аветисов, А.А. Ремпель // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 26, № 5. – С. 474 – 500.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Синтез и изучение полупроводниковых наночастиц диаметром 1...20 нм становятся основной междисциплинарной областью исследования за последние 20 лет. Полупроводниковые наночастицы могут играть основную роль в некоторых новых технологиях. Большой интерес обусловлен тем, что наночастицы приобретают необычные химические и электронные свойства, которые повышают потенциал для использования в таких областях, как нелинейная оптика, люминесценция, электроника, катализ, преобразование солнечной энергии, оптоэлектроника и другие. Малые размеры таких частиц обуславливают различие физических свойств, которые мы наблюдаем в соответствующих макрокристаллических объемах материала. С уменьшением размера частиц отношение числа поверхностных атомов к числу атомов в объеме частицы увеличивается, что приводит к тому, что свойства поверхности начинают играть важную роль в свойствах материала. Полупроводниковые наночастицы также показывают изменение электронных свойств по сравнению со свойствами объемного материала. По мере того, как размер частицы уменьшается, ширина запрещенной зоны полупроводника увеличивается. Химики и материаловеды получают уникальную возможность изменять электронные и химические свойства материала за счет контроля размера частиц. Проведенные исследования позволили создать некоторое количество устройств, базирующихся на этих свойствах.

В этой главе мы представим данные, касающиеся синтеза полупроводниковых соединений в виде наночастиц и возможности их использования в различных областях науки и техники.

5.1. ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

В общем случае полупроводниковые нанокристаллиты в диапазоне 1...20 нм имеют оптические, электронные и механические свойства, которые отличаются от свойств соответствующего объемного материала.

Объемные полупроводники. Макрокристаллические полупроводники, свободные от дефектов, содержат трехмерную сетку упорядоченных атомов. Трансляционная периодичность кристалла приносит особенную форму электронной волновой функции. Электрон в периодическом потенциальном поле кристалла может быть описан с использованием волновой функции Блоховского типа:

$$\varphi(\mathbf{k}) = \varphi(\mathbf{kr}) u(\mathbf{r}); \quad (5.1)$$

$$u(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = u(\mathbf{r}), \quad (5.2)$$

где $u(\mathbf{r})$ представляет функцию Блоха, модулирующую плоскую волну $\varphi(\mathbf{kr})$ волнового вектора \mathbf{k} ; \mathbf{n} – целое число.

В объемном полупроводнике большое число атомов приводит к образованию множества молекулярных орбит с очень сходными уровнями энергии, которые образуют непрерывный энергетический континуум. При 0 К нижние энергетические уровни или валентная зона заполнены электронами, тогда как зона проводимости, состоящая из уровней с высокой энергией не заполнена. Эти две зоны разделены энергетической щелью (E_g), величина которой является характерным свойством объемного макрокристаллического материала (при определенной температуре). Полупроводниковые материалы со своими значениями ширины запрещенной зоны находятся в области 0,3...3,8 эВ (табл. 5.1).

5.1. Свойства и применение полупроводниковых соединений группы IV

Материал	Ширина запрещенной зоны, эВ	Эффективная масса		Структура	Параметр решетки, Å	Примечание
		m_e^*	m_g^*			
Si	1,11	0,96	0,52	Алмаз	5,43	Интегральные схемы
Ge	0,67	1,58	0,3	Алмаз	5,66	Силовая электроника
GdP	2,25	0,13	0,67	Материалы III/V	5,450	Светодиоды
GaAs	1,43	0,07	0,5	Эквивалент солей цинка	5,653	Высокоскоростные интегральные схемы, мониторы
GaSb	0,69	0,045	0,39		6,095	Тепловые фотодетекторы
InAs	0,36	0,028	0,33	Эквивалент солей цинка	5,058	

Материал	Ширина запрещенной зоны, эВ	Эффективная масса		Структура	Параметр решетки, Å	Примечание
		m_e^*	m_g^*			
InP	1,28	0,07	0,40	"	5,8687	Транзисторные устройства
InSb	0,17	0,033	0,18		6,4787	
CdS	2,53	0,2	5 0,7 ⊥	Вюрцит	a: 4,136 c: 6,713	Фотоэлементы
CdSe	1,74	0,3	2,5	Вюрцит	a: 4,299 c: 7,010	Фотоэлементы
CdTe	1,50	0,11	0,35	Эквивалент солей цинка	6,477	Фотоэлементы, электрооптические модуляторы
ZnS	3,8	0,28	>1 0,5 ⊥	Вюрцит	a: 3,814 c: 6,257	Инфракрасные окна, люминофоры
ZnSe	2,58	0,17	–	Эквивалент солей цинка	5,667	Инфракрасные окна
ZnTe	2,28	0,15	–	"	6,101	
PbS	0,37	0,1	0,1	NaCl	5,936	Инфракрасные датчики
PbSe	0,26	0,07	0,06	NaCl	6,124	
PbTe	0,29	0,24	0,3	NaCl	6,460	

* Параметры относятся к $T = 300$ К.

При температуре выше 0 К электроны валентной зоны благодаря тепловой энергии могут возбуждаться и переходить в зону проводимости, преодолевая энергетическую щель между зонами. Возбужденный электрон в зоне проводимости вместе с образованной дыркой в валентной зоне образуют электрон-дырочную пару. Проводимость (σ) полупроводника определяется концентрацией носителя заряда (n обычно выражается числом частиц в см^3) и их подвижностью μ . Таким образом, проводимость может быть выражена как сумма электрической проводимости электронов и дырок в соответствии с уравнением (5.3):

$$\sigma = gn_e\mu_e + gn_g\mu_g, \quad (5.3)$$

где g – заряд носителя; n_e и μ_e – соответственно концентрация и подвижность электронов; n_g и μ_g – соответственно концентрация и подвижность дырок.

В обычных полупроводниках электроны и дырки являются носителями зарядов. Число их обычно мало по сравнению с проводниками, однако подвижность зарядов в полупроводниках существенно больше подвижности зарядов многих проводников.

Носители зарядов в полупроводниках могут формировать связанные состояния, когда они приближаются друг к другу в пространстве. Связанная пара электрон-дырка, известная как экситон Ванье, делокализуется в пределах кристаллической решетки, что проявляется как экранированное кулоновское взаимодействие. Боровский радиус экситона дается уравнением

$$\alpha_B = \frac{\hbar\epsilon}{e^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_g^*} \right], \quad (5.4)$$

где ϵ – объемный оптический диэлектрический коэффициент; e – заряд электрона; m_e^* и m_g^* – эффективные массы электрона и дырки соответственно.

5.2. НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Имеются два фундаментальных фактора, которые обусловлены размером индивидуального кристаллита. Первым фактором является высокая дисперсность, т.е. большое отношение количества поверхностных атомов к объемным, свойственное наночастицам, поскольку как физические, так и химические свойства полупроводника особенно чувствительны к структуре поверхности.

Второй фактор – действительный размер частицы, который определяет электронные и физические свойства материала. С уменьшением размера полупроводниковой частицы, уровни, отвечающие возбужденным электронам, сдвигаются в

область более высоких энергий. Таким образом, ширина запрещенной зоны увеличивается, а энергия перехода может быть определена как $E \approx 1/r^2$, где r – радиус частицы. Отсюда видно, что энергия перехода увеличивается с уменьшением размера частицы.

Адсорбция и рассеяние падающего света в больших коллоидных частицах описывается теорией Ми. Однако при помощи классической теории невозможно объяснить оптические спектры нанокристаллических полупроводниковых соединений [1], демонстрирующих фиолетовое смещение спектров адсорбции по мере уменьшения размера частиц. Наблюдаемая зависимость оптических свойств от размера является проявлением эффектов размерного квантования, когда размер наночастиц становится меньше, чем борковский радиус экситонного возбуждения α_B в объемном полупроводнике. Для сферического кристалла радиусом R уравнение (5.5) определяет область промежуточного характера между так называемой "молекулой" и объемным материалом:

$$l \ll R \ll \alpha_B, \quad (5.5)$$

здесь l – пространство, занятое решеткой.

Носители зарядов в полупроводниковых нанокристаллах ограничены трехмерной размерностью нанокристалла. В случае идеального квантового ограничения, волновая функция в уравнении (5.1) должна удовлетворять граничным условиям

$$\varphi(r \ll R) = 0. \quad (5.6)$$

Для наночастиц электрон и дырка находятся ближе друг к другу, чем в макроскопическом материале, и поэтому нельзя пренебрегать кулоновским взаимодействием между электроном и дыркой, имеющими более высокую кинетическую энергию, чем в макроскопическом материале. Брюс на основе приближения эффективной массы показал, что для нанокристаллов (Cds или CdSe) размерная зависимость энергии первого электронного перехода при возбуждении экситона (или сдвиг ширины валентного слоя по отношению к типовому значению для объемного материала) может быть приближенно подсчитана, используя выражение

$$\Delta E \cong \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_g^*} \right] - \frac{1,8e^2}{\epsilon R}. \quad (5.7)$$

Уравнение (5.7) является аналитическим приближением первого электронного перехода экситона, который может быть описан водородным гамильтонианом:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_g^*} \nabla_g^2 - \frac{e^2}{\epsilon |r_e - r_g|}. \quad (5.8)$$

В уравнении (5.7) кулоновский член смещает первое возбужденное электронное состояние на уровень с более низкой энергией R^{-1} , тогда как член, связанный с квантовой локализацией, смещает это состояние на более высокий уровень энергии R^{-2} . Следовательно, первый экситонный переход (или энергетическая щель между зонами) увеличивается по мере того, как уменьшается диаметр частицы. Этот прогноз экспериментально подтвержден для широкого круга полупроводниковых нанокристаллов, для которых наблюдаемое поглощение света смещается в фиолетовую область с уменьшением диаметра частиц. Кроме того, валентная зона и зона проводимости в нанокристаллических материалах состоят из набора дискретных электронных уровней, которые можно рассматривать как вещество с молекулярным состоянием, и которое отличается от объемного материала.

Уравнение (5.7) не учитывает другие важные эффекты, наблюдаемые в реальных нанокристаллитах, такие как спаривание (образование пар) электронных состояний и явления, связанные со структурой поверхности. Константы, используемые в этой модели (эффективная масса и диэлектрическая постоянная), являются константами макроскопических твердых тел. Модель не обеспечивает точно вычисленных значений, наблюдаемых в эксперименте, в особенности для монокристаллов очень малого размера. В таких частицах первый электронный переход локализован в энергетической зоне, для которой использование приближения эффективной массы неприменимо. Хотя уравнение (5.7) корректно не для всех типов полупроводников, эта модель полезна с практической точки зрения для оценки размерно-зависимого смещения энергии зоны проводимости в некоторых нанокристаллических полупроводниках. Кроме того, модель способствует более ясному качественному пониманию явлений, связанных с квантовыми ограничениями, наблюдаемыми в полупроводниковых нанокристаллах.

Для объяснения зависимости электронных свойств от размеров полупроводниковых наночастиц предложены и другие модели. Большое количество исследований в этом плане касается явлений на уровне квантовых размерных эффектов при возбуждении низкоэнергетических экситонных переходов. Рациональная оценка более высокоэнергетических переходов сделана относительно недавно [2].

5.3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Квантовые размерные эффекты экспериментально наблюдались в большинстве нанокристаллических полупроводников. Спектр оптического поглощения нанокристаллического полупроводника обеспечивает прямой и доступный метод оценки явлений квантового размера. Поглощение фотона, приводящее к возбуждению электрона и переходу его из валентной зоны в зону проводимости, связано с энергией для преодоления энергетической щели (E_g). Поглощение фотонов с энергией, почти равной энергии перехода $\hbar\nu \geq E_g$, приводит к оптическому переходу, который переводит электрон из валентной зоны в зону

проводимости, а в валентной зоне создается дырка. Поглощение фотонов с энергией, намного превышающей E_g , приводит к возбуждениям за пределом зоны проводимости. Эти электроны могут потерять излишнюю энергию за счет неизлучательных процессов.

Поглощение света (A) полупроводящим материалом толщиной l может быть выражено в виде

$$A = \alpha l, \quad (5.9)$$

где α – коэффициент поглощения в твердом теле, который является функцией частоты излучения. Все электронные переходы подчиняются правилу отбора. Для полупроводников эти требования (кроме $\hbar\nu \geq E_g$) включают условие, что волновой вектор k должен быть сохранен. Волновой вектор фотона k_ϕ мал по сравнению с волновым вектором перед возбуждением (k_e) и после возбуждения (k'_e), поэтому

$$k_e + k_\phi = k'_e, \quad (5.10)$$

$$k_e = k'_e. \quad (5.11)$$

Коэффициент поглощения для фотона с данной энергией пропорционален вероятности (P_{if}) плотности состояний в начальном состоянии (n_i) и плотности возбужденных конечных состояний (n_f). Этот процесс может быть суммирован по всем возможным переходам между состояниями, разделенными разницей энергетических уровней, равной энергии излучающего фотона.

$$\alpha(\hbar\nu) \sim \sum P_{if} n_i n_f. \quad (5.12)$$

Полупроводники, в которых имеет место сохранение волнового вектора оптических переходов, имеют большие коэффициенты поглощения и называются полупроводниками с прямыми энергетическими переходами.

Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотонов прямых переходов около порога дается выражением (5.13). Полупроводники, в которых переходы с наиболее низкой энергией перехода электронов между валентной и проводящей зоной формально запрещены, имеют малый коэффициент затухания, оцениваемый по выражению

$$\alpha(\hbar\nu) \sim (E_g - \hbar\nu)^{1/2}. \quad (5.13)$$

Зонная теория щели нанокристаллического полупроводника экспериментально может быть оценена из оптического спектра и уравнения (5.13).

Экспериментально квантовые размерные эффекты наблюдаются как смещение к более высокой энергии по величине края зоны (ультрафиолетовое смещение) и проводятся сравнения с типичной величиной, характерной для макрокристаллического материала. Нанокристаллические образцы часто показывают пик(и) в оптическом спектре при комнатной температуре. Мощность осциллятора (прямо пропорциональная коэффициенту поглощения) увеличивается с уменьшением размера частиц, вследствие сильного перекрытия волновых функций носителей зарядов.

Электронные состояния нанокристаллических полупроводников представлены схемой на рис. 5.1. Мы видим, что энергетическая щель – ширина запрещенной зоны расширяется, появляются дискретные уровни локализованных состояний и возникают поверхностные состояния.

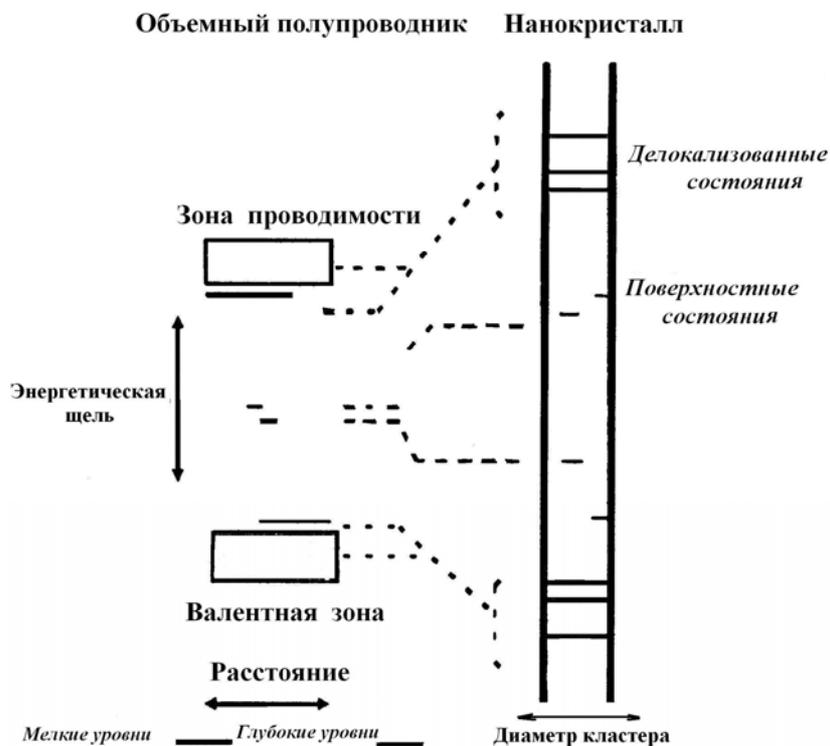


Рис. 5.1. Диаграмма корреляции пространственного электронного состояния для макрокристаллического и нанокристаллического полупроводника

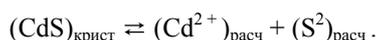
Кроме того, зоны валентности и проводимости состоят из дискретных наборов электронных уровней, и это свойство может рассматриваться как состояние вещества между молекулярным состоянием и состоянием объемного материала.

Таким образом, нанокристаллические полупроводники – это новый тип материалов, отличающихся от массивных полупроводников прежде всего: 1) более расширенной энергетической зоной между валентной зоной и зоной проводимости; 2) дискретностью уровней как в валентной, так и в проводящей зоне.

Важным является также факт, что чем меньше диаметр частицы, тем больше ширина запрещенной зоны. Перечисленные характеристики являются основой для использования полупроводниковых частиц в новых технологиях для создания микроэлектронных приборов и устройств.

5.4. МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В идеальном случае методы синтеза должны приводить к получению кристаллических наночастиц с высокой чистотой и узким распределением по размерам и с установленной морфологией поверхности, кроме того, они должны быть стабильными по времени. Брюс с сотрудниками описал процесс синтеза наночастиц CdS, в котором осуществляется контролируемое образование центров кристаллизации CdS после перемешивания растворимых водных растворов CdSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. На стабильность изначально малых кристалликов CdS влияет динамическое уравнение равновесия:



Малые кристаллиты менее стабильны, чем большие и имеют тенденцию диссоциировать на ионы. В последующем из диссоциированных ионов могут образовываться термодинамически более стабильные большие кристаллы (созревание Освальда). Использование ацетонитрила в качестве растворителя, а затем добавка в него сополимера стирола-малеинового ангидрида позволяет приготовить устойчивые наночастицы CdS со средним размером 3,4 и 4,3 нм, соответственно. Кубические нанокристаллы ZnS и CdS были синтезированы в водном и метаноловом растворах без органического поверхностно-активного вещества (покрывающего агента).

Исследование люминесцентных свойств нанокристаллических частиц показало, что эти свойства сильно зависят от структуры поверхности. Для получения стабилизированной поверхности наночастиц используются два главных приближения: выращивание второй фазы на поверхности коллоидно приготовленного материала. С этой целью проводится обработка CdS гидроксильными группами для образования $\text{Cd}(\text{OH})_2$ или используются лиганды, такие как тиолаты (рис. 5.2). Преобразование поверхности наночастиц сопровождается уменьшением дефектов на поверхности и может повышать возможность электрон-дырочной рекомбинации. Второй подход связан с покрытием нано-частиц молекулами, растворенными в растворе таких, например, веществ, как пиридин.

Веллер с сотрудниками синтезировали нанокристаллиты Zn_3P_2 и Cd_3P_2 путем инъекции фосфина PH_3 в раствор, содержащий соли металла. Контроль за размером частиц был достигнут за счет изменения концентрации фосфина и температуры реакции. На полученных образцах Zn_3P_2 и Cd_3P_2 достаточно явно проявлялись квантовые эффекты, которые наблюдались путем изменения цвета получаемой продукции.

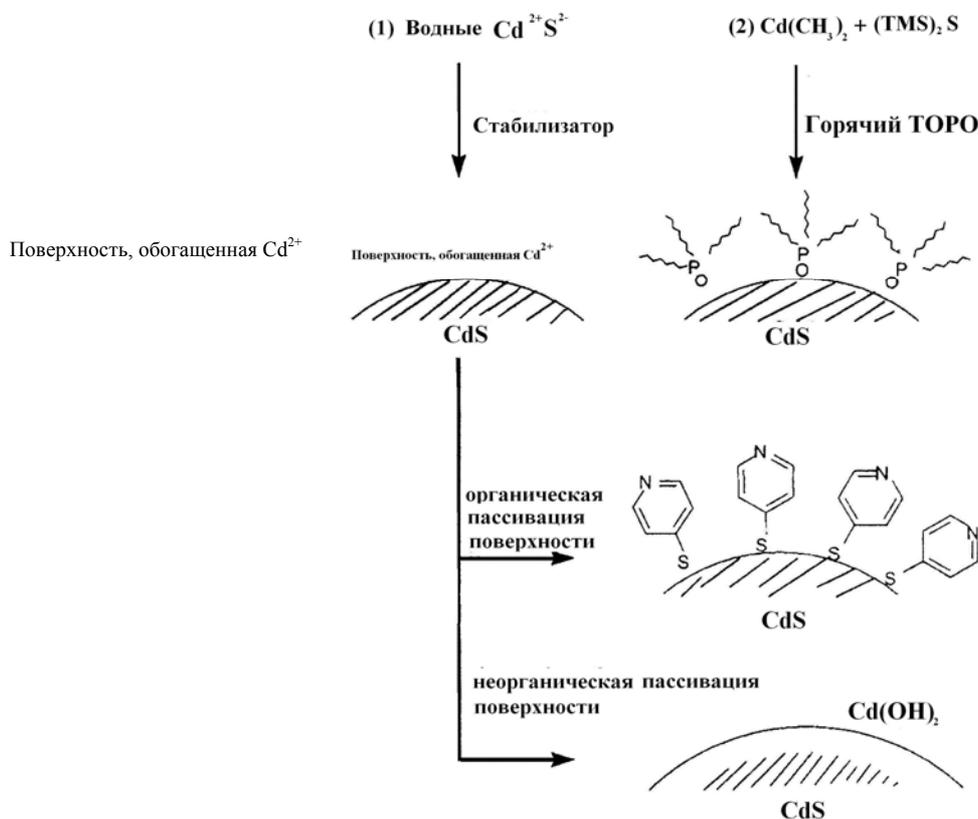
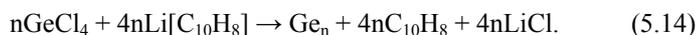


Рис. 5.2. Два основных направления для химической пассивации нанокристаллов

Объем-ный Cd_3P_2 имеет черный цвет, тогда как раствор, содержащий наночастицы размером 1,5 нм в диаметре, является бесцветным с максимумом возбуждения в оптическом спектре с $\lambda = 310$ нм. Кроме того, цвет Cd_3P_2 изменяется от черного для макрокристаллического (ширина запрещенной зоны 0,5 эВ) до коричневого (частицы 3 нм), красного, оранжевого, желтого и

белому (ширина запрещенной зоны 0,8...0,95 эВ) для нано-кристаллов 1,5 нм. Для предотвращения агрегации наночастиц был использован гексаметафталат. Синтез материала для использования в инфракрасной области является в настоящее время активной областью исследований, причем Cd_3P_2 , PbS и Ge находятся в числе первых кандидатов для практического применения.

Приготовление элементарных наночастиц кремния и германия также представляет интерес, хотя оба имеют не прямые энергетические щели вблизи инфракрасной области (табл. 5.1). Метод выделения преципитатов в том виде, в котором он используется для синтеза полупроводников (II / IV), неудобен для синтеза частиц Ge и Si, что обусловлено проблемами кристаллизации последних. Синтез нанокристаллитов германия путем мокрого химического синтеза включает в себя перемешивание $GeCl_4$ с нафталидом лития в тетрагидрофуране



Тетрахлорид германия был добавлен в раствор, содержащий избыточное количество нафталида. Это приводило к формированию кластеров германия. Лазерная подсветка растворов, содержащих эти кластеры, повышает рост и уменьшает кристалличность наночастиц. Нанокристаллы германия (> 20, 11 и 6 нм) были получены путем ультразвуковой обработки хлоргермания и органогермания в сплаве NaK в гептане. Кристалличность частиц улучшалась путем отжига в закрытом сосуде при 270 °C. Описан также синтез и люминесцентные свойства частиц кремния, покрытых оксидом германия, полученным при сгорании силана.

Недавно был подготовлен золь-гелевый композит в сочетании с люминесцентными наночастицами. Монолитный золь-гель приготовлен путем гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии аминокислоты, которая стабилизирует кремниевые частицы и пассивирует их поверхность.

Изменение поверхности полупроводниковых нанокристаллов может привести к изменениям электро- или фотолюминесцентных систем, которые можно использовать в качестве световых эмиттерных устройств. Одной из возможностей приготовления этого типа материалов является рост твердого тела А на поверхности второго типа твердого тела В, которое в последующем служит для гетерогенного зарождения зародышей. Примеры, показывающие использование этого метода, включают системы TiO_2/Cd_3P_2 , HgS/CdS , PbS/CdS , CdS/HgS , $ZnS/CdSe$, $ZnSeCdSe$ и $CdSe/CdS$. Однако в использовании этой технологии существуют ограничения, связанные с относительной растворимостью твердых тел, а также с несоответствием параметров решетки фаз А и В. Приготовление структур, называемых "системами квантовых точек и квантовых стенок" А/В/А, таких как $CdS/HgS/CdS$, содержащих CdS в качестве сердцевинки, а HgS как квантовые стенки, состоящие из 1 – 3 монослоев, покрытых 1 – 5 монослоями CdS вполне осуществимо. Синтез (5.14) включает рост HgS на CdS (диаметром 5,2 нм) путем добавления ионов, которое достигается восстановлением водного раствора $Hg(ClO_4)_2$ в раствор CdS частиц. Замещение ионов Cd^{2+} на ионы Mg^{2+} является термодинамически предпочтительным, поскольку растворимость CdS и HgS равна $5 \cdot 10^{-28}$ и $1,6 \cdot 10^{-52}$, соответственно. Также имеется хорошее совпадение постоянных решетки для кубической CdS и кубической HgS (5,851 Å). Наконец, повторное осаждение ионов Cd^{2+} на поверхности CdS/HgS частиц достигается капельным добавлением разбавленного раствора, содержащего H_2S с конечным диаметром частиц $7,7 \pm 1,2$ нм. Измерения флуоресценции показали, что излучение полос поглощения структур CdS/HgS/CdS изменяется к более низким значениям энергии при увеличении толщины слоя HgS.

В опубликованных, главным образом иностранных, источниках можно обнаружить другие примеры синтеза полупроводниковых нанокристаллов с использованием метода растворов. Методы растворов обеспечивают дешевый способ получения наночастиц многих материалов. Однако достаточно низкие температуры, используемые при получении наночастиц этими методами, приводят к тому, что любые дефекты, сформировавшиеся на ранних фазах синтеза, вероятно, сохраняются, и упорядоченность структуры будет весьма низкой. Также, используя этот метод, трудно получать такие важные полупроводники как GaAs и InSb, которые являются чувствительными к воздуху и влажности.

5.5. СИНТЕЗ В СТРУКТУРИРОВАННОЙ СРЕДЕ

Значительное число матриц может быть использовано для приготовления полупроводниковых наночастиц. Это цеолиты, слоистые твердые тела, молекулярные фильтры, мицеллы, микроэмульсии, гели, полимеры и стекла. Эти матрицы можно рассматривать как нанокamеры, ограничивающие предельный размер роста кристаллитов. Свойства нанокристаллитов определяются не только ограничениями исходного материала, но и свойствами системы, которые включают в себя внутреннее и внешние поверхностные свойства цеолита и лабильность мицелий и, как следствие, ограничение используемой среды. Область размеров частиц возможно ограничивать, т.е. в цеолите диаметр нанокристаллитов определяется размером пор (в цеолите он обычно меньше, чем 2 нм).

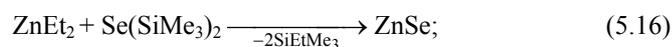
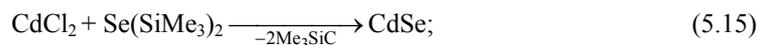
В работе [3] изучали оптические свойства кластеров CdS и PbS, инкапсулированных в цеолиты. Нанокристаллиты готовились в двух различных цеолитах: людернит (однонаправленные каналы диаметром 0,2 нм) и цеолит Y (каналы диаметром 1,3 нм с порами тетраэдральной симметрии, связанными окнами размером 0,8 нм, и порами 0,5 нм, связанными окнами размером 0,3 нм).

Для введения CdS в цеолит Y катионы натрия в цеолите заменялись катионами кадмия путем обработки цеолита водным раствором $Cd(NO_3)_2$ при pH = 5. Затем через образец пропускался газообразный сероводород (H_2S). В зависимости от содержания ионов кадмия в цеолите можно было получить различный размер кластеров CdS. При низких значениях отношения (1 : 1 = металл : сероводород) получены кластеры CdS средним размером менее 1,3 нм. В оптическом спектре в них наблюдался пик поглощения вблизи $\lambda = 280$ нм. При избытке кадмия индивидуальные кластеры объединяются в агрегаты с расширенной структурой, моделируя внутренние полости цеолита. Это приводило к изменению оптического спектра, когда экситонный пик наблюдался около 350 нм, что примерно соответствовало кластерам CdS диаметром 2,8 нм. Малые размеры наночастиц являются характерной особенностью, когда они формируются в порах цеолитов.

Стабильные кубические наночастицы PbS были получены в полимерной матрице [4] путем обмена ионами Pb^{2+} в этилене. В результате реакции с H_2S был получен 15 %-ный сополимер метилакриловой кислоты. Размер наночастиц PbS

зависит от первоначальной концентрации ионов Pb^{2+} и может меняться от 1,3 до 12,5 нм. Наименьшие частицы (1,3 нм) имели молекулярную природу и в них наблюдались дискретные адсорбционные зоны в оптических спектрах.

Сообщалось о приготовлении нанокристаллов CdSe, ZnS, ZnS/CdSe и CdSe/ZnS из обратных мицеллярных растворов. Сихалькогенидные реагенты были добавлены в микроэмульсии, содержащие соответствующие ионы металла. Поверхность частиц в последующем покрыта, например, фенильными группами или другими полупроводниковыми материалами, например, такими, как ZnS.



Сиорганохалькогениды быстро реагируют с солями металлов или с простыми металлическими алкилами, формируя металл-халькогенидные связи согласно уравнениям (5.15 – 5.17). Мицеллы стабилизируют нанокристаллиты CdSe благодаря расположенным на поверхности Cd^{2+} , аналогично реагируют с $R[(CH_3)_3Si]_2Se$, в результате получают кристаллиты CdSe большего размера, закрытые слоем органических лигандов (R). Кристаллы с пассивированной поверхностью могут быть выделены в виде порошков, которые растворимы в таких органических растворителях, как пиридин.

5.6. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРЕКУРСОРНЫЕ МЕТОДЫ

Предложен эффективный метод получения полупроводниковых нанокристаллов. Растворы $(CH_3)_2Cd$ и 3-*n*-октилфосфин селенидов (TOPSe) инжестировались в горячий 3-*n*-октилфосфин оксид (ТОРО) в диапазоне температур 120...300 °С. Полученный ТОРО покрывал нанокристаллы CdSe.

Распределение размеров частиц контролируется главным образом температурой, при которой осуществляется синтез. При более высокой температуре получают частицы большего размера. Комбинация растворов 3-*n*-октилфосфина и оксида 3-*n*-октилфосфина (ТОР / ТОРО) позволяет получить стабильные условия роста при 280 °С. Метод ТОРО имеет преимущество перед другими методами за счет монодисперсности ($\sigma \cong 5\%$) и в получении граммовых количеств готового материала. Природа поверхности нанокристаллов CdSe / ТОРО изучалась спектроскопией ядерного магнитного резонанса и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Результаты, полученные этими методами, показали, что процент поверхностных точек, связанных с молекулами ТОРО через металл-окисные связи, увеличивается от 30 % ($d \approx 6$ нм) до 60 % ($d \approx 1,8$ нм) по мере уменьшения размера частиц. Различия поверхности покрытия наночастиц разного размера могут быть объяснены стерическими эффектами (различное пространственное строение молекул). Взаимодействие между поверхностными связями объемной соседней покрывающей молекулы ТОРО является преимущественным в больших частицах. Тем не менее, малые по размерам частицы могут аккомодировать высокий процентный уровень поверхностного покрытия, что обусловлено стеричностью гидридов. Необходимо более детальное исследование природы поверхностной пассивации нанокристаллов. В действительности известно, что поверхность нанокристаллов является фасетированной, т.е. ограниченной различными кристаллографическими плоскостями по различным направлениям, которые определяют несферичность частиц, и в то же время формируют частицы с определенными физическими свойствами.

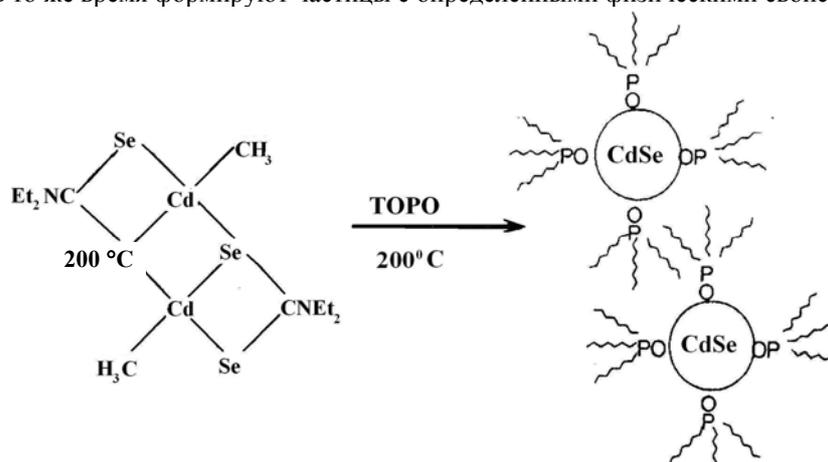
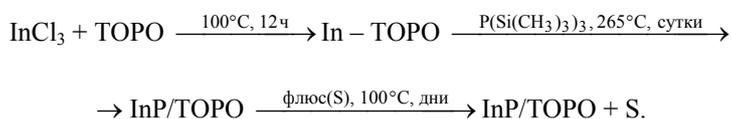


Рис. 5.3. Схема приготовления полупроводниковых нанокристаллов методом ТОРО с использованием единичных источников

Одним из ограничений ТОРО-метода является использование вредных и опасных компонентов, таких как диметилкадмий $(CH_3)_2Cd$, особенно при высоких температурах. Подход к решению данной проблемы заключается в том, чтобы использовать одномолекулярные прекурсоры, единичные соединения, содержащие все элементы, требуемые для образования нанокристаллита, такие как алкилдиселено- или алкилдитиокарбонатные комплексы, как показано на рис. 5.3. Производство полупроводниковых нанокристаллов путем использования единичного молекулярного прекурсора является одноступенчатым процессом и, в основном, осуществляется при температурах в области 200...250 °С.

Общепринятый метод ТОРО был использован [5] при синтезе покрытых нанокристаллов InP (2,0...5,0 нм в диаметре). Получение основывалось на реакции, в которой $InCl_3$ растворялся в горячем ТОРО и добавлялся $P[Si(CH_3)_3]_3$. Реакция осуществлялась по уравнению:



Затем полученные нанокристаллы InP отжигались.

Ширина запрещенной зоны для объемного кристалла InP равна 1,28 эВ, тогда как получаемые нанокристаллы InP имели ширину запрещенной зоны, изменяющуюся в диапазоне от 1,7 до 2,40 эВ. Процент покрытия частиц InP был в пределах от 30 до 70 % и зависел от размера частиц. Край зоны и глубина уровня эмиссии смещаются с изменением среднего размера кристаллита. Усиление эмиссии наблюдается при уменьшении частиц InP и при окислении поверхности частиц.

Для InAs, приготовленных подобным образом методом ТОРО с использованием дегало-силициловой реакции между $\text{As}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ и InCl, окисление поверхности не изменило свойств полученных частиц.

Полупроводники III, V групп имеют менее выраженный ионный характер по сравнению с аналогами II, V групп и поэтому кристаллизуются не так легко. В этом случае для производства наночастиц полупроводников групп II, V используется область в твердом состоянии, включая реакции натриевых пиктидных групп III с галоидами при высоких температурах в закрытом сосуде.

5.7. Возможность управления процессом создания полупроводниковых наноструктур

Одна из основных целей в исследовании нанокристаллитов – это использование их уникальных свойств в новых электронных устройствах. При производстве такого рода устройств необходимо осуществлять сборку и манипуляции с наночастицами полупроводников без потерь их уникальных свойств. Наномасштабные процессы могут быть получены при помощи литографических методов или методом сканирующей пробной микроскопии. Общий химический подход к изготовлению устройств с наноструктурными элементами должен быть передовым и выгодным.

Другие химические маршруты получения металлических фосфинов включают в себя фосфоринолиз реакции между металлоорганикой и $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$. Все они включают в себя процессы очищения и конденсации. В табл. 5.2 представлены характерные, хотя и не исчерпывающие, методы синтеза нанокристаллических полупроводников.

В настоящее время это направление мало изучено, хотя имеется значительный прогресс в последние годы. Одним из перспективных методов сборки устройств является использование пленок Лэнгмюра-Блоджетта (ЛБ). Пленочные структуры ЛБ могут быть сформированы при синтезе неорганических нанокристаллов. Используя амфифильные полимеры полиоктадеканол (малеиновая кислота) и соли кадмия или свинца, можно получить необходимые упорядоченные ЛБ-структуры, а затем обработать их в H_2S и получить нанокристаллические слои CdS и PbS в упорядоченной органической матрице [6].

5.2. Направления для приготовления полупроводниковых нанокристаллитов

Полупроводник	Метод синтеза	Область размеров частиц, нм
Si (покрытие SiO_2)	Горение силана с последующим травлением в HF	2...10
Ge	Термическая обработка ксерогеля окиси алюминия, допированного $\text{Me}_3\text{GeS}(\text{CH}_2)_3\text{SiOMe}_3$ $n\text{GeCl}_4 + 4n\text{Li}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ в THF с последующим лазерным облучением	6...8
	Ультразвуковая обработка германия в сплаве Na / K	6...20
GaN	Термолиз $[\text{H}_2\text{GaNH}_2]_3$ в сверхкритичном аммиаке	3
GaP	(Na / K) As + GaCl_3 в органических растворителях	11...21
	Термическая обработка $[\text{Cl}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2$ в смеси ТОРО + TOP]	2...6,5
ZnSe	Термолиз органомолекулярного прекурсора в ТОРО	3,5...4,2
PbS	Рост внутри цеолитовых пор	< 1,3
	Формирование внутри капиллярной матрицы с использованием иономеров	1,2...2,3
PbSe	Обработка ацетонитриловых, водных растворов $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ с H_2Se в присутствии нафина	2...20
$\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{CdS}$	Регулируемое осаждение с применением водного раствора $(\text{NaPO}_3)_6$ в качестве стабилизатора, затем ступенька активизации с применением NaOH	4...6
CdS/SiO_2	Гидролиз тетраэтилового ортосиликата с одновременным осаждением CdS в микроэмульсиях "вода в масле"	40...300
CdS/CdSe	Регулируемое осаждение с применением водного раствора $(\text{NaPO}_3)_6$ в качестве стабилизатора	4...6
PbS/CdS	Регулируемое осаждение CdS с применением поли(винилпирролидона) в качестве стабилизатора, затем замещение ионов кадмия Pb^{2+}	6...8
GaInP_2	Термическая обработка оксалатов хлоргаллия + хлориндия + $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ в ТОРО	2,5

Подобный способ был использован для приготовления пленок, содержащих наночастицы CdS на подложке. Подложка была приготовлена путем селективного удаления из матрицы жирной кислоты ЛБ-пленок кадмиевого арахида. Изображения, полученные с помощью сканирующего туннельного микроскопа, показали, что пленка состоит из близко соединенных частиц CdS. Пространственное распределение частиц зависит от исходного числа слоев кадмиевого арахида.

Предполагается, что механизм, ответственный за формирование агрегатов из наночастиц, можно распространить и на образование пленок.

Наноструктуры также могут быть приготовлены путем образования скоплений из нанокристаллитов в виде молекулярно осажденных пленок через электростатическое притяжение между противоположно заряженными элементами. На рис. 5.4 показана схема структуры, полученной путем сборки анионных нанокристаллов PbI_2 с использованием биполярной пиридиневои соли в качестве катиона.

Самосборные нанослои использовались, чтобы прикрепить нанокристаллы CdS к металлической подложке с помощью молекул карбоксилата или алканодитиола. Сборка нанодисперсных частиц CdS и $CdSe$ в композит, содержащий связывающие молекулярные лиганды, такие как паразин или 2,2'-бипиридин, приводит к возникновению около края зоны люминесценции в исходных нанокристаллитах, а также и в конечном композите.

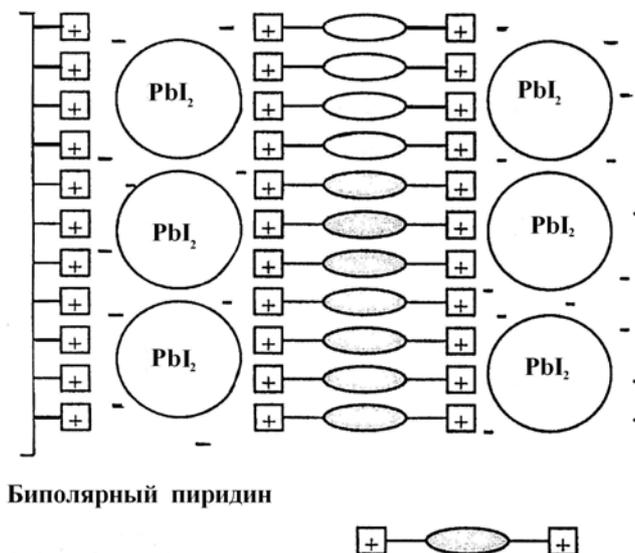


Рис. 5.4. Схема структуры для многослойных чередующихся пленок PbI_2

Большинство исследований посвящено изучению поверхностных модификаций нанокристаллитов, приводящих к изменению оптических свойств. Необходимо изучение поверхностных преобразований наночастиц и их влияние на другие физические свойства. На основе изучения дифракции электронов показано, что даже в условиях окружающей среды могут происходить изменения кристаллических фаз в нанокристаллах ZnS . Более того, координирующие условия можно использовать для изменения поверхности частиц (путем покрытия), а также для изменения фазы внутри частицы. Так, когда C_6F_5SH используется для изменения поверхности, гексагональная ZnS -частица переходит в кубическую фазу.

Некоторые ученые использовали полимерные молекулы для присоединения их к поверхности нанокристаллитов, чтобы затем использовать для сборки наночастиц в более крупные структуры. Например, частицы CdS и GaS , расположенные на поли(винил)алкогольной пленке были получены с использованием метода гидроаэрозольного реактивного электростатического осаждения. Вначале наночастицы были получены путем реакции ионов металла в капельках аэрозоля, содержащего полимер с H_2S или арсином, введенный в реакционную камеру. Полученные частицы полупроводника-полимера движутся под воздействием поля и последовательно осаждаются на подложку.

Последующая полимеризация использовалась для получения кластеров ZnS размером от 3 нм [7]. Размер частиц определялся температурой и силой взаимодействия полимера и частицы. Другие молекулярные комплексы также могут быть использованы для нанесения частиц на наноповерхность. Может быть получена структура органика/неорганика путем создания поперечной молекулярной связи. Этот метод использовался для соединения частиц ZnS и CdS .

В благоприятных обстоятельствах синтез и сборка в ансамбли нанокристаллитов могут быть достигнуты одновременно. Авторы [8] используют сверхрешетку и различные методы, чтобы получить упорядоченные наноструктуры. На рис. 5.5 представлена схема синтеза и сборки для кластеров $Cd_4B_{12}S$ в двухслойные лиганды.

Новые трехмерные структуры были получены путем селективной кристаллизации покрытия $CdSe$ /ТОРО-нанокристаллитов, диспергированных в органических растворах. Такие структуры исследовались дифракционной техникой и высокоразрешающей электронной микроскопией. Было показано, что подобного рода структуры состоят из решеток квантовых точек. Оптические свойства, представленные в виде макроскопических ансамблей наноструктурированного материала, зависят от свойств индивидуальных нанокристаллов на межфазной границе, существующей между ними. Имеются достаточно много проблем в понимании физических свойств наночастиц, которые возникают при превращении макрокристаллического материала в малые частицы. Синтез и характеристика кластеров, имеющих кристаллическую структуру, подобную той, которая характерна для больших кристаллитов, могут предоставить возможность более ясного понимания причин изменения излучения от красного до желтого при уменьшении размеров нанокристаллитов.

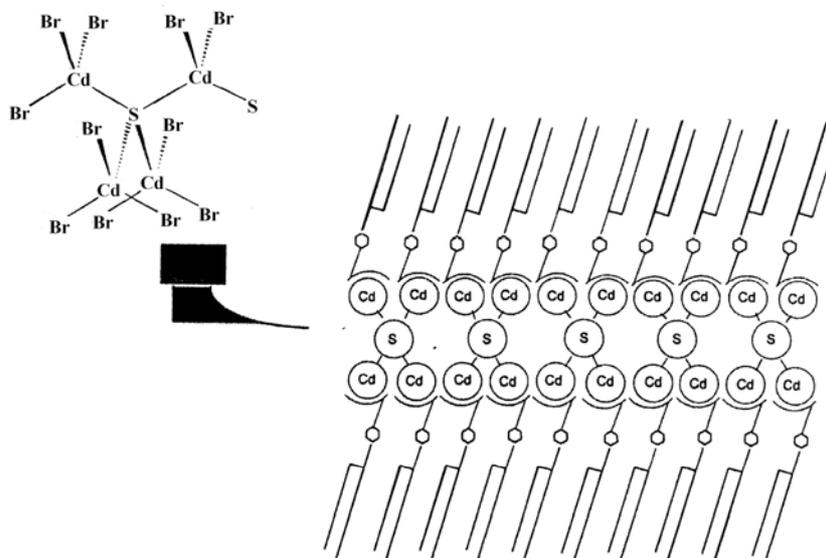


Рис. 5.5. Схема синтеза и сборки кластеров $Cd_4Br_{14}S$ в бислойные лиганды

5.8. Свойства и возможности потенциального использования нанокристаллов

В работе [8] сообщалось об использовании (CdSe/ТОРО)-нано-кристаллов в тонкопленочных устройствах, в которых длина волны эмиссии определялась выбором определенного размера наночастиц. Нанокристаллиты CdSe имели поверхности, обработанные пиридином и выращенные в виде тонкой полупроводниковой пленки с использованием металлоорганического химического осаждения из пара путем электролиза. Люминесценция частиц CdSe повышалась, если слой ZnSe использовался для покрытия поверхности частиц. Максимальная люминесценция частиц наблюдается при комнатной температуре для покрытия CdSe/ZnSe ($\Phi \approx 0,4\%$, где Φ – коэффициент покрытия), что значительно ниже наблюдаемого покрытия CdSe/ТОРО ($\Phi \approx 10\%$). Предполагается, что люминесценция может увеличиться, если покрытие ZnSe будет выращено эпитаксиально и свободно от дефектов.

Использование нанокристаллических полупроводников в оптоэлектронике. Большая площадь поверхности нанокристалла и окружающая среда в виде открывающегося агента могут оказывать значительное влияние на свойства частицы. Дефекты внутри частицы действуют как электрон-дырочные ловушки, которые могут привести к нелинейным оптическим свойствам. Новый нелинейный композитный материал можно стеклами с полупроводниковыми нанокристаллитами. Полученный композит на основе полимерной матрицы, содержащей нанокристаллиты PbS и CdS размером 5 нм, показал оптическую нелинейность, равную $6,1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-2} \cdot \text{В}^{-1}$ приготовить путем допирования полимерами или при 480 нм.

Сообщалось о получении пленок и производстве гибридного органико-неорганического электролюминесцентного устройства, где органикой является полупроводниковый р-парафенилин-ванилин, а неорганикой – монослой CdE (E = S, Se), покрытый ТОРО (размер частиц 3...5 нм). За счет изменения размеров нанокристаллов цвет излучения менялся от красного до желтого.

Совсем недавно был предложен одноэлектронный транзистор на основе единичного нанокристалла CdSe, осажденного на SiO_2/Si подложке с использованием алкантиолов как проводящих проволочек (рис. 5.6).

Известно устройство твердотельного лазера, основанного на люминесцентных свойствах квантовых точек металлических халькогенидов (CdS, CdTe, ZnS, ZnTe на основе такого материала, как полиметилметакрилан). Длина волны излучаемого света определялась выбранным размером нанокристаллитов.

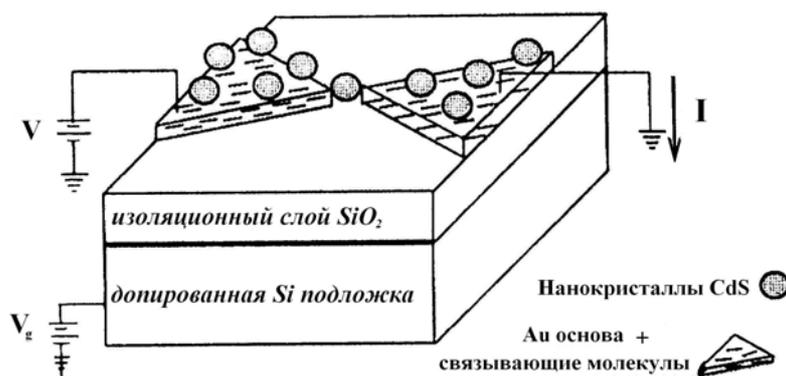


Рис. 5.6. Идеализированная диаграмма одноэлектронного транзистора на основе нанокристаллов CdSe

Хотя объемный кремний не обладает прямым переходом через энергетическую зону, было показано, что люминесценция вполне возможна в кремниевых нанокристаллах. Это открывает широкую область для использования кремниевых нанокристаллов. Если имеется возможность приготовления кремния с полезными люминесцентными и оптическими свойствами, то коммуникационные устройства можно выращивать непосредственно на кремниевом чипе.

Катализ и химические датчики. Большое отношение площади поверхности к объему, а также способность к расширению энергетической щели полупроводника за счет изменения размера частиц позволяют считать, что нанодисперсные полупроводники могут быть использованы как сенсоры и катализаторы в фотохимических реакциях. Внутренние уровни проводимости и валентных зон особенно чувствительны к размерным квантовым эффектам. Носители зарядов, образуемые после абсорбции света, мигрирующие к поверхности частицы могут уменьшить или окислить поверхностные химические связи. Изучалось использование частиц ZnS для окисления алкоholes и уменьшения CO₂ в муравьиной кислоте. Водород может производить освещение водных коллоидов PbSe (5 нм) или HgSe-частиц 5 нм. Частицы металлических оксидов и сульфидов также могут быть использованы как катализаторы для фотоиницируемой полимеризации с использованием виниловых мономеров или CdS и полимеризации метилметакрилата, используя ZnO.

Представляет большой интерес использование наночастиц TiO₂ как сенсоров для обнаружения O₂, N₂ и органических молекул. Селективность сенсоров зависит от методов производства частиц TiO₂, эффективность которых как химических сенсоров увеличивается при уменьшении размера частиц.

Хотя в настоящее время имеется достаточно широкий выбор методов для создания квантовых точек полупроводников, возникает достаточно много проблем, связанных с приготовлением воспроизводимых и надежных материалов этого вида, необходимых для технологических приложений.

На сегодняшний день не существует общих методов синтеза надежных наноструктурных материалов. В технологии химического синтеза только некоторые методы обеспечивают производство полупроводниковых нанокристаллов. Однако уникальные свойства этих материалов, возможности управления шириной запрещенной зоны и перестраиваемой люминесценцией делают их применение весьма близкой перспективой.

Литература к главе 5

1. Haug, H. Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors / H. Haug, S.W. Koch // World Scientific. – London, 1990. – P. 333 – 339.
2. Wang, L. Electronic structure pseudopotential calculations of large (~1000 atom) Si quantum dots // L. Wang, A. Zunger // Journal of Physical Chemistry. – 1998. – Vol. 102. – P. 6449.
3. Wang, Y. Kinetic energy functional of the electron density / Y. Wang, N. Herron // Journal of Physical Chemistry. – 1987. – Vol. 91. – P. 257.
4. Wang, Y. Simple quantum-mechanical model of covalent bonding using a tight-binding basis / Y. Wang, A. Suna W. Mahler et al. // Journal of Physical Chemistry. – 1987. – Vol. 87. – P. 7315.
5. Guzelian, A.A. Spectroscopy studies of InP nanocrystals synthesized through a fast reaction / A.A. Guzelian, J.E.B. Katari, A.V. Kadavanich et al. // Journal of Physical Chemistry. – 1996. – Vol. 100. – P. 7212.
6. Peng, X. Structure and characterization of surfactant-capped CdS nanoparticle films by the Langmuir–Blodgett technique / X. Peng, R. Lu, Y.Y. Zhao et al. // Journal of Physical Chemistry. – 1994, 1998. – P. 7052 – 7055.
7. Sankaran, Y. Preparation and optical properties of CdSe/polymer nanocomposites / Y. Sankaran, J. Yue, R.E. Cohen et al. // Chemistry Materials. – 1993. – Vol. 5. – P. 1133.
8. Synthesis of luminescent thin-film CdSe/ZnSe quantum dot composites using CdSe quantum dots passivated with an overlayer of ZnSe / M. Danek, K.F. Jensen, C.B. Murray, M.G. Bawendi // Chemistry Materials. – 1996. – Vol. 8. – P. 173.

АППАРАТУРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Элементарный углерод обладает замечательными свойствами, одно из которых – возможность образовывать различные модификации.

С древнейших времен известны алмаз, графит и сажа. Долгое время мир не знал, что из атомов углерода могут образовываться наноразмерные, вполне упорядоченные и стабильные структуры.

К настоящему времени опубликованы тысячи статей и патентов, в которых описаны методы, способы и устройства, используемые для достижения одной цели – получения углеродных нанобразований с перспективой дальнейшего использования их для создания материалов, приборов и устройств. В данной главе будут рассмотрены некоторые аппараты, позволяющие синтезировать углеродные нанопродукты методами газофазного химического осаждения (ГФХО), а также возгонки и десублимации графита.

6.1. Аппараты для газофазного химического осаждения

подавляющая часть научной и патентной литературы по синтезу углеродных наноматериалов посвящена периодическим процессам. Наиболее простые аппараты для осуществления периодического процесса синтеза углеродных наноматериалов на неподвижном слое катализатора, как правило, представляют собой обогреваемую снаружи горизонтальную трубу (рис. 6.1).

В работе [1] описан цилиндрический кварцевый реактор для синтеза углеродных нанотрубок объемом 2,1 дм³ с перемешиванием слоя катализатора путем вращения реактора электроприводом со скоростью 60...90 мин⁻¹. Ось вращения реактора наклонена под углом 8° к горизонту. Газовую смесь подавали в реактор через неподвижную кварцевую насадку, вставляемую в горловину реактора на шлифе, смазанном минеральным маслом. Реактор помещали в электропечь с регулируемой температурой.

Перед началом работы в реактор вносили катализатор и в токе аргона температуру поднимали до 680 °С. По достижении этой температуры в реактор подавали газовую смесь этилена (400 см³ · мин⁻¹) и водорода (200 см³ · мин⁻¹). После этого аргон отключали, а выходящие из реактора газы отводили из кварцевой трубки и сжигали.

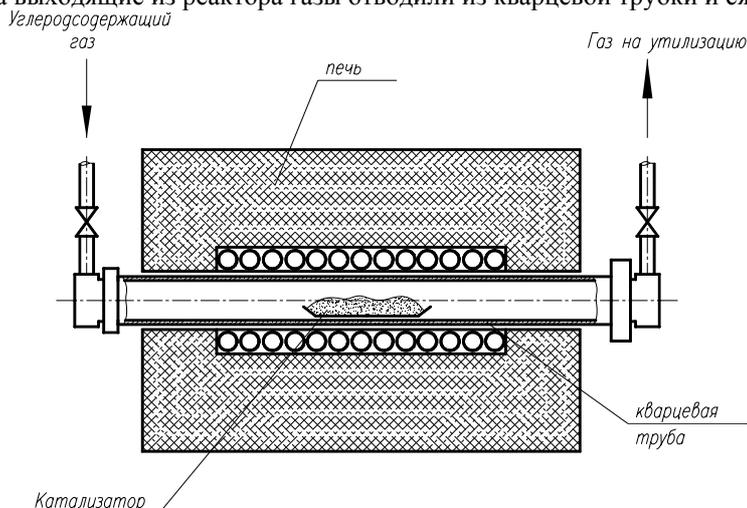


Рис. 6.1. Схема горизонтального периодического реактора для пиролиза углеродсодержащих газов

Ряд установок был разработан в РХТУ им. Д.И. Менделеева. На рис. 6.2 приведена схема более сложной, но также периодической установки для синтеза УНТ методом каталитического пиролиза углеводородов [2 – 4]. Реакционная смесь поступает в камеру, в которой осуществляется распыление под действием ультразвуковых колебаний. Полученный аэрозоль потоком аргона перемещается в трубчатый кварцевый реактор диаметром 1 см. В зоне печи предварительного нагрева аэрозольный поток прогревается до температуры ~ 250 °С, происходит испарение углеводорода и начинается процесс разложения металлсодержащей соли. Далее аэрозоль попадает в зону печи пиролиза, температура в которой составляет ~ 950 °С. При этой температуре происходит процесс образования микро- и наноразмерных частиц катализатора, пиролиз углеводорода, образование на частицах металла и стенках реактора различных углеродных структур, в том числе углеродных нанотрубок. Затем газовый поток, двигаясь по реакционной трубе, поступает в зону охлаждения. Продукты пиролиза осаждаются в конце зоны пиролиза и на охлаждаемом водой медном стержне. В качестве распылителя углеводорода с железосодержащей солью также использовали конструкцию типа пульверизатора, где распыление осуществлялось направленным потоком аргона.

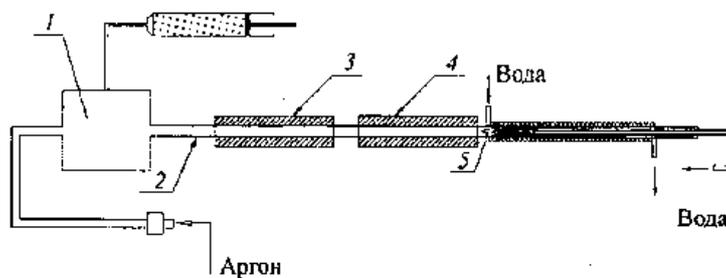


Рис. 6.2. Схема экспериментальной установки для синтеза углеродных НТ методом каталитического пиролиза углеводородов:

1 – распылительная камера; 2 – трубчатый реактор; 3 – печь предварительного подогрева; 4 – печь пиролиза; 5 – водоохлаждаемый медный стержень

Углеродный материал, полученный в результате пиролиза смеси бензола с катализатором, собирали со стенок кварцевого реактора. Основная масса его находилась в зоне печи пиролиза и в зоне холодильника. Углеродный материал состоял из плотного налета на стенках, на котором осаждался рыхлый материал. Этот материал, в отличие от пристеночной сажи, обладает определенной эластичностью. Кроме того на стенках реактора осаждалось некоторое количество графита, который, как показали исследования, проведенные с помощью сканирующей электронной микроскопии и рамановской спектроскопии, не содержал нанотрубок. Продукты синтеза исследовали с использованием методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и рамановской спектроскопии.

Продукты реакции содержали значительное количество примесей в виде аморфного углерода, частиц графита, фуллеренов, частиц катализатора. Для очистки использовались различные химические методы: аморфный углерод и графит окисляли кислотами HNO_3 , H_2SO_4 ; металлические частицы растворяли в HCl ; бензолрастворимые соединения (фуллерены и смолы) отделяли промывкой в бензоле. Интенсивность процессов очистки повышали кипячением и УЗ-обработкой.

В предлагаемом методе синтеза реализовано УЗ-распыление раствора предкатализатора в углеводороде в зону пиролиза. В качестве источника углерода используются ароматические углеводороды (бензол, толуол). Размер частиц аэрозоля, а также частиц катализатора регулируется частотой распыления. Природа катализатора, технологические параметры проведения синтеза определяют структурные характеристики и выход получаемого продукта. Экспериментальная лабораторная установка позволяет получать ~150...200 мг/ч углеродного депозита, содержащего в основном МУНТ. С различными предкатализаторами и при варьируемых условиях синтеза получены МУНТ коаксиально-конической, коаксиально-цилиндрической структуры с внешним диаметром от 5 до 100 нм.

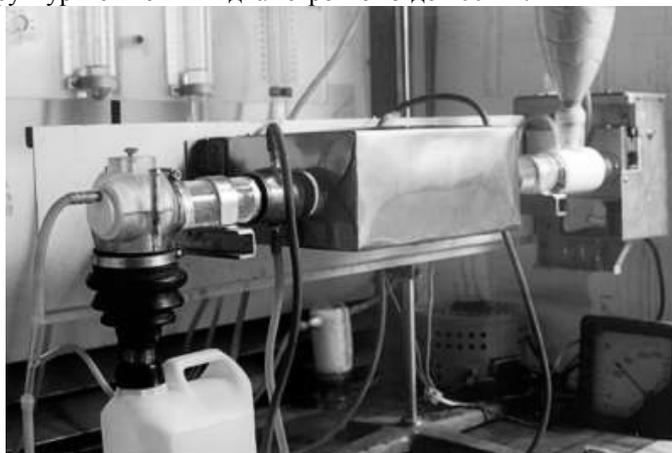


Рис. 6.3. Реактор непрерывного синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом метана с шнековым реактором

Непрерывно действующие реакторы имеют известные преимущества перед реакторами периодического действия. Фотография такого реактора, также разработанного в РХТУ им. Д.И. Менделеева, представлена на рис. 6.3.

Аппарат представляет собой трубчатый реактор, в котором противотоком движутся газ (метан и водород) и катализатор. Движение катализатора осуществляется с помощью шнека. В горячей зоне реактора при температуре 900...950 °С на катализаторе протекает пиролиз метана с образованием углеродных нанотрубок. Производительность реактора в зависимости от состава катализатора и расхода метано-водородной смеси 0,5...5 г наноматериалов в час. Продукт представляет собой смесь углеродных нанотрубок с преобладанием двух-четырёхслойных с удельной поверхностью 600...1000 м²/г.

Трубчатый шнековый реактор имеет внутренний диаметр 3,4 см и длину 64 см. Средняя часть реактора (зона пиролиза) нагревается до требуемой температуры с помощью электрической печи; ее длина составляет 20 см. Движение катализатора осуществляется принудительно с помощью шнека, выполненного из электротехнической меди. Охлаждение концов реактора, на которых крепятся дозатор, емкость с катализатором и приемник, осуществляется с помощью медных холодильников; теплоноситель – вода. Аппарат выполнен из кварцевого стекла. Регулирование скорости подачи катализатора в реактор и скорости его продвижения в реакторе осуществляется электродвигателем с 12-скоростным редуктором. Схема реактора представлена на рис. 6.4. Реактор работал на $\text{Co}_{0,0125}\text{Mo}_{0,0375}\text{Mg}_{0,950}$ -катализаторе.

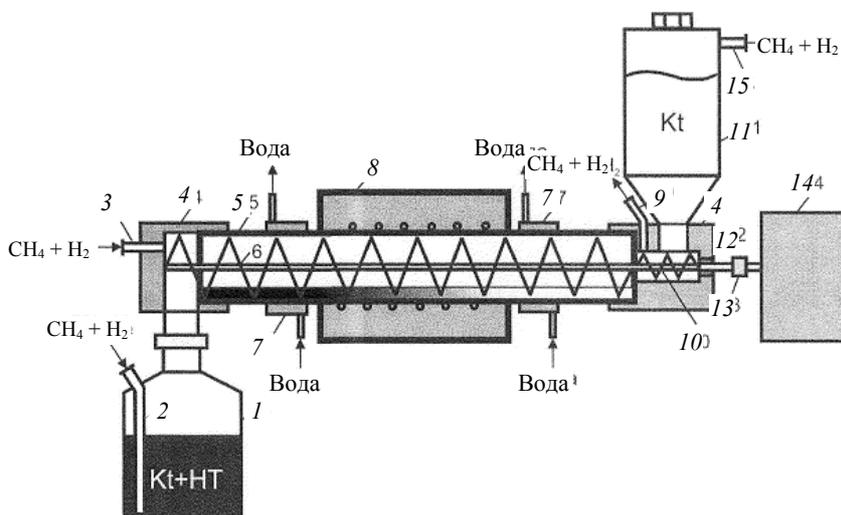


Рис. 6.4. Схема реактора непрерывного синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом метана с шнековым реактором:

- 1 – приемник; 2 – штуцер для продувки приемника метано-водородной смесью; 3 – штуцер для подачи метано-водородной смеси в реактор; 4 – фланец;
 5 – реактор из кварцевого стекла; 6 – транспортирующий шнек; 7 – холодильник; 8 – печь с резистивным нагревом; 9 – штуцер для отвода метано-водородной смеси из реактора; 10 – питающий шнек; 11 – загрузочный бункер-шлюз с катализатором; 12 – сальниковое уплотнение; 13 – соединительная муфта;
 14 – электродвигатель с 12-скоростным редуктором

В непрерывно действующем реакторе фиксировались следующие характеристики процесса:

- температура 900 ± 10 °С;
- время пребывания катализатора в горячей зоне 35 мин;
- состав метано-водородной смеси (об. %): CH_4 – 20, H_2 – 80;
- расход метано-водородной смеси $400 \text{ см}^3/\text{мин}$.

В результате синтеза нанотрубок в непрерывном режиме в течение 4 часов было получено 3,0 г продукта – смеси катализатора с нанотрубками. После удаления катализатора (кипячение с 20 %-ной HCl) масса нанотрубок составила 1,8 г. Таким образом, удельный выход продукта составил: $1,5 \text{ гС/гкт}$ а производительность реактора: $0,45 \text{ гС/ч}$. Нагрузка реактора по катализатору составляла : $0,3 \text{ гкт/ч}$.

В работе [5] МУНТ были синтезированы каталитическим разложением ацетилена при 720 °С при помощи CaCO_3 (вспомогательный катализатор). В качестве катализаторов были применены как монометаллические соли Co (II), Fe (II) и Fe (III), так и биметаллические комбинации Fe (II), Co (II) и Fe (III), Co (II). Соли металлов ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ растворялись в дистиллированной воде и затем CaCO_3 был добавлен в раствор для получения катализатора.

Итоговая концентрация катализатора составила ~ 5 %. В течение всего процесса приготовления катализаторов рН суспензии постоянно находился на уровне $\sim 7,2$ путем добавления раствора аммония. Полученный раствор выпаривался и высушивался в течение нескольких часов при температуре 120 °С до состояния сухого порошка.

Разложение ацетилена осуществлялось в реакторе с неподвижным слоем катализатора. 50 мг катализатора было помещено в кварцевую емкость, которая в свою очередь размещена в кварцевой трубке с потоком азота. Поддерживая расход азота на уровне 70 л/ч , подавали ацетилен в количестве 10 мл/мин в течение 30 мин. После продувки системы азотом был собран продукт реакции. Реактор с неподвижным слоем катализатора состоит из кварцевой трубки диаметром 18 мм и кварцевой емкости диаметром 12 мм , длина области нагрева – 200 мм .

Так как возможности реактора с неподвижным слоем катализатора ограничены, был разработан метод получения продукта во вращающейся трубчатой печи [5]. Фотография установки представлена на рис. 6.5.

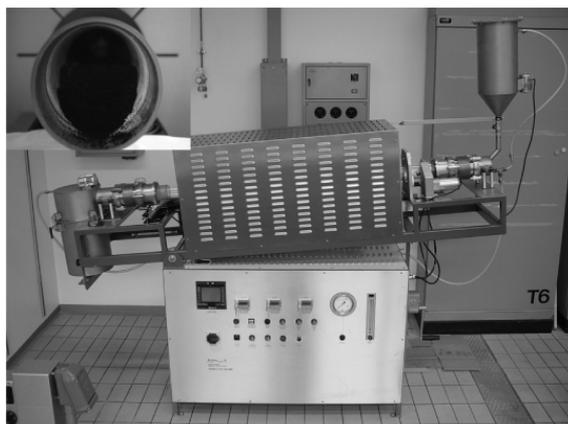


Рис. 6.5. Установка каталитического синтеза многослойных углеродных нанотрубок [5]

Печь имеет вращающуюся кварцевую трубку диаметром 80 мм с обогреваемой областью 750 мм. Она оборудована двумя резервуарами: в одном находится катализатор, в другом осуществляется сбор продукта. Катализатор подавался в трубку вибрационным питателем. Скорость вращения трубки и угол наклона устанавливались вручную таким образом, чтобы обеспечить необходимую скорость прохождения катализатора через зону нагрева. Температура и расход газа обеспечивались автоматическими системами.

Для очистки полученных нанотрубок использовалась отмывка разбавленной азотной кислотой в ультразвуковой ванне.

В работе [6] описан способ получения многослойных УНТ. Микроволновая система, используемая при синтезе хиральных УНТ, содержит микроволновый магнетрон, циркулятор, опорный механизм, волновод, полость. Энергия магнетрона может регулироваться до 3 кВт. В качестве реакционной камеры используется кварцевая трубка, которая проходит через полость, выполняющую важную роль при настройке системы в резонанс на частоте 2,45 ГГц. Скорость течения газов в реакционной камере контролируется с помощью измерения массы проходящего газа. В этой микроволновой ХОП-системе (химическое осаждение из пара) в качестве подложки был выбран SiC, обладающий высоким электрическим сопротивлением. Общий вид системы показан на рис. 6.6.

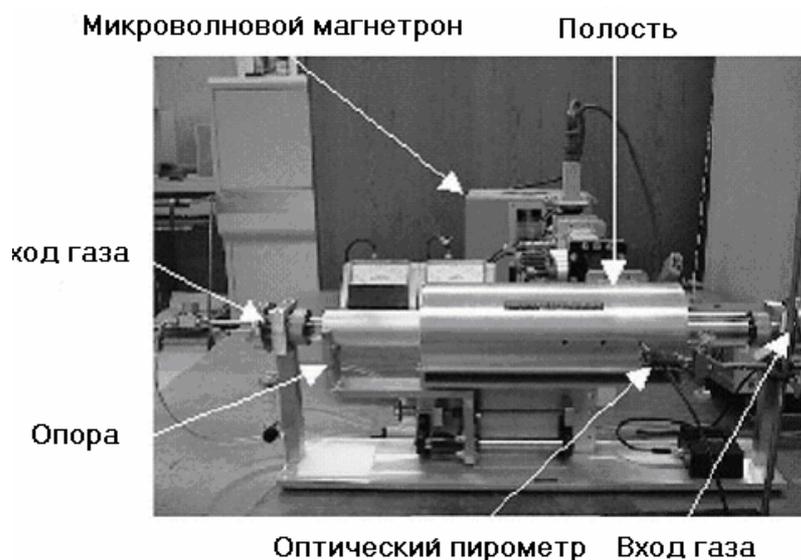


Рис. 6.6. Микроволновая ХОП-система для производства УНТ [6]

Для синтеза нанотрубок использовался катализатор, который готовился следующим образом: 8 г ацетата кобальта (24 % α -Co) растворялись в 25 мл воды и хорошо размешивались. Раствор смешивался с натриевым цеолитом и энергично перемешивался, что делало смесь однородной и превращало в полутвердую массу. Полученная смесь нагревалась в воздушной атмосфере до 120 °С. В результате получался порошок в виде серых гранул. 100 мг катализатора распределялось на подложке с помощью небольшой щетки. Аргон подавался в количестве 100 см³/мин через трубу, помещенную в полость, и затем включалось микроволновое устройство для нагрева подложки. Температура поддерживалась автоматически посредством оптического пирометра, который был сфокусирован на боковой поверхности подложки. Ацетилен вводился в реактор в количестве 30 см³/мин при 700 °С. После реакции, длившейся 30 мин, углеродный продукт отделялся от подложки и представлял собой порошок черного цвета. Изучение с помощью СЭМ показало, продукт представляет собой многослойные нанотрубки до 26 слоев толщиной 20...30 нм и длиной несколько микрометров.

Этот метод не требует вакуума и может быть использован для получения УНТ в больших объемах. Цеолит и окись алюминия, которые применялись для подложки кобальтового катализатора, обладают высокой температурной устойчивостью, что позволяет использовать энергию микроволн и осуществлять быстрый нагрев и охлаждение. Таким способом можно получить 100 г УНТ за 30 мин.

В патенте США [7] описан реактор (рис. 6.7), состоящий из печи 1, в которой располагают подложки 2 со слоем металлического катализатора 3 на основе Fe, Co, Ni или их сплавов. Печь обогревается электрической спиралью 4. Подложки установлены с зазором и помещены в желоб 5 так, что слой с катализатором расположен на стороне противоположной направлению потока 6 реагентного газа. Такое расположение подложки, по мнению авторов изобретения, обеспечивает более однородное реагирование по всей поверхности подложки со слоем каталитических частиц и позволяет предотвратить загрязнение продукта частицами аморфного углерода, падающими со стенок реактора. Через входной патрубок реактора 7 подаются последовательно газ для восстановления катализатора (аммиак, водород), углеродсодержащий газ (ацетилен, этилен, этан, пропилен, пропан, метан) для роста углеродных нанотрубок и газ для очистки нанотрубок от катализатора (аммиак, водород, кислород или их смеси). Для контроля скорости и времени роста углеродных нанотрубок предусмотрена подача газа носителя или разбавителя (аргон, водород).

В процессе восстановления катализатора реактор нагревается до температуры 700...1000 °С при атмосферном давлении или в условиях вакуума. В результате на подложке образуются наноразмерные изолированные частицы металлического катализатора.

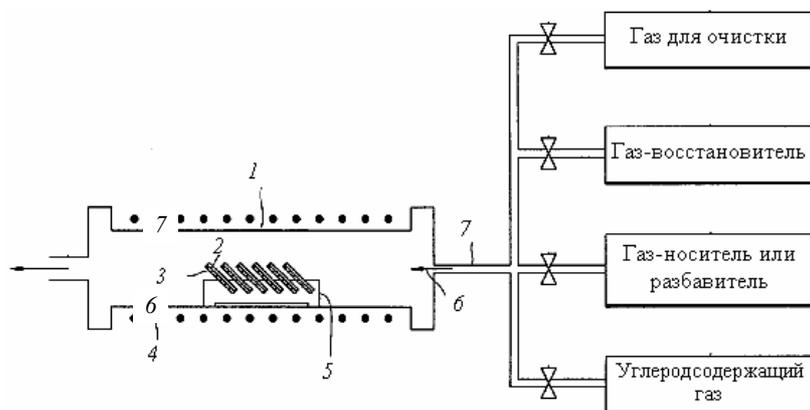


Рис. 6.7. Схема реактора для получения УНТ [7]:

1 – печь; 2 – подложка; 3 – слой катализатора; 4 – электрический нагреватель;
5 – желоб; 6 – поток реактанта газа; 7 – входной патрубок

Процесс синтеза ведут в течение 10...60 мин, при этом в реакционной зоне поддерживается температура 700...1000 °С, а расход углеродсодержащего газа составляет 20...200 см³/мин.

В процессе очистки нанотрубок температура в реакторе составляет 500...1000 °С, расход газа для очистки 20...200 см³/мин, а время процесса 10...30 мин.

Между стадиями процесса предусмотрено вытеснение оставшихся газов инертном.

В патенте США [8] представлена схема аппарата (рис. 6.8), обеспечивающая синтез нанотрубок на движущихся подложках.

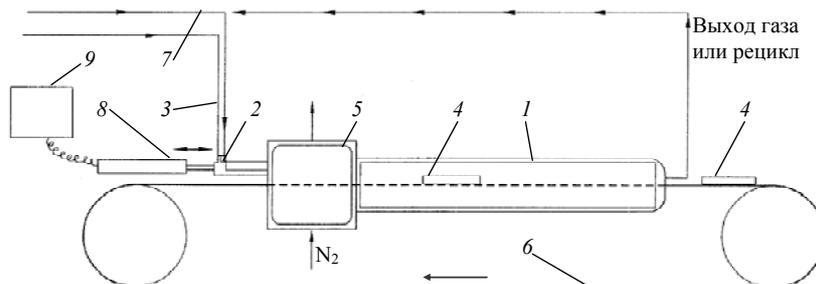


Рис. 6.8. Схема реактора с движущимися подложками [8]:

1 – обогреваемый реактор; 2 – газовый инжектор; 3 – линия подвода жидкого углеводорода с диспергированным в нем катализатором; 4 – подложка;
5 – камера вытеснения воздуха; 6 – ленточный конвейер; 7 – линия подачи инжектирующего газа; 8 – толкатель; 9 – контроллер толкателя

Аппарат включает обогреваемый реактор 1, газовый инжектор 2, обеспечивающий подачу и нанесение жидкого углеводорода с диспергированным в нем металлическим катализатором 3 на подложки 4, камеру вытеснения воздуха 5 и ленточный конвейер 6. В качестве инжектирующего газа выступает поток аргона или водорода 7, который в дальнейшем попадает в реактор 1. Толкатель 8 с контроллером 9 обеспечивают осевое перемещение газового инжектора 2.

Подготовленные подложки 4 сначала попадают в камеру вытеснения 5, где с помощью азота удаляется атмосферный воздух. Далее они с помощью конвейера 6 направляются в реактор 1, где при температуре 500...900 °С в течение 120 мин происходят испарение жидкого углеводорода, пиролиз, образование и рост нанотрубок на подложках с оставшимися каталитическими частицами металла.

Фирма ULVAC Technologies является одной из первых в мире компаний по разработке технологии селективного роста углеродных нанотрубок на подложке. В этой технологии используется газофазное химическое осаждение в плазме, источником которой служит СВЧ-генератор. Такой процесс позволяет получать в больших количествах нанотрубки высокой чистоты.

Оборудование для получения нанотрубок (рис. 6.9, 6.10) этой фирмы позволяет обеспечить:

- перпендикулярный рост нанотрубок относительно подложки;
- возможность селективного роста прямых нанотрубок на металлах, распределенных в стеклянной подложке.



Рис. 6.9. Установка CN-CVD-100



Рис. 6.10. Установки CN-CVD-400/800



Рис. 6.11. Установка GN-CVD-300



Рис. 6.12. Установка CN-CVD-200TH

В процессе роста температура подложки составляет 600 °С. Максимальный размер подложки в установках составляет 1, 4 и 8 дюймов.

ULVAC Technologies также выпускает установки для получения нановолокон (рис. 6.11). Графитовые нановолокна могут выращиваться на подложке размером 294 × 210 мм. Подложка может перемещаться в реакционной камере с помощью робота. В процессе роста температура подложки составляет 550 °С.

УНТ могут эффективно выращиваться каталитическим осаждением без сажеобразования в камере с избирательным нагревом инфракрасным золотым нагревателем. Эта технология позволяет получать одно- и многослойные УНТ. ULVAC Technologies разработала установку (рис. 6.12) для термического газофазного осаждения. УНТ длиной до 100 мм могут выращиваться с высокой скоростью по всей поверхности подложки.

Максимальный размер подложки 2 дюйма. Температура подложки – 1000 °С (инфракрасный обогрев). Газы для осаждения – CH₄, H₂ и опционально другие газы.

На рис. 6.13 представлена конструкция реактора для получения ОУНТ и МУНТ из смеси твердого углеводорода, например угля, и катализатора, содержащего переходные металлы [9].

Реактор содержит высокочастотный генератор 1, с помощью которого подводится энергия к водоохлаждаемой индукционной катушке 2, намотанной вокруг водоохлаждаемой реакционной трубы 3. В верхней части реактора установлен вибрационный питатель 4, обеспечивающий подачу порошкообразного угля с металлическим катализатором в поток аргона с давлением 300 торр.

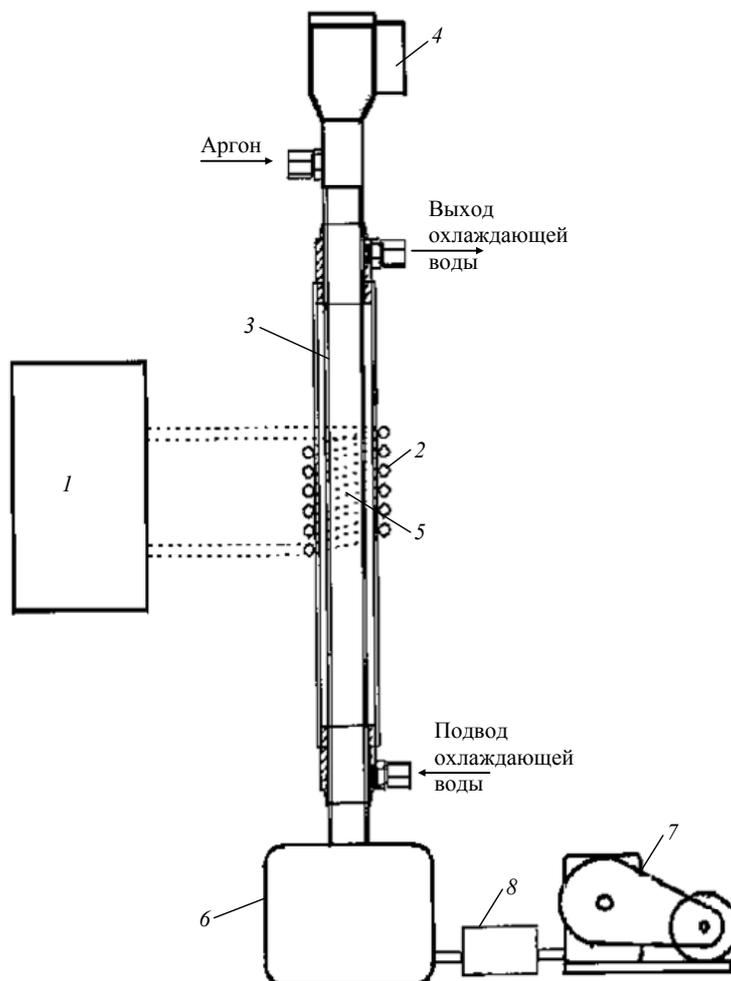


Рис. 6.13. Схема реактора синтеза УНТ [9]

Порошок попадает в плазменную зону 5, испаряется и на поверхности каталитически активных металлических частиц происходит образование и рост углеродных нанотрубок, которые поступают в камеру улавливания 6. Необходимое давление в реакторе обеспечивается с помощью вакуум-насоса 7 и регулятора давления 8.

В [10] предложен реактор, имеющий две зоны обогрева, в одной из которых расположен источник предкатализатора – фтолоцианины Fe (II), Ni(II), ферроцен или твердые полимерные материалы, а во второй – под

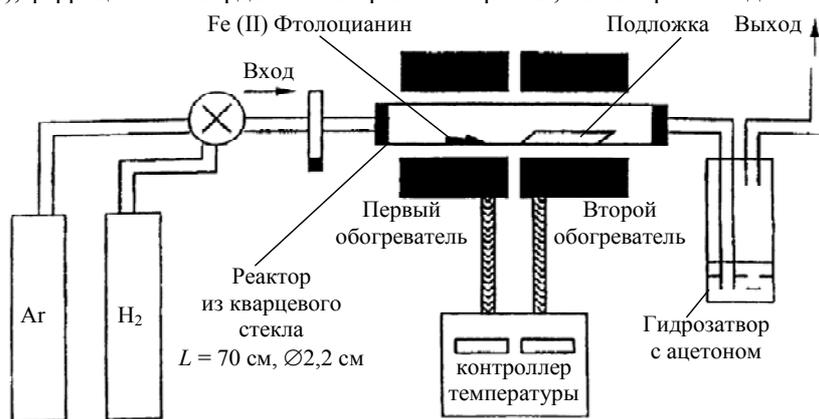


Рис. 6.14. Реактор для получения УНТ, имеющий две зоны обогрева [10]

ложка с каталитическим слоем, содержащим переходные металлы, такие, как Fe, Co, Al, Ni, Mn, Pd, Cr, их сплавы или оксиды (рис. 6.14). В качестве несущего материала подложки используются оксиды, карбиды, нитриды, сульфиды или бориды металлов, устойчивые при температурах пиролиза углеродсодержащих компонентов.

CVD-процесс ведут в среде водорода, аргона или их смесей при температуре 500...1100 °С.

Авторы разработки [11] (рис. 6.15) предложили формировать УНТ на подложке с каталитическим покрытием 1, используя спиральный нагреватель 2, расположенный в камере для химического осаждения углерода из газовой фазы 3. Подложка 4 в виде стержня или набора стержней с каталитическим покрытием 1 расположена внутри спирального

нагревателя 2. Камера CVD-процесса 3 изготовлена из инертного материала, например кварцевого стекла, и содержит входной патрубок 5 и выходной патрубок 6. Спиральный нагреватель может обогреваться известными способами, а также с помощью пропускания через него электрического тока. В последнем случае обогреватель изготавливают из вольфрама, молибдена или графита и подключают к источнику напряжения 7. Подложка 4 установлена в держателях 8 и также может обогреваться резистивным способом.

Удельная площадь покрытия подложки катализатором 1, содержащим железо, кобальт, хром, никель, палладий, титан или их сплавы, составляет 5...100 мг/см². При нанесении катализатора могут использоваться различные методы, такие как электрохимическое осаждение, напыление, золь-гель технология, химическое осаждение и др.

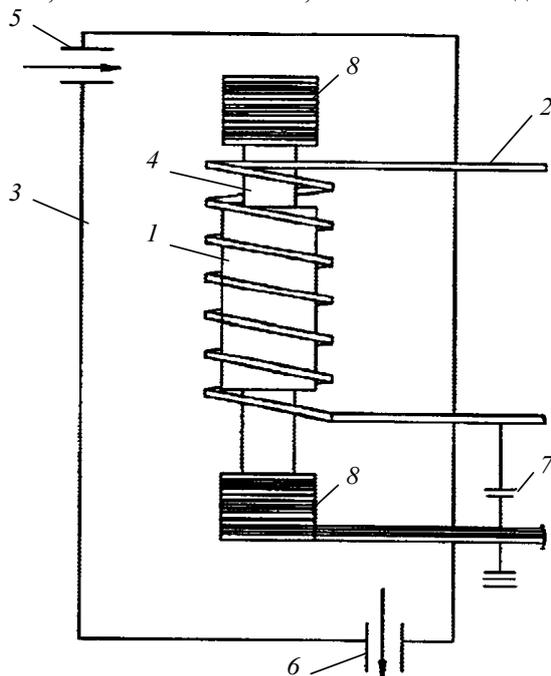


Рис. 6.15. Схема реактора синтеза УНМ [11]:

- 1 – подложка с каталитическим покрытием; 2 – спиральный нагреватель;
 3 – реакционная камера; 4 – подложка; 5 – входной патрубок;
 6 – выходной патрубок; 7 – источник электрического тока; 8 – держатель

Сначала из аппарата удаляется воздух методом вакуумирования или вытеснением с помощью инертного газа. Реакционная камера 3 нагревается спиральным обогревателем 2 до температуры 600...900 °С, а подложка 4 до температуры 650...900 °С. Далее в реакционную камеру 3 в течение 5...30 минут подается через входной патрубок 5 и удаляется через выходной патрубок 6 аммиак, который используется в качестве активатора катализатора. После этого в камеру 3 подают углеродсодержащие газы, такие, как ацетилен, этилен или их смеси. Реагентные газы могут быть смешаны с водородом или аргоном, а их расход в зависимости от давления (1...100 торр) составляет 2...50 см³/мин. Рост углеродных нанотрубок на подложке с катализатором происходит в радиальном направлении, и они легко могут быть удалены с подложки.

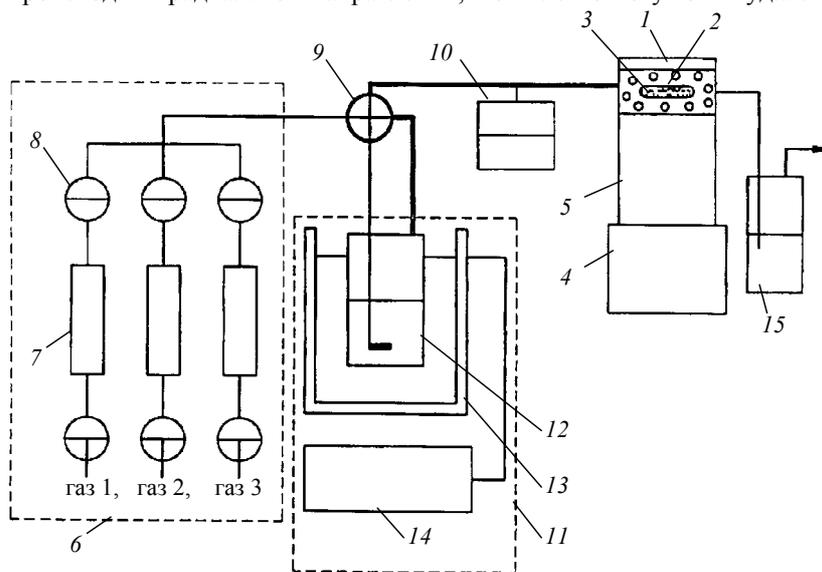


Рис. 6.16. Схема установки для синтеза УНТ [12]:

- 1 – реактор из кварцевого стекла; 2 – желоб; 3 – порошкообразный катализатор или катализатор на подложке; 4 – микроволновый излучатель; 5 – волновод; 6 – система подачи газов; 7 – регуляторы расхода; 8 – задвижки;
 9 – смесительный коллектор; 10 – контроллер температуры; 11 – блок подготовки углеродсодержащего газа; 12 – испаритель для жидких и твердых катализаторов или каталитических прекурсоров; 13 – водяная баня; 14 – циркуляционный насос; 15 – устройство для отвода пиролизных газов

Способ синтеза УНТ и устройство для его реализации представлены в [12]. Способ предполагает ввод катализатора в реактор и его локальный селективный прогрев до заданных параметров микроволновым излучением, высокочастотным, радиочастотным или лазерным нагревом. Рост нанотрубок при этом происходит непосредственно на нагретом катализаторе из смеси углеродсодержащих газов и сероводорода, водорода или инертных газов. Схема установки показана на рис. 6.16.

В [13] предлагается получать углеродные цилиндрические многослойные волокна, не содержащие аморфного углерода, с постоянным диаметром 35...70 нм и длиной превышающей 5 диаметров, имеющие внутреннюю полость, каталитическим осаждением углерода.

Рециркулирующий поток, содержащий СО вводится в вертикальную колонну (рис. 6.17), в которую подается питателем катализатор, получаемый сушкой при нормальной температуре водного раствора крахмала (2 %) с $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

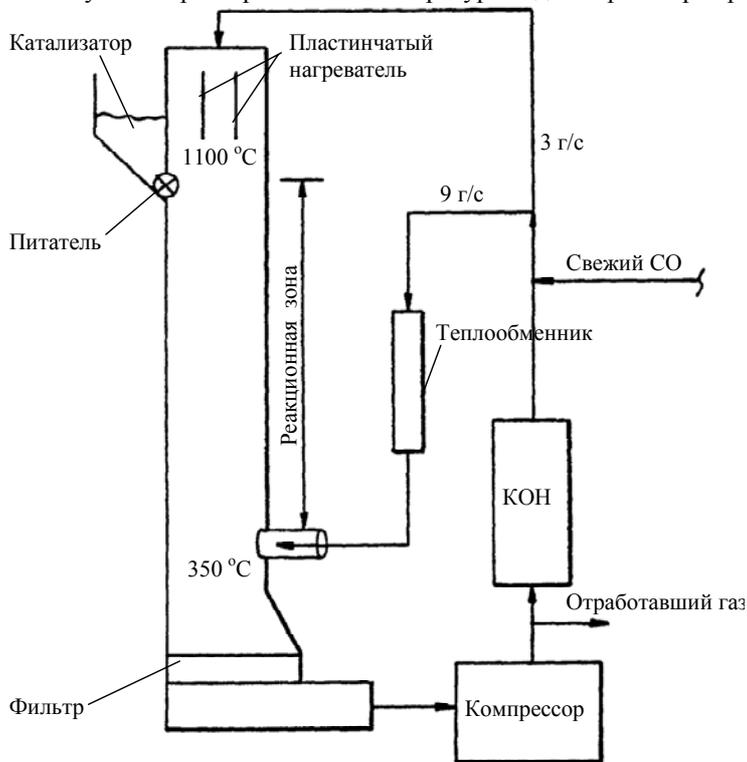


Рис. 6.17. Схема установки синтеза УНВ [13]

В верхнюю часть колонны диаметром 0,3 м и длиной 20 м вводится поток СО, который нагревается пластинчатым нагревателем до температуры 1100 °С. Газовый поток движется в реакционной зоне длиной 10 м со скоростью 0,16 м/с. Реакция может быть остановлена вводом холодного газа с температурой 100 °С. Углеродные нановолокна собираются на керамическом пористом фильтре, а проходящий через фильтр газ сжимается компрессором до 1,3 атм. Часть газа очищается, проходя через слой КОН в емкости с диаметром 0,5 м и длиной 2 м, часть удаляется перед добавкой свежей порции СО. После этого поток с расходом 9 г/с направляется в теплообменник и в нижнюю часть реакционной зоны колонны, а поток с расходом 3 г/с поступает в верхнюю часть колонны.

После 4 часов работы установка отключается и охлаждается. Керамический фильтр удаляется и с него снимается слой углеродных нановолокон.

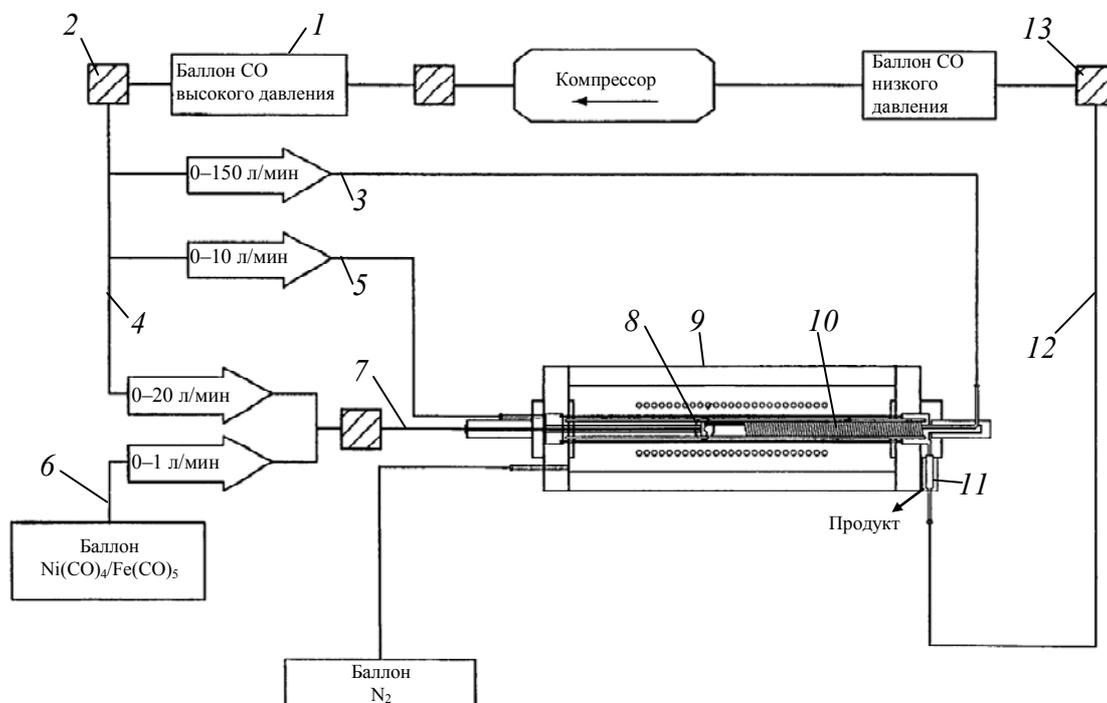


Рис. 6.18. Схема установки синтеза УНМ под давлением [14]:

1 – баллон с CO; 2 – фильтр; 3 – поток чистого монооксида углерода; 4 – транспортный поток; 5 – дополнительный поток CO; 6 – линия подачи катализаторного прекурсора; 7 – поток CO с катализатором; 8 – зона смешения; 9 – реактор; 10 – зона роста и отжига; 11 – сепаратор; 12 – линия рецикла; 13 – фильтр отделения CO₂

Интересный вариант высокотемпературного диспропорционирования монооксида углерода с использованием катализаторных прекурсоров (рис. 6.18) предложен в [14].

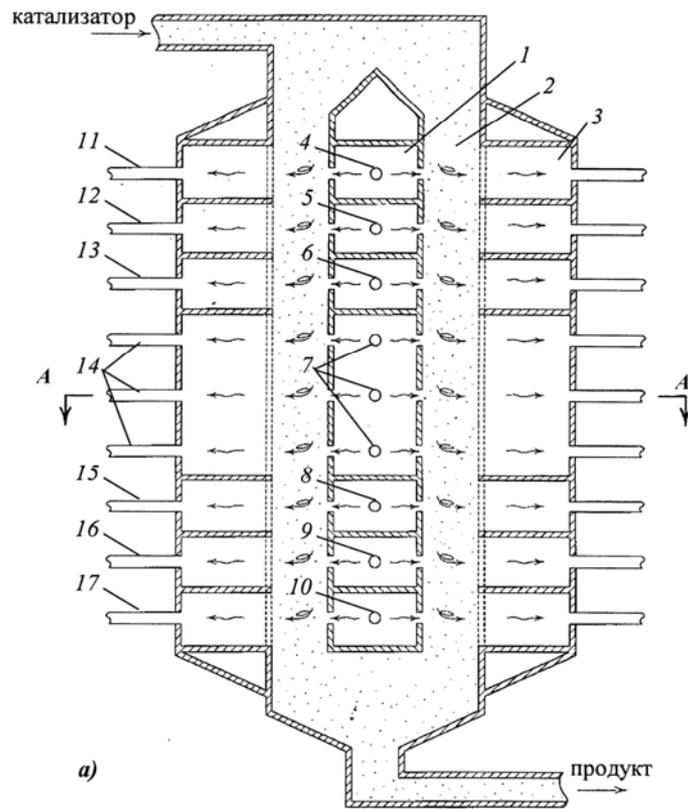
Установка включает источник CO высокого давления, порядка 30 атм. 1. После опциональной очистки в фильтре 2 поток разделяется на две составляющие – поток чистого монооксида углерода 3 и поток 4, транспортирующий катализатор. Дополнительно может отбираться часть газа 5 для подачи на вход реактора. Каталитический прекурсор из баллона подается по линии 6. Поток CO 4 с катализатором 7 и чистый поток CO 3 вводятся в зону смешения 8 реактора 9. Нагретый поток 3 вводится в зону смешения 8, в которую одновременно поступает CO, смешанный с предкатализатором, и смесь очень быстро нагревается до температуры синтеза однослойных углеродных нанотрубок 850...1250 °С за 1...100 мкс. Концентрация каталитического прекурсора поддерживается равной 0,4...40 кг/моль, а для предотвращения его досрочного разложения вне зоны смешения 8 температура потока 7 не должна превышать 200 °С.

В зоне смешения происходит быстрое образование и рост углеродных нанотрубок. Далее смесь попадает в зону роста и отжига 10, откуда попадает в сепаратор 11, где происходит отделение твердого продукта от газа, который по линии рецикла 12 направляется в фильтр для отделения CO₂ 13. Кроме этого, для выравнивания давления в реакторе предусмотрена подача под давлением азота в один из контуров реактора.

Оригинальная конструкция реактора непрерывного действия описана в патенте [15]. Суть патента – способ и аппаратура для производства УНТ, не имеющих дефектов. В основе метода – создание реакционной камеры, в которой происходит контактирование каталитических металлических частиц с необходимым количеством углеродсодержащего газа при температуре, обеспечивающей наиболее эффективный рост УНТ. Предусмотрено устройство, которое (по мере обеднения углеродсодержащей среды) дает возможность добавлять углеродсодержащий газ.

В изобретении воплощен способ, когда каталитические частицы экспонируются в различных условиях процессов выращивания, чем контролируется качество и форма получаемых УНТ.

Ниже рассмотрим устройство основного реактора (рис. 6.19, а), который состоит из трех концентрических камер. В центре аппарата расположена внутренняя секционированная камера 1 для подвода газов на различных стадиях получения углеродных нанотрубок, далее расположена кольцевая камера 2, в которой движется слой катализатора.



**Рис. 6.19. Вид продольного сечения реактора для получения УНТ (а);
поперечное сечение реактора по линии А-А (б):**

- 1 – внутренняя камера; 2 – кольцевая камера; 3 – наружная камера;
- 4 – патрубок ввода газа для предварительного нагрева катализатора;
- 5 – патрубок ввода газа для восстановления катализатора;
- 6 – патрубок ввода газа для повторного нагрева катализатора;
- 7 – патрубок ввода углеродсодержащего газа; 8 – патрубок ввода постреагентного газа; 9 – патрубок ввода охлаждающего газа;
- 10 – патрубок ввода газа для выжигания аморфного углерода;
- 11 – патрубок отвода газа предварительного нагрева; 12 – патрубок отвода газа после восстановления катализатора; 13 – патрубок отвода газов повторного нагрева; 14 – патрубок отвода прореагировавшего углеродсодержащего газа; 15 – патрубок отвода постреагентного газа;
- 16 – патрубок отвода охлаждающего газа;
- 17 – патрубок отвода газа после окисления аморфного углерода

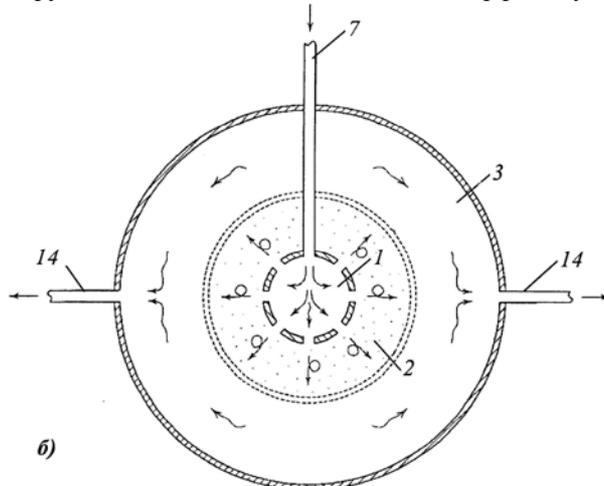


Рис 6.19. Продолжение

На периферии расположена секционированная камера вывода газов 3, участвующая в процессе синтеза и очистки УНТ. Наружная стенка кольцевой камеры 2 является перфорированной, и таким образом обеспечивает проход газов к периферии,

но задерживает катализатор. Внутренняя камера 1 и внешняя камера 3 разбиты на секции так, что поступающие газы, необходимые на различных стадиях синтеза, от входных патрубков 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 движутся в радиальном направлении к периферии через слой катализатора и попадают в соответствующие секции внешней камеры 3, откуда удаляются через выходные патрубки 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17.

На рис. 6.19, б показан разрез реактора в зоне подвода реагентного газа. В процессе работы реактора частицы катализатора непрерывно подаются в кольцевую полость камеры 2 и движутся к выходному патрубку, последовательно подвергаясь в разных секциях воздействию следующих газовых потоков, движущихся от центра реактора к его периферии:

- 1) газ для предварительного нагрева слоя катализатора (инерт под давлением с температурой 500...1200 °С);
- 2) газ для восстановления катализатора (H_2 , NH_3 под давлением с температурой 400...800 °С);
- 3) газ для повторного нагрева после восстановления катализатора (He , Ar , N_2 под давлением с температурой 500...1200 °С);
- 4) реагентный углеродсодержащий газ для получения углеродных нанотрубок (CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 или их смеси при температуре 500...1200 °С);
- 5) постреагентный газ для вытеснения углеродсодержащих газов из слоя частиц (He , Ar , N_2 под давлением с температурой 300...500 °С);
- 6) охлаждающий газ (He , Ar , N_2 с температурой 0...300 °С);
- 7) газ для выжигания аморфного углерода, содержащий 2...5 % O_2 с температурой 280...300 °С.

Кроме этого, авторы изобретения предусмотрели рецикл всех газов, участвующих в процессе получения углеродных нанотрубок, с возможностью их очистки и добавки свежих порций.

В том же патенте приводится схема непрерывно действующей установки для получения углеродных нанотрубок (рис. 6.20).

Установка включает реактор 1, работающий в режиме псевдоожижения катализатора. Сначала каталитические частицы поступают в камеру восстановления 2, где происходит восстановление катализатора водородом или аммиаком, нагретым до необходимой температуры. Затем они попадают в камеру подогрева 3, где нагреваются инертными газами, например гелием, и направляются в реактор 1, где оживаются потоком углеродсодержащего газа, поступающего по патрубку 4. В ходе роста нанотрубок в оживленном слое катализатора легкая фракция может покидать вместе с газообразными продуктами пиролиза реактор 1, поэтому на выходе устанавливается сепаратор 5 для отделения легкой фракции катализатора. Из сепаратора легкие частицы направляются в накопитель 6 для дальнейшей очистки и рецикла. Тем временем каталитические частицы, находящиеся в реакторе 1, взаимодействуют при заданных условиях с реагентным газом и удаляются по патрубку 7 в камеру охлаждения 8.

В камере охлаждения частицы взаимодействуют с инертным газом, например с гелием, и направляются в камеру окисления аморфного углерода 9. Из камеры окисления частицы попадают в накопитель 6.

Авторами приводятся основные положения, которые определяют его новизну. В процесс производства углеродных нанотрубок входит следующее:

- 1) Каталитические частицы, вводимые в реактор попадают на подложку и адсорбируются на ней, что способствует превращению углеродсодержащего газа в углеродные нанотрубки.
- 2) Удаление воздуха из каталитических частиц.
- 3) Уменьшение размера каталитических частиц путем экспонирования последних при температуре, близкой к температуре реакции.
- 4) Формирование УНТ с использованием катализатора осуществляется путем экспозиции каталитических частиц, нагретых до температуры реакции, при обычном давлении, что обеспечивает большую продолжительность взаимодействия углеродсодержащего газа с катализатором.
- 5) Углеродсодержащий газ должен быть текущим вокруг реагирующих каталитических частиц.
- 6) Охлаждение реактивных каталитических частиц.
- 7) Удаление аморфного углерода с каталитических частиц путем экспозиции частиц в окислительных средах.
- 8) Очищенные частицы катализатора на подложке должны существовать раздельно.
- 9) Имеется обработка, приводящая к отделению нанотрубок от катализатора.
- 10) Регенерация материала подложки и частиц катализатора, а также введение регенерированных частиц катализатора в реактор.

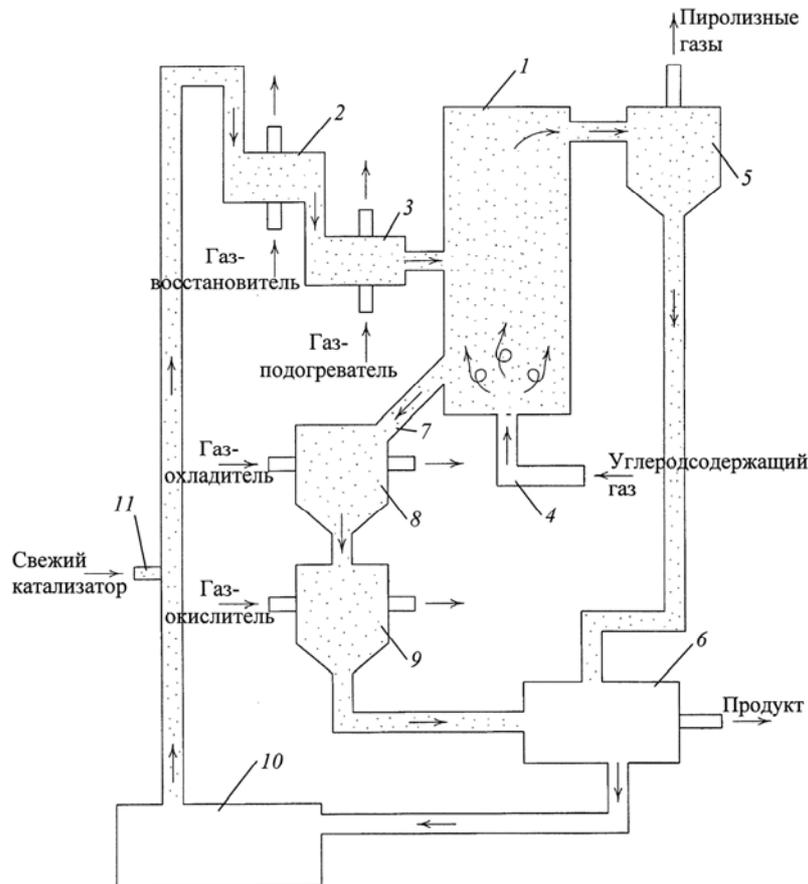


Рис. 6.20. Схема непрерывно действующей установки для производства углеродных нанотрубок

6.2. Реакторы с виброожиженным слоем катализатора

Максимальную площадь контакта фаз в системе газ–твердое обеспечивают аппараты с ожиженным слоем. Для мелкодисперсного катализатора наиболее приемлемым способом ожижения может оказаться виброожижение, которое практически исключает унос. Реактор с виброожиженным слоем описан в работе [16].

Реакция разложения углеводородов является эндотермической. По этой причине практическая реализация предлагаемого процесса в крупном масштабе связана с решением проблемы равномерного подвода в реактор большого количества тепла. Это может быть реализовано в аппарате с виброожиженным слоем катализатора (рис. 6.21).

Реактор состоит из корпуса 1, в котором содержится слой катализатора 2, узла подачи реагента 3, отводящего патрубка 4 и нагревателя 5. Слой катализатора в реакторе виброожижается с помощью вибропривода 6, подключенного к корпусу реактора.

В реактор диаметром 30 мм засыпалось 0,1 г гранулированного катализатора с размером частиц 0,2...0,5 мм, состоящего из 87 мас. % никеля, 3 мас. меди и 10 мас. оксида алюминия и содержащего в своем составе медь и никель в виде кристаллов медно-никелевых сплавов размером 5...160 нм. С помощью вибропривода катализатор приводился в виброожиженное состояние. Нагревателем температура катализатора доводилась до 550 °С, затем в виброожиженный слой катализатора подавался метан, который, проходя через слой катализатора, разлагался на углерод волокнистой структуры и водород. Расход метана поддерживался таким, чтобы обеспечивалось время контакта (в расчета на объем катализатора) реагента и катализатора, равное 0,03 с. Образовавшийся углерод оставался на катализаторе и полностью удерживался в реакторе. Процесс проводился до полной дезактивации катализатора.

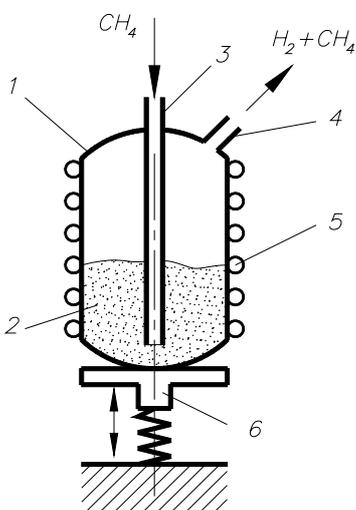


Рис. 6.21. Схема аппарата с виброожиженным слоем катализатора

При проектировании реакторов синтеза УНМ в виброожиженном слое возникает необходимость исследовать физико-механические свойства сыпучих реагентов, которые оказывают существенное влияние на характер вибрационного воздействия на реактор. К таким свойствам следует отнести насыпную плотность, истинную плотность, эквивалентный диаметр частиц, способность материала передавать вибрационное воздействие и т.п.

Задача усложняется тем, что в ходе процесса эти свойства значительно меняются из-за роста УНТ, вызывая необходимость регулирования, а иногда и изменения характера силового воздействия на реактор. Подача углеродсодержащего сырья в реактор также может вызывать нежелательные явления, например, создание неблагоприятной гидродинамической обстановки в аппарате и нарушение температурного режима в зоне реакции. С другой стороны, подача газообразного сырья позволяет снизить вибрационное воздействие на реактор вследствие создаваемой газом подъемной силы. При этом однородность слоя сохраняется.

Вариативность физико-механических свойств продуктов в ходе синтеза существенно затрудняет описание процессов, происходящих внутри реактора, формализованной математической моделью. Поэтому целесообразным представляется рассмотрение процесса,

происходящего внутри реактора, в квазистационарном состоянии. Это позволяет рассчитать параметры оборудования в "критических" условиях, с тем, чтобы обеспечить нормальную гидродинамическую обстановку. Под нормальной гидродинамической обстановкой понимается обеспечение отсутствия уноса твердой фазы из зоны реакции и сохранение однородности ожиженного слоя, например, при минимальном эквивалентном диаметре частиц или в тот момент, когда скорость газа будет наибольшей. В этом случае выполнение необходимых режимов в "критических" ситуациях позволит с высокой долей гарантии работать в "штатных" режимах.

В ходе экспериментальных исследований были определены некоторые свойства (коэффициент поглощения энергии k , коэффициент изменения высоты слоя k_H в зависимости от относительного ускорения вибрации j) УНМ "Таунит", позволившие при проектировании реакторов с виброожиженным слоем использовать достаточно простую и удобную методику расчета.

Коэффициент поглощения энергии k – способность слоя УНМ передавать вибрацию – определяли на экспериментальной установке (рис. 6.22).

Корпус ячейки 1 выполнен из органического стекла. Через днище корпус закрепляли на виброприводе, который обеспечивал гармонические колебания в вертикальном направлении. Вибропривод состоял из электродвигателя постоянного тока 2 и кривошипно-коромыслового механизма (ККМ) 3, соединенных с помощью ременной передачи 4. Возможность регулирования амплитуды колебаний обеспечивалась конструкцией ККМ. Контроль за амплитудой осуществляли индикатором часового типа ИЧ-10.

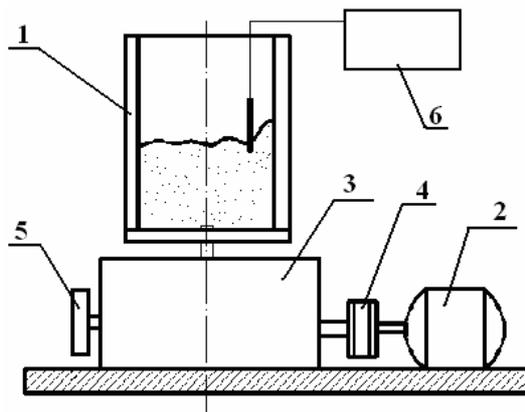


Рис. 6.22. Схема экспериментальной установки для определения коэффициента k

На выходном валу ККМ был установлен датчик импульсов 5, который подключался к электронному частотомеру ЧЗ-54, что позволяло контролировать частоту вибрации ω .

Интенсивность вибрации на свободной поверхности виброкипящего слоя измеряли с помощью модуля измерения вибрации ХМ-121 (поз. 6).

В первом опыте в ячейку засыпали УНМ, причем высоту слоя изменяли от 5 до 45 мм, далее измеряли относительное ускорение вибрации на открытой поверхности слоя j_c с помощью модуля измерения вибрации, а относительное ускорение

вибрации вибропривода вычисляли как $j = \frac{A\omega^2}{g}$. Значение амплитуды $A = 0,7$ мм в течение опыта не изменяли, а частоту

вибрации ω варьировали путем повышения напряжения на обмотке электродвигателя постоянного тока. Режим работы вибропривода устанавливали таким образом, чтобы наблюдалось интенсивное перемешивание слоя материала и были ярко выражены установившиеся циркуляционные контуры. После этого вычисляли значение коэффициента поглощения энергии k из уравнения $j_c = j e^{-kH}$. Результаты опыта представлены в табл. 6.1.

Во втором опыте УНМ были насыпаны в ячейку, так что высота слоя составляла 45 мм. Амплитуда вибрации корпуса ячейки $A = 0,7$ мм, частота $\omega = 78$ Гц. С помощью модуля измерения вибрации относительное ускорение вибрации j измеряли в слое материала на различной высоте от дна ячейки. Результаты опыта представлены в табл. 6.2.

Для дальнейших расчетов приняли среднее значение $k = 2,5$ 1/м.

Таблица 6.1

Н, 10^{-3} м	ω , Гц	j	j_c	k , 1/м
5	37	3,852581	3,8521	2,4967
10	40	4,225803	4,2247	2,6105
15	44	5,448208	5,4462	2,4574
20	47	6,216473	6,2134	2,4721
25	52	7,60948	7,6047	2,5137
30	59	9,79608	9,7887	2,5123
35	64	11,52679	11,5167	2,5014
40	70	13,78937	13,7756	2,4976
45	78	17,12133	17,1021	2,4975

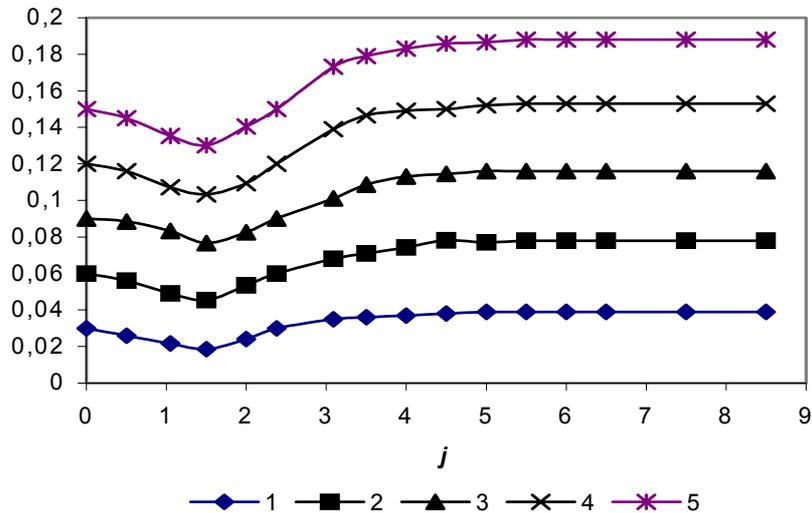
Таблица 6.2

$H, 10^{-3} \text{ м}$	j	j_c	$k, 1/\text{м}$
0	17,12133	17,12133	2,45
5	17,12133	17,11928	2,39
10	17,12133	17,11695	2,56
15	17,12133	17,11566	2,21
20	17,12133	17,11263	2,54
25	17,12133	17,11042	2,55
30	17,12133	17,10839	2,52
35	17,12133	17,10606	2,55
40	17,12133	17,10312	2,66
45	17,12133	17,10146	2,58

Известно [17], что ускорение вибрации убывает по высоте слоя сыпучего материала по экспоненциальному закону

$$\frac{A_c \omega_c^2}{g} = \frac{A \omega^2}{g} e^{-kH_i}, \quad (6.1)$$

где A_c, ω_c – амплитуда и частота вибраций на текущей высоте H_i от дна аппарата; A, ω – амплитуда и частота вибраций корпуса.



Зная экспериментальное значение коэффициента k , можно рассчитать относительное ускорение вибрации аппарата, необходимое для равномерного оживления всего слоя материала. Для УНМ j_c должно находиться в диапазоне 3 – 5, что иллюстрируют экспериментальные исследования по изучению изменения H в зависимости от j . Результаты приведены на рис. 6.23.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что интенсивное виброожижение начинается при значениях $j \approx 3$. Увеличение этого показателя до значений близких к 5 ведет к росту высоты виброожиженного слоя, а далее практически не меняется.

В диапазоне $j = 3 \dots 5$ изменение высоты слоя H описывается уравнением

$$H = H_0 e^{k_H j}, \quad (6.2)$$

где H_0 – высота неподвижного слоя; $k_H = 0,05$ – коэффициент изменения высоты слоя в зависимости от относительного ускорения вибрации.

Для проведения экспериментальных исследований процесса синтеза УНМ в условиях виброожижения был спроектирован и изготовлен лабораторный реактор (рис. 6.24).

Цель эксперимента – определение рациональных значений основных технологических параметров синтеза: массы катализатора, расхода углеродсодержащего газа и времени процесса. За критерий эффектив-

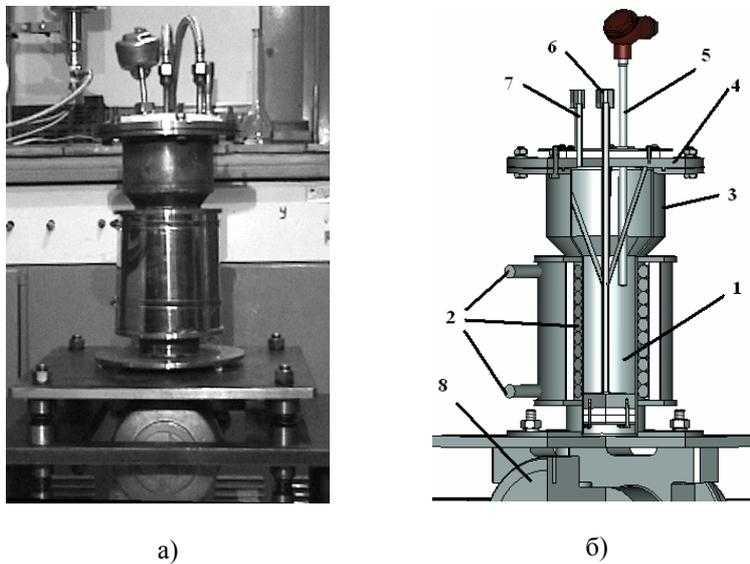


Рис. 6.24. Лабораторный реактор пиролиза углеводородов в виброоживленном слое катализатора:

а – фотография; б – трехмерная модель

ности принимали удельный выход продукта $K(\text{гC/гкт})$. Процесс вели при $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием катализатора Ni/Mg с размером частиц больше $0,063\text{ мкм}$.

Конструкция реактора представляет собой цилиндрическую обечайку 1, обогреваемую снаружи электрическим нагревателем 2. Корпус в верхней части снабжен коническим раструбом 3 для предотвращения уноса материала. В крышке корпуса 4 установлены термопара 5 типа ХА, конец которой заглублен в слой материала, патрубки подачи 6 и отвода газа 7. Реактор размещали на вибростоле 8. Источником вибрации служил вибропривод ИВ-99Н, предусматривающий регулирование амплитуды колебаний за счет изменения взаимного расположения дебалансов. Контроль температуры осуществляли с помощью измерителя ПИД-регулятора ОВЕН типа ТРМ10, а расход газа – ротаметром РМА-0,1 Г.

Высота виброоживленного слоя в ходе проведения экспериментов изменялась от 5 до 50 мм. Синтез УНМ осуществляли следующим образом. Навеску катализатора помещали в реактор, который герметизировался. После этого в реакционную зону подавали инертный газ (аргон) для удаления воздуха, включали нагреватель и вибропривод. При достижении температуры в реакционной зоне значения $600\text{ }^\circ\text{C}$ подачу аргона прекращали и подавали пропан-бутановую смесь. По истечении времени проведения процесса, которое в различных опытах варьировалось, отключали нагрев и вибропривод и снова проводили продувку аппарата инертном для удаления газообразных продуктов пиролиза. В токе инертного газа реактор охлаждался до температуры окружающей среды и из реактора извлекался полученный продукт.

Продувка реактора инертным газом перед подачей пропан-бутановой смеси в зону реакции необходима, поскольку предварительное восстановление катализатора или восстановление реакционной смесью в ходе постепенного подъема температуры приводит к формированию каталитических металлических частиц с широким распределением размеров и последующему росту углеродных отложений различной структуры с широким распределением диаметров нанотрубок. Вместе с тем формирование металлических частиц при высокой температуре непосредственно в условиях реакции, т.е. в условиях, для которых характерно образование зародышей с малым критическим радиусом, приводит к образованию однородных нанотрубок [18].

Изучение влияния массы катализатора на удельный выход продукта проводили следующим образом. Порошок Ni/MgO после взвешивания засыпался в реактор. Включался нагрев и вибропривод. Относительное ускорение вибрации составляло 3,8. После достижения температуры слоя величины $600\text{ }^\circ\text{C}$ подачу аргона прекращали и подавали углеродсодержащий газ (пропан/бутан = 70/30). Время процесса пиролиза составляло 30 мин. Полученный продукт извлекали и взвешивали. Результаты приведены на рис. 6.25.

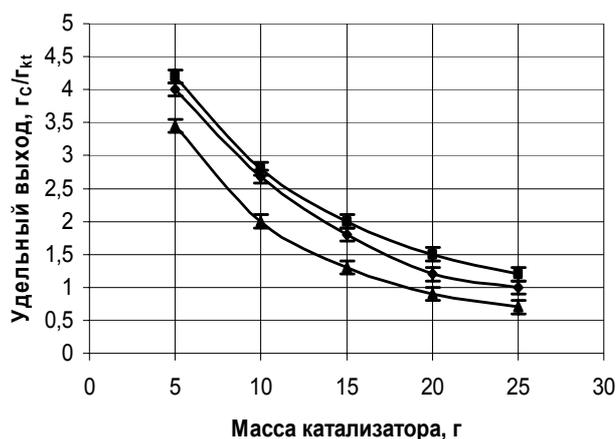


Рис. 6.25. Зависимость удельного выхода K продукта от массы загружаемого катализатора $m_{кт}$ при различных расходах газа и времени проведения процесса 30 мин:

1 – 40 л/ч; 2 – 50 л/ч; 3 – 60 л/ч

Установлено, что при увеличении массы катализатора при неизменных времени пиролиза и расходе газа удельный выход снижается, что можно объяснить низкой концентрацией пироуглерода в зоне реакции. Вместе с тем уменьшение массы загружаемого катализатора нецелесообразно, поскольку при таких параметрах не образуется виброожиженный слой катализатора, что приводит к неравномерному температурному полю в зоне реакции и ухудшает однородность получаемого продукта.

Увеличение расхода газа способствует увеличению K (рис. 6.26), однако при расходе газа выше 120 л/ч инициируется унос катализатора.

При значительных расходах газа (> 80 л/ч) наблюдалось существенное до 570 °С снижение температуры синтеза, что сопровождалось ростом количества аморфного углерода. Поэтому в последующих опытах углеводород предварительно подогревался в теплообменнике до температуры 450 °С, что позволило в ходе реакции избежать значительных колебаний температуры, тем самым стабилизировать условия пиролиза, обеспечить повышение удельного выхода продукта K и снизить объем примесей.

В результате изучения влияния времени проведения процесса на удельный выход продукта K установлено, что увеличение времени процесса способствует росту УНМ (рис. 6.27). При достижении значений 12...12,8 г/г_{кат} рост УНМ практически останавливается. Замедление роста УНМ и дальнейшее практически полное его отсутствие свидетельствуют о том, что катализатор теряет свою активность и дальнейшее проведение процесса является нецелесообразным.

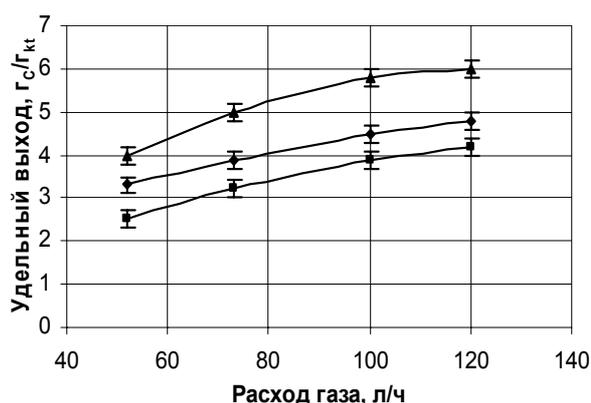


Рис. 6.26. Зависимость удельного выхода K продукта от расхода газа V_r при различной массе катализатора и времени проведения процесса 30 мин: 1 – 5 г; 2 – 7 г; 3 – 10 г

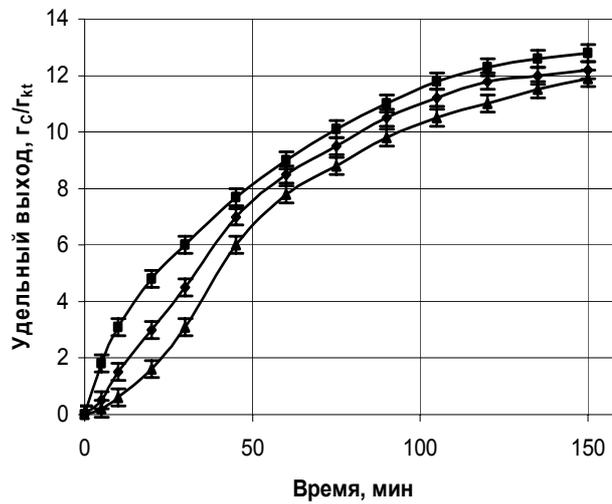


Рис. 6.27. Зависимость удельного выхода К продукта от времени t проведения процесса:

1 – расход газа 120 л/ч, масса катализатора 5 г; 2 – расход газа 100 л/ч, масса катализатора 7 г; 3 – расход газа 70 л/ч, масса катализатора 10 г

После обработки экспериментальных данных была получена зависимость, позволяющая оценить удельный выход продукта в реакторе каталитического пиролиза пропан-бутановой смеси в виброожиженном слое катализатора в зависимости от времени проведения процесса и коэффициента $k_{и}$, учитывающего избыток газа

$$k_{и} = f\left(\frac{V_{г}}{m_{кт}}\right), \quad (6.3)$$

где $V_{г}$ – расход газа, л/ч; $m_{кт}$ – масса катализатора, г.

Для катализатора Ni/Mg и пропан-бутановой смеси коэффициент $k_{и}$ выбирается из следующих соображений: при $V_{г} / m_{кт} > 45$

$$k_{и} = 1;$$

при $V_{г} / m_{кт} \leq 45$ $k_{и}$

$$k_{и} = \frac{1}{-5,4848 \cdot 10^{-3} \left(\frac{V_{г}}{m_{кт}}\right)^2 + 3,4564 \ln\left(\frac{V_{г}}{m_{кт}}\right) + \frac{m_{кт} 59,509}{V_{г}}}. \quad (6.4)$$

После определения коэффициента $k_{и}$ удельный выход продукта К рассчитывают по следующей зависимости [19]:

$$K = \frac{13(1 - e^{-k_{и}t})}{19e^{-k_{и}t} + 1}, \quad (6.5)$$

где К – удельный выход продукта, гС/гкт; t – время проведения процесса, мин.

Значения удельного выхода К, рассчитанные по формуле (6.5), при расходах газа 120 л/ч, 75 л/ч и массе катализатора 5 г сравнивали с экспериментальными, полученными в реакторе с виброожиженным слоем (рис. 6.28). Максимальное относительное отклонение составило $\Delta = 18\%$.

В результате экспериментальных исследований процесса получения УНМ в виброожиженном слое Ni/Mg катализатора были определены рациональные технологические параметры работы реактора при синтезе УНМ: амплитуда и частота вибрации, масса катализатора, расход газа, коэффициент поглощения энергии. Полученные зависимости позволили создать достаточно простую и удобную методику расчета реакторов для синтеза УНМ в виброожиженном слое.

Установлено, что относительное ускорение вибрации на поверхности виброожиженного слоя j_c должно находиться в диапазоне 3...5, значение коэффициента поглощения энергии $k = 2,5$ 1/м, время проведения процесса зависит от отношения расхода газа $V_{г}$ к массе катализатора $m_{кт}$. Отношение $V_{г} / m_{кт}$ должно выбираться таким образом, чтобы обеспечить отсутствие уноса материала из зоны реакции. При расходах газа более 80 л/ч требуется предварительный подогрев газа для обеспечения стабильного температурного режима в реакционном пространстве. Максимальное значение удельного выхода составило $K = 12...12,8$ гС/гкт.

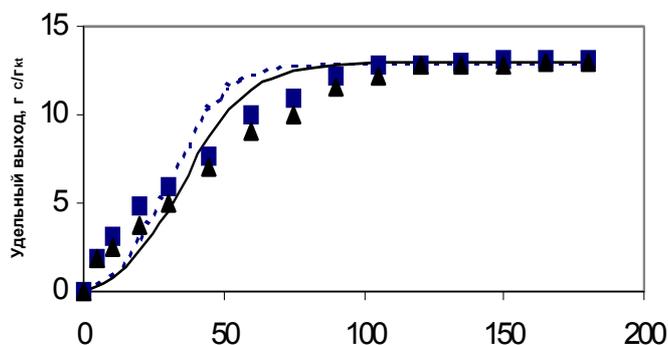


Рис. 6.28. Расчетные и экспериментальные зависимости удельного выхода К УНМ от времени пиролиза t :

--- $K_{расч}$ ($V_g/m_{kt} = 24$ л/г·ч); ■ $K_{эсп}$ ($V_g/m_{kt} = 24$ л/г·ч);
 - $K_{расч}$ ($V_g/m_{kt} = 15$ л/г·ч); ▲ $K_{эсп}$ ($V_g/m_{kt} = 15$ л/г·ч)

6.3. АППАРАТЫ ДЛЯ ВОЗГОНКИ И ДЕСУБЛИМАЦИИ ГРАФИТА

Плазменный метод получения углеродных наноматериалов по своей физической сущности наиболее близок к электродуговому сжиганию графитовых электродов.

Опытная установка [20], разработанная в институте физико-химических проблем керамических материалов РАН и ФГУП "НИИВТ им. С.А. Векшинского", состоит из следующих основных узлов: вакуумная камера, источник питания 60 кВт, вакуумная и газовая системы. Схема и фотография установки представлены на рис. 6.29 и 6.30.

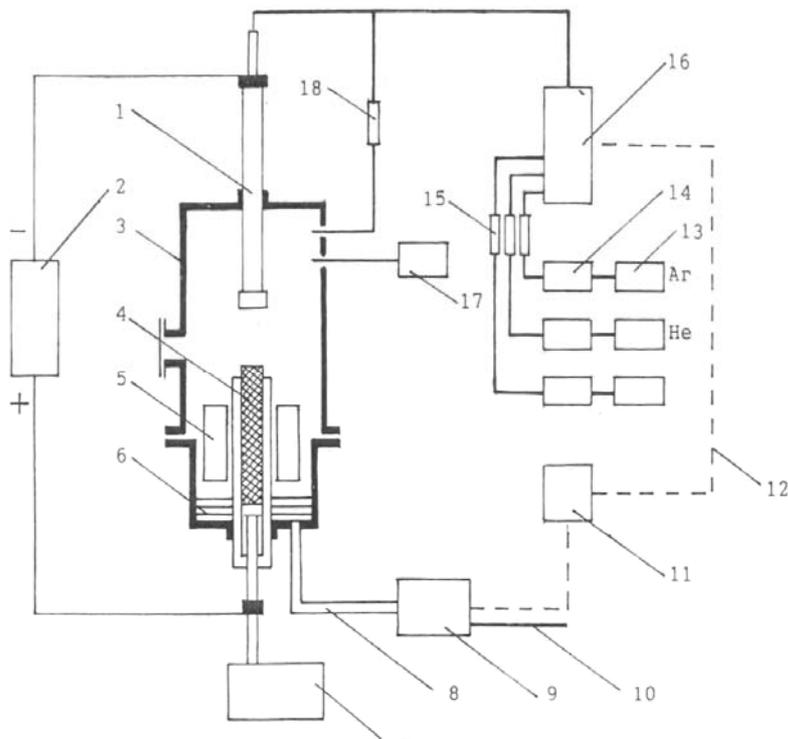


Рис. 6.29. Схема вакуумно-плазменной установки:

1 – плазмотрон; 2 – источник постоянного тока; 3 – камера установки;
 4 – испаряемый электрод; 5 – система охлаждения и осаждения паров материала электрода; 6 – фильтр; 7 – механизм подачи испаряемого электрода; 8 – вакуумпровод; 9 – вакуумный насос; 10 – газоотвод в вентиляционную систему; 11 – компрессор; 12 – байпасная линия при работе в режиме циркуляции; 13 – баллоны с аргоном, гелием и активными газами; 14 – система очистки газов; 15 – расходомеры газа; 16 – ресивер; 17 – вакуумметр; 18 – расходомер газа, подаваемого в камеру установки

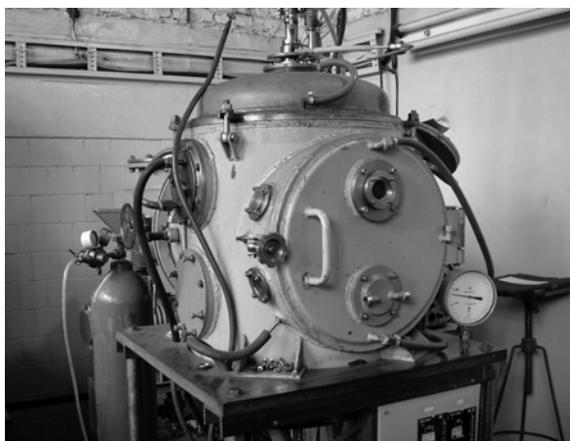


Рис. 6.30. Вакуумно-плазменная установка

В качестве источника нагрева графитового электрода (анод) использовали проточный вакуумный плазмотрон специальной конструкции. Графитовый анод диаметром от 6 до 35 мм устанавливали соосно плазмотрону с возможностью его свободного перемещения вдоль оси в процессе испарения.

Водоохлаждаемые коллекторы и дополнительные экраны для сбора продуктов синтеза устанавливали внутри камеры осесимметрично плазмотрону. Плазмообразующий газ (аргон) подавали в плазмотрон, а буферный газ (гелий) вводили в камеру установки. Давление в камере варьировали от 5 до 500 мм рт. ст. Ток и напряжение на плазмотроне изменяли в пределах, соответственно, от 100 до 500 А и от 15 до 50 В. Продолжительность процесса синтеза определялась массой испаряемого графитового электрода. Продукты синтеза и конденсации углерода собирали с коллекторов, экранов и внутренних узлов установки.

Результаты исследований показали, что в продуктах синтеза присутствуют фуллерены, нанотрубки, аморфный углерод, алмазоподобные структуры.

Классический вариант пиролитического синтеза УНМ с использованием реактора проточного типа и внешнего нагревателя (печи) имеет существенные ограничения. Синтез нельзя проводить в непрерывном режиме. При осаждении УНМ на поверхность размеры подложки ограничены размерами реактора. Температура синтеза, как правило, не превышает 1000...1100 °С. Кроме того из-за разогрева реактора по всей длине невозможно обеспечить высокие скорости нагрева и охлаждения реакционной смеси. В то же время именно эти факторы играют существенную роль при получении УНМ. В работе [21] предложен пиролитический метод синтеза УНМ, лишенный указанных ограничений.

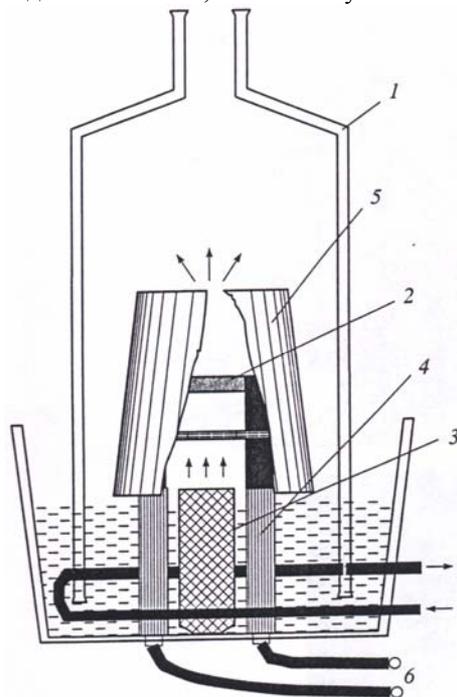


Рис. 6.31. Схема установки для синтеза наноматериалов:
 1 – кварцевый реактор; 2 – графитовый нагреватель; 3 – источник реагента;
 4 – тоководы; 5 – колокол из стеклоуглерода; 6 – источник тока

Для реализации предлагаемого метода использовалась экспериментальная установка, схема которой показана на рис. 6.31.

Нагрев реакционной смеси осуществлялся с помощью графитового резистивного нагревателя, введенного во внутреннее пространство реактора. Это позволяет отделить зону термической активации реакционной смеси от зоны осаждения продуктов и существенно увеличить температуру проведения процесса (по сравнению с традиционным пиролитическим методом), не увеличивая (или даже снижая) при этом температуру подложки, на которую осаждается

продукт. Таким образом, в предлагаемом методе пиролиз реагента происходит в сильно разогретой области вблизи нагревателя. Продукты реакции либо конденсируются на расположенной рядом с нагревателем подложке, либо удаляются из реакционной зоны вместе с образующимися газами. Другая отличительная особенность метода заключается в сверхбыстром нагреве паров реагента. Это достигалось максимально близким расположением охлаждаемого источника реагента к нагревателю.

Рабочей частью нагревателя служил графитовый стержень длиной 50 мм и диаметром 5 мм. Температура нагревателя варьировалась в диапазоне 1000...2000 °С. В качестве реагента использовался этанол, а также его смеси с водой, глицерином и ферроценом.

Синтез УНМ производили как с использованием катализатора, так и без него. Каталитической добавкой, вводимой в реакционную газовую смесь, служил ферроцен. В качестве катализатора на подложке использовали тонкие пленки различных металлов (железа, никеля, кобальта, а также сплава $Fe_{0,7}Cr_{0,2}Ni_{0,1}$).

Пленки металлов толщиной 100...200 Å осаждали методом термического испарения в вакууме.

В работе [22] представлены результаты по синтезу однослойных нанотрубок (ОНТ) при электродуговом испарении углеродных стержней, содержащих в качестве катализатора смесь Co / Ni или интерметаллид YNi_2 , сопоставлены выход ОНТ для разных катализаторов, оптимальные условия проведения процесса синтеза, а также особенности распределения ОНТ по диаметрам.

Синтез ОНТ проводили в установке, схема реактора которой представлена на рис. 6.32. Кроме реактора в установку входят источник постоянного тока, системы вакуумирования и напуска очищенного газа, блок регулируемой подачи катода, вольтметры и осциллограф. Установка позволяет варьировать следующие параметры процесса: величину тока и напряжения, скорость подачи катода, зазор между электродами, давление и состав среды и т.д.

Перед заполнением реактора рабочим газом графитовые стержни прогревались при 900 °С в вакууме (10^{-2} торр) для дегазации. В качестве неиспаряемого электрода (катода) использовали графитовые стержни диаметром 18 мм. Анод (испаряемый электрод) представлял собой графитовый стержень длиной 155 мм и диаметром 8 мм, в котором по центру высверливался канал диаметром 4 мм и глубиной 145 мм. В качестве катализатора использовали или смесь порошков кобальта и никеля в соотношении 3 : 1, или полученный гидридным диспергированием порошок YNi_2 . Полный канал заполнялся смесью графита и металлического катализатора в массовом соотношении 5,5 : 4 для Co/Ni и 1 : 1 для YNi_2 . Рассчитанная доля катализатора в испаряемой части стержня составляла 10...15 мас. %.

Испарение проводили в среде гелия, поддерживаемое постоянным давлением для разных опытов варьировалось в интервале 400...800 торр. Ток разряда менялся в разных опытах от 50 до 130 А при напряжении дуги от 20 до 30 В. В пределах одного опыта промежуток между анодом и катодом не менялся. Его величина задавалась и контролировалась специальным устройством и в разных опытах варьировалась от 1 до 4 мм. Расстояние от электродов до стенок охлаждаемой водой камеры составляло 70 мм. Продукты электродугового испарения металл-графитового электрода конденсировались на боковых стенках охлаждаемой камеры ("пристеночная" сажа), вокруг катода ("воротниковая" сажа) и непосредственно на катоде ("депозит") (рис. 6.33).

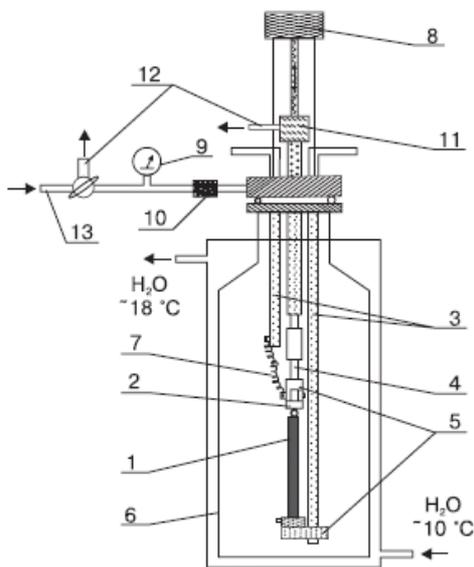


Рис. 6.32. Электродуговая установка для синтеза фуллеренов и нанотрубок:

- 1 – графитовый анод; 2 – графитовый катод; 3 – токовводы; 4 – керамический изолятор; 5 – молибденовые держатели; 6 – реактор; 7 – медный жгут; 8 – шаговый электродвигатель; 9 – вакуумметр; 10 – стеклянный фильтр; 11 – вакуумный порт; 12 – к вакуумным насосам; 13 – к системе подготовки газов

На дне реактора также осаждалось небольшое количество "шлака", но в нем практически не содержатся ОНТ, и в данной работе его не исследовали.

Электродуговой синтез проводился по известному методу Кретчмера-Хаффмана [23] в электродуговой установке [24] в атмосфере очищенного гелия при давлении 650 торр.

Графитовые электроды диаметром 8 мм и длиной 155 мм с углублением диаметром 4 мм и длиной 145 мм заполнялись смесью графит–никель–железо. Перед испарением электроды дегазировали при температуре 900 °С в вакууме (10^{-2} торр). Для электродугового испарения использовали графитовые стержни спектральной чистоты (примеси $< 10^{-3}$ %), карбонильное железо (99,5 %), карбонильный никель (99,5 %) с размерами частиц 20 мкм. Синтез проводился с использованием в качестве

катализатора чистого порошка железа, а также смесевых катализаторов, в которых соотношение порошков железа и никеля составляло $Fe : Ni = 3 : 1$, $Fe : Ni = 1 : 1$ при массовой доле металла в электроде $\sim 15\%$. Падение напряжения на дуге составляло 25 В при силе тока 90 А и межэлектродном расстоянии 3 мм. Конденсированный продукт испарения делили на 4 фракции в зависимости от места его нахождения. Непосредственно на катоде растет довольно плотный нарост, или депозит. Вокруг катода в процессе испарения образуется "воротник", в котором обычно и обнаруживаются однослойные углеродные нанотрубки. Воротниковая сажа может быть разделена на темную часть, расположенную ближе к депозиту, и светлую внешнюю часть. Кроме того на боковых стенках камеры конденсируется так называемая пристеночная сажа.

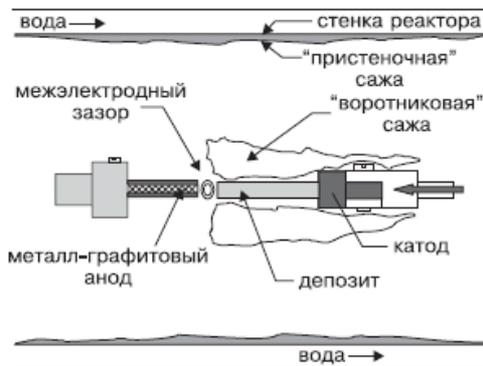
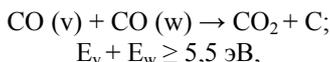


Рис. 6.33. Распределение продуктов электродугового испарения металл-графитовых электродов (повернуто на 90°)

Исходная концентрация бинарной каталитической смеси определяет размер металлических частиц в воротниковой части депозита, обуславливая тем самым механизм и оптимальные условия для синтеза ОНТ. Образование ОНТ возрастает при увеличении концентрации никеля в каталитической смеси до 30 % в последовательности $Fe < Fe_3Ni < FeNi < FeNi_3$.

В работе [25] предлагается новый способ получения углеродных наноматериалов в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления. В качестве исходного сырья для получения конечного продукта используется смесь природного газа (метан) с воздухом. Метод реализуется как при непосредственной обработке смеси метан-воздух плазмой, так и с предварительным осуществлением процесса каталитической конверсии метана и последующей обработке продуктов конверсии (CO и H_2) разрядом.

Одним из возможных механизмов образования УНМ может быть так называемая реакция диспропорционирования по схеме:



где $CO(v)$ и $CO(w)$ – колебательно-возбужденные молекулы оксида углерода. Превышение активного барьера реакции 5,5 эВ происходит за счет возбуждения верхних колебательных уровней молекул CO плазмой.

По своим электрическим характеристикам высоковольтный разряд атмосферного давления занимает промежуточное положение между тлеющим и дуговым разрядом. Он реализуется в относительно широком диапазоне постоянного напряжения (1...10 кВ) и тока (0,02...0,2 А).

Схема экспериментальной установки для получения УНМ изображена на рис. 6.34. Плазмохимический реактор состоит из двух частей (рис. 6.35). Верхняя часть представляет собой кварцевую трубу с внутренним диаметром 18 мм и длиной 100 мм. В нижней, металлической части реактора, происходит охлаждение газового потока и устанавливается подложка, на которой осаждается получаемый углеродный материал.

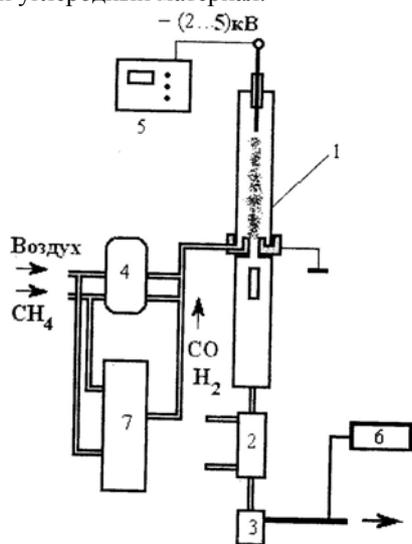


Рис. 6.34. Схема экспериментальной установки:

- 1 – плазмохимический реактор; 2 – холодильник;
- 3 – конденсатосборник; 4 – система газоснабжения;
- 5 – система электропитания; 6 – хроматограф;
- 7 – установка конверсии метана в водород

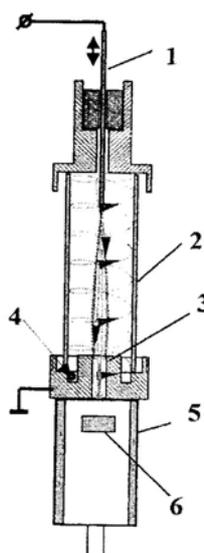


Рис. 6.35. Схема плазмохимического реактора

Перемещаемый катод 1 располагается в верхней части кварцевого корпуса реактора 2, а заземленный анод 3 – в нижней части. Анод имеет форму диска с центральным отверстием с острой кромкой, служащей для надежной привязки разряда. Отверстие предназначено для выхода газовой смеси из зоны реакции. Диаметр катода 4 мм, длина 220 мм. Нижний рабочий конец катода выполнен со сменным наконечником, позволяющим использовать различные материалы при изготовлении рабочей части электрода. Механизм перемещения катода обеспечивает изменение межэлектродного расстояния в диапазоне 0...60 мм. Подача газовой смеси производится тангенциально в анодной части реактора 4. При этом в разрядной зоне создается обратный вихревой поток, стабилизирующий разряд и охлаждающий стенку реактора. Охлаждение выходящего газового потока происходит непосредственно за анодом в металлической части 5 корпуса реактора. В верхней части зоны охлаждения устанавливалась подложка 6 для осаждения углеродных наноматериалов. Рабочая газовая смесь подготавливалась в двух вариантах.



Рис. 6.36. Экспериментальная установка

В одном варианте на вход реактора подавалась смесь метана с воздухом в соотношении 1 : 2,5, во втором – продукты конверсии метановоздушной смеси на платиновом катализаторе. В результате образовывалась смесь $\text{CO} : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 2 : 2$. Общий расход газовой смеси поддерживался на уровне 350 л/ч. Производительность экспериментальной установки (рис. 6.36) составила до 1 г/ч углеродного материала.

В [26] предлагается получать наноструктурный углерод при контакте углеродного пара с немагнитными переходными металлами, два из которых выбираются из следующего списка: рутений, родий, палладий, платина. Углеродный пар и частицы немагнитных переходных металлов производятся при помощи дугового разряда между анодом, состоящим из углерода и названных металлов, и катодом, расположенным напротив анода. Большая часть углеродных нанотрубок выделяется на катоде. Дуговой разряд происходит внутри реакционной камеры, заполненной инертным газом или смесью инертного газа с водородом под давлением 50...1500 торр. Авторы изобретения приводят схему реактора для получения УНТ (рис. 6.37).

Аппарат включает реакционную камеру 1 (вакуум-камеру), у которой имеется верхний фланец 2, нижний фланец 4, передний фланец 3 и задний фланец 5. Внутри реакционной камеры 1 расположены стержневые катод 6 и анод 7 друг напротив друга. Устройство подачи анода 8 обеспечивает постоянное расстояние между электродами. Катод 6 и анод 7 подключены к токоподводам 9 и 10, соответственно, на которые подается постоянный ток от внешнего источника. При запуске воздух из реактора вытесняется гелием с чистотой 99,9% и включается дуговой разряд. В области С на катоде происходит рост УНТ, в области В в 2 является – катодная сажа, а в области А – камерная сажа.

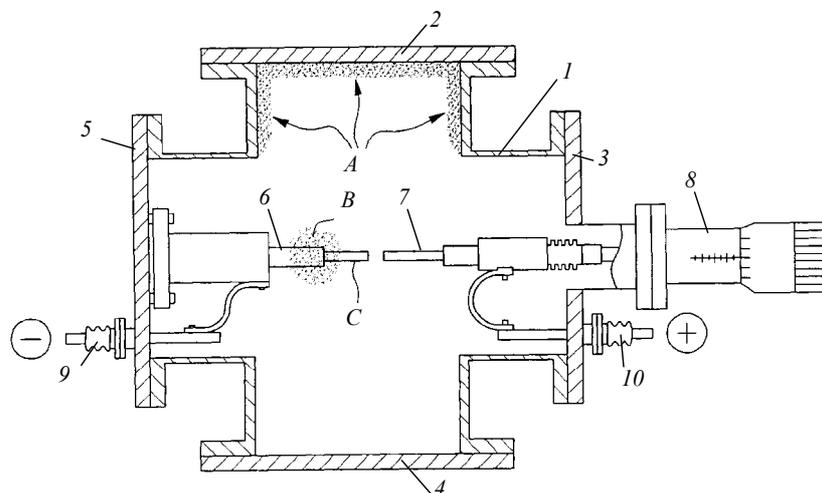


Рис. 6.37. Схема реактора для получения УНТ [26]:

- 1 – реакционная камера; 2 – верхний фланец; 3 – передний фланец;
 4 – нижний фланец; 5 – задний фланец; 6 – катод; 7 – анод;
 8 – устройство подачи анода; 9, 10 – токоподводы

В [27] представлены основные стадии процесса синтеза УНТ подводом индуктирующего электрического тока к углеродным (графит, активированный уголь) аноду и катоду в условиях благоприятных для выделения наноструктурного углеродного материала. При этом катод по габаритам больше чем анод. Предпочтительным считается использование индуктирующего электрического тока, как при дуговой сварке. Для синтеза не требуется герметичной камеры, а достаточно лишь реакционную зону накрыть кожухом. Данный метод позволяет получать высококачественные ОУНТ без использования катализатора.

На рис. 6.38 схематически представлен вариант конструктивного оформления установки для получения нанотрубок описанным методом. Установка включает цилиндрический катод 1, частично помещенный в охлаждающую ванну 2, наполненную водой. Катод имеет центральное отверстие 3. Для удержания катода в горизонтальном положении используется зажим 4, подключенный к земляному кабелю 5 сварочного трансформатора 6. Анодный узел 7 имеет возможность вертикального перемещения и закреплен на держателе 8. Углеродный стержень 9 помещен в анодный узел 7 и закрыт кожухом 10. В установке предусмотрено охлаждение анодного узла 7 водой и подача через него инертного газа, например гелия.

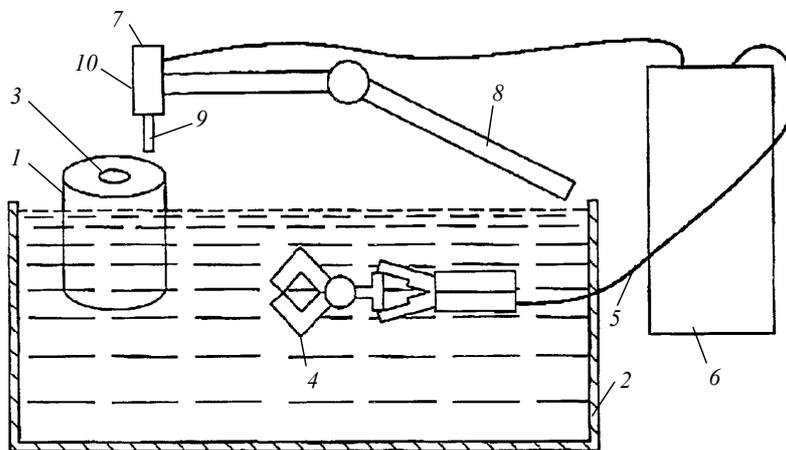


Рис. 6.38. Схема установки для получения УНТ [27]:

- 1 – цилиндрический катод; 2 – охлаждающая ванна; 3 – центральное отверстие; 4 – зажим; 5 – земляной кабель; 6 – трансформатор; 7 – анодный узел; 8 – держатель; 9 – углеродный стержень; 10 – кожух

В процессе работы установки катод 1 диаметром 5,08 см с внутренним отверстием 3 диаметром 1,6 см помещается в охлаждающую ванну 2 с выступом над поверхностью воды приблизительно на 5,08 см. Графитовый стержень 9 диаметром 0,3 см устанавливается в анодный узел 7 и накрывается кожухом в виде колокола высотой 30,5 см. Анод располагается над торцевой поверхностью катода на высоте, равной половине диаметра катода, и это расстояние поддерживается все время процесса. Процесс ведут периодически. УНТ, выделившиеся на верхней торцевой части катода, удаляются и отправляются на очистку, а графитовый стержень 9 обновляется. Авторы изобретения утверждают, что за один цикл работы, длящийся 3 минуты, в установке можно получать до 1 грамма ОУНТ.

Метод получения ОУНТ из углеродсодержащих жидкостей дуговым разрядом между электродами, не содержащими каталитически активных металлов и при их присутствии в электродах, может быть реализован в аппарате, предложенном в [28].

Аппарат (рис. 6.39) содержит пару охлаждаемых электродов 1 и 2, генерирующих дуговой разряд в вакуум-камере 3. Electrodes изготовлены из тугоплавких металлов, например молибдена, вольфрама, тантала. В случае использования электродов из углерода с вкраплениями катализаторных металлов может быть повышен выход УНТ.

На начальной стадии синтеза с помощью вакуум-насоса в камере 3 создается разрежение 1,3 Па или ниже. Несущий газ (He, Ar, H₂, N₂, O₂ или CO₂) из баллона 4 вместе с углеродсодержащей жидкостью (этанол, метанол, керосин, бензин, органические масла и др.) из обогреваемой емкости 5 поступает по трубке 6 через распылительное сопло 7 в дуговой разряд между электродами. В процессе синтеза в камере 3 поддерживается давление в пределах 1,3...93,3 кПа. Для предупреждения образования аморфного углерода электроды снабжены модулями охлаждения 8, а зазор между катодом 1 и анодом 2 поддерживается с помощью регулятора 9 равным 0,1...10 мм. Под действием электрической дуги (10...1000 А, 10...40 В) происходит испарение и разложение углеродсодержащей жидкости, при этом УНТ образуются на торцевой поверхности катода 1 и осаждаются на стенках вакуум-камеры 3.

В [29] описан способ получения УНТ дуговым разрядом между углеродными электродами, помещенными в жидкий азот (рис. 6.40).

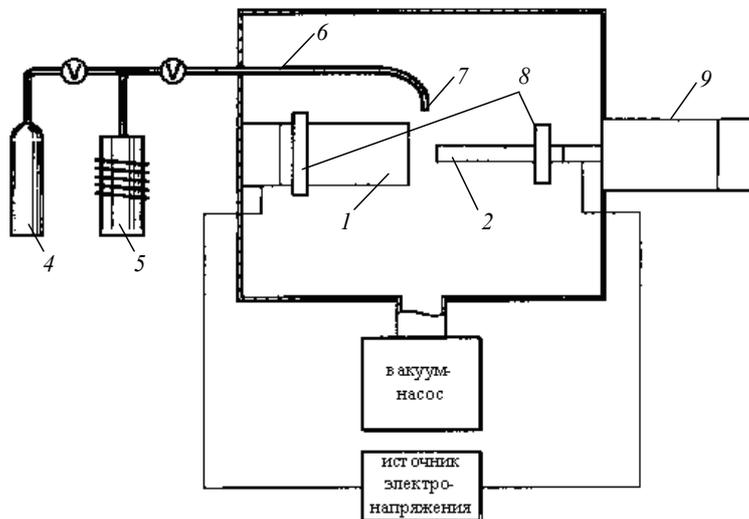


Рис. 6.39. Аппарат для получения ОУНТ дуговым разрядом [28]:

- 1 – катод; 2 – анод; 3 – вакуум-камера; 4 – баллон с несущим газом;
5 – емкость с углеродсодержащей жидкостью; 6 – патрубок подачи реагентов;
7 – распылительное сопло; 8 – модули охлаждения электродов;
9 – регулятор положения электродов

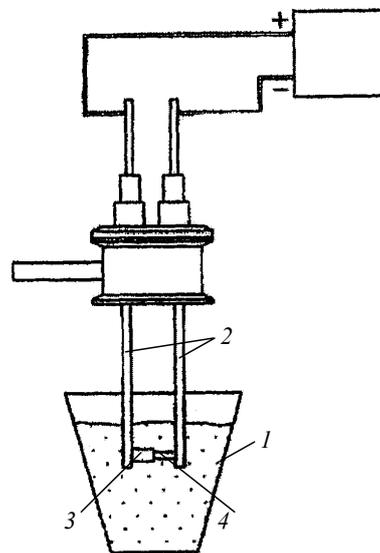
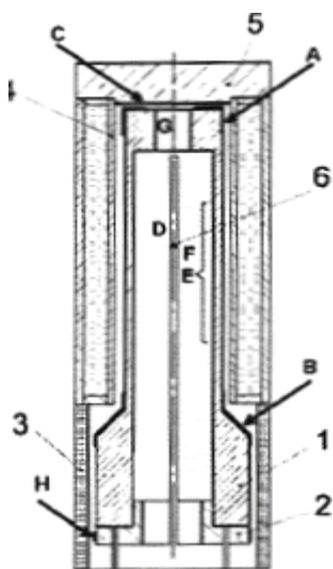


Рис. 6.40. Схема установки синтеза УНТ дуговым разрядом [29]:

- 1 – резервуар; 2 – медный стержень; 3 – катод; 4 – анод

Рис. 6.41. Схема установки:

- 1, 5 – графитовые нагреватели;
2 – контактное кольцо, закрепленное на нержавеющей стержне двумя болтами; 3 – поддерживающее графитовое кольцо; 4 – графитовый экран; 6 – центральный стержень

Аппарат для реализации этого способа содержит резервуар 1 с жидким азотом, в который помещены два медных стержня 2. На них закреплены графитовые катод 3 и анод 4. При подаче постоянного электрического тока (18 В, 80 А) в течение 10 секунд на поверхности катода 3 происходит образование и рост УНТ, при этом наиболее качественные из них (30... 80 нм) получаются в области действия электрической дуги.

В работе [30] предпринята попытка получить нанотрубки под высоким давлением в присутствии азота. Использовались несколько значений давлений – до 75 МПа. Схема установки показана на рис. 6.41. А, В, С – зоны отложения продукта. Е – область максимальной температуры (испарение углерода). F, G – место расположения термопар. Н – болты из нержавеющей стали.

Зона с самой высокой температурой (Е) нагревалась до 1800 °С. В зонах А и С достигалась температура выше 1400 °С, в то время как в нижней части не превышала 1300 °С. Полученные углеродные материалы снимались с зон А, В, С и Н. Большинство углеродных материалов было получено в зонах А, В и С. Более высокое давление азота увеличивало

количество углеродного материала и вело к увеличению многообразия углеродных наноструктур. Морфология наноструктур зависела от температуры в зоне образования осадков.

Литература к главе 6

1. Мележек, А.В. Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосаженных металлооксидных катализаторах / А.В. Мележек, Ю.И. Семенцов, В.В. Янченко // Журнал прикладной химии. – СПб. : Наука, 2005, июнь. – Т. 78, Вып. 6. – С. 938 – 944.
2. Образование углеродных нанотрубок при каталитическом пиролизе углеводородов с железосодержащим катализатором / С.Ю. Царева, Е.В. Жариков, И.В. Аошкин, А.Н. Коваленко // Известия вузов. Электроника. – 2003. – № 1.
3. Царева, С.Ю. Влияние природы катализатора и параметров синтеза на морфологию многослойных углеродных нанотрубок, получаемых методом каталитического пиролиза углеводородов / С.Ю. Царева // Микросистемная техника. – 2004. – № 1. – С. 26 – 31.
4. О перспективах синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом углеводородов при ультразвуковом распылении реакционной смеси / Е.В. Жариков, С.Ю. Царева, А.Н. Коваленко, А.М. Даценко // Тезисы IV Междунар. конф. "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии". – Кисловодск–Ставрополь : СевКавГТУ, 2004. – 492 с.
5. CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO_3 catalyst support for large-scale production / E. Couteau, K. Hernadi, J.W. Seo, L. Thien-Nga, Cs. Miko, R. Gaal, L. Forro // Chemical Physics Letters. – 2003. – Vol. 378(1, 2). – P. 9 – 17.
6. Vijay, K. Varadan and Jining Xie Large-scale synthesis of multi-walled carbon nanotubes by microwave CVD / K. Vijay // Smart Materials Struct. – 2002, 11 august. – N 4. – P. 610 – 616.
7. Пат. 6350488 США, МКИ D 01 F 9/127, D 01 F 9/12, C 01 B 31/02, C 01 B 31-00, H 01 J 9/02. Метод массового производства высококачественных углеродных нанотрубок вертикально выровненных над крупными подложками с использованием CVD-процесса / Cheol-jin Lee, Jae-eun Yoo. 26 фев. 2002.
8. Пат. 7160531 США, МКИ D 01 C 5/00, D 01 E 9/12. Процесс непрерывного получения выровненных углеродных нанотрубок / David N. Jacques, Rodney J. Andrews. 9 янв. 2007.
9. Пат. 7052667 США, МКИ D 01 F 9/12. Способ получения однослойных углеродных нанотрубок в высокочастотной плазме / Raouf O. Loutfy, Alexander P. Moravsky, Timothy P. Lowe. 30 мая 2006.
10. Пат. 6866801 США, МКИ B 82 B 3/00, C 01 B 31/02. Процесс получения выровненных углеродных нанотрубок / Albert Mau, Li-ming Dai, Shaoming Huang. 15 марта 2005.
11. Пат. 6699525 США, МКИ C 23 C 16/26, C 23 C 16/46, D 01 F 9/127. Способ формирования углеродных нанотрубок и аппарат для его реализации / Ahalapitiya H. Jayatissa. 2 марта 2004.
12. Пат. 6759025 США, МКИ D 01 F 9/12. Метод синтеза углеродных нанотрубок и используемые аппараты / Eun-Hwa Hong, Kun-Hong Lee, Chang-Mo Ryu, Jong-Hoon Han, Jae-Eun Yoo. 6 июля 2004.
13. Пат. 5165909 США, МКИ D 01 F 9/12, D 01 C 5/00, B 32 B 9/00. Углеродные волокна и способ и получения / Howard G. Tennent, James J. Barber, Robert Hoch. 24 нояб. 1992.
14. Пат. 6761870 США, МКИ D 01 F 9/12. Газофазное образование и рост однослойных углеродных нанотрубок с использованием CO под высоким давлением / Richard E. Smalley, Ken A. Smith, Daniel T. Colbert, Pavel Nikolaev, Michael J. Bronikowski, Robert K. Bradley, Frank Rohmund. 13 июля 2004.
15. Пат. 6413487 США, МКИ D 01 F 9/12. Метод и аппаратура для производства углеродных нанотрубок / Daniel E. Resasco, Boonyarach Kitiyanan, Walter Alvarez, Leandro Balzano. 2 июля 2002.
16. Пат. 2064889 РФ, МКИ C 01 B 003/26, C 01 B 031/02. Способ получения водорода и углеродного материала / Л.Б. Авдеева, О.В. Гончарова, Г.Г. Кувшинов, В.А. Лихолобов В.Н. Пармон. 8 окт. 1996.
17. Членов, В.А. Виброкипящий слой / В.А. Членов, Н.В. Михайлов. – М. : Наука, 1972. – 344 с.
18. Усольцева, А.Н. Физико-химические основы каталитического синтеза углеродных нанотрубок : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.15 / А.Н. Усольцева. – Новосибирск, 2007. – 19 с.
19. Меметов, Н.Р. Перспективы промышленного синтеза углеродных нановолокон каталитическим пиролизом углеводородов / Н.Р. Меметов, А.А. Пасько, А.Г. Ткачев // Теоретические и экспериментальные основы создания нового оборудования : сб. тр. VII междунар. науч. конф. – Иваново, 2005. – С. 213 – 216.
20. Получение углеродных наноматериалов методом вакуумно-плазменного синтеза / К.А. Солнцев, П.И. Иващенко, А.Л. Емельянов, Л.С. Шац // Тезисы докладов конференции "Нанотехнологии – производству-2006", 29–30 ноября, г. Фрязино. – Фрязино, 2006. – С. 168–169.
21. Редькин, А.Н. Получение углеродных нановолокон и нанотрубок методом сверхбыстрого нагрева паров этанола / А.Н. Редькин, Л.В. Маляревич // Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39, № 4. – С. 433 – 437.
22. Исследование продуктов электродугового испарения металл-графитовых электродов / Б.П. Тарасов, В.Е. Мурадян, Ю.М. Шульга, Н.С. Куянок, В.М. Мартыненко, З.А. Румынская, О.Н. Ефимов // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE). – 2002. – № 6. – С. 4 – 11.
23. Solid C60-a new form of carbon / W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman // Nature. – 1990. – Vol. 347. – P. 354.
24. Электродуговой синтез углеродных нанотрубок / В.Е. Мурадян, Б.П. Тарасов, Ю.М. Шульга [и др.] // Сб. трудов VII Междунар. конф. "Водородное материаловедение и химия гидридов металлов". – Алушта, 2001. – С. 548 – 551.
25. Синтез углеродных нанотрубок в неравновесных условиях. Фуллерены и фуллереноподобные структуры / С.А. Жданок, И.Ф. Буюков, А.П. Чернухо, А.В. Крауклис, А.П. Солнцева, А.Е. Шашков // Сб. науч. тр. / Национальная академия наук Беларуси ; Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова. – Минск, 2005. – С. 32 – 40.
26. Пат. 6455021 США, МКИ D 01 F 9/12. Метод получения углеродных нанотрубок / Yahachi Saito. 24 сент. 2002.

27. Пат. 6740224 США, МКИ С 25 С 1/00, С 01 В 31/00. Метод производства углеродных нанотрубок / Jeanette M. Benavides, Henning W. Leidecker, Jeffrey Frazier. 25 мая 2004.
28. Пат. 6884404 США, МКИ D 01 F 9/12. Способ производства углеродных нанотрубок и/или фуллеренов и аппарат для его реализации / Kazunori Anazawa, Kei Shimotani, Hiroyuki Watanabe Masaaki Shimizu. 26 апр. 2005.
29. Пат. 5753088 США, МКИ С 01 В 31/00. Метод получения углеродных нанотрубок / Charles Howard Olk. 19 мая 1998.
30. Formation of N- containing C-nanotubes and nanofibres by carbon resistive heating under high nitrogen pressure / V.D. Blank, E.V. Polyakov, D.V. Batov, B.A. Kulnitskiy, U. Bangert, A. Gutierrez-Sosa, A.J. Harvey, A. Seepujak // *Diamond and Related Materials*. – 2003. – Vol. 12. – P. 864 – 869.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА И АППАРАТУРА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА УНМ
"ТАУНИТ"

Трудности перехода от лабораторных результатов к созданию установок синтеза значительной производительности часто являются непреодолимыми из-за очевидной специфики промышленных технологий. Это требования к безопасности эксплуатации оборудования, экологические ограничения, сложность технологии изготовления и другие проблемы. Не маловажными являются и экономические аспекты организации промышленных производств с позиций обеспечения конкурентоспособности получаемых нанопродуктов на активно формирующемся рынке УНМ.

В этой связи представляется интересным рассмотрение первого опыта создания опытно-промышленного производства УНМ в РФ на основе результатов комплексных НИР и НИОКР, проведенных в Тамбовском государственном техническом университете совместно с ООО "Тамбовский инновационно-технологический центр машиностроения" и ОАО "Тамбовский завод «Комсомолец» им. Н.С. Артемова".

В данной главе мы представим основные методики, которыми руководствовались авторы при разработке технологий и аппаратуры синтеза УНМ путем ГФХО в процессе пиролиза углеводов.

В основе общих принципов построения реализуемой технологии синтеза лежали положения, опубликованные китайскими исследователями еще в 1997 г. [1], а затем, с существенными изменениями, примененные в работах ученых МХТИ им. Д.И. Менделеева [2 – 4]. Однако, отталкиваясь от достигнутого, авторами использованы принципиально новые методы реализации как технологии процесса [5, 6], так и, что наиболее интересно, способы создания оборудования для их реализации [7, 8].

Для создания промышленной схемы синтеза УНМ был выбран метод ГФХО, что обосновано [9] следующими аргументами:

- 1) наличием положительного опыта в создании аппаратов подобного типа, главным образом за рубежом;
- 2) дешевое и доступное углеводородное сырье – бутан-пропановая смесь, а также возможно – метан, ацетилен и т.д.;
- 3) сравнительно низкая себестоимость компонентов катализатора (3d-металлы и их бинарные смеси и сплавы с другими элементами), глицин, окислы Mg и др.;
- 4) селективность морфологии получаемых наноматериалов в зависимости от исходных параметров технологического процесса, осуществляемого на одном и том же оборудовании, что расширяет область реального использования получаемых продуктов;
- 5) возможность получения, наряду с производством УНМ, чистого водорода, свободного от CO и CO₂, необходимого для водородной энергетики и химического синтеза;
- 6) удобство управления и возможность организовать непрерывные процессы синтеза;
- 7) низкие энергозатраты по сравнению с альтернативными методами получения углеродных наноструктур.

Специфической особенностью каркасных фуллереноподобных углеродных наноструктур является многообразие их форм и структур: фуллерены; однослойные, двухслойные, многослойные (цилиндрические, конические, спиральные, бамбукообразные и др.) нанотрубки; нановолокна, также отличающиеся по форме и строению графеновых слоев, но не имеющие внутренних каналов. Это объясняется тем, что даже незначительные изменения условий проведения синтеза (состав катализатора, температура, состав углеродсодержащего компонента и его расход, давление и многое другое) неизбежно приводят к изменению структуры, морфологии и свойств получаемых УНМ.

Реализация ГФХО-процесса позволяет обеспечить достаточно стабильное воспроизведение рациональных технологических параметров синтеза УНМ и, как следствие, получение материала с постоянными морфологическими и физико-механическими характеристиками.

Авторами была разработана технологическая схема производства УНМ (рис. 7.1).

Технологическая схема предусматривает использование различных аппаратов, емкостей, коммуникаций, элементов контроля и управления технологическим процессом, функционально разграниченных на 4 участка:

- приготовление катализатора;
- подготовка газовых компонентов;
- синтез УНМ;
- сушка, диспергирование и классификация.

Разработанная технологическая схема была реализована в рамках деятельности ООО "НаноТехЦентр" (г. Тамбов) в форме опытно-промышленного производства, размещенного на арендованных производственных площадях ОАО "Тамбовский завод «Комсомолец» им. Н.С. Артемова".

Учитывая предусмотренную схемой вариативность ее выполнения, ниже дано описание последовательности осуществления технологических операций в условиях уже действующего производства.

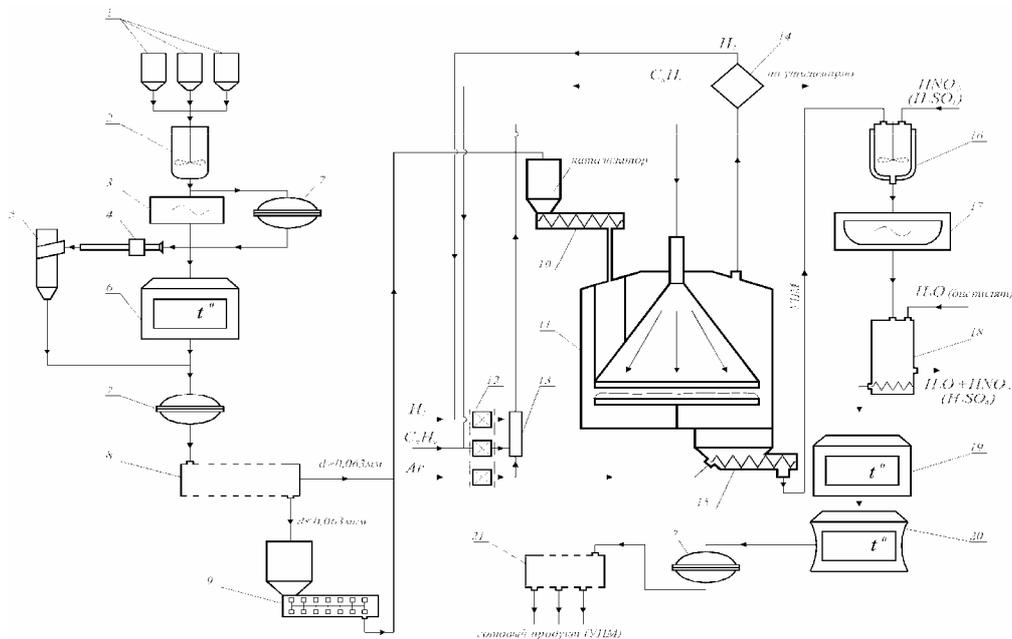


Рис. 7.1. Технологическая схема получения УНМ в аппарате с неподвижным слоем катализатора:

1 – исходные компоненты катализатора; 2 – смеситель; 3 – ультразвуковой механоактиватор; 4 – аппарат пульсирующего горения (АПГ); 5 – циклон; 6 – печь; 7 – измельчитель (аппарат с вихревым слоем ферромагнитных частиц АВС); 8 – классификатор; 9 – гранулятор; 10 – дозатор катализатора; 11 – реактор синтеза УНМ; 12 – блок фильтров; 13 – смеситель газов; 14 – разделитель газовой смеси; 15 – устройство выгрузки УНМ; 16 – аппарат кислотной отмывки УНМ; 17 – аппарат ультразвуковой отмывки УНМ; 18 – нейтрализатор кислоты; 19 – сушилка; 20 – вакуумная печь; 21 – классификатор готового продукта

Технологический процесс получения углеродного наноструктурного материала, реализуемого под торговой маркой "Таунит", выполняется в следующей последовательности.

Водные растворы солей (NiNO_3 , MgNO_3 , глицин) соответствующих концентраций, размещенные в емкостях 1, смешиваются в лопастной мешалке 2 и далее подаются на УЗ обработку в электромагнитном аппарате вихревого слоя (АВС) 7, где в отсутствие ферромагнитных частиц происходит активирование в течение 30 с. Далее компоненты катализатора в жидкой фазе подвергаются термической обработке в печи (СНОЛ 162,5/9-М2, $N = 3$ кВт) 6, где происходит их последовательное обезвоживание и сжигание при температуре 500...550 °С. Время операции 30 мин. Диспергирование катализаторной массы производят в АВС в присутствии ферромагнитных (Ni) частиц в течение 2,5...3 мин, после чего подвергают ситовой классификации. Полидисперсный порошок катализатора с размером фракции больше 0,063 мм подают в бункер дозатора 10, а мелкую фракцию гранулируют в роторном высокоскоростном аппарате 9 до получения гранул, превышающих минимально допустимое значение, далее транспортируют в бункер дозатора 10.

Подготовка газовых компонентов синтеза (пропан-бутановая смесь, Ag , H_2) включает установление заданного расхода 12, очистку в системе фильтров 12 и, при необходимости, смешение в емкости 13.

Приготовленные указанным выше образом исходные реагенты ГФХО синтеза УНМ подаются в соответствии с регламентом процесса в реактор 11, где происходит образование целевого продукта – МУНТ заданной структуры.

На следующем этапе производится очистка продукта от металла (Ni) катализатора в водоподогреваемом аппарате с лопастной мешалкой 17 с помощью 30 %-ного раствора HNO_3 в течение 120 мин. Одновременная загрузка – 600 г УНМ. Затем осуществляется ультразвуковая обработка суспензии в УЗ аппарате проточного типа и отмывка дистиллятом (ЭД-90) в нейтрализаторе 18 до $\text{pH} = 7$ в течение 5 мин (8 циклов).

Пастообразный полупродукт поступает далее на сушку в термощкаф 19, диспергируется в АВС, разделяется по фракциям путем газовой или ситовой классификации 21 и упаковывается.

Конечные требования к продукту устанавливают ТУ 2166-001-02069289–2007.

Учитывая, что описание аппаратуры, используемой на всех стадиях технологической схемы, выходит за рамки данной монографии, остановимся только на формировании основных принципов создания главного аппарата – реактора синтеза УНМ.

От эффективности его работы зависит обеспечение основных показателей производственного процесса – производительности и качественных характеристик получаемой продукции.

Заданная производительность разрабатываемого опытно-промышленного производства определялась исходя из того, что широкий спектр областей возможного применения УНМ определяет все возрастающий спрос на различные фуллереноподобные материалы (нанотрубки, нановолокна, фуллерены и др.). Если еще несколько лет назад количество этих материалов, фигурирующих на внешнем рынке и получаемых в отечественных лабораториях, исчислялось десятками граммов, то на данный момент ситуация резко меняется. Тенденции роста объемов закупок и соответственно предложений рынка растут в геометрической прогрессии. Вместе с тем конкретных потребителей, располагающих промышленными технологиями, предусматривающими использование УНМ, к сожалению, в РФ не так много. Тем не менее, ориентируясь на объемы внешнего рынка, а к примеру, в США производится несколько десятков тонн различных УНМ, при этом их экспорт отсутствует, следует предположить, что и отечественная экономика в скором будущем затребуется промышленные объемы УНМ.

Отсутствие какой-либо достоверной информации, а тем более статистики, связанной с организацией производства УНМ за рубежом, а также сведений о единичной мощности используемых там реакторов не позволяет применить известные [10] –

балансовый или статистический методы. С большой долей условности и опираясь на прогнозы ведущих специалистов в области нанотехнологий [11, 12], нами построена кривая прогнозирования (рис. 7.2) роста спроса на УНМ на период до 2015 г.

В отличие от классического построения кривой прогнозирования, предусматривающей на III стадии достижение уровня насыщения, а на IV – прекращение или резкое снижение темпов потребления, мы считаем, что рост производства УНМ будет неуклонно расти. В первую очередь это будет происходить за счет создания принципиально новых форм углеродных наноструктур и создания производств, выпускающих готовые товарные формы, например, модификаторы для полимерных композитов. Применение таких продуктов, адаптированных к применению в конкретном производстве, не будет требовать каких-либо операций по их функционализации (механоактивации, солюбилизации и др.), и следовательно, дополнительных расходов на модернизацию уже используемого технологического оборудования. В совокупности с неизбежным снижением цен на УНМ, по мере появления новых производителей и совершенствования технологий их получения это резко увеличит экономическую привлекательность в использовании УНМ, а следовательно, и спрос на УНМ.

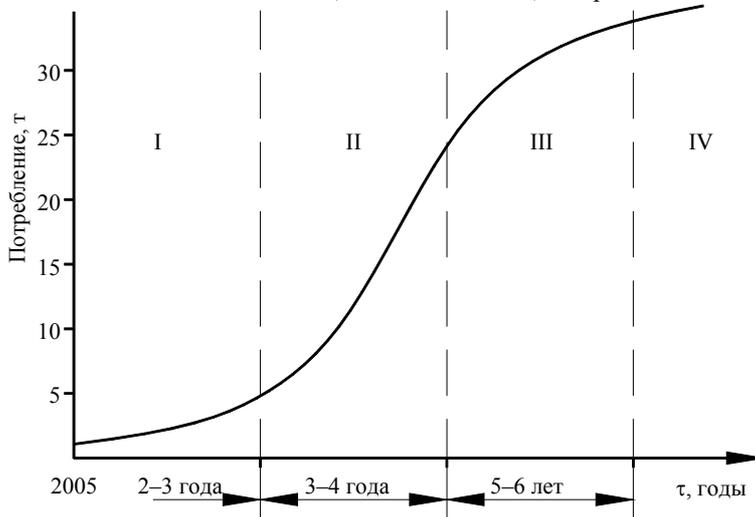


Рис. 7.2. Кривая прогнозирования

На основании вышеуказанных соображений, а также с учетом определенных рисков, связанных с отсутствием в данное время рынка УНМ в РФ, был установлен объем выпуска УНМ, соответствующий начальной стадии организации индустриального производства – 2000 кг/год. Данная производительность была принята в качестве исходной единичной мощности проектируемого реактора.

Несмотря на определенную экзотичность синтезируемого продукта, к разрабатываемым реакторам можно в полной мере применить известные [13 – 15] классификационные признаки химических реакторов, которые позволяют установить единые подходы к методике их проектирования.

Для всех рассматриваемых вариантов осуществления CVD-процесса образования углеродных наноструктур общим является то, что синтез ведется в нестационарном режиме протекания гетерокаталитических, эндотермических, массообменных процессов, в среде инертных газов. Обязательным условием является наличие в реакционной зоне углеродсодержащих компонентов в газовой фазе.

Отсутствие инвариантности в установлении обозначенных выше признаков разрабатываемого реактора связано с обязательными условиями осуществления процесса образования и роста углеродных, табулированных наноструктур из пироуглерода, получаемого при каталитическом разложении углеводородов.

Следует отметить, что воспроизведение указанных выше условий протекания процесса синтеза в лабораторных условиях и получение при этом положительных результатов в виде углеродных наноструктур, не гарантирует такого же результата при масштабировании применяемых технологий и техники.

Наиболее приемлемыми вариантами конструктивного оформления реакторов CVD-синтеза УНМ для производства наноуглерода в промышленных объемах являются:

- непрерывно действующие аппараты трубчатого типа с перемещаемым слоем катализатора [10, 11];
- реакторы с оживленным слоем катализатора периодического и непрерывного действия [12, 16 – 18];
- емкостные реакторы периодического или полунепрерывного принципа действия с неподвижным слоем катализатора [5, 19].

Во всех этих реакторах предполагается использование мелкодисперсного сыпучего катализатора.

Неоднозначность выбора конкретного типа оборудования объясняется тем, что каждый из них имеет свои очевидные преимущества и недостатки.

Несмотря на кажущуюся привлекательность использования конструктивно простой и технологичной трубчатой формы аппарата, в процессе реального проектирования проявляется целый ряд труднопреодолимых препятствий, которые ставят под сомнение рациональность такого решения.

Так, в условиях осуществления синтеза УНМ в проточных трубчатых реакторах практически невозможно стабилизировать условия синтеза по длине аппарата, что приводит к стохастическому изменению кинетических параметров процесса и, как следствие, неуправляемому варьированию морфологических и иных качественных характеристик получаемых УНМ.

Для исключения возможного уноса частиц катализатора в трубчатых реакторах устанавливают малые скорости газа, соответствующие ламинарным режимам течения, что часто не обеспечивает оптимальные режимы протекания процесса

синтеза УНМ. Кроме того, при ламинарном режиме движения газового потока наблюдается градиент скоростей по сечению аппарата, что приводит к проскоку газа в центральной зоне.

Вариант размещения катализатора на внутренней цилиндрической поверхности трубчатого реактора с его последующим вибротранспортом вдоль реакционной зоны не обеспечивает постоянства толщины слоя и сопровождается соударениями, вызывающими деформацию или частичное разрушение растущих нанотрубок.

Представляет интерес сравнительный анализ трубчатых и емкостных реакторов (рис. 7.3), в которых рост УНМ происходит в тонком слое сыпучего катализатора.

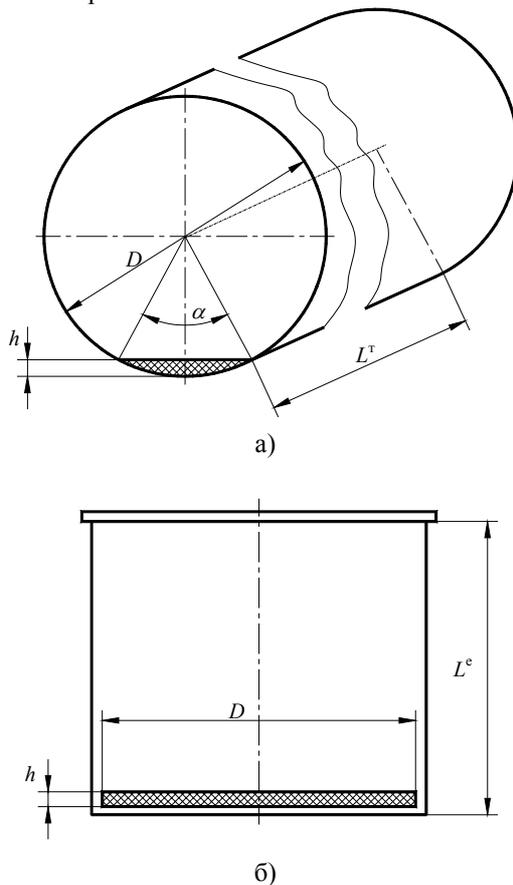


Рис. 7.3. Схема размещения катализатора:
а – в трубчатом; б – емкостном реакторах

Попробуем оценить возможность масштабного перехода от лабораторных реакторов к промышленным для этих двух типов, используя принципы геометрического подобия и предполагая, что при переходе к натурным объектам обеспечивается, как минимум, тождественность гидродинамических и тепловых критериев подобия.

При заданной толщине h слоя катализатора, загруженного в трубчатый реактор с диаметром $D = 2R$ и длиной L^T (рис. 7.3, а), суммарный объем катализатора в реакторе определяется как

$$V_k^T = \frac{D^2 L^T}{8} \left[2 \arccos \left(1 - \frac{2h}{D} \right) - \sin \left(2 \arccos \left(1 - \frac{2h}{D} \right) \right) \right]. \quad (7.1)$$

Объем катализатора в емкостном реакторе (рис. 7.3, б) при той же высоте слоя h составит

$$V_k^e = \frac{\pi D^2}{4} h, \quad (7.2)$$

где D – диаметр подложки, на которой размещается слой катализатора, принимаемый равным диаметру трубчатого реактора.

Экспериментально было установлено, что предельная высота неподвижного слоя катализатора для синтеза УНМ составляет $h \approx 0,001$ м. Величины такого же порядка получены и другими авторами [15].

Примерные габаритные соотношения длины и диаметра для трубчатого и емкостного реакторов можно задать как:

$$L^T = 12D, \quad L^e = D,$$

где L^T – длина трубчатого реактора; L^e – высота емкостного реактора.

Приравняв выражения (7.1) и (7.2) для объемов катализатора в трубчатом и емкостном реакторах при заданных значениях h , L^T , несложно получить, что при $D = 0,414$ м будут обеспечиваться одинаковые объемы засыпки катализатора. При уменьшении этого значения больший объем засыпки обеспечивают трубчатые реакторы, а при его увеличении – емкостные.

В случае реализации процесса пиролиза, например, в непрерывно действующем реакторе трубчатого типа со временем пребывания катализатора в реакторе $\tau = 30$ мин объемная производительность Q_k^T , м³/с, по катализатору может быть рассчитана как

$$Q_k^T = \frac{V_k^T}{60\tau}. \quad (7.3)$$

В данном случае под объемной производительностью по катализатору понимается количество катализатора, присутствующего в реакторе в единицу времени.

Для реактора емкостного типа, в котором предусматривается возможность замены катализатора и выгрузки материала без разгерметизации аппарата, производительность Q_k^e , м³/с, по катализатору может быть рассчитана как

$$Q_k^e = \frac{V_k^e}{60(\tau + \tau_n)}, \quad (7.4)$$

где $\tau = 30$ мин – время цикла получения материала; $\tau_n = 10$ мин – время удаления слоя и нанесения нового.

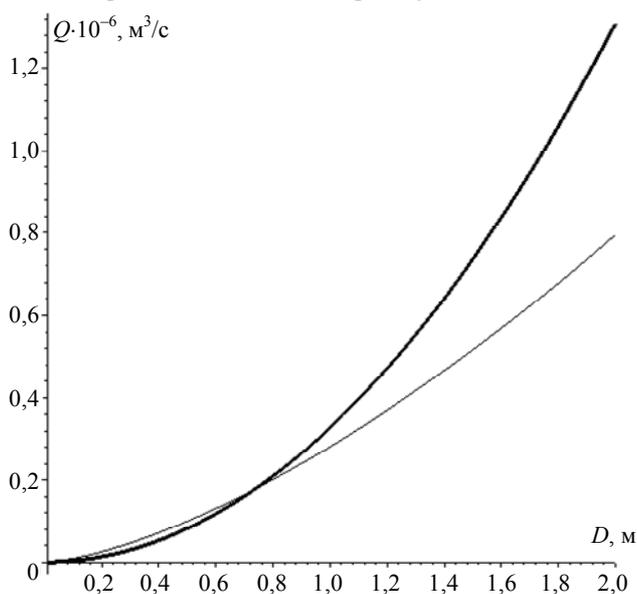


Рис. 7.4. Зависимость объемной производительности по катализатору от диаметра:
 емкостной реактор; – трубчатый реактор

Исходя из представленных на рис. 7.4 зависимостей производительности трубчатого (тонкая линия) и емкостного реакторов (толстая линия) по катализатору при одинаковых диаметрах следует, что при заданных параметрах h , L^T , L^e до диаметра реактора 0,737 м они практически одинаковы, а при дальнейшем увеличении диаметра очевидна предпочтительность емкостных реакторов.

Для реального проектирования важно знать необходимый объем реакционной зоны, определяющий габаритные параметры реактора. Объем реакционного пространства трубчатого V_p^T и емкостного V_p^e реакторов можно определить как:

$$V_p^T = \frac{\pi D^2}{4} L^T, \quad V_p^e = \frac{\pi D^2}{4} L^e. \quad (7.5)$$

На рис. 7.5 представлен график зависимости объема реакционной зоны V_p от производительности реакторов по катализатору Q при одинаковых диаметрах, который в еще более явной форме иллюстрирует преимущества емкостных реакторов.

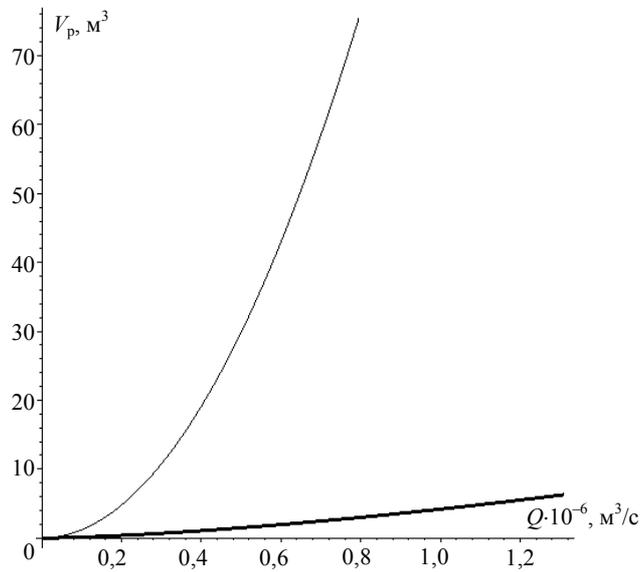


Рис. 7.5. Зависимость объема реакционной зоны от производительности по катализатору:

— — емкостной реактор; — — трубчатый реактор

Не менее важно установить зависимость габаритных параметров реактора от производительности по готовому углеродному продукту.

Экспериментально установлено [11], что средний выход k углеродного нанопродукта при толщине слоя катализатора $h = 0,001$ м и времени пребывания его в реакционной зоне $\tau = 30$ мин составляет порядка 8 гС / гкт. С учетом насыпной плотности катализатора $\rho = 650$ кг / м³ несложно получить производительность реактора G по готовому углеродному нанопродукту. Учитывая, что $k = (G - G_k) / G_k$, $G = G_k(k + 1)$, $G_k = Q_k \rho$, получим

$$G = Q_k \rho (k + 1). \quad (7.6)$$

Это означает, что с 1 м³ катализатора получается 5850 кг УНМ.

Тогда зависимость объема реакторов V_p от производительности по готовому продукту G (кг/ч) будет иллюстрироваться графиками на рис. 7.6.

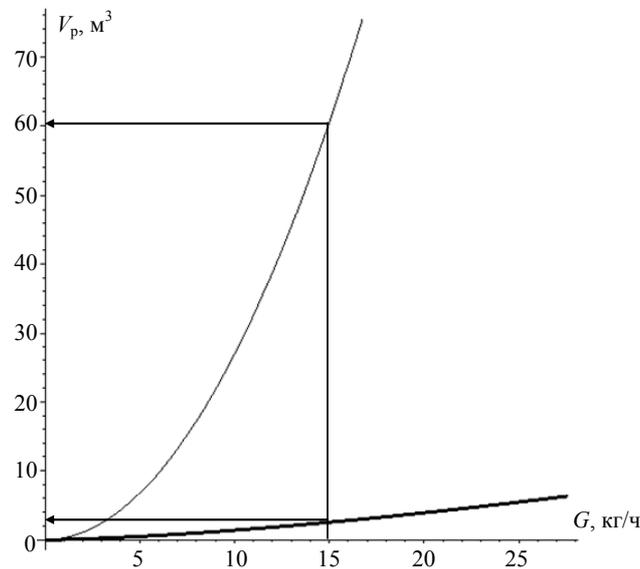


Рис. 7.6. Зависимость объема реакционной зоны от производительности по готовому продукту

— — емкостной реактор; — — трубчатый реактор

Анализ представленных данных позволяет сделать следующие выводы. Хотя трубчатый и емкостной реакторы цилиндрической формы являются наиболее технологичными, с точки зрения изготовления, и обеспечивают равномерные температурные деформации материала конструкции, однако с точки зрения масштабирования и создания промышленных установок с высокой производительностью, более выгодным оказывается использование реакторов емкостного типа. В этом случае при высоком выходе готового продукта обеспечивается малый объем реакционной зоны, а следовательно, и габариты реактора. Например, как следует из рис. 7.6, для создания установки производительностью 15 кг/ч реакционная зона трубчатого реактора составляет около 60 м³, а для емкостного – всего 3 м³. При этом не требует доказательств вертикальное исполнение емкостного реактора.

Интересен сравнительный анализ вариантов организации условий контактирования порошкообразных катализаторов с газовой фазой в процессе формирования кристаллического наноуглерода в аппаратах емкостного типа.

Альтернативой неподвижному слою катализатора является его ожиженное состояние за счет восходящих потоков углеродсодержащих газов или вибрационного воздействия [17, 18].

Способность взвешенных в потоке частиц расходиться друг от друга приводит к саморегулированию и поддержанию постоянства потери напора при изменении скорости потока. При этом значительно увеличивается поверхность контакта взаимодействующих фаз. Интенсивное перемешивание подвижных, обладающих большой объемной теплоемкостью, твердых частиц катализатора приводит к выравниванию температуры практически по всему объему даже крупногабаритного аппарата и к высоким значениям коэффициентов теплоотдачи. Это обстоятельство сильно облегчает проведение именно в ожиженном слое теплонапряженных и температурочувствительных процессов, к которым относится CVD-процесс.

Вместе с тем столкновения движущихся частиц катализатора и продуктов синтеза друг с другом и со стенками аппарата приводят к их механическому измельчению и уносу. Увеличение высоты слоя при повышении расхода газа, а также меры, предотвращающие унос мелкой фракции, требуют значительного увеличения общего объема аппарата. При этом возникает необходимость обеспечения постоянства скорости газа по сечению аппарата, так как в противном случае наблюдается проскок газовых пузырей из-за неравномерности распределения катализатора в реакционном объеме.

Однако наиболее сложная проблема организации CVD-процесса в условиях ожижения катализатора связана с тем, что в процессе синтеза УНМ на порядок изменяется объем реакционной массы (пропорционально росту кристаллического наноуглерода), а также ее физико-механические характеристики (плотность, теплоемкость, гранулометрический состав и т.д.). Этот факт требует синхронного увеличения расхода газового потока для поддержания режима ожижения, что не позволяет обеспечить стабильность технологических параметров, оптимальных с точки зрения качества УНМ, и усложняет процессы контроля и управления синтезом.

Таким образом, не ставя под сомнение потенциальную возможность использования аппаратов с ожиженным слоем катализатора для получения УНМ в больших объемах, в качестве первого шага к созданию промышленного производства представляется более целесообразным использование реакторов с неподвижным слоем катализатора.

Данное решение существенно влияет на выбор варианта организации CVD-процесса с позиций установления способа подвода сырья (катализатор + углеводород) и отвода готового продукта (УНМ). Очевидно, что организовать работу реактора в непрерывном режиме в этом случае невозможно. Что касается периодического процесса, то его реализация несомненно упрощает конструкцию реактора, но не выдерживая критики, с точки зрения достигаемой производительности.

Обеспечение периодической подачи катализатора в зону реакции и выгрузки готового продукта без разгерметизации аппарата и охлаждения реакционной зоны до предпиролизной (500 °С) температуры (что впоследствии было реализовано) позволило сделать выбор в пользу полунепрерывного режима организации работы реактора.

Важным, с точки зрения стабильности эндотермического процесса, является выбор способа обеспечения температурных условий синтеза УНМ. В известных конструкциях реакторов, в особенности трубчатого типа [20 – 22], используется наружный обогрев корпуса как наиболее просто реализуемый. При этом тепло от наружной стенки корпуса передается преимущественно конвективным путем к газовой среде и в меньшей степени – катализатору кондуктивным и терморadiационным путями.

Достоинством такого способа является высокая удельная (на единицу объема реакционного пространства) площадь поверхности теплообмена. Недостаток – преимущественный обогрев углеродсодержащих газов, вызывающий объемный пиролиз, провоцирующий образование сажи, загрязняющей УНМ.

В связи с вышеизложенным, внешний обогрев реактора емкостного типа представляется нерациональным. Более эффективным является размещение нагревательных элементов внутри реактора, обеспечивающее, в основном, терморadiационный теплоподвод (вследствие более высокой температуры и меньшей наружной поверхности нагревателей, чем при обогреваемом корпусе). При этом возможен преимущественный обогрев катализатора, а не газовой среды, что позволяет осуществить термический пиролиз вблизи поверхности катализатора, имеющего более высокую температуру, чем окружающая газовая среда. Эти обстоятельства способствуют снижению общих энергозатрат на получение УНМ и, как следствие, уменьшению их себестоимости.

Таким образом, согласно классификационным признакам единой номенклатуры типовых химических реакторов, установлено, что на начальном этапе перехода от лабораторных и пилотных к промышленным технологиям CVD-синтеза УНМ наиболее рациональным является использование:

- емкостных, цилиндрических аппаратов вертикального исполнения;
- неподвижного слоя мелкодисперсного сыпучего катализатора;
- полунепрерывного режима работы;
- размещения нагревательных элементов внутри реактора.

Реализуемая в реакторе технология получения углеродных наноструктурных образований поликристаллического углерода предусматривает каталитический пиролиз углеродсодержащей смеси. Диффундируя через слой мелкодисперсного катализатора, углеводород сорбируется на поверхности наноразмерных частиц металла катализатора, где протекает целый ряд последующих химических реакций, конечными продуктами которых являются углерод и водород. При достижении необходимой концентрации углерод графитизируется в форме нитевидных образований (углеродных нанотрубок).

На основании результатов экспериментов и аналитических расчетов установлены рекомендуемые параметры CVD синтеза УНМ:

- температура 620...650 °С;
- давление – атмосферное;
- толщина слоя катализатора < 0,001 м;
- состав катализатора: Ni/Mg/Y;
- размер частиц катализатора > 0,06 мм;
- инертная среда – Ar;

- состав газовой смеси: 70 % бутана, 30% пропана (в случае рецикла – H_2);
- расход газовой смеси – 500 л/час;
- время процесса синтеза УНМ – до 30 мин.

В цилиндрическом реакторе емкостного типа, вертикального исполнения реализуются гетеро-каталитические, эндотермические, массообменные процессы в среде инертных газов при неподвижном слое периодически загружаемого в реактор катализатора и внутреннем обогреве реакционной зоны.

Выбранный способ управления технологическим процессом – автоматическое регулирование параметрами (температура, время отдельных операций, давление) при ручном регулировании газовыми потоками (C_xH_y , Ar).

При определении геометрических размеров реакционной зоны (D, H) исходными данными являлись:

$G = 2000$ кг/год – заданная производительность;

$n = 5$ – количество рабочих смен в неделю;

$n_1 = 40$ – количество рабочих недель;

$n_2 = 8$ – количество циклов синтеза в смену;

$\tau_{см} = 8$ часов – продолжительность смены;

$k = 10$ гС / гкт – удельный выход продукта;

$h_k = 0,3$ мм – оптимальная толщина слоя катализатора;

$\rho = 650$ кг/м³ – насыпная плотность катализатора.

Катализатор наносился напылением на подложку (рис. 7.7), требования к которой – обеспечение минимальной деформации в режиме термоциклической нагрузки и возможность независимого перемещения (вращения) относительно корпуса реактора.

Геометрические параметры диска-подложки и реакционного пространства аппарата определили из следующей расчетной схемы:

- массовая производительность по катализатору G_k , обеспечивающая заданную производительность по готовому продукту

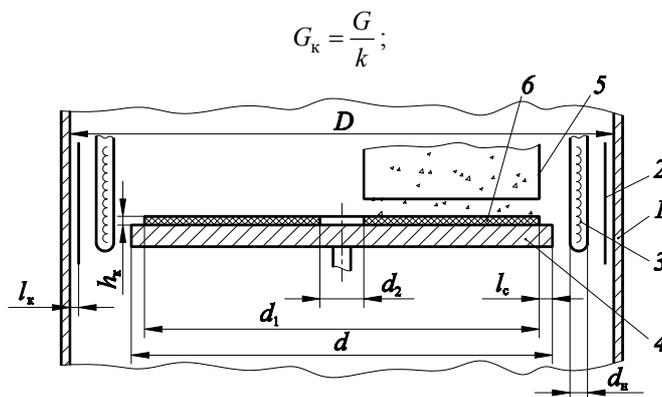


Рис. 7.7. Расчетная схема диска-подложки:

1 – корпус; 2 – экран; 3 – нагревательный элемент; 4 – диск-подложка;

5 – корпус камеры осаждения; 6 – слой катализатора

- объемная производительность Q_k по катализатору

$$Q_k = \frac{G_k}{\rho};$$

- требуемый объем катализатора для синтеза проектного количества УНМ

$$V_k = Q_k n n_1 \tau_{см};$$

- объем единичной засыпки катализатора, исходя из проектной производительности

$$V = \frac{V_k}{n n_1 n_2};$$

- из геометрических параметров диска-подложки (рис. 7.7) объем единичной засыпки

$$V = \frac{\pi h_k}{4} (d_1^2 - d_2^2).$$

Учитывая, что $d_1 = d - 2l_c$, диаметр диска определяли по выражению

$$d = \sqrt{\frac{4V}{\pi h_k} + d_2^2} + 2l_c.$$

Далее из конструктивных соображений с учетом параметров размещения диска-подложки внутри цилиндрического корпуса ($d_2 = 50$ мм, $l_c = 50$ мм, $d_n = 50$ мм, $d_2 = 50$ мм, $l_k = 15$ мм) определяли диаметр диска-подложки d и внутренний диаметр реактора D . Для проектной производительности 2000 кг/год эти значения составили $d = 1000$ мм, $D = 1300$ мм.

Высоту реакционной зоны H , а следовательно, и ее объем устанавливали конструктивно, исходя из габаритов и рекомендуемого количества кварцевых нагревателей расчетной мощности, а также высоты диффузорной части газораспределителя. Установленные расчетные размеры использовались как исходные при проектировании опытно-промышленного реактора (гл. 6).

На рис. 7.8 показана схема реактора с указанием внутренних устройств. Позиции 1 – 6 см. на рис. 7.7.

Назначение элементов внутренних устройств реактора следующее:

2 – теплозащитные экраны, установленные на корпусе напротив нагревательных элементов, служат для устранения перегрева корпуса и достижения равномерности распределения температурных полей;

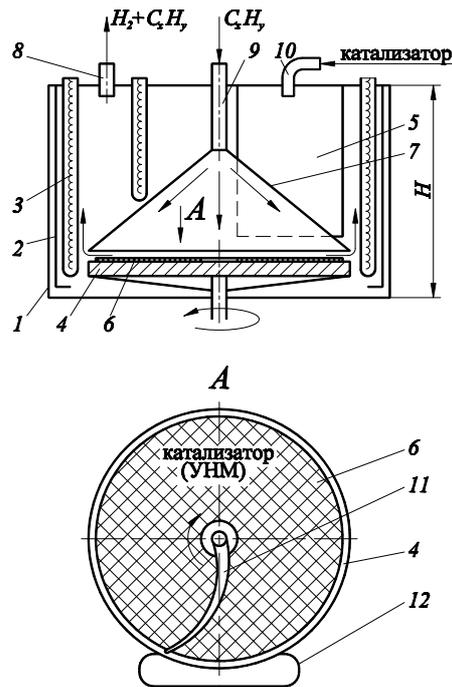


Рис. 7.8. Схема реактора:

1 – 6 (см. рис. 7.7); 7 – газораспределитель; 8 – штуцер отвода продуктов пиролиза; 9 – штуцер подвода углеродсодержащих газов; 10 – распылитель катализатора; 11 – скребок; 12 – сборник продукта

7 – газораспределитель, выполненный в виде усеченного конуса с основанием, имеющим диаметр, соответствующий диаметру диска-подложки. В диффузорную часть данного элемента подводится патрубок подачи углеводородов. Такая форма газораспределителя позволяет обеспечить:

- предварительный подогрев газов;
- равномерное распределение газа по сечению аппарата;

– устранить турбулентность потока газа и, как следствие, устранить возможность нарушения насыпного слоя катализатора и его унос;

8 – штуцер присоединения магистрали для отвода продуктов пиролиза или рециркуляционного трубопровода;

9 – штуцер подвода углеродсодержащего сырья;

10 – распылитель катализатора, выполненный в виде перевернутого стакана с сечением в форме сектора (угол 45°);

11 – скребок, служащий для выгрузки синтезируемого нанокремнезема. Имеет расчетную кривизну рабочей поверхности, обеспечивающую оптимальное движение УНМ в сторону сборника готового материала;

12 – сборник готового материала, снабженный штуцером подачи в него инертного газа и системой охлаждения.

Работа реактора включает в себя следующие стадии:

- 1) продувка инертным газом (Ar);
- 2) напыление катализатора 6, сопровождаемое поворотом диска-подложки 4 на угол 315° ;
- 3) нагрев реакционной зоны до температуры $630 \dots 650$ °С нагревателями 3;
- 4) подача углеродсодержащей газовой смеси через штуцер 9;
- 5) пиролиз углеводорода, сопровождаемый синтезом УНМ (30 мин);
- 6) выгрузка готового материала с помощью скребка 11 при вращении диска-подложки 4 без разгерметизации аппарата.

Далее повторение цикла при выполнении п. 2, 4, 5, 6.

Таким образом, в реакторе реализуется полунепрерывный режим работы. Количество последовательно выполненных циклов синтеза ограничивается только объемом бункера (если его периодическая выгрузка не предусмотрена) и лимитируется необходимостью периодической профилактики всех систем аппарата (очистка реакционной зоны, продувка магистралей и запорной арматуры и т.д.), которая оговаривается в технологическом регламенте эксплуатации реактора.

На рис. 7.9. представлено фото опытно-промышленного реактора производительностью 2000 кг/год, сконструированного на основе выше изложенной методики расчета основных технологических и конструктивных параметров.

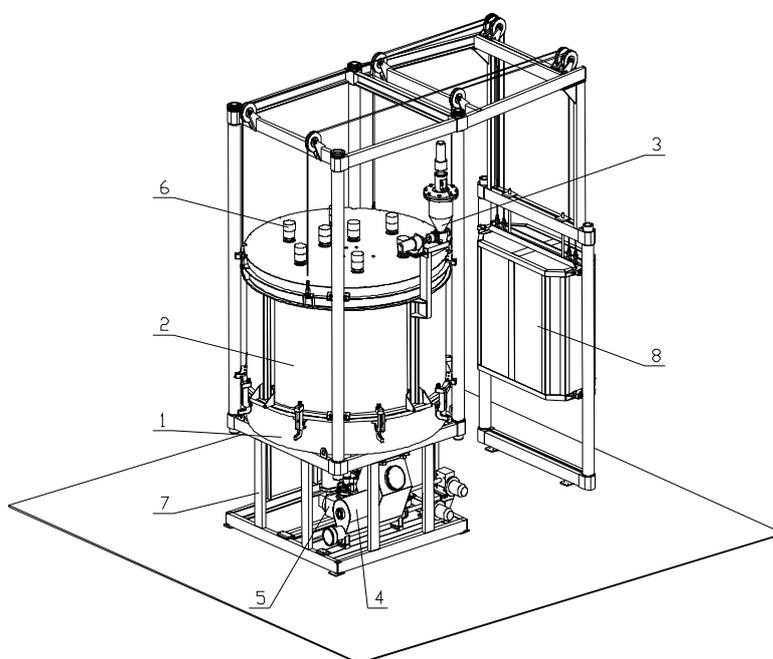


Рис. 7.9. Аппарат для каталитического пиролиза

Полученный материал представляет собой наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде многослойных пакетированных нанотрубок с преимущественно конической формой графеновых слоев. Товарная форма УНТ выпускается в виде агломератов микрометрических размеров.

На рис. 7.10 представлена микрофотография материала, а в табл. 7.1 – основные характеристики полученных УНМ.

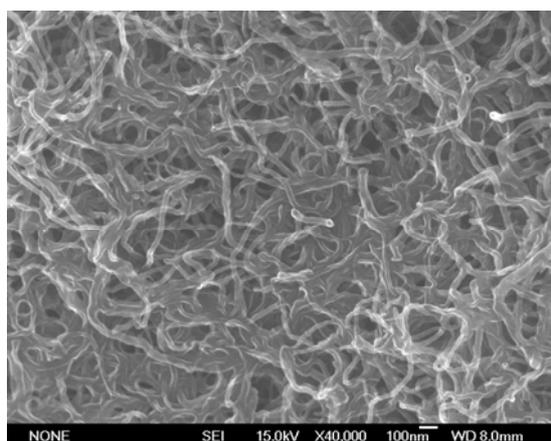


Рис. 7.10. Микроструктура УНМ, полученных в промышленном реакторе (СЭМ)

7.1. Характеристики УНМ

Характеристика	Значение
Наружный диаметр, нм	10...60
Внутренний диаметр, нм	10...20
Длина, мкм	2 и более
Общий объем примесей, % в том числе аморфный углерод	до 1,5 0,3...0,5
Насыпная плотность, г/см ³	0,4...0,5
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г	120 и более
Термостабильность, °С	до 700
Средний объем пор, см ³ /г	0,22
Средний размер пор, Å	70

В настоящее время полученный наноматериал, реализуемый под торговой маркой "Таунит", проходит стадию исследования на предмет использования в различных областях, в более чем 120 научных организациях и предприятиях РФ и за рубежом.

Литература к главе 7

- Chen, P. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ or on a Ni-MgO catalyst / P. Chen, H.-B. Zhang, G.-D. Lin et al. // Carbon. – 1997. – Vol. 35, N 10–11. – P. 1495 – 1501.
- Раков, Э. Г. Методы получения углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 41 – 59.
- Раков, Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон / Э.Г. Раков // Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48, № 5. – С. 12 – 20.
- О перспективах синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом углеводородов при ультразвуковом распылении реакционной смеси / Е.В. Жариков, С.Ю. Царева, А.Н. Коваленко, А.М. Даценко // Тезисы IV Междунар. конференции "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии". – Кисловодск–Ставрополь : СевКавГТУ, 2004. – 492 с.
- Ткачев, А.Г. Углеродные наноматериалы "Таунит": исследование, производство, применение / А.Г. Ткачев и др. // Нанотехника. – 2006. – № 2. – С. 17 – 21.
- Технологический процесс получения наноматериалов пиролизом углеводородов / С.В. Мищенко, В.Н. Артемов, А.Г. Ткачев, Н.Р. Мемедов // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – № 5. – С. 70–71.
- Ткачев, А.Г. Промышленное производство наноструктурного материала "Таунит" / А.Г. Ткачев, С.В. Мищенко и др. // Наноиндустрия. – 2007. – № 2. – С. 28 – 32.
- Ткачев, А.Г. Опытнo-промышленный реактор для синтеза углеродных наноструктурных материалов химическим газофазным осаждением на катализаторе / А.Г. Ткачев // Химическое и нефтехимическое машиностроение. – 2007. – № 6. – С. 3 – 5.
- Ткачев, А. Г. Каталитический синтез углеродных нанотрубок из газофазных продуктов пиролиза углеводородов / А.Г. Ткачев, С.В. Мищенко, В.И. Коновалов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 7–8. – С. 100 – 108.
- Раков, Э.Г. Методы непрерывного производства углеродных нановолокон и нанотрубок / Э.Г. Раков // Химическая технология. – 2003. – № 10. – С. 2 – 7.
- Получение углеродных нановолокон в непрерывнодействующем горизонтальном трубчатом реакторе / Э.Г. Раков, С.Н. Блинов, И.Г. Иванов, Н.Г. Дигуров // Молекулярная биология, химия и физика гетерогенных систем : материалы 7-й междунар. науч. конф. – М.-Плес; Иваново : Юнона, 2003. – С. 191 – 195.
- Пат. 2108287 РФ, С 01 В 31/00, С 01 В 31/26. Способ получения углеродного материала и водорода / Г.Г. Кувшинов, Ю.И. Могильных, Л.Б. Авдеева, С.Г. Заварухин, В.Н. Коротких, Д.Г. Кувшинов, В.А. Лихолобов; Институт катализа им. Г.К. Борескова СОРАН. – № 95102676/25 ; заявл. 28.02.1995 ; опубл. 10.04.1998.
- Плановский, А.Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии / А.Н. Плановский, П.И. Николаев. – М. : Химия, 1987. – 496 с.
- Дворецкий, С.И. Основы проектирования химических производств / С.И. Дворецкий, Г.С. Кормильцин, В.Ф. Калинин. – М. : Машиностроение-1, 2005. – 280 с.
- Перевалов, В.П. Основы проектирования и оборудование производства тонкого органического синтеза / В.П. Перевалов, Г.И. Колдобский. – М. : Химия, 1997. – 288 с.
- Пат. 55936 РФ, F 23 G 5/027, С 01 В 3/26. Устройство для получения углеродного материала / А.Г. Ткачев, А.А. Баранов, Н.Р. Мемедов, В.Л. Негров, А.А. Пасько, И.Н. Шубин; ГОУ ВПО ТГТУ. – № 2005124579/22 ; заявл. 03.08.2005 ; опубл. 27.08.2006, Бюл. № 24.
- Мемедов, Н.Р. Методика расчета реакторов для получения углеродистых наноструктурных материалов в виброоживленном слое / Н.Р. Мемедов, А.Г. Ткачев, А.Д. Зеленин // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2006. – № 3(5). – С. 124 – 131.

18. Пат. 59557 РФ, С 01 В 3/26, С 01 В 3/02. Устройство для получения углеродного материала / А.Г. Ткачев, А.А. Баранов, Н.Р. Мемедов, В.Л. Негров, А.А. Пасько, И.Н. Шубин; ГОУ ВПО ТГТУ. – № 2005124580/22 ; заявл. 03.08.2005 ; опубл. 27.12.2006, Бюл. № 36.
19. Пат. 2296827 РФ, D 01 F 9/127, D 01 F 9/133. Способ получения волокнистых углеродных структур каталитическим пиролизом / А.Г. Ткачев, С.В. Мищенко, В.Н. Артемов; ООО "Нанотехцентр". – № 2005124577/04 ; заявл. 03.08.2005 ; опубл. 10.04.2007, Бюл. № 10.
20. Раков, Э.Г. Методы непрерывного производства углеродных нановолокон и нанотрубок / Э.Г. Раков // Химическая технология. – 2003. – № 10. – С. 2 – 7.
21. Фурсиков, П.В. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок / П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов // International Scienc Journal Alternat. Energy Ecology. – 2004. – № 10.
22. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены : учебное пособие / Э.Г. Раков. – М. : Логос, 2006. – 376 с.

8.1. МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Известно, что возникновение нанотехнологии, как средства манипулирования веществом на атомном и молекулярном уровнях, стало возможным только с появлением микроскопии высокого разрешения, в том числе использующей сравнительно недавно открытое квантовое явление – "туннельный эффект".

Поэтому закономерно, что основным средством оценки морфологических показателей углеродных наноструктур является просвечивающая (ПЭМ) и сканирующая (СЭМ) электронная микроскопия [1, 2].

ПЭМ, основанная на использовании волновых характеристик электронного луча, позволяет получить изображение внутренней структуры наноразмерных объектов. Имея разрешающую способность около 0,2 нм, ПЭМ позволяет рассмотреть вещество на уровне его молекулы и даже атомов (рис. 8.1).

Идея сканирующей микроскопии заключается в том, что поверхность тела сканируется электронным пучком, создаваемым внешним источником в несколько десятков киловольт. Облучаемая поверхность кристалла начинает излучать так называемые вторичные электроны либо кванты света, которые регистрируются, преобразуются и подаются на экран ЭЛТ, создавая видимое изображение (рис. 8.2). Разрешающая способность СЭМ к настоящему времени достигла 0,5 нм. Представленные на рис. 8.2 микрофотографии получены с помощью растрового электронного микроскопа JEM-6700Г (Япония) и "Supra SOVP" CarlZeiss (Германия).

Микрофотографии (рис. 8.1, 8.2), иллюстрирующие размерные параметры и структуру полученного материала, свидетельствуют, что используемая нами технология и оборудование позволили синтезировать углеродные, наномасштабные, нитевидные образования преимущественно цилиндрической формы с внутренней полостью. Это несомненно многослойные структуры, по-видимому, с коническим расположением графеновых слоев (рис. 8.1, а).

Согласно формирующейся классификации – это пакетированные многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) со структурой "ламповые абажуры" [3].

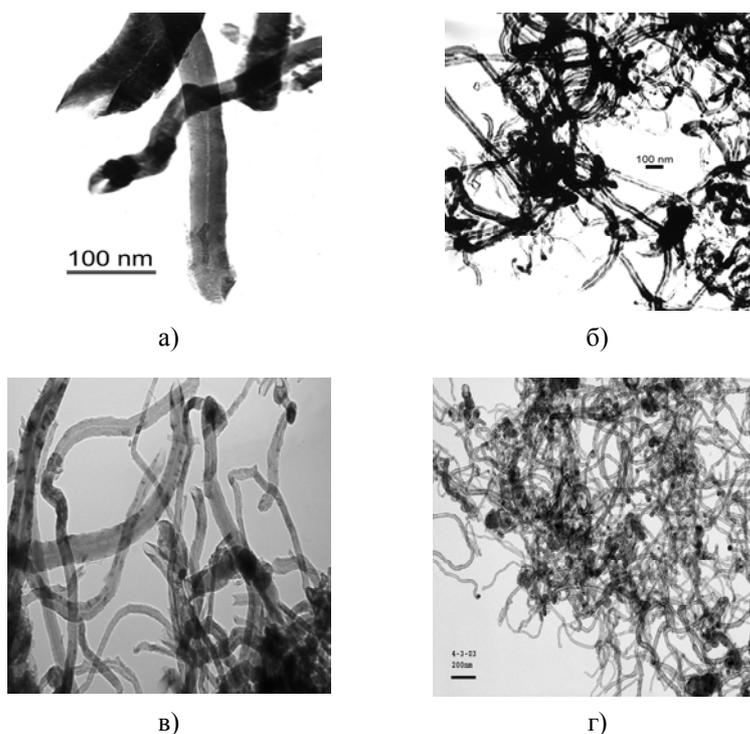


Рис. 8.1. ПЭМ-микрофотографии УНМ "Таунит":

- а – Институт твердого тела РАН; б – Институт физики твердого тела РАН;
в – Институт проблем химической физики РАН;
г – Институт физико-химических проблем керамических материалов

Значения диаметров (наружного d_n и внутреннего d_v) лежат в пределах: $d_n = 5...80$ нм, $d_v = 3...15$ нм. Следует отметить, что такой значительный разброс диаметров характерен для материалов, полученных на ранней стадии проведения исследований (рис. 8.1, а, б, в и 8.2, б, г). Для промышленно синтезированного материала этот диапазон значительно меньше $d_n = 15...40$ нм, $d_v = 7...10$ нм (рис. 8.1, г, 8.2, а, в).

Длину отдельных трубок определить довольно трудно, но из имеющихся микрофотографий видно, что диапазон их изменения лежит в пределах от нескольких сотен нанометров до 5 и более микрометров.

Для УНМ "Таунит" характерно постоянство диаметра трубки по всей его длине, что предполагает стабильность условий роста. Этим также можно объяснить отсутствие внутренних перегородок ("бамбуковая" структура). Очевидно, что диаметр трубок определяется характерными размерами активных центров кристаллизации катализатора (Ni). Имеющиеся на фото (рис. 8.1, в, г) темные округлые образования, а в режиме СЭМ наоборот светлые, располагающиеся на концах трубок, соответствуют присутствующему металлу катализатора.

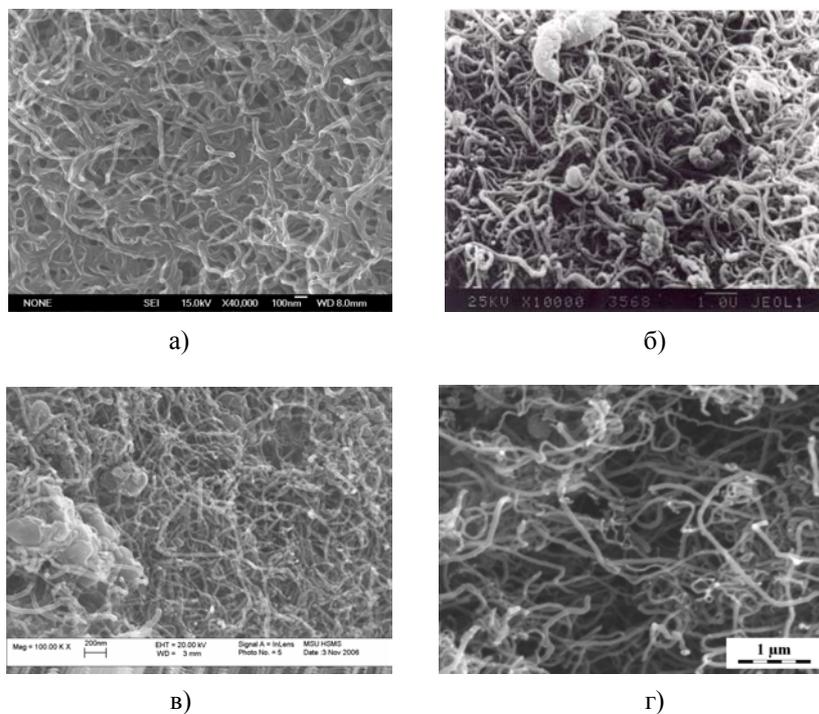


Рис. 8.2. СЭМ-микрофотографии УНМ "Таунит":
 а – Interactiv Corporation (Япония); б – Институт макромолекулярной химии
 АН Чехии (Чехия); в – CarlZeiss (Германия);
 г – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Расположение частиц металла на кончике растущей трубки подтверждает правильность предположения о "вершинной" модели роста УНМ в реализованных нами условиях и весьма характерно для CVD-синтеза в фильтрующем слое катализатора. Подобный способ "выращивания" наноструктур объясняет также, что практически все нанотрубки имеют хаотически изогнутую продольную форму (все фото).

Наряду с присутствием остатков неотмытого (кислотой) металла катализатора, в материале также наблюдается аморфный углерод в виде сажи, графитизированные включения в форме различных по размеру углеродных кластеров нетубулированной структуры (рис. 8.2, б, в). Некоторое количество аморфного углерода располагается также на поверхности самих трубок.

Появление в массе материала таких побочных структур, как правило также наноразмерных параметров (< 100 нм), объясняется прежде всего невозможностью (в используемых нами реакторах) своевременно удалить материал из аппарата после завершения синтеза УНМ. Это приводит к ситуации, когда в условиях потери активности катализатора (в конце цикла) происходят накопление некаталитического свободного углерода и его графитизация в форме нетубулированных структур. Такие структуры называют вторичными. К ним относятся образующиеся сrostки (жгуты) трубок, их разветвления, спиралевидные образования и др. Разветвления и жгуты четко наблюдаются на рис. 8.2, а.

Рассмотрение материала с меньшим увеличением приближает нас к восприятию УНМ как сыпучего порошка черного цвета в виде отдельных агломератов (гранул) микрометрических размеров.

На рис. 8.3 УНМ предстает пучком спутанных нанотрубок, а также наблюдаются отдельные более мелкие агломераты и отдельные волокна на периферии фрактальных образований.

На микрофотографиях, сделанным на оптическом микроскопе "OLIMPUS X501" (рис. 8.4), в материале уже не просматриваются наноструктуры, а только гранулы различного размера и неправильной формы.

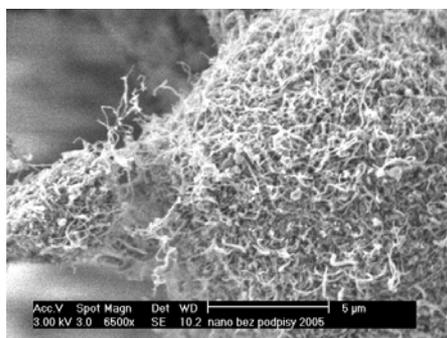
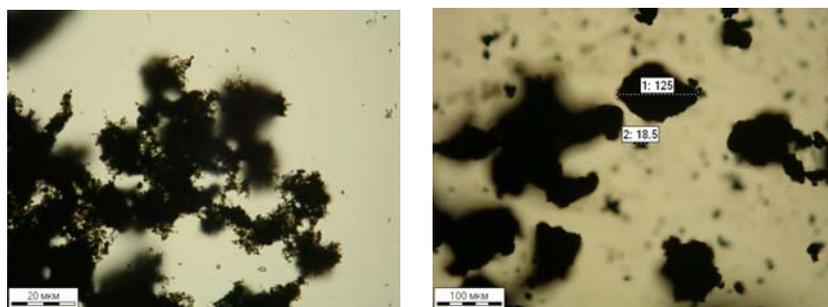


Рис. 8.3. СЭМ-микрофотография УНМ "Таунит"



а)

б)

Рис. 8.4. Микрофотографии УНМ "Таунит" (оптический микроскоп)

Интересны результаты рентгендифракционного исследования УНМ на дифрактометре "Geigerflex" D/max – RC (Япония), которые идентифицировали его как поликристаллический нанографит с примесью Ni (NiC) и NiO (рис. 8.5).

Диагностика проводилась в центре коллективного пользования (ЦКП) Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе. Там же провели качественный анализ на электроннозондовом микроанализаторе "Camebax", который установил наличие в УНМ ~ 1 % примеси Ni. Других элементов не установлено (рис. 8.6).

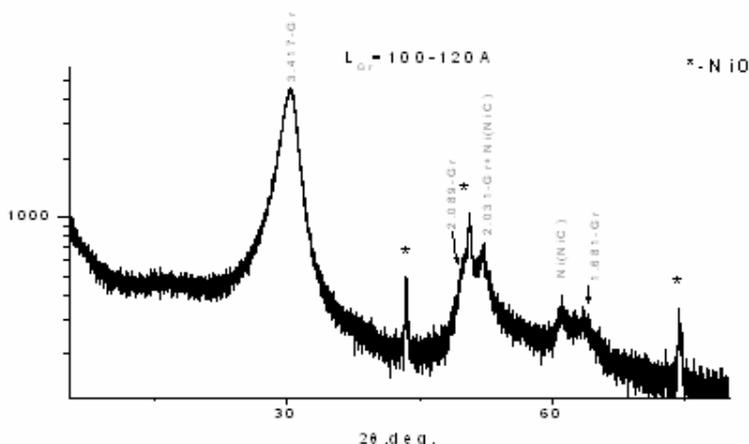


Рис. 8.5. Рентгендифрактограмма УНМ "Таунит":

2θ – угол дифракции

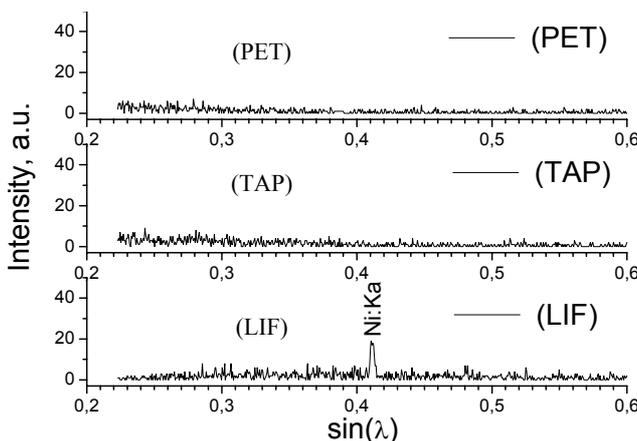


Рис. 8.6. Качественный анализ на микроанализаторе "Camebax":

λ – угол дифракции

Проведенная в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (г. Москва) дифрактоскопия позволила оценить уровень кислотной очистки материала и количество присутствующих в нем окислов катализатора (рис. 8.7).

Проверка материала на термическую устойчивость показала его стабильность до температуры 650...700 °С. Данные исследования были проведены в Институте высокомолекулярных соединений РАН (рис. 8.8), а затем подтверждены в Воронежском ГУ. Они позволили уточнить температурный диапазон использования материала в практических целях.

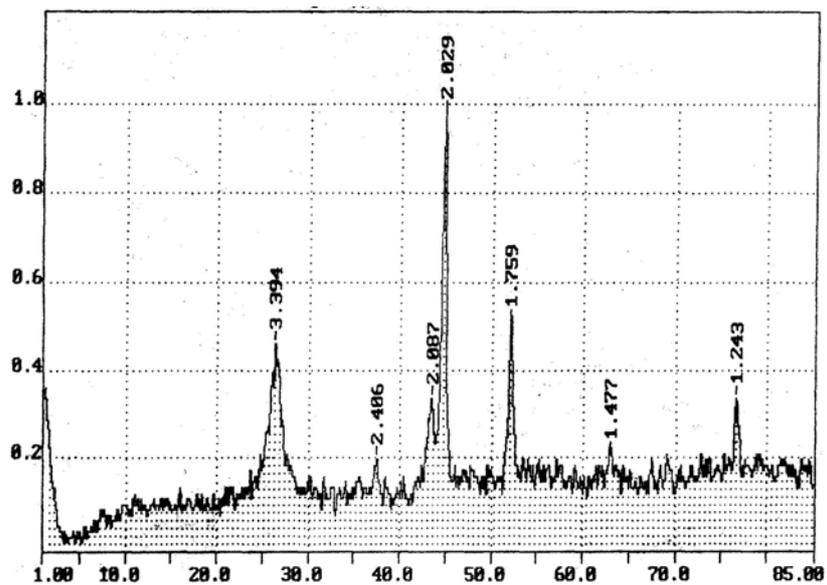


ТАБЛИЦА ПИКОВ СПЕКТРА

N	2тета	Площ	Iприв	Полушир	Межпл	%
1	26.26	212	213	0.95	3.394	45.6
2	37.38	63	60	1.00	2.406	12.8
3	43.36	117	127	0.88	2.087	27.2
4	44.66	202	467	0.41	2.029	100.0
5	51.98	128	213	0.58	1.759	45.6
6	62.92	46	40	1.11	1.477	8.6
7	76.66	46	87	0.51	1.243	18.6

Рис. 8.7. Дифрактоскопия УНМ "Таунит":
а – неочищенный; б – очищенный

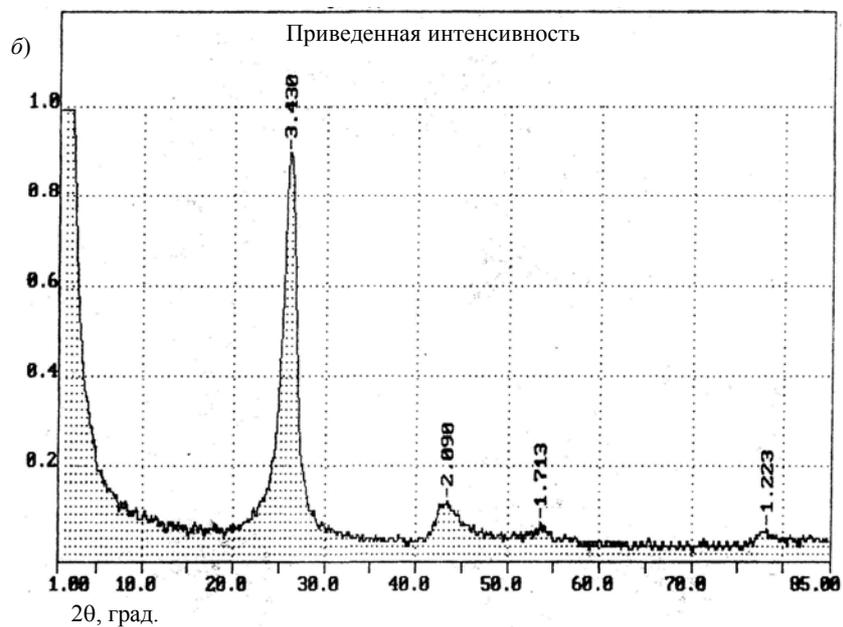


ТАБЛИЦА ПИКОВ СПЕКТРА

N	2тета	Площ	Iприв	Полушир	Межпл	%
1	25.99	1102	753	1.40	3.430	100.0
2	43.29	117	80	1.40	2.090	10.6
3	53.52	15	40	0.36	1.713	5.3
4	78.12	31	33	0.88	1.223	4.4

Рис. 8.7. Окончание

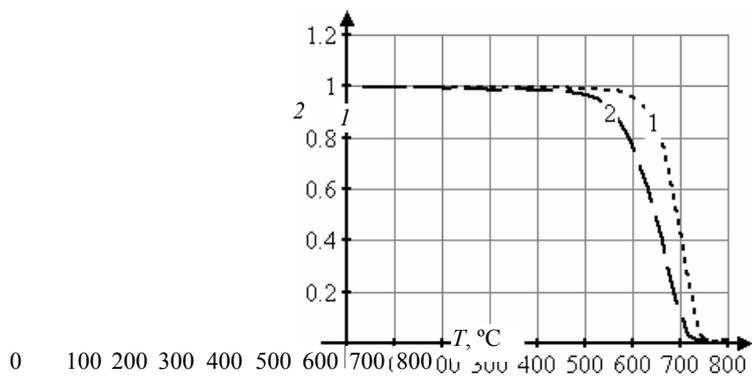
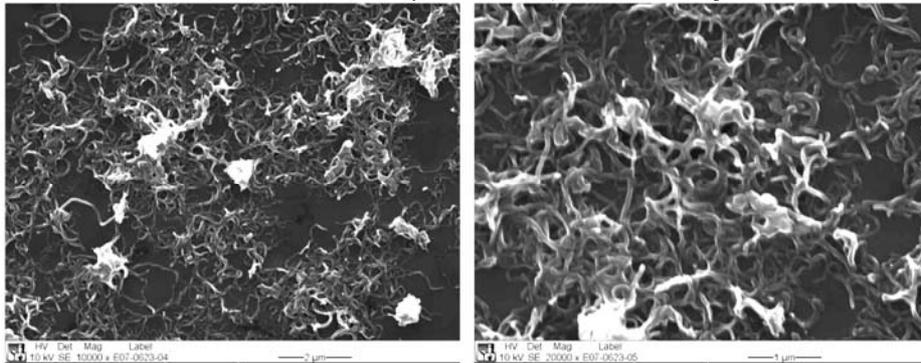
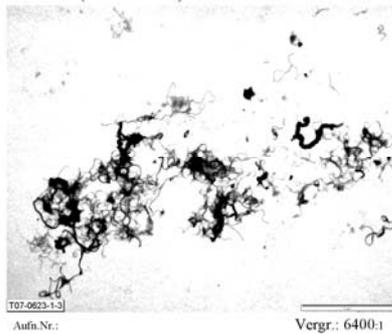


Рис. 8.8. Термограмма:
1 – УНМ китайского производства; 2 – УНМ "Таунит"



Probe: Fullalube (C-Nanotubes)



Probe: Fullalube (C-Nanotubes)

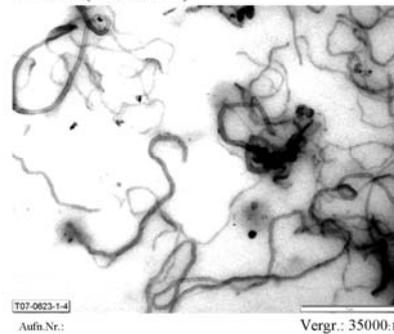


Рис. 8.9. Результаты диагностики ("Bayer AG")

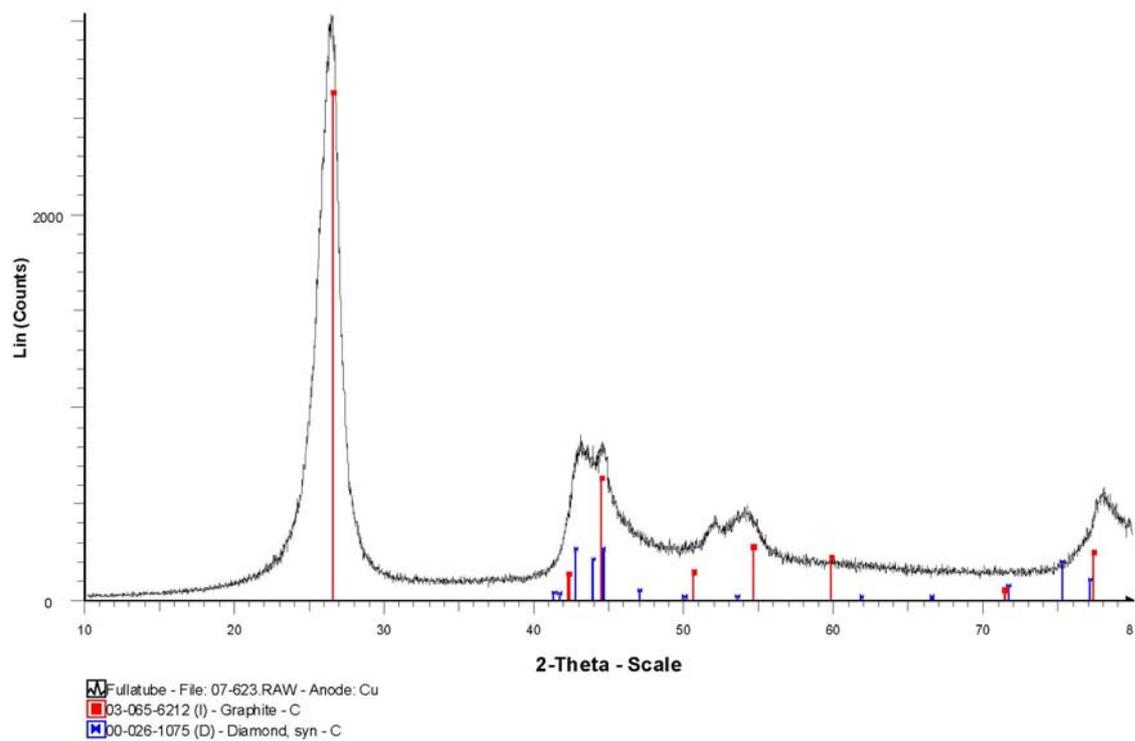


Рис. 8.9. Продолжение

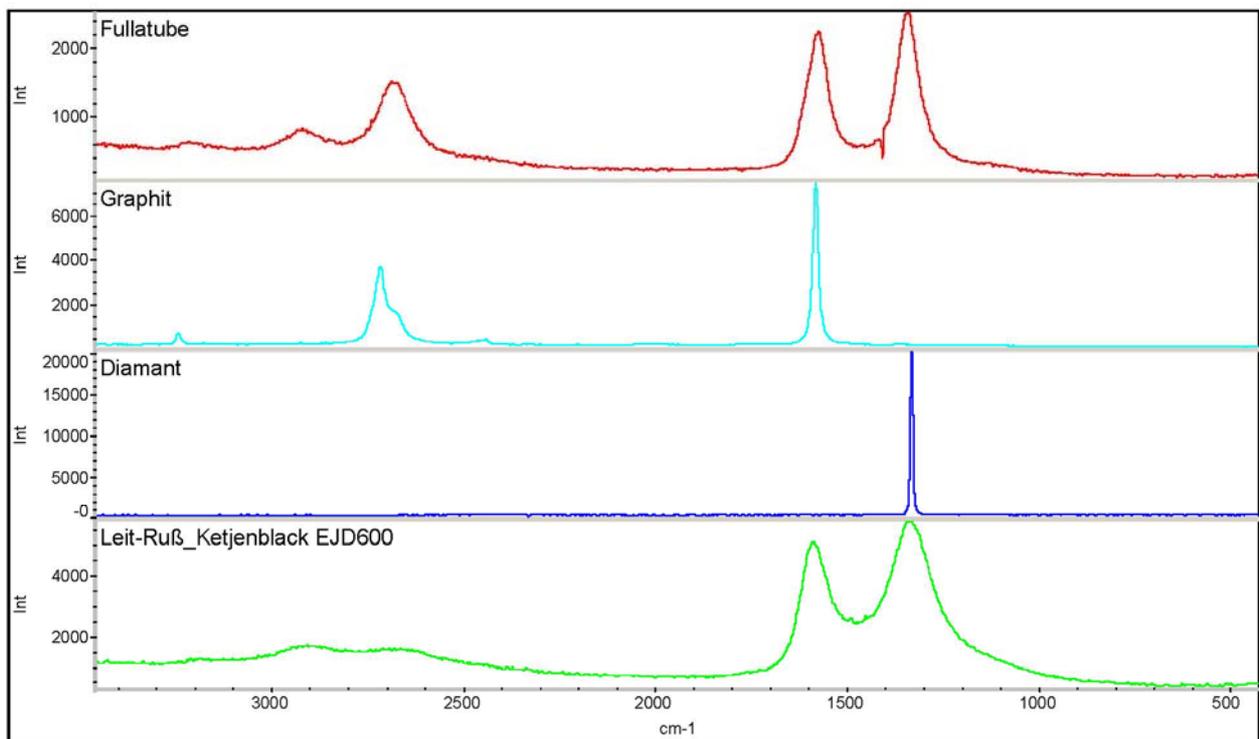


Рис. 8.9. Продолжение

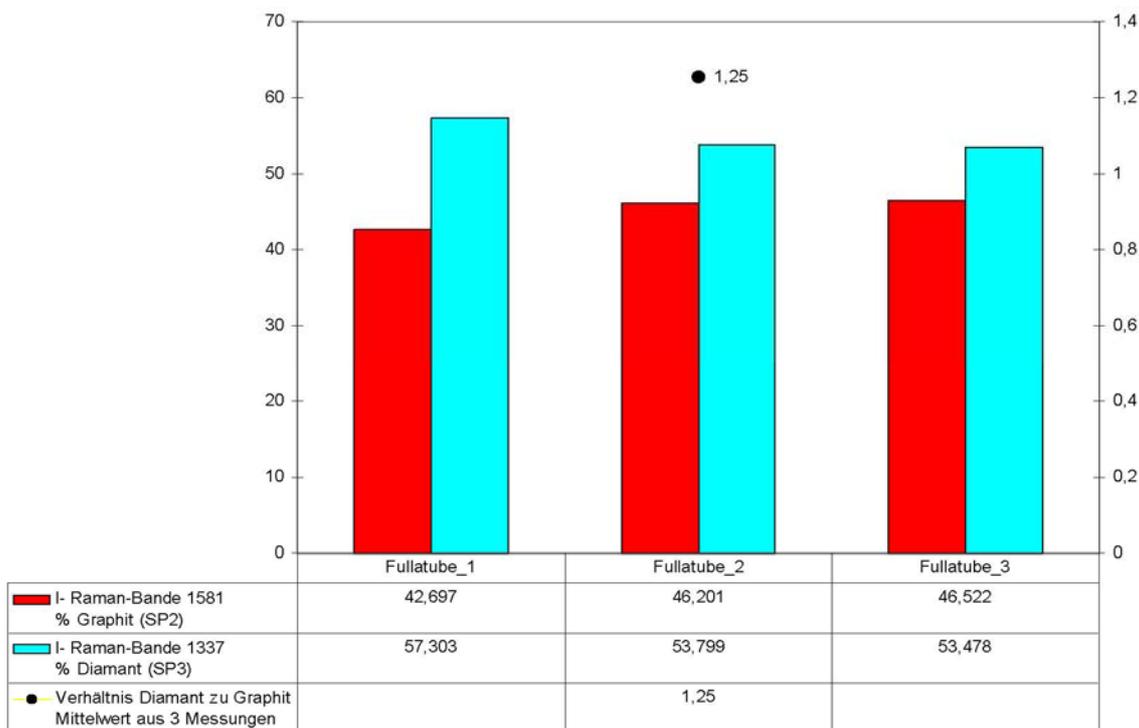


Рис. 8.9. Продолжение

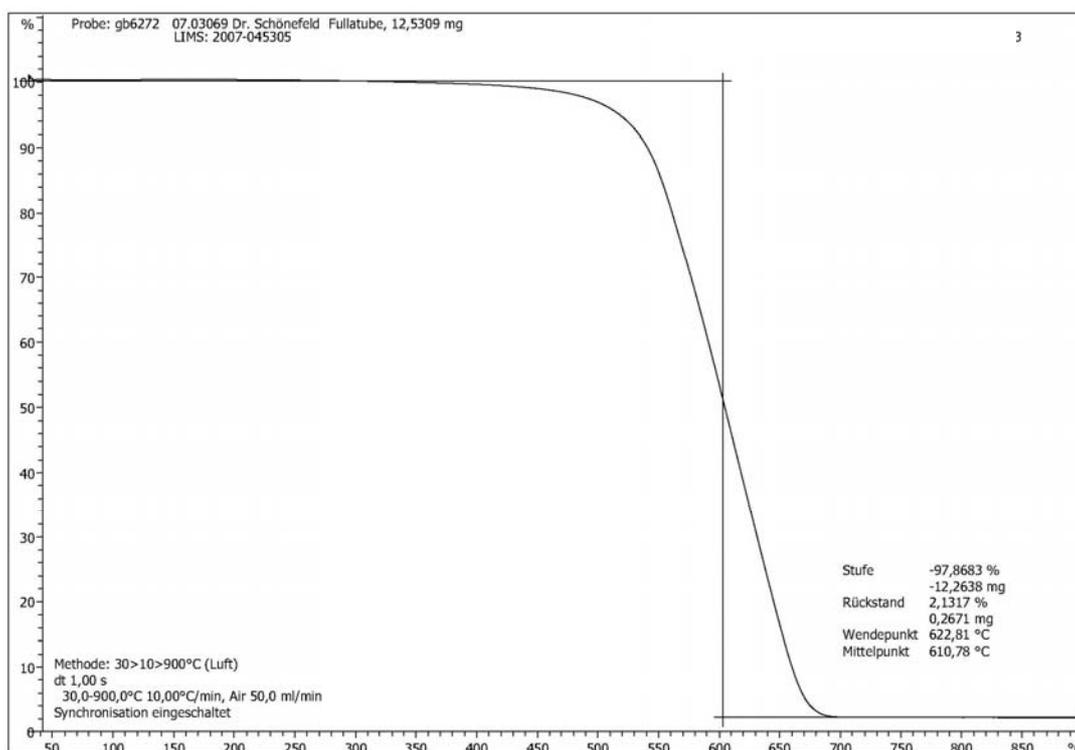


Рис. 8.9. Окончание

Хочется особо отметить результаты комплексной диагностики, которая была выполнена по заказу наших партнеров из фирмы "Bayer AG" в Лаборатории "Bayer Industry Services" (Германия).

Портфолио иллюстраций результатов диагностики представлены на рис. 8.9 и в целом подтвердили ранее полученные данные.

8.2. ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА

Учитывая широкие возможности УНМ в электронной промышленности, были исследованы его эмиссионные свойства, на которых остановимся подробнее.

Высокие эмиссионные характеристики УНТ определяются в первую очередь большим значением аспектного отношения, благодаря чему электрическое поле в окрестности нанотрубки в сотни раз превышает среднее по объему

значение, оцениваемое как отношение падения напряжения к величине межэлектродного промежутка. По этой причине автоэмиссионный ток с УНТ регистрируется при существенно более низких значениях приложенного напряжения по сравнению с традиционно используемыми автоэмиссионными катодами, изготовленными на основе макроскопических металлических острий [4].

Эмиссионные свойства нанотрубки в значительной степени определяются ее работой выхода. Экспериментальные значения этого важного параметра, определенные разными авторами, значительно различаются между собой. Это связано с различиями в электронной структуре нанотрубок, полученных в неидентичных условиях, что отражается на работе выхода электрона. Кроме того, на поверхности нанотрубки могут присутствовать либо в виде сорбентов, либо в виде присоединенных аддуктов такие радикалы, как CO, OH, NO и т.п., которые привносят дополнительные состояния в электронный спектр нанотрубок и могут влиять на работу выхода электрона. В свете вышесказанного для исследования эмиссионных свойств УНТ целесообразно привлечение экспериментальных методов, обладающих повышенной чувствительностью к энергетическому состоянию тонких поверхностных слоев материалов, к числу которых относится метод экзоелектронной эмиссии [5].

Экзоелектронная эмиссия УНТ измерялась в вакууме $\approx 10^{-6}$ Па после возбуждения электронной бомбардировкой в течение 15 с при токе пушки 10 нА и энергии электронов 3 кэВ. Образцы готовились осаждением нанопорошка из спиртовой суспензии на медную подложку и отжигались в вакууме при температуре 400 °С с выдержкой в течение 10 мин. Регистрация термостимулированной эмиссии электронов (ТСЭЭ) осуществлялась детектором ВЭУ-6 при скорости нагрева 0,3 °С/с. В качестве образцов сравнения использовали таблетки прессованного мелкозернистого графита фирмы "Balzers" (отечественный аналог – реакторный графит МПГ-6). Количество примесей в образце сравнения – до 3 %, при этом порядка 2...2,3 % составлял азот. Для обработки экспериментальных кривых ТСЭЭ использовано оригинальное программное обеспечение [6].

Результаты измерений представлены на рис. 8.10. Спектр ТСЭЭ УНМ "Таунит" состоял из ряда перекрывающихся максимумов в температурном диапазоне 20...200 °С, в то время как для образцов прессованного графита за эмиссионную активность ответственны ловушки, делокализация электронов с которых происходит в интервале температур 200...350 °С. Высокую интенсивность, сложный спектр и повышенную термическую стабильность центров захвата в образцах прессованного графита по сравнению с УНМ "Таунит" можно связать с повышенной концентрацией в нем примесных центров захвата. Обращает на себя внимание сравнительно низкая эмиссионная активность прессованного графита при температурах ниже 150 °С, где наиболее вероятно проявление в ТСЭЭ центров захвата адсорбционного происхождения.

Из полученных экспериментальных результатов следует, что максимумы ТСЭЭ в температурном интервале 60...200 °С, вероятно, связаны с поверхностными центрами захвата типа дефект-химически связанный адсорбат, на что косвенно указывают низкие значения активационного барьера ($\approx 0,8...1$ эВ). Аномально высокие значения энергии активации ($\approx 2,8$ эВ) для пика с температурой максимума при 40...50 °С свидетельствуют о том, что термоактивационный процесс в указанном температурном интервале не может быть описан уравнениями формальной кинетики и имеет иную природу.

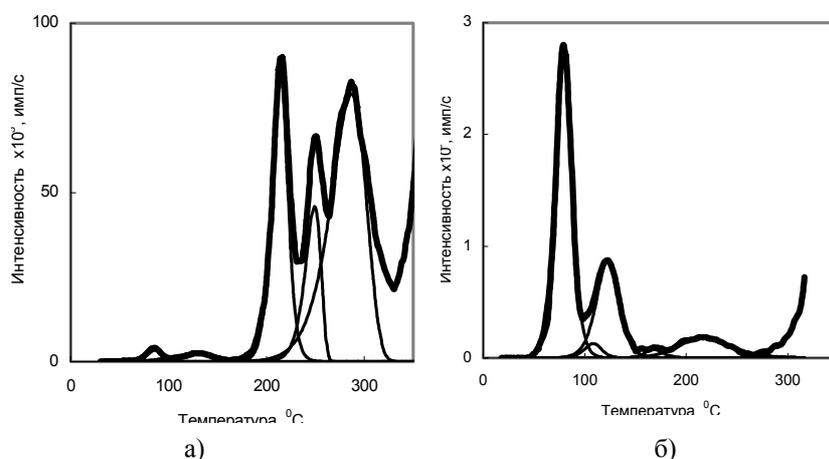


Рис. 8.10. Спектры ТСЭЭ:

а – прессованного графита фирмы "Balzers"; б – УНМ "Таунит"

Обнаруженные электронные центры захвата на поверхности УНТ могут вносить заметный вклад в эмиссионные процессы при использовании УНТ в качестве автокатодов – влиять на пороговое значение напряжения, обуславливать флуктуации тока автоэмиссии и различные постэмиссионные эффекты, что имеет большое значение с практической точки зрения.

8.3. СВОЙСТВА ФРАКТАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Интересные результаты получены при исследовании фрактальных образований (клубков), состоящих из УНМ "Таунит" [7, 8].

Предварительно оценили насыпную плотность материала, которая составила (0,42...0,45) г/см³, и эффективную плотность (пикнометрическим способом в толуоле), которая составила 1,6 г/см³.

Было установлено, что порошок из УНВ при комнатной температуре и атмосферном давлении начинает самоорганизовываться в микроскопические "колючие" округлые гранулы, размер которых порядка 0,1 мм. Процесс гранулирования продолжается, если мелкие гранулы вместе с небольшим количеством порошка поместить в цилиндрическую мензурку и медленно (1 оборот за 2 с) вращать вокруг горизонтальной оси. Через 300 с подобного вращения первоначальные микроскопические гранулы размером 0,1 мм взаимодействуют и "слипаются", достигая миллиметрового размера. Продолжая процесс вращения мензурки с порошком УНВ, через 30...60 мин удается получить

одну или две гранулы в виде "бочки" диаметром 9...10 мм и длиной до 12 мм. Поверхность такого цилиндрического образования шероховатая и более рыхлая по сравнению с внутренними центральными слоями. Плотность большого клубка, определенная гидростатическим методом, оказалась равной $1,3 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$. Материал клубка из УНВ допускает механическую обработку режущим инструментом, однако острое гладкое без зазубрин лезвие не разрезает клубок, поскольку отсутствует пластическая деформация нановолокон.

Из материала клубка УНВ были вырезаны образцы прямоугольного сечения размером $2,8 \times 5 \times 2,8 \text{ мм}$, на которых проведены измерения микротвердости. При измерении микротвердости алмазная пирамидка под нагрузкой входила в объем материала, но после снятия нагрузки характерный отпечаток от пирамидки отсутствовал, что свидетельствует о хорошей упругости материала фрактального клубка. Эти же образцы использовали для определения упругой деформации при действии на них сжимающей нагрузки. Модуль упругости рассчитывался по выражению

$$E = \frac{IF}{\Delta l S},$$

где Δl – упругая деформация, равная $0,11 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ при деформирующей силе $F = 24,5 \text{ Н}$; $l = 2,35 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ – первоначальная длина; $S = 14 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$.

Полученные данные показывают, что упругая деформация фрактального клубка составляет 4,25 %. Модуль упругости оказался равным 37,4 МПа, что характерно для рыхлых фрактальных структур, организованных из органических молекул, взаимодействующих между собой силами Ван-дер-Ваальса. Высокие значения упругой деформации свидетельствуют о возможности использования таких сред для управления акустическими сигналами.

Средняя массовая плотность вещества \bar{d} в сфере радиуса R фрактального кластера определяется:

$$\bar{d} = d_0 \left(\frac{r_0}{R} \right)^{3-D},$$

где d_0 и r_0 – плотность и размер единичного углеродного нановолокна; D – фрактальная размерность кластера, характеризует функцию распределения пор по размерам и, кроме того, служит для определения коэффициента поглощения электромагнитных волн в фрактальной твердотельной пористой среде.

Используя экспериментальные значения $\bar{d} = 1,3 \text{ г/см}^3$, $d_0 = 1,6 \text{ г/см}^3$ и отношение $\left(\frac{r_0}{R} \right) \approx 10^{-2}$, получаем $D = 2,95$.

На рис. 8.11 представлена зависимость удельного электрического сопротивления $\rho(T)$ фрактальной структуры, полученной

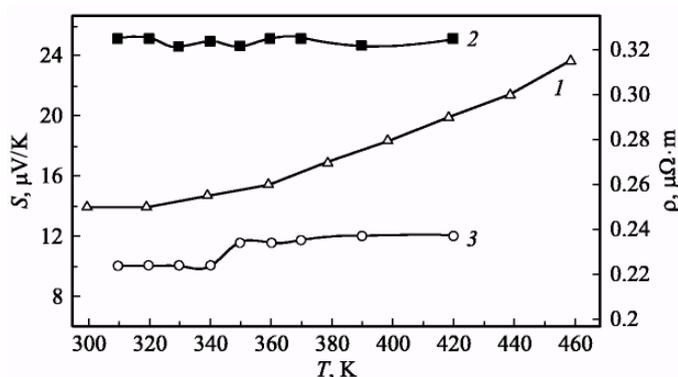


Рис. 8.11. Температурные зависимости:

1 – удельного электрического сопротивления (ρ);

2 – коэффициента Зеебека (S) на поверхности;

3 – коэффициента Зеебека в объеме фрактального клубка из УНМ

ных нановолокон (кривая 1). Полученные значения $\rho = 250 \mu\Omega \cdot \text{m}$ в пять раз больше сопротивления графита $\rho = 52 \mu\Omega \cdot \text{m}$. Измерения коэффициента Зеебека S проведены методом горячего зонда. На рис. 8.11 представлена зависимость S(T). Кривая 2 получена для поверхностных, а кривая 3 для внутренних слоев фрактального клубка. Все значения S отрицательны. Представленные данные показывают, что более рыхлая поверхностная фрактальная структура имеет более высокие значения $S = 24 \mu\text{V} / \text{K}$ по сравнению с $S = 11 \mu\text{V} / \text{K}$ внутренних слоев фрактального клубка, что свидетельствует о возможности получения более высоких значений S в рыхлых фрактальных структурах.

Таким образом, фрактальный клубок из углеродных нановолокон представляет собой сенсорную систему, которая может работать при использовании как термоэлектрических, так и акустических сигналов.

8.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ, ДИСПЕРСНОСТИ И СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ УНМ

Использование УНМ в ряде отраслей например в качестве сорбентов систем жизнеобеспечения, требует определения значений их пористости, удельной поверхности, сорбционной емкости и др. [9].

Характеристики образцов:

Образец № 1 представляет собой УНМ, полученный на магний-никелевом катализаторе (Mg/Ni) и подвергнутый кислотной очистке.

Образец № 2 был получен так же, как и образец № 1, но он не обработан кислотой.

Образец № 3 был получен так же, как и образец № 1, но термообработывался в течение 3 часов при температуре 600 °С в среде аргона. Термообработка, по мнению авторов [10], развивает удельную поверхность образца и, как следствие, увеличивает сорбционную емкость по органическим соединениям.

Образец № 4 был получен так же, как и образец № 1, но на иттриевом (Y) катализаторе.

Образец № 5 был получен так же, как и образец № 1, но на иттриевом (Y) катализаторе и не подвергался кислотной очистке.

Образец № 6 представляет собой УНМ, полученный так же, как и образец № 1, состоящий из 1 г УНМ и 5 % мас. 26 %-ного силиката кремниевой кислоты и формованный на прессе (100 кгс/см²).

Образец № 7 был получен точно так же, как и образец № 6, но в него добавили дополнительно 1 мл воды для лучшего распределения связующего.

Все образцы перед исследованиями прокаливали в печи при температуре 180 °С в течение 3 часов.

Используемые реактивы приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Вещество	Химическая формула	ГОСТ
Серная кислота	H ₂ SO ₄	4204–77
Бензол	C ₆ H ₆	5955–75
Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	5789–78
Орто-ксилол	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂	9410–78
Дистиллированная вода	H ₂ O	6709–72
Сегнетова соль (К–Na виннокислый)	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	5845–79
Пиросульфат калия	K ₂ S ₂ O ₈	11683–76
Диметилглиоксим	C ₄ H ₈ N ₂ O ₂	5828–77
Раствор щелочи	КОН	4328–77
Ртуть	Hg	4658–73

Насыпная плотность характеризует массу единицы объема слоя адсорбента, она практически не зависит от размера зерен сорбента [11].

Истинная и кажущаяся плотности относятся к основным параметрам пористой структуры. К этим параметрам также относятся: общий объем пор и объемы их отдельных разновидностей, характеристические размеры пор и распределение их по размерам, внутренняя поверхность пористой системы.

Общий объем пор характеризуется двумя величинами: пористостью П (см³/см³) и удельным суммарным объемом пор V_Σ (см³/г).

В попытках разделения общего объема пор пористого тела на отдельные их разновидности, как правило, преследуется цель приспособить ту или иную классификацию пор для решения сугубо практических задач [12, 13].

Истинную плотность определяли как отношение массы тела m к объему его компактного непористого скелета V_г: ρ_и = m / V_г.

Методики определения эффективной плотности твердых тел довольно разнообразны [14, 15]. Они делятся по виду пикнометрических веществ на газовую и жидкостную пикнометрию.

Определение дисперсного состава порошка УНМ осуществляли с помощью струйного сепаратора импактора. Метод [16] основан на инерционной сепарации частиц при обтекании потоком газа плоских поверхностей, установленных напротив сопел, и последующем определении массы частиц, осевших на этих поверхностях. Оценка численного значения кажущейся плотности исследуемых образцов проводилась на приборе Macropores Unit 120 фирмы Carlo Erba. Для исследования влияния катализаторов Mg/Ni и Mg/Ni/Y на характеристики дисперсности материалов были взяты образцы № 1 и 4.

Суть метода заключается в определении объема ртути, вытесненной порошком, масса которой известна [17]. Полученные для образцов № 1 и 4 значения кажущейся плотности составили 0,816 и 0,905 г/см³, соответственно. С учетом полученных результатов были проведены расчеты дисперсного состава исследуемых образцов. Квадратичная экстраполяция экспериментальных данных позволила определить медианные диаметры частиц для каждого из образцов, которые соответствуют точке пересечения интегральных кривых. Интегральные кривые распределения массы частиц [9] для образцов УНМ по размерам D (мкм) в зависимости от относительной массы частиц представлены на рис. 8.12: R₃ – кривая относительной массы частиц, диаметр которых больше d_{50i}^{действ}; G₃ – масса частиц, диаметр которых меньше d_{50i}^{действ}.

На рис. 8.12 представлены интегральные кривые распределения массы частиц по размерам (образец № 1), характерные для всех испытанных образцов.

Из полученных данных (средний размер ≈ 4 мкм и более) можно сделать вывод, что получаемые по предложенному способу УНМ представляют собой не отдельные УНТ, а агломераты, образованные за счет электростатического взаимодействия частиц, что характерно для всех мелкодисперсных аллотропных модификаций углерода.

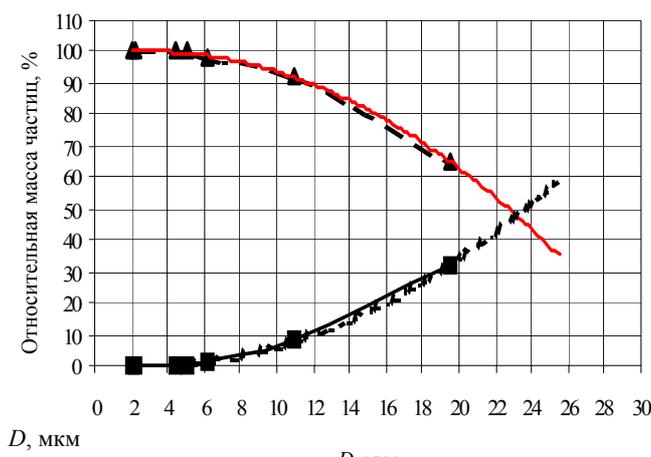


Рис. 8.12. Интегральные кривые распределения массы частиц по размерам:

■ — G_3 , %; ▲ — R_3 , %;
 — — — полиномиальный (R_3 , %); - - - - полиномиальный (G_3 , %)

Оценка пористой структуры образца проводилась на приборах микроструктурной лаборатории Carlo Erba методом ртутной порометрии (с возможностью измерения минимальных размеров пор до 30 А). Для проведения исследований из порошка была спрессована таблетка диаметром 10 мм. Порограммы, полученные при исследовании образцов УНМ, показаны на рис. 8.13.

Из графика видно, что максимальный объем пор V_p вдавливаемой под давлением P ртути равен $134,65 \text{ мм}^3$, а также наблюдается несоответствие порограмм, полученных при вдавливании ртути в поры и ретракции ее из них. Кривые ретракции, как правило, располагаются выше кривых заполнения, и исходное положение не достигается при снижении давления до начального, причем некоторое количество ртути остается в образце.

Был получен график зависимости объема пор V_p ($\text{мм}^3/\text{г}$) от их радиуса r , он представлен на рис. 8.14.

На основании рис. 8.13, 8.14 расчетным путем найдены: суммарная поверхность измеренных пор – $69,66 \text{ м}^2/\text{г}$; характеристический радиус пор – 39 \AA ; общая пористость $\approx 52 \%$; суммарный объем пор – $0,60033 \text{ см}^3/\text{г}$. Установлено, что радиус пор у УНМ "Таунит" примерно в 4 раза больше, чем у активированных углей, причем преобладают переходные поры, а объем пор сравним с этим параметром для активированных углей.

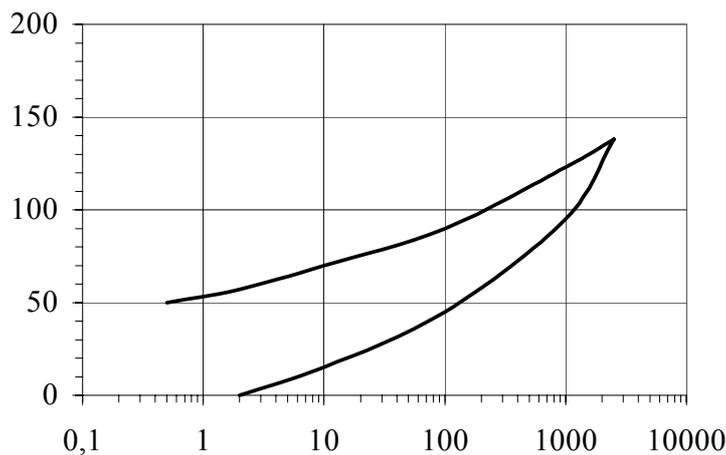


Рис. 8.13. Порограмма при повышении и понижении давления

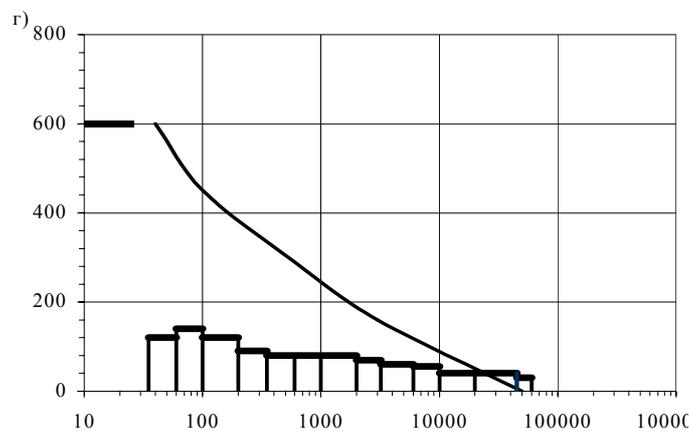


Рис. 8.14. График зависимости объема V_n от радиуса r пор

Предварительную десорбцию и последующее насыщение образцов парами сорбатов проводили в специальных калиброванных по массе стеклянных минибюксах. Величину сорбции в % массовых определяли по стандартным расчетным зависимостям.

На рис. 8.15 представлена изотерма адсорбции УНМ по водяному пару, из которой следует, что материал обладает ярко выраженной гидрофобностью, а сорбционная емкость по H_2O составляет 2,5 и 4 % соответственно для образцов № 4 и 1, что указывает на меньшую сорбционную способность материала, полученного на Mg/Ni/ Y катализаторе.

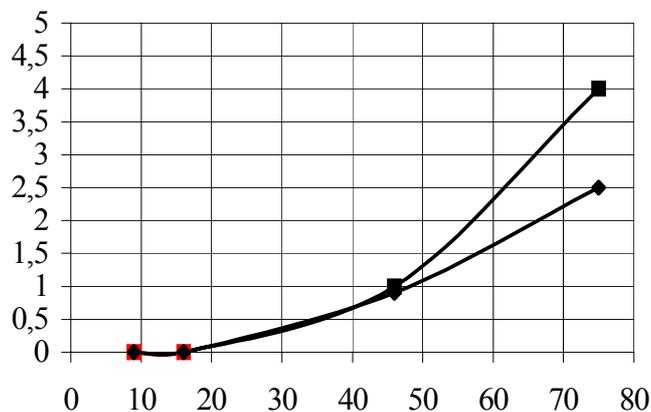


Рис. 8.15. Изотерма адсорбции УНМ по водяному пару:

■ — образец № 1; —●— — образец № 4

Исследование адсорбционной емкости УНМ по органическим соединениям (бензол, о-ксилол, толуол) проводилась при температурах 0, 15, 20 °С.

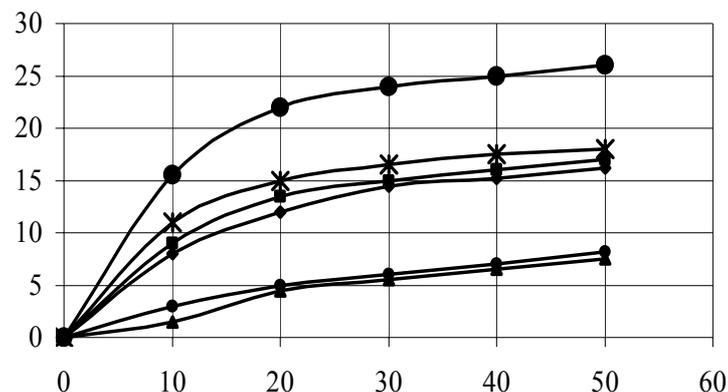
На рис. 8.16 представлены кинетические зависимости адсорбции паров различных органических соединений при температуре 0 °С. Характер кривых не менялся при исследовании материала при других температурах.

Анализ полученных результатов позволяет констатировать: очищенные от катализатора образцы УНМ путем кислотной обработки имеют большую сорбционную способность (это можно объяснить активацией их поверхности и увеличением пористости); наличие в катализаторе Y способствует повышению сорбционной емкости; сорбционная емкость органических соединений при температуре 0...20 °С составляет 10...25 % мас.

Сорбционную способность УНМ по отношению к солям тяжелых металлов (Ni, Cu) проводили хорошо известным коллометрическим методом [18].

Установлено (рис. 8.17), что наибольшей емкостью по слоям тяжелых металлов обладают образцы (№ 3), прошедшие термическую обработку, чему также способствует увеличение концентрации УНМ в растворе.

По сравнению с активированным углем (АГ-3) УНМ имеют значительно большую (в 2 – 4 раза) емкость, что дает возможность рассматривать его в качестве высокоэффективных сорбентов в соответствующих областях применения.



▲ – № 4 (толуол); ◆ – № 4 (бензол); * – № 1 (бензол);
 ● – № 1 (толуол); ■ – № 1 (о-ксилол); ● – № 4 (о-ксилол)

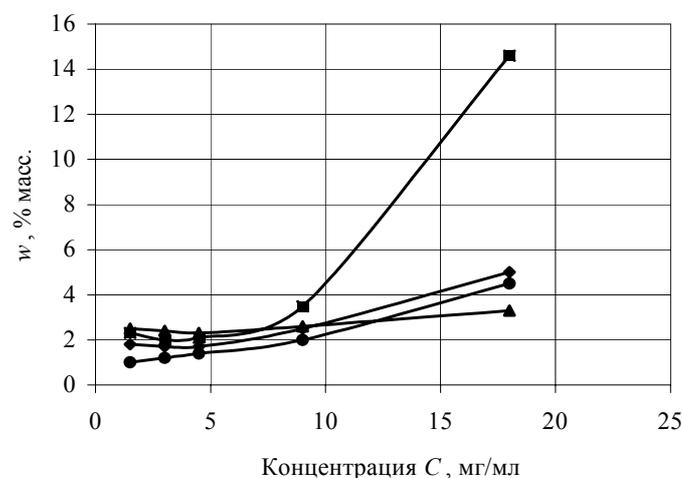


Рис. 8.17. Зависимость значений максимальной адсорбционной емкости УНМ по ионам никеля от концентраций растворов:

▲ – АГ-3; ● – образец № 4; ◆ – образец № 4; * – образец № 2

Применение различных методик определения характеристик пористой структуры обеспечивает некоторый разброс полученных результатов. Ниже приводятся результаты диагностики, проведенной в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе (г. Санкт Петербург).

Для определения плотности УНМ использовали гелевый пикнометр AccuPic 1330.

Средний объем $v \approx 0,89 \text{ см}^3$.

Средняя плотность изученных образцов $\rho \approx 2,2 \text{ г/см}^3$.

Удельную поверхность и пористость образцов определяли с помощью анализатора ASAP 2020 V1.04H. Для обработки полученных результатов использовались стандартные модели расчета, в итоге получены следующие данные.

Площадь поверхности образцов S , $\text{м}^2/\text{г}$:

– по методу Лангмюра	200,17
– по методу BET	138,97
– по t-методу Хелси	142,54

Совокупная адсорбционная площадь поверхности пор по методу ВЈН в диапазоне 17...3000 Å

77,60

Совокупная десорбционная площадь поверхности пор по методу ВЈН в диапазоне 17...3000 Å

101,11

Объем пор V , $\text{см}^3/\text{г}$:

– адсорбционный (полный)	0,21
– десорбционный (полный)	0,23
– объем микропор	0,001

Совокупный адсорбционный объем пор по методу ВЈН в диапазоне 17...3000 Å

0,17

Совокупный десорбционный объем пор по методу ВЛН в диапазоне 17...3000 Å 0,16

Размер пор, Å:
 – средняя адсорбционная ширина (метод ВЕТ) 59,23
 – средняя десорбционная ширина (метод ВЕТ) 67,55
 – средняя адсорбционная ширина (метод ВЛН) 88,26
 – средняя десорбционная ширина (метод ВЛН) 63,41

Максимальный объем пор (метод Хорвата-Кавазое) V , см³/г 0,06
 Средний размер пор, Å 7,58
 Площадь поверхности микропор (метод Дубинина-Радушкевича) S , м²/г 171,54
 Многослойная емкость (метод Дубинина-Радушкевича), см³/г 39,41
 Площадь поверхности (метод Дубинина-Астахова) S , м²/г 155,87
 Максимальный объем микропор V , см³/г 0,08
 Совокупная площадь поверхности пор S (МР-метод) в диапазоне между 2,7827...11,2000 Å, м²/г 47,99
 Совокупный объем пор V (МР-метод) в диапазоне между 2,7827...11,2000 Å, см³/г 0,02
 Ширина пор, Å 3,33

Сравнительный анализ результатов оценки пористой структуры позволяет отметить лишь значительное расхождение площади поверхности микропор (69,66 м²/г и 171,54 м²/г). В остальном значения характеристик сопоставимы.

8.5. ОЦЕНКА ЗОЛЬНОСТИ УНМ

С целью оперативного контроля за качеством очистки использовали специально разработанное и изготовленное для этих целей измерительное устройство – магнитограф.

В основу принципа его действия положен тот факт, что синтезированный по CVD-технологии УНМ обладает ярко выраженными магнитными свойствами из-за присутствия металлических примесей. Изменение концентрации этих примесей, фиксируемых прибором, позволяет получить объективную количественную оценку степени воздействия исследуемого параметра на процесс удаления вредных компонентов УНМ.

Примененный в приборе (рис. 8.18) многоканальный принцип измерения и контроля внутренних параметров системы, позволяет по соответствующему алгоритму производить контроль и коррекцию параметров, влияющих на качество проводимого измерения, в реальном времени. Это позволило существенно уменьшить влияние дестабилизирующих факторов, упростить работу оператора и полностью автоматизировать процесс измерения.

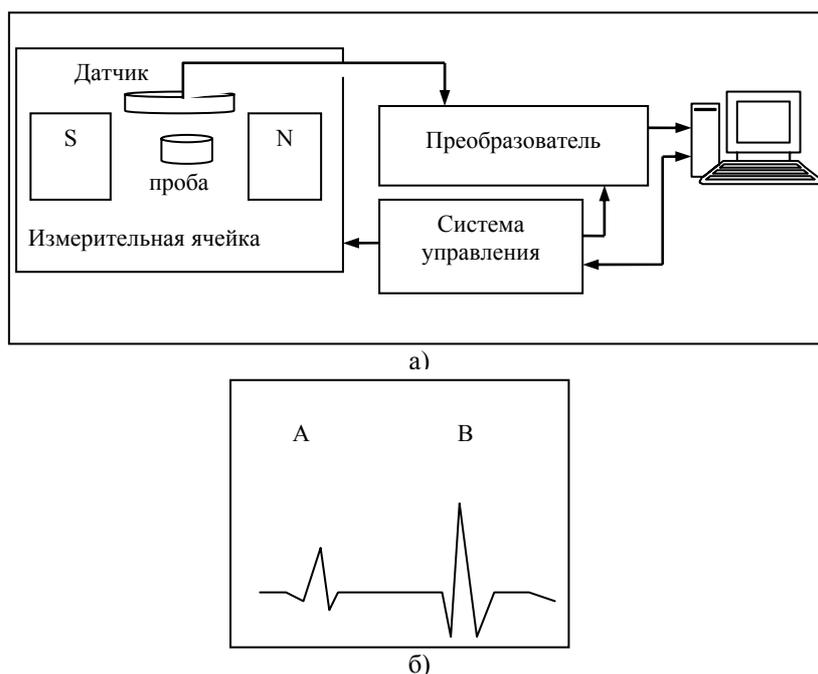
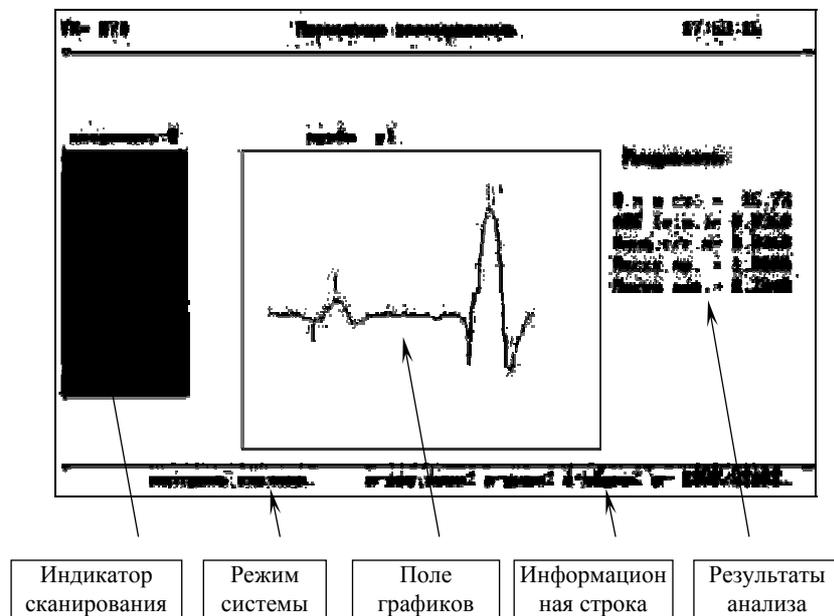
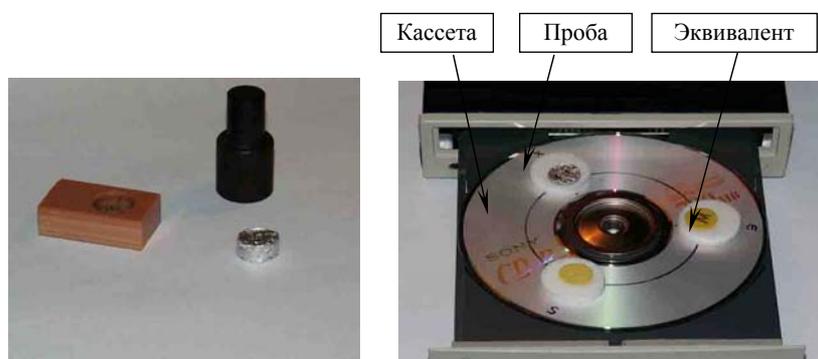


Рис. 8.18. Структурная схема:

а – магнитографа, б – магнитограмма; А – анализируемая проба, В – проба сравнения



а)



б)

в)

Рис. 8. 19. Конструкция экрана:

а – в рабочем режиме; б – оснастка и контейнер с пробой;
в – установка кассеты с пробой

Расчет по эталону с известными магнитными свойствами производился следующим образом.
Нормализация – расчет в % относительно эталона:

$$A(\%) = A \times 100/B.$$

Абсолютное (валовое) содержание магнитных примесей в пробе

$$A(\text{г}) = M_{\text{эт}} \times A/B,$$

где $M_{\text{эт}}$ – масса магнитного вещества в эталоне (пробе сравнения).

Концентрация C – содержание примесей в пробе (г примеси / г пробы):

$$C = (M_{\text{эт}}/B) \times (A/M_{\text{пр}}),$$

где $M_{\text{пр}}$ – масса пробы.

Магнитограф выполнен в виде отдельного конструктивно законченного блока, подключенного к персональному компьютеру (ПК). Для удобства эксплуатации в производственных условиях, он размещен в системном блоке ПК. Информация, получаемая от магнитографа, передается и обрабатывается ПК, от него же осуществляется питание устройства.

В целях автоматизации процессов подготовки, настройки, калибровки и других необходимых операций, а также самого измерения в приборе предусмотрены программно управляемые автоматические системы. Благодаря чему оператору необходимо только поместить анализируемую пробу (рис. 8.19, б) в контейнер, установить его в измерительную кассету (рис. 8.19, в) и с клавиатуры активизировать программу измерения. Дальнейшие операции проводятся в автоматическом режиме, по окончании цикла измерения на дисплей выводится полная информация о результатах проведенного анализа, включая графическую (рис. 8.19, а).

Время, необходимое для проведения одного замера, составляет всего 10...15 минут. Прибор позволяет производить оперативный контроль за качеством полученного УНМ, корректируя при необходимости технологические параметры синтеза.

Литература к главе 8

1. Кабаяси, Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кабаяси. – М. : БИНОМ Лаборатория знаний, 2007. – 134 с.
2. Головин, Ю.И. Введение в нанотехнику / Ю.В. Головин. – М. : Машиностроение, 2007. – 496 с.
3. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены : учебное пособие / Э.Г. Раков. – М. : Логос, 2006. – 376 с.
4. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 401 – 438.
5. Кортов, В.С. Экзоэмиссионный контроль поверхности деталей после обработки / В.С. Кортов, А.И. Слесарев, В.В. Рогов. – Киев : Наук. думка, 1986. – 176 с.
6. Слесарев, А.И. Аппаратно-программное обеспечение термостимулированных измерений для экзоэмиссионного дефектоскопа / А.И. Слесарев // Вестник УГТУ-УПИ. – Екатеринбург, 2006. – Вып. 5(76). – С. 174 – 179.
7. Некоторые свойства твердотельных фрактальных структур углеродных нановолокон / И.В. Золотухин, И.М. Голев, А.Е. Маркова, Ю.В. Панин, Ю.В. Соколов, А.Г. Ткачев, В.Л. Негров // Письма в журнал технической физики. – 2006. – Т. 32, Вып. 5. – С. 28 – 32.
8. Some properties of solid fractal structures in carbon nanofibers / I.V. Zolotukhin, I.M. Golev, A.E. Markova, Yu.V. Panin, Yu.V. Sokolov, A.G. Tkachev, V.L. Negrov // Technical physics letters. – 2006. – Vol. 32, N 3. – P. 199–200.
9. Определение размера частиц углеродных наноструктурированных материалов, полученных пиролизом пропан-бутановой смеси на металлическом катализаторе / А.И. Букатин, Ю.А. Феропонтов, М.А. Ульчнова, И.Н. Шубин, А.Г. Ткачев // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2007. – Т. 13, № 1А. – С. 94 – 100.
10. Слуцкер, Е.М. Адсорбционные свойства наноструктурированных углеродных материалов фуллероидного типа : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.21 / Е.М. Слуцкер ; РГБ ОД 61:05-2/677. – СПб., 2005. – 118 с.
11. Меметов, Н.Р. Конструкция и методика расчета реактора для получения углеродных наноструктурных материалов в виброожигенном слое : дис. ... канд. техн. наук : 05.02.13 / Н.Р. Меметов. – Тамбов, 2006. – 146 с.
12. Черемской, П.Г. Методы исследования пористости твердых тел / П.Г. Черемской. – М. : Энергоатомиздат, 1985. – 112 с.
13. Кадлец, О. Адсорбенты, их получение, свойства и применение / О. Кадлец, М.М. Дубинин. – Л. : Наука, 1985. – 158 с.
14. Ильинский, Г.А. Определение плотности минералов / Г.А. Ильинский. – Л. : Недра, 1975. – 190 с.
15. Кивилис, С.С. Плотномеры / С.С. Кивилис. – М. : Энергоиздат, 1980. – 279 с.
16. Пыль промышленная. Лабораторные методы исследования физико-химических свойств : копия отчета о НИР СФ НИИОГАЗ; ВНИИЦ. – Тамбов, 1986. – 134 с.
17. Технология катализаторов / под ред. И.П. Мухленова. – Л. : Химия, 1979. – 310 с.
18. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.Л. Калинин. – Л. : Химия, 1968. – 125 с.

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ И РЕАЛЬНЫЕ ОБЛАСТИ
ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Чрезвычайно малые размеры, необычная структура и, как следствие, уникальные физико-механические, химические и электронные свойства УНТ открывают перед ними широкие возможности внедрения в реальные производства.

Области применения УНТ можно условно разделить на две группы: применение в виде сравнительно массивных изделий или деталей ("работает" множество УНТ) и использование в миниатюрных изделиях или устройствах ("работают" индивидуальные УНТ). В первом случае это наполнители в различных композитах (легких, прочных, при необходимости тепло- и электропроводных, поглощающих энергию удара, электромагнитное и другие виды излучений); материалы для химических источников тока и аккумуляторы газов, носители каталитических систем и адсорбенты. Во втором случае – это электронные приборы и устройства, включая сверхмалые и сверхбыстрые компьютеры, автоэмиссионные катоды, зонды в сканирующих электронных микроскопах, высокочастотные резонаторы, нанопипетки и т.д.

В первую очередь выделим направления использования МУНТ, так как именно эти трубки синтезированы на оборудовании и по технологии, разработанными авторами.

Среди "макро" направлений следует выделить создание пряжи и тканей из МУНТ с различным функциональным назначением [1]. Для этих целей МУНТ синтезируют на специально подготовленной подложке и получают массив вертикально ориентированных трубок подобно полевой траве. Как показано авторами работы [2], такой массив весьма удобен для использования в стандартной технологии прядения. Этот процесс весьма напоминает процедуру изготовления шелковых нитей из кокона шелкопряда. Матрица свободно стоящих многослойных УНТ диаметром около 10 нм и высотой около 100 мкм скручивается в пряжу длиной 30 см и диаметром 200 мкм. Согласно оценкам, из матрицы площадью 1 см² может быть сделана пряжа длиной 10 м. Изображения в сканирующем электронном микроскопе показывают, что пряжа состоит из параллельных нитей диаметром в несколько сотен нанометров. Для демонстрации возможностей прикладного использования полученной пряжи из нее была изготовлена нить лампочки накаливания, укрепляемая между двумя металлическими электродами.

Описанная пряжа обладает способностью поляризовать оптическое излучение, пропуская через себя только такие фотоны, направление поляризации которых параллельно оси нанотрубок. Отличительной особенностью нитей, скрученных из УНТ, является их способность к сохранению угла скручивания после снятия нагрузки и даже после разрезания нити.

Смачивание нитей на основе УНТ поливиниловым спиртом придает им высокие электрические характеристики. Так, нити диаметром 2...10 мкм имеют удельное сопротивление около 0,003 Ом · см при комнатной температуре [3].

Результаты описанного выше исследования указывают на хорошие перспективы использования пряжи и текстильных изделий на основе УНТ для создания проводящих тканей, питания искусственных мышц и в других направлениях, где необходим материал, обладающий высокой удельной прочностью в сочетании с пластичностью и электропроводностью.

Следующим шагом на пути создания технологии получения материалов на основе УНТ стала разработка процесса изготовления ткани. Обычный способ получения ткани из УНТ основан на использовании старинного опыта изготовления бумаги и включает в себя недельную процедуру фильтрации УНТ, диспергированных в воде, с последующей просушкой слоя, снятого с фильтра [4, 5]. Дальнейшее развитие этого подхода [6] привело к разработке высокопроизводительного способа изготовления широкого прочного прозрачного полотна из УНТ. В качестве исходного материала использовались высокоориентированные МУНТ диаметром около 10 нм и длиной 70...300 мкм, синтезированные в результате термокаталитического разложения ацетилена. При этом для получения полотна длиной 3 м и шириной 5 см достаточно 1 см² массива УНТ высотой 245 мкм.

Некоторое представление о свойствах такого полотна дает приведенная на рис. 9.1 фотография двумерной упрочненной структуры, изготовленной посредством взаимного наложения под углом 45° четырех слоев ткани из УНТ.

Сочетание высокой прозрачности и хорошей электропроводности с выдающимися прочностными качествами делает такое полотно перспективным материалом для использования в мониторах, видеоманитофонах, солнечных батареях, твердотельных источниках света и других приборах.

Еще один подход к проблеме создания макроскопического материала на основе УНТ включает в себя использование эффекта их выстраивания под действием внешнего магнитного поля [7, 8].

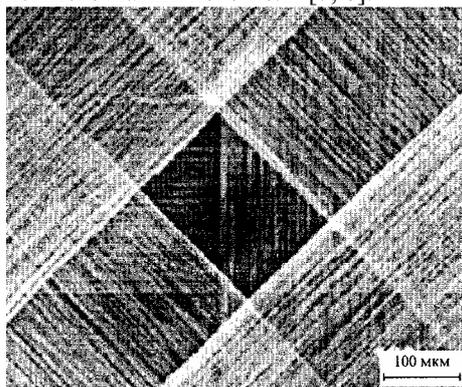


Рис. 9.1. Полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа фотография двумерной упрочненной структуры на основе УНТ [6]

Образцы УНТ, ориентированных с помощью магнитного поля, использовались для изготовления мембран.

В качестве еще одной разновидности гибкого двумерного материала на основе УНТ следует упомянуть двумерную сеть из ОУНТ, формируемую уже на стадии синтеза [9].

Прочность и жесткость макроскопического материала, изготовленного из УНТ, оказываются ниже, чем соответствующие параметры, измеренные для индивидуальной нанотрубки. На эффект снижения прочности макроскопического материала на основе УНТ указывают, в частности, результаты измерений прочностных характеристик лент, полученных из МУНТ [10]. Подобные ленты длиной 10 см, толщиной 4...40 мкм и шириной 50...140 мкм были сформированы в результате обработки УНТ кислотой при 100 °С, как это описано в работе [11].

Высокая механическая прочность и электропроводность УНТ определили возможность их широкого применения как модифицирующей добавки в композиционных (в первую очередь полимерных) структурах.

Проблема получения и использования композитных материалов, представляющих собой полимер с добавлением некоторого количества УНТ, стала актуальной вскоре после их открытия. Указанные структуры содержат двойные углеродные связи, что позволяет присоединять к ним различные радикалы, химические соединения и полимерные цепочки. Тем самым добавление УНТ в полимер может привести к удлинению полимерных цепочек и, следовательно, к повышению механических характеристик такого композиционного материала. Кроме того добавление в полимер углеродных нанотрубок может при определенных условиях привести к существенному повышению прочностных свойств материала.

Основная проблема, возникающая при попытке повышения механических характеристик полимеров в результате добавления УНТ, связана с необходимостью обеспечения передачи усилия от полимерной матрицы к внедренным в нее нанотрубкам. В случае, если взаимодействие поверхности УНТ с молекулами полимера имеет ван-дер-ваальсову природу, нанотрубка при наложении на материал механической нагрузки практически свободно перемещается по объему полимера, или, как говорят, ведет себя подобно "волосу в пироге". В этом случае добавление нанотрубок в полимерный материал слабо влияет на механические свойства последнего и может даже привести к их ухудшению. Реальное улучшение механических параметров полимерного материала в результате введения в него УНТ может быть достигнуто только в случае, если поверхность нанотрубки связана с молекулами полимера химическим взаимодействием, энергия которого в десятки раз превышает соответствующее значение энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия. Тем самым проблема повышения прочностных свойств композиционных материалов путем добавления УНТ сводится к проблеме сопряжения поверхности УНТ с молекулами полимера с целью обеспечения максимально эффективного химического взаимодействия между ними.

Отметим, что в случае использования для упрочнения композиционных материалов МУНТ возникает еще одна проблема, связанная с относительно слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между соседними слоями нанотрубки. В силу этого обстоятельства реальное упрочнение материала достигается только за счет внешнего слоя многослойной нанотрубки, и то если его поверхность хорошо взаимодействует с полимерной матрицей. Тем самым эффект упрочнения за счет внедрения в материал МУНТ оказывается ниже, чем в случае ОУНТ.

Одной из первых работ, где детально исследуется механизм передачи нагрузки при сжатии и растяжении композитов, содержащих УНТ, стала публикация [12], в которой в качестве исходной матрицы использовалась эпоксидная смола. МУНТ в количестве 5 мас. % были диспергированы в эпоксидной смоле с помощью УЗ обработки. Затем композиты были зафиксированы в течение 2 ч при температуре 100 °С с помощью отвердителя на основе тирэтилен-тетраамина.

Роль упорядочения в механическом поведении полимеров, модифицированных нанотрубками, отмечена также в недавней работе [13], авторы которой использовали в своих экспериментах промышленные образцы МУНТ чистотой выше 95 % с внешним диаметром 60...100 нм, внутренним диаметром 5...10 нм и длиной 5...15 мкм. В качестве полимерной матрицы использовались три типа материалов: полидиметилсилоксановая резина (ПДМС); трехкомпонентный термопластичный эластомер стирол-изопрен-стирол (СИС) и эластомер на основе нематического жидкого кристалла (ЖКЭ) в монодоменной и полидоменной форме. Образцы ПДМС содержали 0; 0,02; 0,3; 0,5; 1; 2; 3; 4; 7 % УНТ.

Неоднородный характер заполнения полимерной матрицы нанотрубками приводит к повышенной хрупкости композиционного материала, которая проявляется в разрушении индивидуальных нанотрубок при относительно невысоких нагрузках. Такое явление наблюдалось в работе [14], в которой объектом исследования служили МУНТ, полученные стандартным электродуговым методом.

Степень однородности композиционного материала, содержащего УНТ, существенно зависит от их концентрации. При малых концентрациях легче достигается высокая степень однородности материала, поскольку при этом удается диспергировать жгуты, содержащие нанотрубки. С ростом концентрации УНТ начинает негативно проявляться их жгутовая структура, в силу которой между различными жгутами, по-разному ориентированными в полимерной матрице, образуется свободное пространство, заполняемое полимерным материалом.

Степень однородности заполнения полимерной матрицы нанотрубками может быть повышена в результате модификации метода получения композитного материала. С этой точки зрения заслуживает внимания подход, основанный на использовании расплава [15]. В этом случае в качестве исходного материала применяли композит полимер-УНТ, который вводился в чистый полимер и размешивался в полученном расплаве. Исходный композит представлял собой поликарбонаты различного сорта, содержащие 15 % УНТ. При этом в качестве присадки к полимерному материалу использовали МУНТ диаметром 10...15 нм и длиной 1...10 мкм, выращенные методом CVD.

Максимальное значение модуля Юнга при содержании УНТ 7 % составляет порядка 900 МПа, что примерно на 50 % превышает соответствующее значение для чистого полимера.

Введение УНТ в полимерную матрицу приводит не только к улучшению механических характеристик такого композиционного материала, но также открывает новые возможности использования УНТ в электронике. В частности, материалы подобного типа, обладающие повышенной гибкостью и эластичностью в сочетании с хорошими проводящими свойствами, могут быть эффективно использованы в качестве холодных эмиссионных катодов [16, 17]. Как установлено в результате экспериментальных исследований [16], погружение углеродных нанотрубок в полимер улучшает их эмиссионные характеристики. В этой работе в качестве полевого эмиттера использовался композитный материал на основе поли(3-октилтиофена) (ПЗОТ) с добавлением однослойных УНТ. Исходная чистота нанотрубок составляла 60 %. В качестве подложки использовалась кремниевая пластина, на которую наносился раствор УНТ и ПЗОТ в хлороформе. В результате

последующего испарения хлороформа при комнатной температуре на подложке формировался тонкий слой композитного материала, содержащего нанотрубки.

Благодаря высокому значению сродства к электрону УНТ являются эффективным средством улучшения характеристик фотогальванических устройств на основе полимеров. Работа таких устройств основана на процессе передачи нанотрубке заряда от полимера, возбужденного в результате воздействия оптического излучения. Примером эффективного использования композиционных материалов с присадкой УНТ в фотогальванических приборах может служить работа [18], в которой сообщается об изготовлении и исследовании оптических свойств композита на основе поли(р-фенилен-винилена) (ПФВ) с добавлением МУНТ.

Исследования показали, что полученный композит обладает не только повышенными механическими характеристиками, но также может служить основой высокоэффективного оптоэлектронного устройства. В частности, квантовая эффективность фотогальванического прибора в спектральном диапазоне 2,9...3,2 эВ достигает 1,8 %, что примерно вдвое превышает значение соответствующего параметра для стандартных приборов на основе оксида индия – олова.

Широкий диапазон используемых для модифицирования УНМ полимерных матриц. Наряду с уже указанными выше разрабатывались следующие композиции.

Была исследована возможность образования химических межфазных связей в композитах на основе полиэтилена (ПЭ) с помощью квантовомеханического анализа. ПЭ-цепи представлены алкильными сегментами, УНТ моделировали сегментами с Н-атомами, присоединенными к колеблющимся, связанным по периметру углеродным атомам. Найдено, что ковалентное связывание между алкильными радикалами и нанотрубками является предпочтительным и что трубки меньшего диаметра имеют более прочные связи [19].

Композиционные материалы (КМ) на основе полипропилена, армированные различным количеством УНТ, были исследованы методами рамановской спектроскопии для получения данных о взаимодействии нанотрубок с матрицей, а также о кинетике кристаллизации полипропилена (ПП), макроструктуре и расположении нанотрубок в КМ. Установлено, что нанотрубки являются центрами кристаллизации в ПП и это нелинейно зависит от содержания нанотрубок и насыщение наблюдается при их небольшом содержании. По данным рамановской спектроскопии, кинетика кристаллизации пленок КМ влияет на расстояние между скоплениями нанотрубок [20].

Нанокompозиты на основе акрилонитрил-бутадиен стирола (АБС), смешанные экструзией для получения композиционных материалов с гомогенно-диспергированными волокнами, имеют наиболее высокие свойства по прочности и модулю упругости. Материалы, содержащие ориентированные углеродные волокна и углеродные нанотрубки, показали улучшение модуля упругости на 44 и 93 %, соответственно [21].

Закрытый с обоих концов молекулами C_{60} полиэтиленоксид (ПЭО) был армирован обработанными в кислоте МУНТ. Модуль упругости композита значительно возрос, а на процесс кристаллизации армирование заметно не повлияло. ИК-Фурье-спектроскопия показала наличие взаимодействия с водородными связями между атомами кислорода в ПЭО и протонными донорами на поверхности МУНТ, что приводит к сильной адгезии наполнителя с матрицей композита. Низкотемпературный модуль ПЭО/МУНТ-композита (6,0 ГПа) более чем вдвое превосходит модуль композита ПЭО/ОУНТ с одинаковой массой наполнителя (4 вес. %). Термическая устойчивость ПЭО также возрастает [22].

Нанотрубки в композициях с пенополиуретаном в концентрации до 0,03 % от всей массы увеличивают огнезащитность полимера; при испытаниях по стандартной методике на установке ОТМ максимальная температура газообразных продуктов горения уменьшается с 520 до 110 °С, потеря же массы образца остается на прежнем уровне [23].

Были изучены композиты на основе стиролбутадиенового каучука (СБК). Перед применением в композите МУНТ были модифицированы нагреванием в 67 %-ной HNO_3 . Было установлено влияние содержания МУНТ в композите на его характеристики и структуру. Результаты показали, что разрывная прочность композита МУНТ/СБК увеличивается с ростом содержания МУНТ. Твердость по Шору составляла 58, сила раздира – 25,9 кН/м, абразивный износ – 0,22 мл / 1,61 км. Эти показатели оказались лучше, чем для композита сажа N330/СБК, что открывает возможность его применения для шин с низкими механическими потерями [24].

Следует отметить, что рекордно высокий модуль упругости не изменяется при переходе от ОУНТ к МУНТ, поскольку определяется прочностью С–С-связей в отдельных слоях [25].

Давление, которое могут выдерживать УНТ, на 2 порядка выше, чем у других волокон, и приближается к 100 ГПа, что позволяет использовать их для изготовления пуленепробиваемых жилетов, бамперов автомобилей, а также для строительства сейсмически устойчивых зданий и сооружений [26].

Как показали неэмпирические расчеты, УНТ деформируются упруго [27]. Экспериментальные исследования подтвердили возможность создания на их основе устройств, способных быть аккумуляторами механической энергии [28].

Благодаря большому отношению длины к диаметру, малому радиусу кривизны кончика, высокой электро- и теплопроводности, химической и термической устойчивости УНТ являются очень перспективным эмиссионным материалом [26, 29, 30]. Плотность тока эмиссии УНТ может достигать 10 мА / см² при низком отпирающем значении электрического поля (0,8 В / мкм) [31, 32]. ОНТ имеют более низкие отпирающие значения, чем многослойные, но последние характеризуются большим временем жизни [33].

Эмиттерами могут служить не только индивидуальные УНТ, но и их сростки. Эмиттеры можно получать как из строго ориентированных, так и из хаотично расположенных УНТ. Устройства могут работать в не слишком глубоком вакууме.

Это очень важная потенциальная область использования УНТ и УНВ, поскольку источники электронов широко применяются в информационных технологиях и играют немалую роль в жизни общества. Распространенные ныне довольно громоздкие электронно-лучевые трубки с горячими катодами уже интенсивно вытесняются жидкокристаллическими средами и полевыми эмиттерами для плазменных дисплеев. Полевые эмиттеры по большинству показателей превосходят не только горячие катоды, но и жидкокристаллические устройства. Они не требуют затрат энергии на подогрев, являются безинерционными и могут применяться для создания осветительных ламп, газоразрядных трубок, генераторов рентгеновского и микроволнового излучения, электронных проекторов, приборов для электронной литографии. Хотя

устройства с полевыми эмиттерами уже производятся в промышленных масштабах (используются эмиттеры из алмазов, тугоплавких или благородных металлов), поиск эмиттерных материалов продолжается.

Полевая эмиссия УНТ была впервые зарегистрирована в России [34]. Характеристиками эмиттеров являются пороговые значения напряженности поля E_{t0} (напряженность включения) и E_{thr} (рабочая напряженность), при которых достигаются значения плотности тока $10 \text{ мкА} / \text{см}^2$ и $10 \text{ мА} / \text{см}^2$. Для пленок из МУНТ E_{t0} составляет $1...2 \text{ В} / \text{мкм}$, $E_{thr} - 1,5...5,0 \text{ В} / \text{мкм}$, хотя экспериментальные значения варьируют в более широких пределах. Достигнута плотность тока в $4 \text{ А} / \text{см}^2$, что значительно выше величин, требуемых для создания приборов.

Производство полевых эмиттеров с УНТ намного проще, чем, например, с вольфрамовыми или алмазными острями; они могут изготавливаться простым и производительным методом трафаретной печати.

Схема полевого эмиттера с катодами из УНТ приведена на рис. 9.2. Оригинальная конструкция полевого эмиттера разработана в НИИФП (г. Зеленоград). Как видно из рис. 9.3, этот эмиттер плоский, причем УНТ выращиваются на катализаторе, слой которого задает диаметр трубок.

Японские специалисты фирмы ULVAC [35] в своих выводах относительно перспектив использования УНТ в полевых эмиттерах также заявляют о преимуществе МУНТ над ОУНТ.

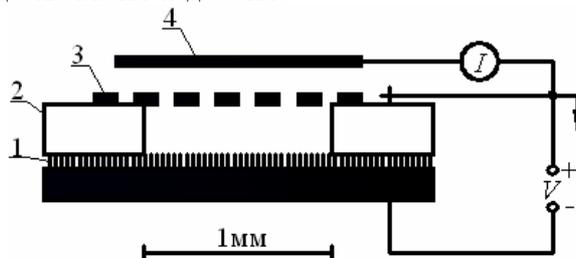


Рис. 9.2. Полевой эмиттер с углеродными нанотрубками:
1 – нанотрубки; 2 – изолирующий слой; 3 – управляющая сетка; 4 – экран с люминофором

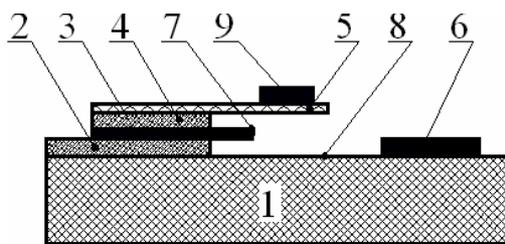


Рис. 9.3. Полевой эмиттер НИИФП:
1 – диэлектрическая подложка; 2, 4 – электропроводные слои;
3 – слой катализатора; 5 – диэлектрический слой; 6 – анод; 7 – углеродная нанотрубка; 8 – открытый торец; 9 – затвор для триодной структуры

Развивается применение УНТ в качестве носителей электрохимических катализаторов в низкотемпературных топливных элементах с полимерными мембранами. Топливные элементы имеют в 10 раз большую энергетическую емкость, чем литиевые батареи [36].

Высокая удельная поверхность УНТ, возможность заполнения внутренней полости и способность обратимо сорбировать газы привела к росту числа работ, направленных на создание аккумуляторов H_2 и повышение их емкости [37, 38].

Интерес к использованию УНТ для хранения водорода возрос после опубликования первых экспериментальных данных [39], где говорится, что ОУНТ диаметром $1,2 \text{ нм}$ при $-140 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 40 кПа сорбируют H_2 в количестве $5...10 \text{ мас. \%}$ или $20 \text{ кг} / \text{м}^3$. Данные являются экстраполяцией образца, содержащего $0,1 \text{ мас. \%}$ УНТ на УНТ чистотой 99 \% , и поэтому их трудно признать точными.

В работе [40] показано, что специально обработанные (отжиг 2 ч при 773 К) УНТ диаметром $1,85 \text{ нм}$ могут хранить при комнатной температуре и давлении 10 МПа до $4,2 \text{ \%}$ H_2 от своей массы (атомное отношение $\text{H} : \text{C} = 0,52$), причем около 80 \% H_2 может быть выделено при атмосферном давлении и комнатной температуре, а остальное при нагревании. По оценкам авторов, изучаемые образцы углеродных материалов содержали только $50...60 \text{ \%}$ УНТ, так что очистка должна привести к заметному повышению емкости.

Теоретические расчеты максимально возможного содержания H_2 в сростках УНТ различных диаметров, которые представлены в [41], показывают, что сорбционная емкость НТ по H_2 увеличивается с увеличением их диаметра. Так, сростки УНТ диаметром $0,4 \text{ нм}$ способны сорбировать до $3,3 \text{ мас. \%}$ водорода, а диаметром 10 нм – до $21,3 \text{ мас. \%}$. Необходимая для использования НТ как аккумуляторов H_2 в автомобильной промышленности емкость ($6,5 \text{ мас. \%}$) может быть достигнута уже при диаметре УНТ, равном $2,1 \text{ нм}$.

Сорбционная емкость УНТ по H_2 повышается и при их легировании щелочными металлами. Сенсацию вызвало сообщение о 20 \% -ном насыщении водородом МУНТ, легированных литием, и 14 \% -ном – легированных калием [42]. Следует отметить, что результаты этой работы вызвали определенные сомнения и пока не были подтверждены.

Весьма перспективным представляется использование нанотрубок в химической технологии, что связано, с одной стороны, с их высокой удельной поверхностью и химической стабильностью, а с другой стороны – с возможностью присоединения к поверхности нанотрубок разнообразных радикалов, которые могут служить в дальнейшем либо

каталитическими центрами, либо зародышами для осуществления разнообразных химических превращений. Образование нанотрубок многократно скрученных между собой случайным образом ориентированных спиралевидных структур приводит к возникновению внутри материала нанотрубок значительного количества полостей нанометрового размера, доступных для проникновения извне жидкостей или газов. В результате удельная поверхность материала, составленного из нанотрубок, оказывается близкой к соответствующей величине для индивидуальной нанотрубки. Это значение для ОУНТ составляет около $600 \text{ м}^2/\text{г}$. Столь высокое значение удельной поверхности нанотрубок открывает возможность их использования в качестве пористого материала в фильтрах, мембранах, в аппаратах химической технологии и др.

В настоящее время предложены различные варианты применения углеродных нанотрубок в газовых датчиках, которые активно используются в экологии, энергетике, медицине и сельском хозяйстве. Созданы газовые датчики, основанные на изменении термоЭДС или сопротивления при адсорбции молекул различных газов на поверхности нанотрубок [43].

Имеются предложения по использованию материала УНТ в качестве электродов высокоемких электрохимических конденсаторов большой удельной мощности [44]. Материалом для электродов служили УНТ длиной 20 мкм, входящие в состав пучков диаметром 2 мкм, которые отделялись друг от друга путем ультразвукового диспергирования в азотной кислоте. Затем к трубкам присоединялись функциональные химические группы $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и $>\text{C}=\text{O}$. В результате образовывалась сплошная взаимосвязанная структура, которая могла служить для изготовления электродов. Плотность материала электродов составляет $0,8 \text{ г}/\text{см}^3$ и может изменяться в зависимости от технологии приготовления. Привлекательными свойствами полученного материала являются высокая пористость, доступная для электролита, высокая химическая и термическая стабильность. Удельная поверхность материала электродов $450 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельное сопротивление материала электрода $1,6 \cdot 10^2 \text{ Ом}/\text{с}$. Удельная емкость конденсатора при постоянном токе $104 \text{ Ф}/\text{г}$. Энергетические показатели таких конденсаторов весьма внушительны: удельная мощность прибора превышает $8 \text{ кВт}/\text{кг}$ при удельном энергоудержании $1,5 \text{ кДж}/\text{кг}$. Таким образом, электрохимические конденсаторы на основе нанотрубок вполне могут конкурировать с лучшими коммерческими образцами аналогичного назначения [45].

Одно из первых направлений использования УНТ, основанное на их высоких механических характеристиках, связано с разработкой и созданием зондов и наконечников для атомных силовых микроскопов [46 – 49]. Нанотрубки сочетают малые поперечные размеры с высоким модулем упругости, что позволяет создавать на их основе тончайшие зонды и щупы с повышенной разрешающей способностью для исследования поверхностей и микрообъектов. В частности, использование нанотрубок в качестве наконечников для атомно-силовых микроскопов (АСМ) привело к существенному повышению разрешающей способности подобных устройств [15, 50 – 53]. Указанный параметр весьма чувствителен к размерам и форме зондирующего элемента (кантивилера), в качестве которого обычно используются пирамидальные микрозонды из Si или Si_3N_4 с радиусом кривизны острия, превышающим 10 нм. Использование таких зондов накладывает значительные ограничения на величину горизонтального разрешения; более того, пирамидальная форма зонда затрудняет его применение при исследовании узких и глубоких объектов. Применение нанотрубки в качестве наконечника АСМ в значительной степени снимает указанное ограничение. Зонды на основе нанотрубок с высоким аспектным отношением имеют очевидные преимущества при зондировании глубоких трещин и структур с высокой крутизной. Кроме того УНТ обладают свойством упругого продольного изгиба при усилии выше критического.

Возможность присоединения различных функциональных групп к нанотрубкам позволяет использовать их не только в качестве зондов в АСМ, но также для химического анализа объектов на нанометровом уровне. Так, авторами работ [54, 55] для этой цели была проведена функционализация МУНТ радикалами $-\text{COOH}$, к которым затем присоединяются аминовые группы. Эти группы могут участвовать в широком классе химических реакций, протекающих как в водной, так и в сухой среде. Одна из МУНТ диаметром около 25 нм, полученных стандартным электродуговым методом и очищенных в результате окисления на воздухе при $700 \text{ }^\circ\text{C}$, прикреплялась с помощью акрилового клея к пирамидальной позолоченной кремниевой консоли АСМ. В результате наложения напряжения между нанотрубкой и поверхностью ниобиевой подложки в среде кислорода происходило сокращение длины УНТ и раскрытие ее головки. К свободным связям, имеющимся на раскрытом конце нанотрубки, присоединяются радикалы $-\text{COOH}$, которые используются затем в качестве химических зондов. Действие такого зонда основано на установленной в [54, 55] зависимости силы адгезионного взаимодействия радикала, находящегося на конце нанотрубки, от величины pH среды, в которую он погружен. Обработка результатов измерений поверхностного распределения pH позволяет восстановить распределение химических компонент по исследуемой поверхности.

Измерительное устройство атомного силового микроскопа, показанное схематически на рис. 9.4, содержит две независимые консоли, одна из которых, характеризуемая коэффициентом упругости $35 \text{ Н}/\text{м}$, заканчивается кремниевым наконечником со щупом из нанотрубки и используется в режиме простукивания, а другая, изготовленная из Si_3N_4 и имеющая коэффициент упругости $0,02 \text{ Н}/\text{м}$, используется в контактном режиме. При движении кремниевой консоли вверх УНТ толкает мягкую консоль Si_3N_4 , причем в силу различия упругих свойств консолей из кремния и Si_3N_4 деформация кремниевой консоли пренебрежимо мала, а смещение консоли из Si_3N_4 пропорционально усилию, действующему на нанотрубку. Это смещение измеряется с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Основная трудность, препятствующая широкому распространению измерительных и технологических устройств, содержащих зонды и щупы на основе УНТ, связана с тем, что стандартные методы изготовления наконечников требуют филигранных усилий и больших затрат времени, связанных с необходимостью отбора УНТ подходящих размеров. Эти трудности ограничивают качество наконечников и снижают перспективы развития данного направления. Гораздо более привлекательным представляется использование для этой цели методов, основанных на технологии выращивания нанотрубок с заданными характеристиками.

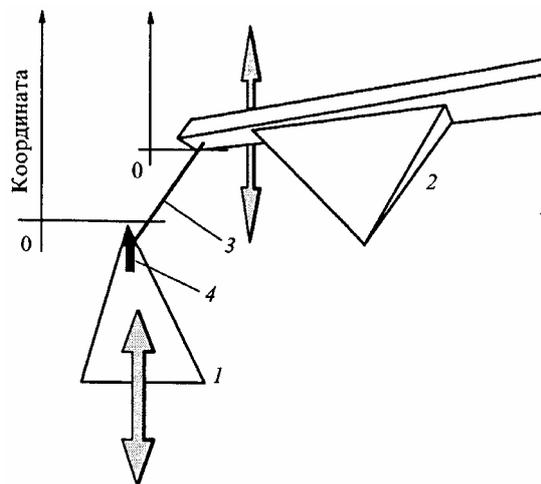


Рис. 9.4. Схематическое изображение измерительного устройства АСМ со щупом из многослойной УНТ [48]:

- 1 – кремниевый наконечник зонда; 2 – зонд из Si_3N_4 ; 3 – щуп из нанотрубки;
4 – контакт наконечника и щупа

В этом случае имеется возможность управления параметрами процесса. Данная возможность реализована авторами работы [56], которые на вершине обычного кремниевого наконечника формировали плоскую поверхность, а на его боковых поверхностях вдоль оси создавали поры диаметром 50...100 нм. Эти поры методом электрохимического осаждения из раствора FeSO_4 заполнялись Fe катализатором, в присутствии которого при протекании реакции этилена и водорода при 750°C осуществлялось выращивание нанотрубок методом CVD. Воспроизводимый рост нанотрубок наблюдался при протекании реакции в течение 10 мин. Трубки длиной около 480 нм и диаметром 10 ± 5 нм, имеющие хорошо определенную многослойную структуру, прорастали от вершины кремниевого наконечника. Как показывают результаты измерений, эти УНТ достаточно прочно прикреплены к кремниевому наконечнику и способны многократно упруго изгибаться. Предварительные испытания полученного таким образом АСМ продемонстрировали возможность различения объектов размером от 2 до 5 нм. Это в несколько раз меньше предельного разрешения, достигнутого ранее с использованием наконечников из УНТ и материалов на основе кремния. К другим привлекательным свойствам полученных наконечников можно отнести их высокую, по сравнению с кремниевыми, прочность и возможность многократного использования. В случае повреждения наконечника остатки углеродного материала легко удаляются в результате окисления на воздухе в течение 10 мин при температуре 500°C , а на прежнем месте выращивается новый наконечник. АСМ с наконечником в виде углеродной нанотрубки, выращенной методом CVD, имеет хорошие перспективы применения для наблюдения биологических объектов на молекулярном уровне.

Электроды из УНТ благодаря высокой обратимой емкости могут использоваться в литиевых (литий-ионных) батареях [57].

Анализ ссылок на источники информации в последних обзорах и монографиях по вопросам углеродных нанотехнологий [36, 57 – 66] свидетельствуют, что более 95 % из них содержат ссылки на иностранные источники.

Ниже приводятся результаты работ по использованию УНТ российскими учеными, в том числе в областях ранее не фигурирующих в данном обзоре.

В Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН получены кремниевые мембраны, модифицированные УНВ с размерами 30...150 нм для использования в качестве фильтров, электродов топливных элементов, капиллярных насосов и др. [66].

Совместно сотрудниками Института физики твердого тела РАН и Института проблем химической физики РАН в результате взаимодействия углеродных наноматериалов получены термически устойчивые соединения, содержащие до 6,8 % водорода (аккумулятор) [67].

В Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе и Институте высокомолекулярных соединений РАН создан композиционный материал на основе УНМ "Таунит" и полианилина [68] для применения в различных сферах электрокатализа.

Комплексные работы по созданию композиционных материалов конструкционного и функционального назначения, модифицированных УНТ проводятся в ЦНИИКМ "Прометей" [69].

Группой ученых под руководством М.М. Томишко в Государственном научном центре РФ научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова создана установка для синтеза УНТ низкотемпературным термокаталитическим методом. На основе полученного продукта разработаны образцы электропроводящих платмассы, сенсоров для газов, красителей, радиопоглощающих покрытий [70].

Эффективный метод очистки УНТ термовакuumной обработкой создан под руководством Ю.М. Балаклиенко в Научно-исследова-

тельском институте вакуумной техники им. С.А. Векшинского. Он позволяет получить продукт с чистотой не менее 99,9 мас. % [71]. УНТ такого качества могут успешно применяться в электронной технике, нанобиотехнологиях, медицине.

Активно ведутся работы по созданию новых функциональных материалов, в том числе специального назначения, в ТИСНУМ (г. Троицк) [72].

Модифицированные УНТ строительные материалы успешно разрабатываются в Ижевском ГТУ под руководством В.И. Кодолова [73].

В Тамбовском государственном университете группой ученых под руководством профессора Ю.М. Головина разработаны и изготовлены наноиндентомеры, в структуре которых используются УНТ. Применение быстродействующих аналого-цифровых преобразователей позволило сократить минимальное время дискретизации отсчетов до 25 мкс, что значительно расширяет возможности качественной диагностики твердотельных наноструктур [74, 75].

Литература к главе 9

1. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А.В. Елецкий // Успехи химии. – 2007. – Т. 177, № 3. – С. 233 – 274.
2. Jiang, K. Nanotechnology: spinning continuous carbon nanotube yarns / K. Jiang, Q. Li, S. Fan // Nature. – 2002. – Vol. 419. – P. 801.
3. Liu, J. Fullerene Pipes / J. Liu et al. // Science. – 1998. – Vol. 280. – P. 1253.
4. Zhang, M. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology / M. Zhang, K.R. Atkinson, R.H. Baughman // Science. – 2004. – Vol. 306. – P. 1358.
5. Endo, M. Nanotechnology: "Buckypaper" from coaxial nanotubes / M. Endo et al. // Nature. – 2005. – Vol. 433. – P. 476.
6. Zhang, M. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets / M. Zhang // Science. – 2005. – Vol. 309. – P. 1215.
7. Fujiwara, S. Super Carbon / S. Fujiwara et al. // Proceedings of the 4-th IUMRS International conference in Asia. – 1997, sept. 16–17. – P. 73.
8. Boul, P.J. Reversible sidewall functionalization of buckytubes / P.J. Boul et al. // Chemical Physics Letters. – 1999. – Vol. 310. – P. 367.
9. Zhou, Z. Random networks of single-walled carbon nanotubes / Z. Zhou et al. // Physics Chemistry. – 2004. – Vol. B 108. – P. 10751.
10. Li, Y.-H. Mechanical and electrical properties of carbon nanotube ribbons / Y.-H. Li et al. // Chemical Physics Letters. – 2002. – Vol. 365. – P. 95.
11. Li, Y.-H. Self-organized ribbons of aligned carbon nanotubes / Y.-H. Li et al. // Chemical Material. – 2002. – Vol. 14. – P. 483.
12. Schadler, L.S. Creep mitigation in composites using carbon nanotube additives / L.S. Schadler, S.C. Giannaris, P.M. Ajayan // Applied Physics Letters. – 1998. – Vol. 73. – P. 3842.
13. Ahir, S.V. Infrared actuation in aligned polymer-nanotube composites / S.V. Ahir et al. // Physics Review Letters. – 2006.
14. Wagner, H.D. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix / H.D. Wagner et al. // Applied Physics Letters. – 1998. – Vol. 72. – P. 188.
15. Potschke, P. Electronic properties of synthetic nanostructures / P. Potschke et al. // American Institute of Physics. Conference Proceedings. – 2004. – Vol. 723. – P. 478.
16. Alexandrou, I. Polymer–nanotube composites: Burying nanotubes improves their field emission properties / I. Alexandrou, E. Kymakis, G.A. Amaratun-ga // Applied Physics Letters. – 2002. – Vol. 80. – P. 1435.
17. Smith, R.C. Charge transport effects in field emission from carbon nanotube-polymer composites / R.C. Smith et al. // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 87. – P. 263105.
18. Ago, H. Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices / H. Ago et al. // Advanced Materials. – 1999. – Vol. 11. – P. 1281.
19. Mylvaganam, K. Chemical bonding in polyethylene-nanotube composites: a quantum mechanics prediction / K. Mylvaganam, L. Zhang // Physics Chemistry. – 2004. – Vol. 108, N 17. – P. 5217 – 5220.
20. Morphological characterization of single-walled carbon nanotubes-PP composites / L. Valentini, J. Biagiotti, J.M. Kenny, S. Santucci // Composite Science and Technology. – 2003. – Vol. 63, N 8. – P. 1149 – 1153.
21. Single wall nanotube and vapor grown carbon fiber reinforced polymers processed by extrusion freeform fabrication / M.L. Shofner, F.J. Rodriguez-Macias, R. Vaidyanathan, E.V. Barrera // Composites. A. – 2003. – Vol. 34, N 12. – P. 1207 – 1217.
22. Crystallization and dynamic mechanical behavior of double- C_{60} -end-capped poly (ethylene ox-ide)/multi-walled carbon nanotube composites / H.W. Goh, S.H. Goh, G.Q. Xu, K.P. Pramoda, W.D. Zhang // Chemical Physics Letters. – 2003. – Vol. 379, N 3–4. – P. 236 – 241.
23. Влияние углеродных нанотрубок и полых стеклосфер на горючесть жестких пенополиуретанов / И.В. Масик, Н.В. Сиротинкин, И.Д. Чешко, С.В. Яценко // Крупные пожары: предупреждение и тушение : материалы 16-й науч.-практ. конф. – М. : ВНИИПО, 2001. – Ч. 1. – С. 79–80.
24. Chen, Xiao-hong. Композиты на основе многостеночных углеродных нанотрубок и стиролбутадиеновых каучуков / Xiao-hong Chen, Song Buai-he // Xinxing tan cailiao-New Carbon Mater. – 2004. – Vol. 19, N 3. – P. 214 – 218.
25. Wong, E.W. Nanobeam mechanics: elasticity, strength and toughness of nanorods and nanotubes / E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber // Science. – 1997. – Vol. 277. – P. 1971.
26. Раков, Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – С. 934.
27. Theory of growth and mechanical properties of nanotubes / J. Bernholc, C. Brabec, M. Buongiorno Nardelli, A. Maiti, C. Roland, B.I. Yakobson // Applied Physics Letters. – 1998. – Vol. 67. – P. 39.
28. Mechanical energy storage in carbon nanotube springs / S.A. Chesnokov, V.A. Nalimova, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, J.E. Fischer // Physics Review Letters. – 1999. – Vol. 82. – P. 343.
29. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – С. 401.
30. Field emission from carbon nanotubes: the first five years / J.-M. Bonard, H. Kind, T. Stockli, L.-O. Nilsson // Solid-State Electronics. – 2001. – Vol. 45. – P. 893.
31. Field emission from single-wall carbon nanotube films / J.-M. Bonard, J.-P. Salvetat, T. Stockli, W.A. Heer, L. Forro, A. Chatelain // Applied Physics Letters. – 1998. – Vol. 73. – P. 918.

32. Field emission from nanotube bundle emitters at low fields / Q.H. Wang, T.D. Corrigan, J.Y. Dai, R.P.H. Chang, A.R. Krauss // *Applied Physics Letters*. – 1997. – V. 70. – P. 3308.
33. Collins, P.O. A simple and robust electron beam source from carbon nanotubes / P.O. Collins, A. Zettl // *Applied Physics Letters*. – 1996. – Vol. 69. – P. 1969.
34. Chernozatonskii L.A., Gulyaev Yu.V., Kosakouskaya Z.Ya., Sinitsyn N.I., Torgashov G.V., Zakharchenko Yu.F., Fedorov E.A., Val'chuk V.P. // *Chemical Physics Letters*. – 1995. – Vol. 233. – P. 63 – 68.
35. Применение углеродных нанотрубок в технологии полупроводниковых приборов / Е. Агава, М. Оба, Я. Хаара, С. Аmano и др. // *Современные тенденции развития нанотехнологий и наноматериалов : сб. тр. междунар. конф. – Астрахань, 2007. – С. 46 – 54.*
36. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены : учебное пособие / Э.Г. Раков. – М. : Логос, 2006. – 376 с.
37. Fischer, J.E. Carbon nanotubes: a nanostructured material for energy storage / J.E. Fischer // *Chemical Innovation*. – 2000. – Vol. 30. – P. 21.
38. Тарасов, Б.П. Водородосодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства / Б.П. Тарасов, Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Моравский // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70. – С. 149.
39. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes / A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben // *Nature (London)*. – 1997. – Vol. 386. – P. 377.
40. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature / C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, M.S. Dresselhaus // *Science*. – 1999. – Vol. 286. – P. 1127.
41. Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 2004. – Т. 174. – С. 1191.
42. High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures / P. Chen, X. Wu, J. Lin, K.L. Tan // *Science*. – 1999. – Vol. 285. – P. 91.
43. Планкина, С.М. Углеродные нанотрубки. Описание лабораторной работы по курсу "Материалы и методы нанотехнологии" / С.М. Планкина. – Н. Новгород : Изд-во Нижегородского гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского, 2006. – 12 с.
44. Sazonova, V. Mixing at 50 GHz using a single-walled carbon nanotube transistor / V. Sazonova et al. // *Nature*. – 2004. – Vol. 431. – P. 284 – 287.
45. Золотухин, И.В. Новые направления физического материаловедения / И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней. – Воронеж : Изд-во Воронежского гос. ун-та, 2000. – 360 с.
46. Dai, H. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy / H. Dai et al. // *Nature*. – 1996. – Vol. 384. – P. 147.
47. Sasaki, N. Theory for the effect of the tip–surface interaction potential on atomic resolution in forced vibration system of noncontact AFM / N. Sasaki, M. Tsukada // *Applied Surface Science*. – 1999. – Vol. 140. – P. 339.
48. Nakayama, Y. Nanoengineering of carbon nanotubes for nanotools / Y. Nakayama, S. Akita // *New Journal of Physics*. – 2003. – Vol. 5. – P. 128.
49. Nguyen, C.V. Carbon nanotube scanning probe for profiling of deep-ultraviolet and 193 nm photoresist patterns / C.V. Nguyen et al. // *Applied Physics Letters*. – 2002. – Vol. 81. – P. 901.
50. Wong, S.S. Carbon nanotube tips: high-resolution probes for imaging biological systems / S.S. Wong et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1998. – Vol. 120. – P. 603.
51. Wong, S.S. Single-walled carbon nanotube probes for high-resolution nanostructure imaging / S.S. Wong et al. // *Applied Physics Letters*. – 1998. – Vol. 73. – P. 3465.
52. Lahiff, E. Electronic properties of synthetic nanostructures / E. Lahiff et al. // *American Institute of Physics. Conference Proceeding*. – 2004. – Vol. 723. – P. 544.
53. Ferrer-Anglada, N. Electronic properties of synthetic nanostructures / N. Ferrer-Anglada et al. // *American Institute of Physics. Conference Proceedings*. – 2004. – Vol. 723. – P. 591.
54. Wong, S.S. Covalently functionalized nanotubes as nanometre- sized probes in chemistry and biology / S.S. Wong et al. // *Nature*. – 1999. – Vol. 394. – P. 52.
55. Wong, S.S. Covalently-functionalized single-walled carbon nanotube probe tips for chemical force microscopy / S.S. Wong et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1998. – Vol. 120. – P. 8557.
56. Hafner, J.H. Growth of nanotubes for probe microscopy tips / J.H. Hafner, C.L. Cheung, C.M. Lieber // *Nature*. – 1999. – Vol. 398. – P. 761.
57. Дьячков, П.Н. Углеродные нанотрубки: старение, свойства, применения / П.Н. Дьячков. – М. : БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.
58. Бучаченко, А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века / А.Л. Бучаченко. // *Успехи химии*. – 2003. – Т. 72, № 5. – С. 419–437.
59. Золотухин, И.К. Углеродные нанотрубки и нановолокна / И.К. Золотухин, Ю.Е. Калинин. – Воронеж : ВГУ, 2006. – 228 с.
60. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А.В. Елецкий // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 177, № 3. – С. 233 – 274.
61. Кластеры, структуры и материалы наноразмера. Инновационные и технологические перспективы / М.А. Меретуков, М.А. Цепин, С.А. Воробьев, А.Г. Сырков. – М. : Руда и металлы, 2005. – 128 с.
62. Фурсиков, П.В. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок / П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов // *International Science Journal of Alternative Energy Ecology*. – 2004. – № 10. – С. 24 – 40.
63. Раков, Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон / Э.Г. Раков // *Российский химический журнал*. – 2004. – Т. 48, № 10. – С. 12 – 20.
64. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры / П. Харрис // *Новые материалы XXI века*. – М. : Техносфера, 2003. – 336 с.

65. Пул, Ч. Нанотехнология / Ч. Пул, Ф. Оуенс. – М. : Техносреда, 2005. – 336 с.
66. Старков, В.В. Нановолокнистый углерод в градиентно-пористой структуре кремния / В.В. Старков, А.Н. Редькин, С.В. Дубонос // Письма в журнал технической физики. – 2006. – Т. 32. – Вып. 2. – С. 67 – 71.
67. Термостабильные соединения водорода на базе углеродных нанотрубок и нановолокон, полученные под высоким давлением / И.О. Башкин, В.Е. Антонов, А.В. Баженов, И.К. Бдикин, Д.Н. Борисенко и др. // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2004. – Т. 79. – Вып. 5. – С. 280 – 285.
68. Нанокompозиты со смешанной электронной и протонной проводимостью для применения в электрокатализе / И.Ю. Сапурина, М.Е. Компан, А.Г. Забродский, Я. Стейскал, М. Трхова // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 554 – 563.
69. Наноматериалы конструкционного и функционального класса / В.В. Рыбин, П.А. Кузнецов, И.В. Улин, Б.Ф. Фармаковский, В.Е. Бахарева // Вопросы материаловедения. – 2006. – № 1 (45). – С. 169 – 177.
70. Углеродные нанотрубки – основа материалов будущего / М.М. Томишко, А.М. Алексеев, А.Г. Томишко, Л.Л. Клинова, А.В. Путилов, О.В. Демичева, Е.И. Шклярова, И.А. Чмутин, Ю.М. Балаклиенко, Э.Н. Мармер, Д.В. Шило // Нанотехнология. – 2004. – № 1. – С. 10 – 15.
71. Балаклиенко, Ю.М. Рафинирование углеродных нанотрубок и нановолокон в вакуумных электропечах сопротивления / Ю.М. Балаклиенко, Э.Н. Мармер, С.А. Новожилов // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – № 10 (30). – С. 89 – 92.
72. TEM studies of carbon nanofibres formed on Ni catalyst by polyethylene pyrolysis / V.D. Blank, Yu.L. Alshevskiy, Yu.A. Belousov, N.V. Kazennov, I.A. Perezhogin, V.A. Kulnitskiy // Nanotechnology. – 2006. – N 17. – P. 1862 – 1866.
73. Нанодисперсная арматура в цементном пенобетоне / Г.И. Яковлев, В.И. Кодолов, В.А. Крутиков, Т.А. Плеханова, А.Ф. Бурьянов, Я. Керене // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2006. – № 5. – С. 59.
74. Головин, Ю.И. Введение в нанотехнику / Ю.В. Головин. – М. : Машиностроение, 2007. – 496 с.
75. Golovin, Y.I. Improvement in the nanoindentation technique for investigation of the time-dependent material proportion / Y.I. Golovin, V.I. Ivolgin, V.V. Korenkov // Philosophical magazine. – 2002. – Vol. 82, N 10. – P. 2173 – 2177.

ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ УНМ "ТАУНИТ"

10.1. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) с применением методов твердофазной экструзии (ТФЭ)

Исследовались ПКМ конструкционного назначения на основе сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС-сополимер) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), модифицированных УНМ "Таунит" с использованием ТФЭ.

ТФЭ – новый и перспективный технологический метод переработки широкого класса материалов, в том числе полимеров.

Твердофазное формование ведется в температурном интервале, заключенном между комнатной температурой и температурой стеклования (T_c) для аморфных полимеров или плавления ($T_{пл}$) для кристаллизующихся [1, 2]. Применение ТФЭ по сравнению, например, с литьевой технологией позволяет получить повышенные показатели по усадке, текучести и другим реологическим характеристикам; прочности, теплостойкости, уровню внутренних остаточных напряжений и размерной стабильности.

Выбор в качестве полимерных матриц АБС-сополимера (ГОСТ 12851–87) и СВМПЭ (ТУ 6-05-1896–80) объясняется их изначально высокими прочностными, в частности, ударными характеристиками, важными для конструкционных ПКМ.

Совмещение УНМ с гранулированным АБС-сополимером проводили обработкой в шаровой мельнице, экрудированием, измельчением прутка в роторной дробилке. Порошкообразный СВМПЭ смешивали с УНМ в шаровой мельнице, а затем таблетировали горячим прессованием.

Плунжерную ТФЭ осуществляли в экспериментальной установке (рис. 10.1) типа капиллярного вискозиметра с загрузочной камерой диаметром 0,005 м и набором сменных фильер.

Для определения внутренних ориентационных напряжений в экструдатах, полученных твердофазной экструзией полимерных композиций, использовали метод построения диаграмм изометрического нагрева (ДИН). Исследования проводили на специально разработанной экспериментальной установке, принципиальная схема которой изображена на рис. 10.2.

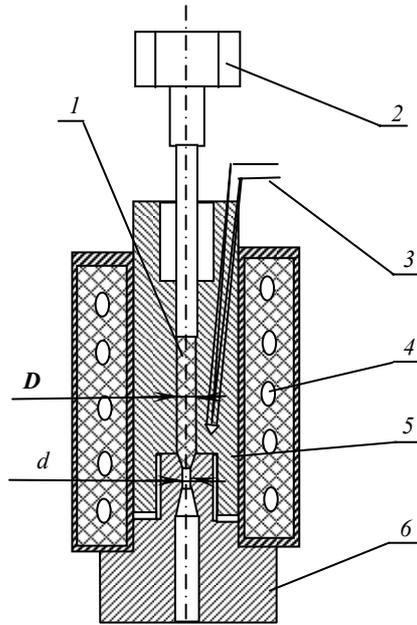


Рис. 10.1. Экспериментальная ячейка для прямого прессового выдавливания термопластов (малая ячейка):

1 – заготовка термопласта; 2 – пуансон; 3 – термopара; 4 – нагреватель; 5 – матрица; 6 – фильера; D – диаметр ячейки; d – диаметр капилляра фильеры

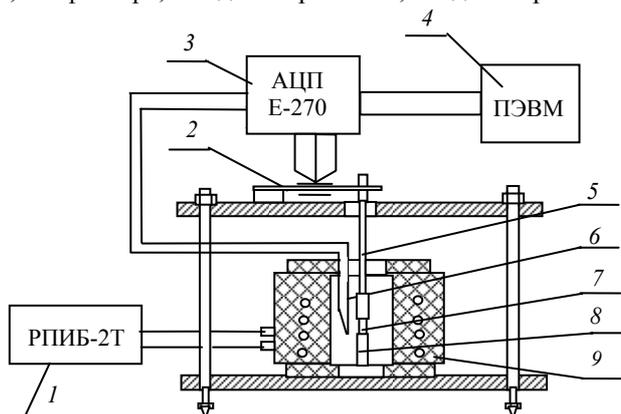


Рис. 10.2. Установка для определения внутренних ориентационных напряжений в полимерах:

1 – датчик температуры; 2 – упругий элемент с тензодатчиками; 3 – АЦП E-270; 4 – ПЭВМ; 5 – тяга; 6 – термопара; 7 – образец; 8 – зажим; 9 – нагреватель

При нагреве ориентированный в режиме твердофазной экструзии образец 1 стремится сократить свою длину вследствие усадки. Упругий чувствительный элемент 4, соединенный с образцом, препятствует этому. Возникающие усилия воспринимаются тензодатчиками, наклеенными на упругий элемент. Для регистрации сигнала использовали аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) марки E-270, который позволяет преобразовать входной аналоговый сигнал, поступающий с тензодатчиков и термопары, в цифровой, для дальнейшей обработки его на ПЭВМ с помощью программы PowerGraph.

Установка снабжена термокамерой 5 для нагрева образца со скоростью подъема температуры 1,5...2,0 °С/мин при помощи датчика температурного режима 9 РПИБ-2Т. Перед экспериментом упругий элемент тарировали грузами известного веса. Напряжения, возникающее в образце при отжиге, определяли путем деления регистрируемого

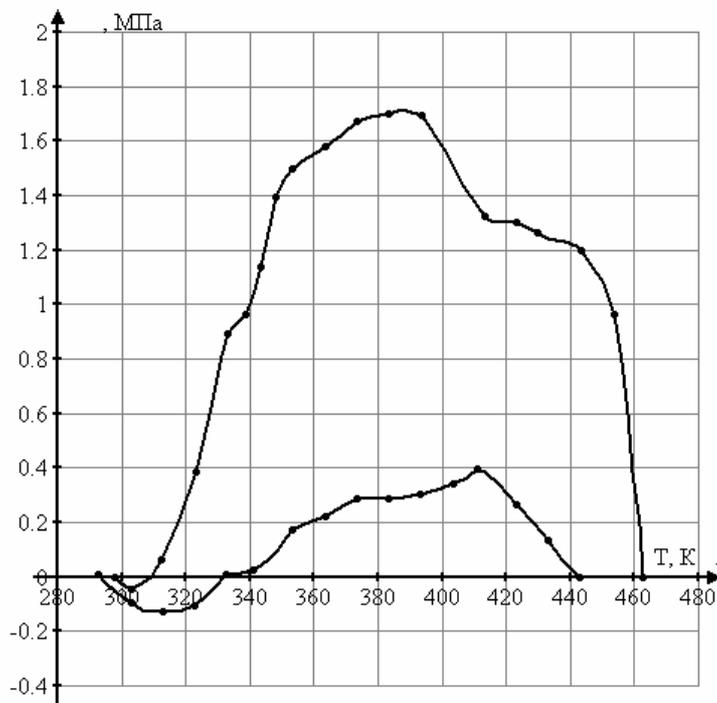


Рис. 10.3. Диаграммы изотермического нагрева образцов из АБС (1) и полимерной системы АБС + 0,3 мас. частей УНМ (2), экструдированных при $\lambda_{\text{экс}} = 2,07$ и температуре $T_{\text{экс}} = 295$ К: $T_{\text{тп}}$ – деформационная теплостойкость

усилия на площадь поперечного сечения образца. При каждом фиксированном значении температуры в камере, которую проверяли при помощи контролирующей термопары 6, рассчитывали напряжение в образце и строили диаграмму изотермического нагрева $\sigma = f(T)$.

Полученные результаты, представленные на рис. 10.3, показывают, что введение даже малых (0,3 %) добавок УНМ способствуют формированию структуры полимера с повышенной теплостойкостью и низким уровнем внутренних напряжений σ .

Аналогичные зависимости получены при построении диаграмм изотермического нагрева (ДИН) для СВМПЭ.

Прочность при напряжениях среза исходных и полученных в режиме ТФЭ экструдатов полимерных сплавов и композитов определяли на разрывной машине ЦМГИ-250 при помощи специального приспособления "вилка". Температура испытания 293 К. Испытывали исходные образцы диаметром $5 \cdot 10^{-3}$ м и полученные твердофазной экструзией диаметром $4,1 \cdot 10^{-3}$ м. Срез проводили в направлении, перпендикулярном оси ориентации. Скорость перемещения зажимов составляла $0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с. Каждую экспериментальную точку рассчитывали по данным испытания пяти образцов.

Как следует из рис. 10.4, наблюдается существенный в 1,5 – 2 раза рост прочности в условиях среза при использовании СВМПЭ + УНМ-композиции при ТФЭ и повышенной температуре.

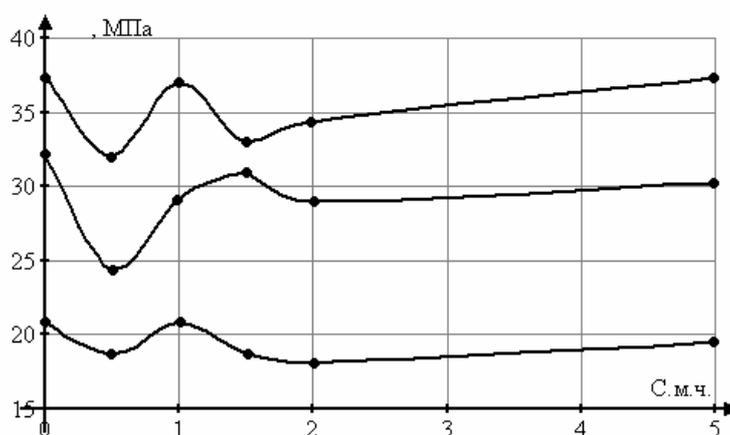


Рис. 10.4. Диаграмма изменения прочности в условиях среза $\tau_{ср}$ СВМПЭ + УНМ-композиции, полученных горячим прессованием (1) и ТФЭ при $\lambda_{экс} = 2,07$, $T_{экс} = 22$ °С (2) и $T_{экс} = 90$ °С (3)

10.2. ПКМ на основе ароматического полиамида (фенилон С-2)

При создании нового ПКМ использовали в качестве связующего фенилон С-2 (ТУ 6-05-226–72) – линейный цепной ароматический полиамид.

Технология изготовления нанокомпозитов включала:

- дозирование компонентов при содержании УНМ – 3, 5, 10 % мас.;
- смешивание сухим методом в аппарате с вращающимся электромагнитным полем [3], время смешения – 20...30 с последующей магнитной сепарацией смеси;
- таблетирование с помощью гидравлического пресса ПСУ-50;
- сушку в термощкафу SPT-200 в течение 2...3 ч при температуре 473...523 К;
- формование сразу после сушки при температуре до 598 К в течении 10 мин, далее увеличивали давление до 50 МПа и выдерживали 5 мин.

Термостабильность полученных нанокомпозитов исследовали на дериватографе Q-1500 D (Венгрия) в керамических тиглях на воздухе в интервале температур 298...873 К, эталонное вещество – Al_2O_3 .

Анализ термогравиметрических (ТГ) кривых (рис. 10.5) свидетельствует о том, что в температурном интервале 313...473 К потеря массы для фенилона составляет ≈ 5 %, а для нанокомпозитов – на порядок меньше. Различное поведение материалов объясняется тем, что фенилон отдает влагу, накопленную в межмолекулярном пространстве, а композиты удерживают ее за счет внутрикапиллярного эффекта нанотрубок [4 – 7]. Влага начинает интенсивно уходить из композитов при значительно более высоких температурах, а именно: в диапазоне 446...483 К.

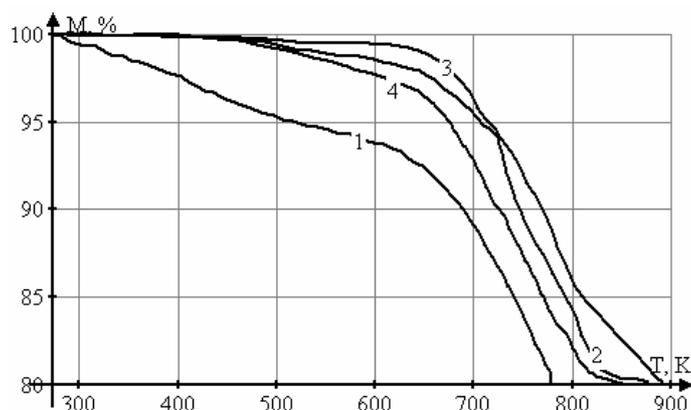


Рис. 10.5. ТГ-кривые фенилона С-2 (1) и нанокомпозитов на его основе, содержащих 3 (2), 5 (3) и 10 мас. % углеродных нанотрубок (4)

Таблица 10.1

Материал	T ₀	T ₅	T ₁₀	T ₂₀
Невысушенные УНТ	323	493	788	863
Кондиционированные материалы				
УНТ	323	713	808	883
Фенилон С-2	313	521	681	781
Фенилон С-2 + 3 % УНТ	463	703	743	871
Фенилон С-2 + 5 % УНТ	483	708	763	883
Фенилон С-2 + 10 % УНТ	446	673	723	838

* П р и м е ч а н и е. T₀, T₅, T₁₀, T₂₀ – температуры начала, 5, 10, 20 %-ной потери массы, К.

По результатам испытаний следует вывод, что введение нанотрубок в исходную фенилоновую матрицу повышает ее термостойкость (табл. 10.1) – наиболее значительно в случае 5 %-ного наполнения.

Определение термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) проводили на dilatометре ДКВ-5 АМ в интервале 293...1173 К.

Значения ТКЛР фенилона С-2 и нанокompозитов на его основе рассчитывали по кривым зависимости ϵ от T, представленным на рис. 10.6.

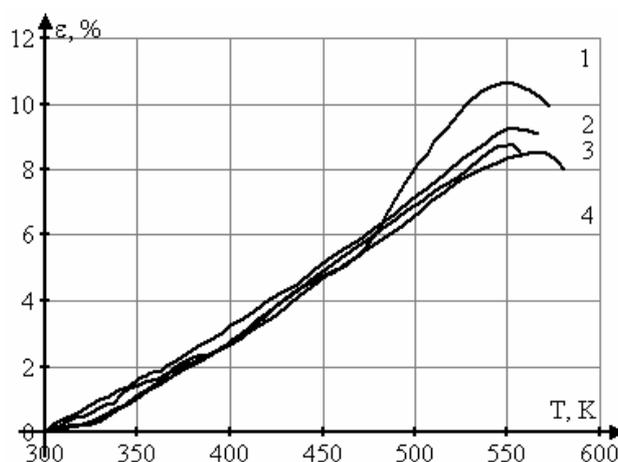


Рис. 10.6. Зависимости относительного удлинения ϵ от температуры T:
исходного фенилона С-2 (1) и нанокompозитов на его основе,
содержащих 3 (2); 5 (3) и 10 (4) мас. % УНТ

Согласно полученным данным, при введении наполнителя проявляется тенденция к снижению ТКЛР для всех исследованных температурных интервалов. Установлено, что наиболее интенсивно показатель снижается при введении 5 мас. % УНТ, а именно в 1,2 раза.

Что же касается температуры стеклования, то она незначительно возрастает во всем диапазоне наполнения фенилона углеродными нанотрубками.

Учитывая то, что одной из основных отраслей использования разработанных материалов является машиностроение, в частности детали подвижных сочленений – особое внимание при изучении их физико-механических свойств было уделено прочности при сжатии, так как этот показатель дает возможность предсказать грузоподъемность узла трения.

Ударную вязкость a_n определяли на маятниковом копре КМ-0,4 при температуре 23 ± 2 °С и относительной влажности 50 ± 5 %, предел текучести σ_T и относительную деформацию при сжатии $\epsilon_{сж}$, %, на испытательной машине FP-100.

Анализ результатов исследований показал (рис. 10.7, 10.8), что концентрационная зависимость свойств композитов проходит через максимум при содержании УНТ 5 %. При данном содержании УНТ прочность ПКМ превышает модуль упругости E чистого фенилона в 1,5, а предел текучести при сжатии $\sigma_{T, сж}$ – в 1,2 раза.

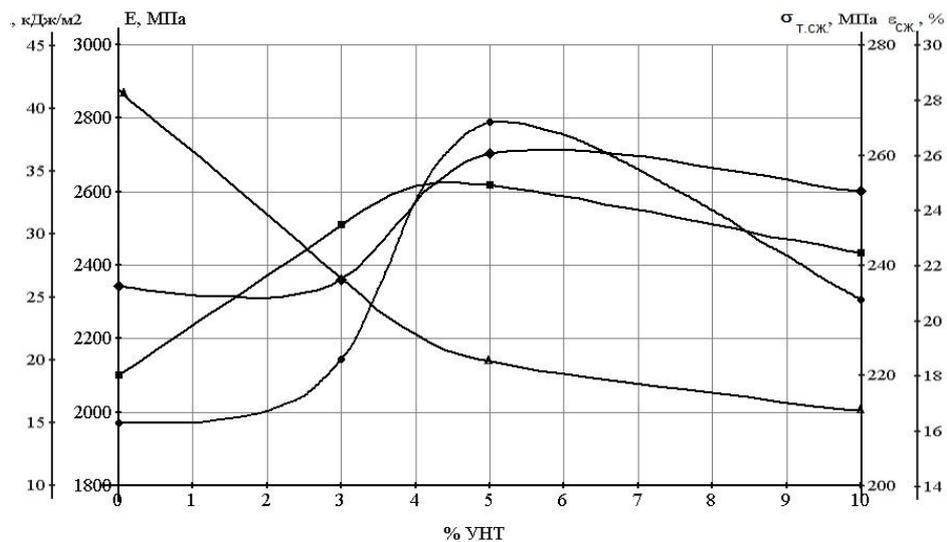


Рис. 10.7. Влияние содержания углеродных нанотрубок:

■ – на ударную вязкость a_n ; ● – модуль упругости E ; ▲ – предел текучести σ_T ; ◆ – относительную деформацию при сжатии $\epsilon_{сж}$ композитов на основе фенилона С-2

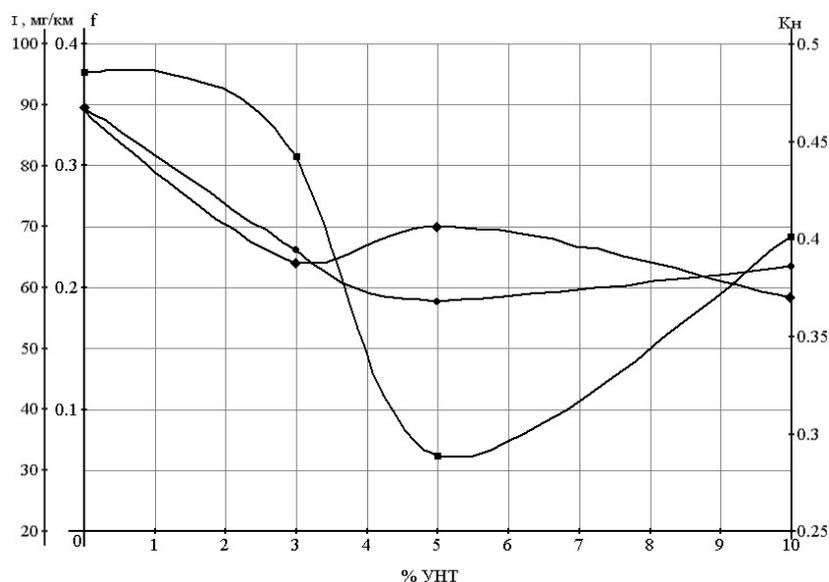


Рис. 10.8. Влияние содержания углеродных нанотрубок:

● – на коэффициент трения f ; ■ – абразивную износостойкость K_n ; ◆ – весовой износ I композитов на основе фенилона С-2

В то же время, как показали результаты исследований, ударная вязкость a_n нанокompозитов снижается по сравнению с исходным фенилоном, но остается достаточно высокой по сравнению с известными аналогами [7].

Результаты исследований триботехнических свойств исследуемого ПКМ, которые проводили на машине трения СМЦ-2, показали, что коэффициент трения f у нанокompозитов с разным процентным содержанием нанотрубок снижается по сравнению с фенилоном в 1,5 – 1,8 раза. Причем минимальные значения коэффициента трения и весового износа наблюдаются у композита при содержании 5 мас. % УНТ.

Таким образом, в результате данной работы предложена технология получения нанокompозитов состава: фенилон С-2 – углеродные нанотрубки.

Установлено, что наполнение ароматического полиамида фенилон С-2 углеродными нанотрубками (3...10 мас. %) позволяет улучшить эксплуатационные характеристики исходного полимера:

- термостойкость возрастает на 150...187 К;
- температурный коэффициент линейного расширения снижается в 1,2 раза;
- предел текучести при сжатии и модуль упругости возрастают в 1,2 – 1,5 раза, соответственно;

- коэффициент трения композитов меньше по сравнению с фенилоном в 1,5 – 1,8 раза;
- износостойкость повышается в 1,2 – 3 раза во всем исследованном диапазоне наполнения.

Представляют интерес проведенный сравнительный анализ износостойкости полученного ПКМ, модифицированного УНМ с традиционно используемыми материалами узлов трения (табл. 10.2), а также результаты испытания этого материала в пальчиковом механизме зерноуборочного комбайна Дон-1500 (табл. 10.3).

10.2. Износостойкость антифрикционных материалов при скорости скольжения 1 м / с

Материал	Износ, мкм/км, при удельной нагрузке, кгс/см ²		
	20	40	100
Фенилон + УНТ	0,51	1,5	3,24
Бронза ОЦС-555	13,6	510	Не работает
Баббит Б-83	3,4	64	Не работает

10.3. Износ глазков пальчикового механизма шнека жатки зерноуборочного комбайна Дон-1500, изготовленных из различных конструкционных материалов

Сопоставляемый материал	ГОСТ, ОСТ, ТУ	Средняя величина износа за 600 ч работы, мм
Капрон первичный марки Б	ОСТ 6-06-14-70	0,95
Капролон В	ТУ 6-052988-75	1,6
САМ	ТУ 88 БССР 22-79	0,73
Металлокерамика ЖГрЗ	ТУ 14-1-1099-74	0,77...1,85
Металлокерамика ЖГр2Д2.5	ТУ 14-1-1099-74	2,0 (за 420 ч)
Алюминиевый сплав АК-7	ГОСТ 2685-75	2,0 (за 180 ч)
Сополимер формальдегида с диоксаланом	–	2,9
Маслянит Д-12	ТУ 100-80 ОКБ "Орион"	0,85
Материал комбайна "Бизон"	–	2,0 (за 420 ч)
Материал комбайна "Джон Дир"	–	1,8...2,0 (за 400 ч)
Углепластик на основе полиамида 6 (ДГАУ)	ТУ У 00493675.002-98	0,49
Композит на основе фенилона С-2 и УНТ	–	0,27
Углепластик на основе фенилона С-2	ТУ 0493679-21-86	0,35

Результаты свидетельствуют о несомненных перспективах применения нового композита в практике конструирования узлов трения машин различного назначения.

С использованием в качестве полимерной матрицы того же полиамида (фенилон) были проведены исследования фторсодержащих твердых смазочных покрытий (ТСП). Данный композит был разработан для обеспечения работоспособности трущихся деталей в узлах механизмов и машин без применения жидких и пластичных смазочных материалов. На рис. 10.9 приведена диаграмма, иллюстрирующая значения коэффициента трения $f_{тр}$ с различными антифрикционными добавками.

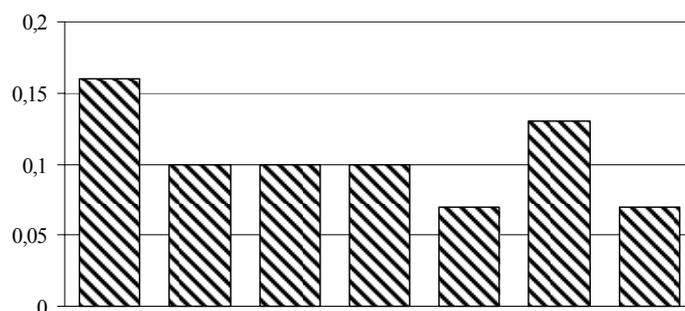


Рис. 10.9. Коэффициенты трения покрытий с добавками:

- 1 – металлокомплекс меди и основания Шиффа (подложка Ст3);
- 2 – квазикристалл $Al_{65}Cu_{23}F_{13}$ (подложка Ст3); 3 – MoS_2 (подложка графит);
- 4 – квазикристалл $Al_{65}Cu_{23}F_{13}$ (подложка графит);
- 5 – квазикристалл $Al_{65}Cu_{23}F_{13}$ + полиэтилен (подложка графит);
- 6 – металлокомплекс меди и основания Шиффа (подложка графит);
- 7 – углеродное нановолокно (подложка Ст3)

Установлено, что наименьшее значение $f_{тр} = 0,06...0,07$ получено при внесении УНМ и смеси квазикристаллов $Al_{65}Cu_{23}F_{13}$ с полиэтиленом низкого давления ПЭНД. Несмотря на примерно одинаковый эффект этих добавок применение УНМ можно считать предпочтительным, так как использование полиэтилена неизбежно вызывает уменьшение механической прочности покрытия и, как следствие, снижение несущей способности.

Наряду с достижением аномально низкого $f_{тр}$ были зафиксированы уменьшение давления страгивания (\approx в 2 раза), увеличение до 1 000 000 циклов наработки испытанных пневмоцилиндров, а также выглаживание до $Ra = 1,27...1,7$ мкм их рабочей поверхности (начальное значение $Ra = 3,0$ мкм) в зоне трибоконтакта [8].

10.3. КОНСТРУКЦИОННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНО-ДИАНОВЫХ СМОЛ

Эпоксидные смолы являются одним из лучших видов связующего для большого числа волокнистых КМ. Основные причины этого заключаются в следующем:

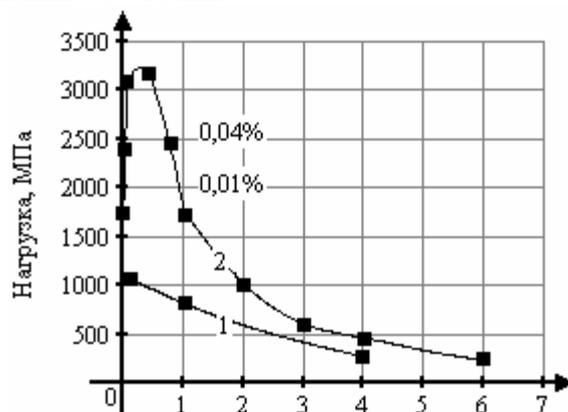
- эпоксидные смолы обладают хорошей адгезией к большому числу наполнителей и армирующих компонентов;
- известно большое количество разновидностей доступных эпоксидных смол и отверждающих компонентов, что позволяет получать материалы с широким сочетанием свойств;
- реакция отверждения не сопровождается выделением воды или каких-либо летучих веществ, при этом усадка смол ниже, чем во многих других случаях;
- отвержденные смолы обладают высокой химической стойкостью и хорошими электроизоляционными свойствами.

Вместе с тем создание эпоксидных компонентов, модифицированных УНТ, вызывает существенные трудности, связанные с достижением их однородного распределения в матрице из-за высокой энергетической активности, склонности к агрегатированию и седиментации в менее плотной олигомерной среде.

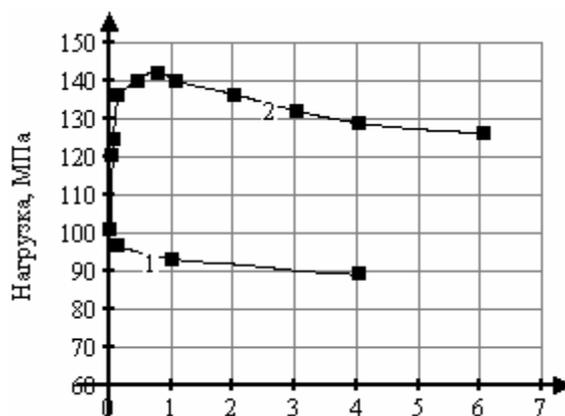
Эффективным способом преодоления указанных проблем является использование УЗ обработки.

Проведенные исследования, в которых использовали в качестве основы эпоксидно-диановую смолу ЭД-20, позволили установить оптимальные соотношения компонентов композита и технологические параметры его получения.

Установлено, что наилучшее распределение УНТ достигается в смеси растворителей ацетон : спирт = 9 : 1 при температуре ≈ 50 °С и времени воздействия УЗ – 10 мин.



a)



б)

Рис. 10.10. Результаты испытания образцов:

а – на сжатие; б – на изгиб; 1 – (ЭД-20 + УНТ); 2 – (ЭД-20 + УНТ + УЗ)

Изготовленные таким образом образцы ($d = 10$ нм, $l = 40$ нм) с различным (до 6 % мас.) содержанием УНТ были испытаны на прочность по стандартной методике с целью установления необходимого количества модификатора (УНТ).

На рис. 10.10 представлены результаты испытаний, из которых следует, что:

- создание композитов, модифицированных УНТ, требует их обязательного предварительного активирования (УЗ) в смеси с органическими растворителями;
- область оптимальных концентраций УНТ в композите лежит в диапазоне 0,4...0,8 % мас.;
- увеличение объема содержания УНТ выше 1 % мас. ведет к существенному снижению прочности композита;
- применение в качестве наполнителя УНТ в композитах на основе ЭД-20 позволяет существенно в 1,5 – 2,0 раза увеличить их прочностные характеристики.

Следует отметить, что приведенные результаты носят предварительный оценочный характер и требуют дальнейшей проработки с использованием других средств активирования составляющих данных компонентов, а также целевой функционализации самих наноглеродных модификаторов.

10.4. НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

Получение композитов с высокими теплопроводными свойствами важно для формования изделий из полимеров, и их применения в качестве конструкционных материалов.

В процессе изготовления изделий из полимерных материалов путем литья под давлением или экструзии в расплаве происходит ориентирование макромолекул вдоль направления сдвигового течения, что приводит к анизотропии теплофизических характеристик.

Установление зависимости теплопроводности от скорости сдвига для композитов, модифицированных УНМ "Таунит", позволяет оптимизировать режимные параметры их формообразования, а также получить материал с заданными по условиям эксплуатации теплофизическими характеристиками.

Экспериментальные исследования проводились с помощью измерительной установки (рис. 10.11), основным элементом которой является устройство 1, изготовленное по схеме ротационного вискозиметра Куэтта с коаксиальными цилиндрами [9].

Теплопроводность исследуемого композита определяли по температурному отклику на тепловое воздействие постоянной мощности, выделяемой в нагревателе внутреннего цилиндра, путем решения уравнения математической модели, описывающей температурное поле $T(r, \tau)$ в слое расплава исследуемого материала [10].

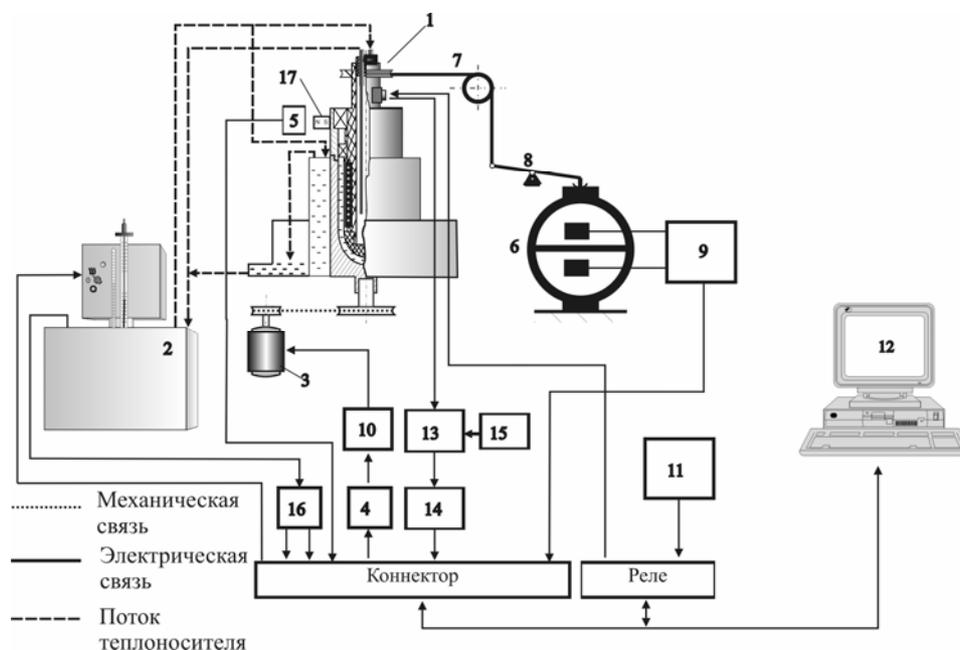


Рис. 10.11. Функциональная схема измерительной установки:

1 – измерительное устройство; 2 – жидкостный термостат; 3 – электродвигатель постоянного тока; 4 – усилитель мощности У-13Н; 5 – магнитоуправляемый интегральный датчик скорости (датчик Холла К1116КП2); 6 – виброчастотный преобразователь силы; 7 – трос; 8 – рычажная система; 9 – усилитель виброчастотного преобразователя силы; 10 – выпрямитель; 11 – блок питания Б5-49; 12 – персональный компьютер; 13 – мостовая измерительная схема; 14 – усилитель; 15 – магазин сопротивлений; 16 – коробка холодных спаев; 17 – постоянный магнит

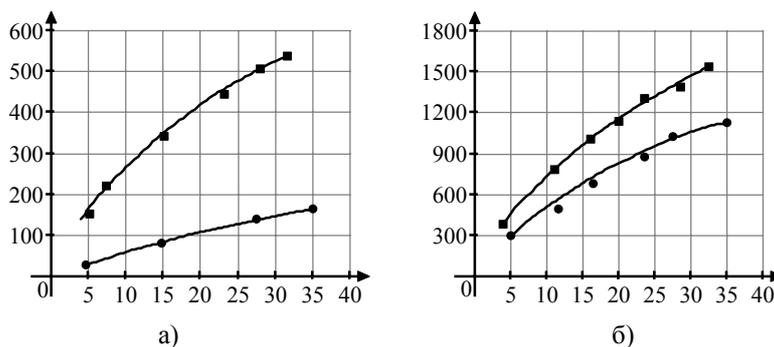


Рис. 10.12. Кривые течения каучука "Структурол" (а) и наномодифицированный композит на его основе (б):

■ – 30 °С; ● – 50 °С

В качестве полимерной матрицы использовали каучук "Структурол", представляющий собой высоковязкую жидкость темно-коричневого цвета (25 °С). Модифицирующей добавкой являлся УНМ "Таунит", который вводили в полимер в виде суспензии, содержащей 0,2 г/мл нанодобавки.

В результате экспериментов были получены кривые течения исследуемых полимеров в виде зависимостей касательных напряжений σ от скорости сдвига γ при различных температурах (рис. 10.12).

Из рисунка следует, что добавка УНМ "Таунит" существенно (от 3 до 12 раз) увеличивает σ , причем эффект проявляется в большей степени при низких температурах и скоростях сдвига.

Установлен также рост значений теплопроводности (на 25...30 %) модифицированного полимера с увеличением скорости сдвига. Это может объясняться тем, что на УНТ, находящиеся в сдвиговом потоке, действуют силы, вызывающие их вращение и появление вторичных течений жидкости. Таким образом появляется конвективная составляющая теплообмена, вызывающая рост теплопроводности в направлении, перпендикулярном скорости сдвига.

Важность полученного результата проявляется в создании композиций, требующих отвода тепла, например, в узлах трения.

10.5. РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ

Одним из направлений в создании эффективных радиопоглощающих покрытий (РПП) является включение в полимерную диэлектрическую матрицу нанодисперстных порошков электропроводных веществ.

В качестве таких веществ могут использоваться порошки сплавов высокого сопротивления, карбидов некоторых металлов или углерода. Поглощение электромагнитной энергии в таких композициях происходит за счет омических потерь в проводящих частицах во время их переполяризации внешним переменным электрическим полем. При одном и том же объемном содержании проводящего порошка в полимерной матрице потери в композиции будут тем выше, чем выше удельное электрическое сопротивление вещества порошка. Удельное электрическое сопротивление графита достаточно велико – около $20 \text{ МОм} \cdot \text{м}$, но при среднем размере частиц обычного графитового порошка около 1 мкм электрическое сопротивление одной частицы (между диаметрально противоположными точками) находится в пределах $2 \dots 3 \text{ Ом}$, а электрическое сопротивление одной нанотрубки диаметром, например, 60 нм и длиной 10 мкм [11] оказывается на два-три порядка выше. Следовательно, пропорционально возрастут и потери в частице во время переполяризации. Конечно, потери в композиции возрастут в несколько меньшей пропорции из-за хаотичной ориентации осей нанотрубок относительно вектора E , что не снижает возможного эффекта от их применения.

Были выполнены экспериментальные исследования по оценке радиопоглощающих свойств ПКМ, модифицированных УНМ "Таунит". Рассматривалась возможность создания эффективных РПП для различных объектов, обеспечивающих снижение их радиовидимости, а также для покрытия стен безэховых камер.

Исследования проводились в частотном диапазоне радиолокации $8,5 \dots 12 \text{ ГГц}$. В качестве показателя эффективности радиопоглощения рассматривался коэффициент отражения исследуемого покрытия на металлической пластине. Для минимизации расхода РПП была разработана методика измерения данного параметра на образцах размерами от 70×70 до $100 \times 100 \text{ мм}$. Блок-схема измерительной установки показана на рис. 10.13.

В установках диапазона СВЧ для измерения коэффициента отражения используются рупорные антенны, поэтому для измерений необходимо применять образцы площадью порядка одного квадратного метра, поскольку образец должен находиться от приемной и передающей антенн на расстоянии, в несколько раз превышающем линейные размеры апертуры антенны. Это требование обусловлено необходимостью располагать образец за пределами так называемой ближней зоны антенны. В данной установке образец располагается именно в ближней зоне антенны, а в качестве приемной и передающей антенн используется открытый конец волновода. Устройство измерительной ячейки показано на рис. 10.14.

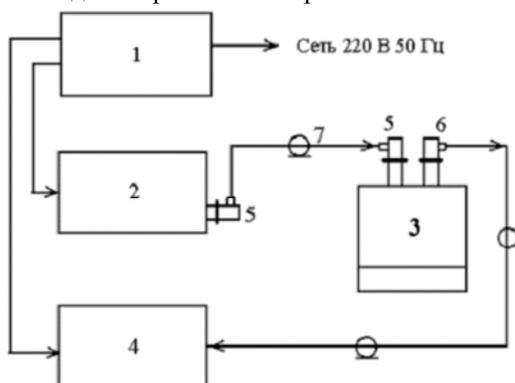


Рис. 10.13. Блок-схема установки для измерения коэффициента отражения:

- 1 – стабилизатор сетевого напряжения Б2-2; 2 – генератор СВЧ Г4-109;
- 3 – ячейка измерительная; 4 – вольтметр электронный цифровой РВ7-22А;
- 5 – коаксиально-волноводные переходы; 6 – головка детекторная ДГВ 01-02;
- 7 – кабель коаксиальный СВЧ

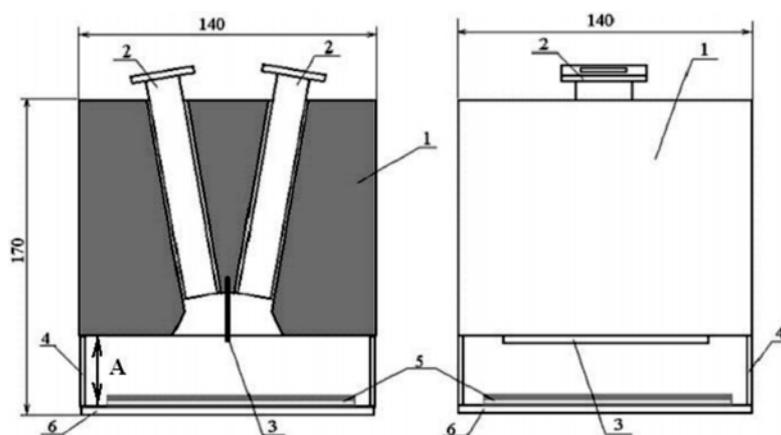


Рис. 10.14. Измерительная ячейка:

- 1 – корпус ячейки из РПМ "Луч"; 2 – волноводы сечением $28 \times 13 \text{ мм}$;
- 3 – разделительный экран; 4 – стойки; 5 – образец; 6 – опорная пластина

В установке один из волноводов является передающей, а второй – приемной антенной. Корпус измерительной ячейки выполнен из радиопоглощающего материала "Луч", в котором, как видно на рис. 10.14, вырезаны каналы для установки волноводов. Так как диаграмма направленности открытого конца волновода в плоскости E близка к окружности, то при

таком расположении волноводов прямая связь между ними достигает примерно – 3 дБ, поэтому между волноводами установлен экран из алюминиевой фольги, покрытой с обеих сторон одним из экспериментальных РПП с содержанием УНМ около 25 %. Благодаря такому экрану прямая связь между волноводами практически отсутствует. Отсутствие прямой связи между волноводами определяли следующим образом: при включенной установке удаляли опорную пластину и располагали ячейку так, чтобы против открытых концов волноводов не находилось никаких предметов ближе одного метра. Изменяя высоту экрана 3 (рис. 10.14), добивались минимальных показаний цифрового вольтметра, которые составляли 0,1...0,2 мВ. Такие показания цифрового вольтметра РВ7-22А наблюдаются при закороченных входных зажимах.

В качестве образца использовали прямоугольную пластину (подложку) из листового алюминия вышеуказанных размеров толщиной от 0,1 до 2 мм, на которую с одной стороны наносили исследуемое РПП. Измерения коэффициента отражения РПП производились в следующем порядке. Вначале подбиралось расстояние А (рис. 10.14) между опорной пластиной с уложенной на нее подложкой без нанесенного РПП и нижней плоскостью корпуса ячейки таким образом, чтобы сигнал (показания вольтметра) был максимален. Это расстояние зависит от частоты, на которой производится измерение, и может изменяться в пределах от 20 до 50 мм.

Затем устанавливалось по шкале выходного аттенюатора генератора СВЧ некоторое опорное значение ослабления ($N_{оп}$), таким образом, чтобы показания вольтметра ($U_{оп}$) были удобны для наблюдения. В нашем случае мы выбрали $N_{оп} = 15$ дБ, при этом $U_{оп} = 5,6$ мВ.

После этого проводили измерения с исследуемым РПП. Уменьшая ослабление выходного аттенюатора генератора СВЧ, восстанавливали прежнюю величину показаний цифрового вольтметра и получали новое значение показаний шкалы аттенюатора $N_{изм}$ [дБ]. Разница $dN = N_{изм} - N_{оп}$ и определяла значение коэффициента отражения $K_{отр} = dN$. Относительную величину $K_{отр}$ (по мощности) легко вычислить, посчитав десятичный логарифм dN и умножив его на 10.

Предварительно проводились исследования радиотехнических характеристик композиций эпоксидная смола + УНМ (эпоксидная смола холодного отверждения ЭД-10) в волноводе измерительного тракта. Образцы с толщиной от 5 до 1,5 мм и содержанием УНМ 14 и 5 % изготавливались в формах из фторопласта.

Определялись диэлектрические характеристики – $tg \delta$ и ϵ (тангенс угла диэлектрических потерь и относительная диэлектрическая проницаемость). В табл. 10.4 приведены усредненные значения измеряемых величин.

Таблица 10.4

Содержание УНМ, весовые %	14	5
Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ , %	6,8	4,76
Тангенс угла диэлектрических потерь $tg \delta$	2,3	1,6

Погрешность измерения ϵ и $tg \delta$ волноводным мостовым методом составила около ± 6 % и ± 20 %, соответственно.

У ферритов, используемых для изготовления РПП для стен безэховых камер (например, покрытие типа "Дон"), $tg \delta$ не превышает 0,9...1,0 [12].

Основным объектом исследования РПП была выбрана композиция УНМ с лаком "Луксол". Технологические исследования – создание "монолитной" композиции полимер–УНМ – показали, что до 13...14 % УНМ по весу можно "равномерно" распределить в композите, поэтому с целью определения эффекта присутствия УНМ была выбрана композиция РПП с содержанием 11,2 %. Образцы для исследования изготавливались путем нанесения приготовленной смеси шпателем с подформовкой пластиной из фторопласта для придания гладкой поверхности и равнотолщинности. Полимеризация полученного покрытия осуществлялась при комнатной температуре в течение 2 суток. Композиционная смесь готовилась в емкости из полиэтилена, с механической мешалкой (частота 1200 об / мин). Для исследования было

изготовлено 10 образцов, первая половина с толщиной покрытия 0,17 мм ($\pm 0,02$), вторая 0,3 мм.

Результаты измерений коэффициента отражения образцов представлены в табл. 10.5.

Проводили сравнение радиотехнических характеристик РПП на основе УНМ с РПП типа "Луч". Этот материал представляет собой механическую смесь органических волокон (пакля) с аморфным графитом (газовая сажа), пропитанную органическим связующим. Удельное электрическое сопротивление материала "Луч" превышает 200 МОм·м. Элементы этого покрытия изготавливают в виде плит толщиной около 50 мм и размерами примерно 500 × 1000 мм. С наружной (прилегающей к стенам помещений) стороны эти плиты оклеены алюминиевой фольгой толщиной 0,1...0,2 мм. Относительный коэффициент отражения такого покрытия равен 0,26 или –5,8 дБ. Если сравнить результаты измерения $K_{отр}$ экспериментальных радиопоглощающих композиций с УНМ, то становится очевидным, что эти композиции имеют почти такой же коэффициент отражения, но гораздо технологичнее и проще в применении, нежели применяемые в настоящее время покрытия стен безэховых камер.

Таблица 10.5

Толщина слоя РПП, мм	$K_{отр}$, отн. ед.	$K_{отр}$, дБ
0,3	0,3	–5,2
0,17	0,47	–3,3

Например, если стены, пол и потолок безэховой камеры облицованы металлом, то нанести на них РПП, являющееся композицией с УНМ, можно по любой малярной технологии, т.е. просто покрасить их несколькими слоями этой композиции. На рис. 10.15 показаны образцы различных РПП.

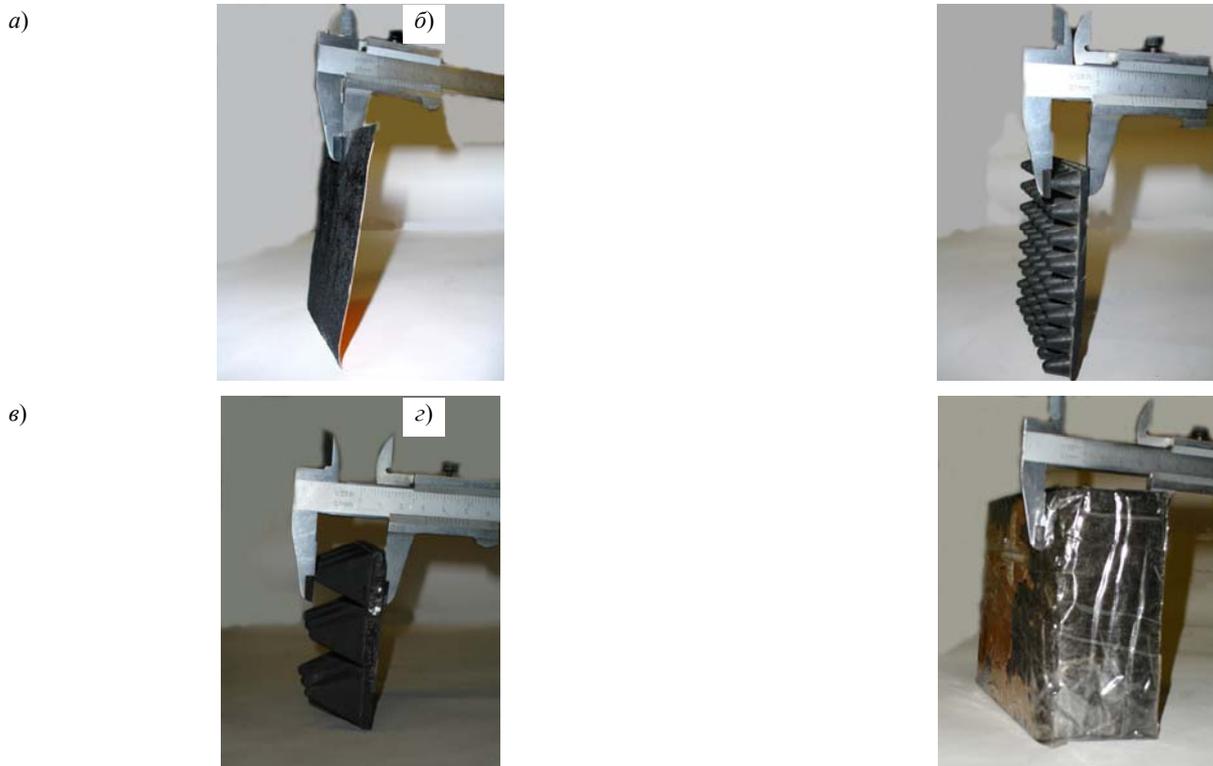


Рис. 10.15. Образцы используемых РПП:

а – РПП с использованием УНМ "Таунит" ($h = 0,5$ мм);
 б – радиопоглощающая резина ($h = 9,6$ мм); в – РПП "Дон", пирамидальная структура из феррита ($h = 30,8$ мм); г – РПП "Луч" ($h = 52,7$ мм)

Таблица 10.6

РПП	На основе УНМ, 0,3 мм	Поглощающая резина, 20 мм	"Дон", 50 мм	"Луч", 50 мм
$K_{отр}$	0,3	0,19	0,15	0,26

Сравним измеренные значения относительного коэффициента отражения упомянутых РПП. Поглощающая резина представляет собой структуру из конусов высотой 16 мм на общем основании (из той же резины) толщиной 4 мм. РПП "Дон" – это конструкция из стального листа толщиной 3 мм, на который наклеены вплотную друг к другу ферритовые пластины толщиной 8 мм. На пластины, также вплотную друг к другу, наклеены ферритовые структуры, состоящие из девяти (3×3) полых четырехгранных пирамидок с основанием 35×35 мм и высотой 35 мм. Результаты измерения относительного коэффициента отражения этих РПП приведены в табл. 10.6.

Как видно из табл. 10.6, коэффициент отражения РПП на основе УНМ близок к $K_{отр}$ известных РПП. Но если учесть результаты измерений РПП на основе УНМ (табл. 10.4), то видно, что небольшое – на несколько десятых миллиметра – увеличение слоя матрицы с УНМ позволит снизить $K_{отр}$ РПП на основе УНМ в несколько раз. Следует заметить, что стойкость РПП на основе УНМ к воздействию внешних факторов – температуры, влажности и др. – зависит от аналогичных характеристик матрицы. Поэтому область применения РПП на основе УНМ может быть достаточно широкой.

10.6. НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Перспективы использования УНМ в строительных технологиях определяются совокупностью их свойств, позволяющих рассматривать данный материал как в качестве высокоэффективного фибрилянта, так и вещества, активно воздействующего на динамику структурообразования композитных строительных материалов.

Конечно, в силу все еще высокой стоимости УНМ и малых объемов производства трудно рассчитывать на промышленные объемы его использования уже в ближайшие годы. Однако уже сейчас можно с высоко коммерческой отдачей применять его в стройконструкциях специального назначения (хранение радиационных отходов, облегченные фермы мостов, антиэрозийные покрытия и многое другое).

УНМ "Таунит" позиционируется как наиболее вероятная наноуглеродная структура, применимая для этих целей.

За последние годы в РФ проводятся исследования в этой области применения УНМ. Можно отметить работы по созданию модифицированных строительных материалов с использованием УНМ "Астролен" (НТЦ "Прикладные технологии", г. С.-Петербург" [13], исследования по созданию радиационностойкого бетона с добавками природных фуллеренов, проводимые под руководством акад. П.Г. Комохова [14, 15], хорошие результаты получены при разработке технологии приготовления наномодифицированного безавтоклавного пенобетона [16].

Авторам указанных разработок удалось получить положительные результаты – повышение прочности, теплопроводности, морозостойчивости, уменьшение предела перколяции в пеноматериалах и другие полезные эффекты, свидетельствующие, что УНМ, даже при внесении в матрицу в малых количествах (0,01...0,001 %), существенным образом влияют на качественные показатели строительных композитов.

Нами проведены исследования по наномодифицированию различных строительных материалов с помощью УНМ "Таунит". При этом оценивались показатели прочности (на изгиб и сжатие), коэффициенты теплопроводности и водопоглощения, а также структурные изменения в материале, визуально наблюдаемые на микрофотографиях. Применялись стандартные методики, устанавливаемые ГОСТ 28013–98, ГОСТ 12730.1–78, ГОСТ 12730.3–78, ГОСТ 10180–90.

Распределение УНМ в различных смесях обеспечили воздействием УЗ и переменного магнитного поля (АВС). Интервал концентраций УНМ составил (0,1...0,001) % мас. цемента, использующегося в конкретной рецептуре строительного компонента.

Установлено, что образцы модифицированного пенобетона имеют прочность, в 1,5 – 2 раза превышающую прочность немодифицированных образцов (рис. 10.16, а). Значение коэффициента теплопроводности увеличивается в области малых концентраций углеродного наномодификатора и снижается при его концентрации более 0,2 % (рис. 10.16, б). Так- же наблюдалось снижение водопоглощения на 45...50 % (рис. 10.16, в) и увеличение плотности модифицированного пенобетона (рис. 10.16, г) за счет получения более плотной структуры композита.

Увеличение прочности модифицированных образцов пенобетона составило 120 % (рис. 10.17).

Следует отметить, что седиментационная устойчивость углеродного наномодификатора "Таунит" в растворе мала, поэтому серьезное внимание необходимо уделить поиску способов повышения стабильности раствора, а также обеспечению равномерного распределения наномодификатора.

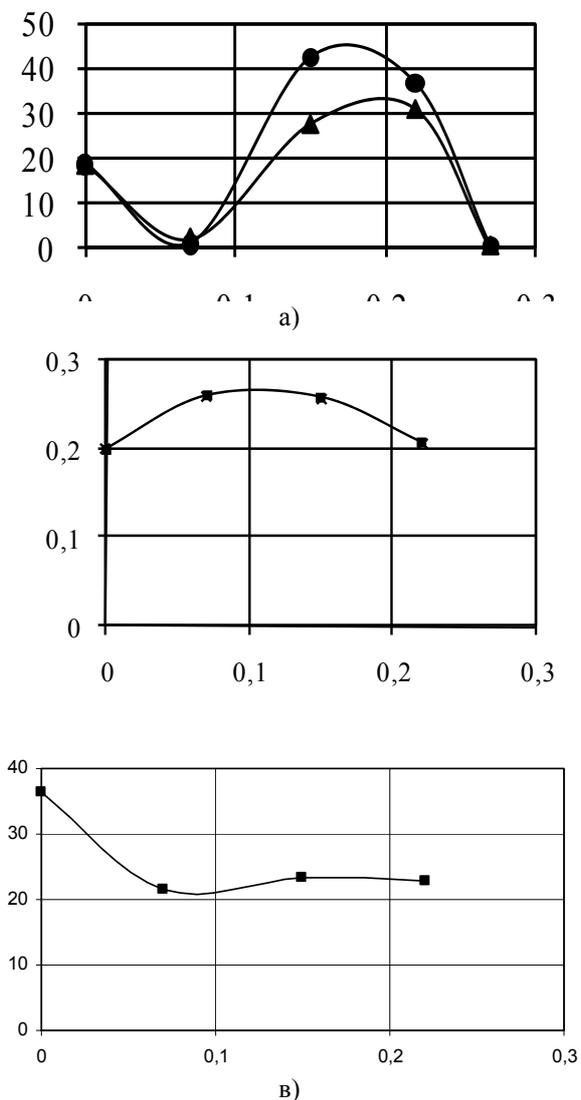
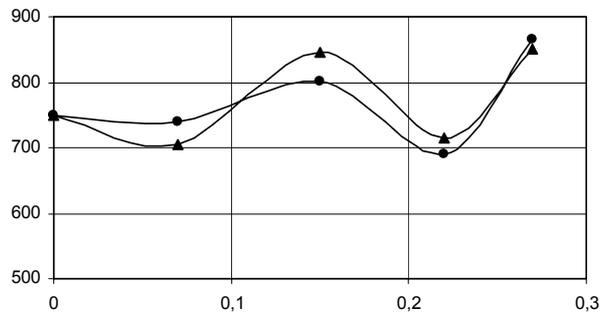


Рис. 10.16. Зависимость прочности (а), теплопроводности (б), водопоглощения (в) и плотности (г) пенобетона от содержания УНМ, %:
 ■ – внесение УНМ в пенобетон; ▲ – внесение УНМ в пенообразователь;
 ● – внесение УНМ в цемент



г)

Рис. 10.16. Окончание

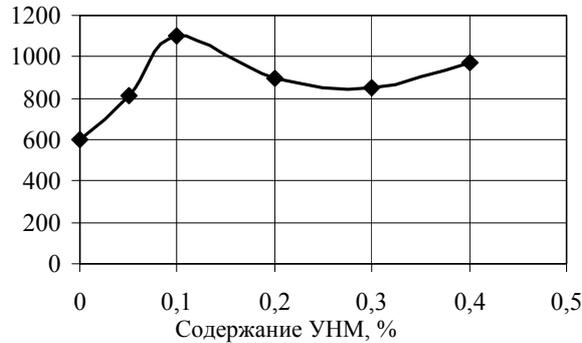


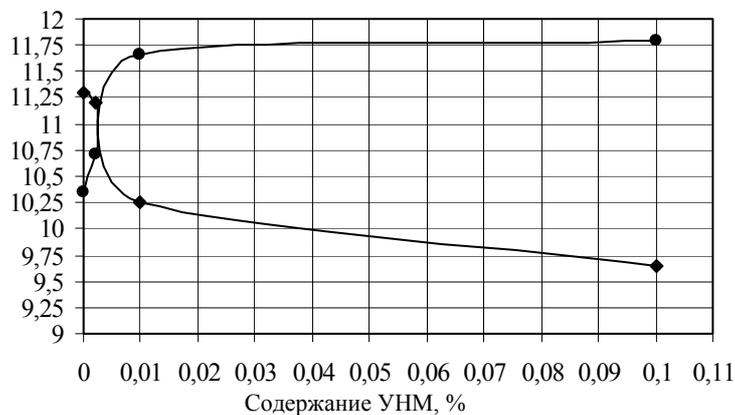
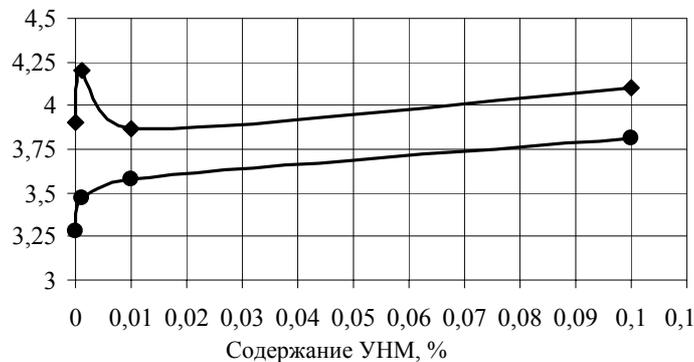
Рис. 10.17. Зависимость прочности пеностекла от конструкции УНМ, %

С целью получения более стабильной суспензии проводилось диспергирование водного раствора наномодификатора "Таунит" в ультразвуке и в растворе пластификатора С-3. Основу С-3 составляют соли продукта конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида. Он представляет собой хорошо растворимый в воде порошок светло-коричневого цвета, хорошо смешивается с другими добавками и благодаря ряду преимуществ является одним из наиболее применяемых в современной строительной промышленности.

Эксперименты показали, что образцы модифицированного мелкозернистого бетона лучше "работают" на изгиб. Увеличение прочности модифицированных образцов на изгиб составило 20...30 %, а на сжатие – 15...20 % (рис. 10.18).

Также проводились исследования по наномодифицированию бетонных композиций с крупным заполнителем.

В качестве объекта испытаний был выбран бетон марки М300, рецептура компонентов которого соответствовала ГОСТ 21924.0–84.



б)

Рис. 10.18. Зависимость предела прочности модифицированного бетона:

а – на изгиб; б – на сжатие;

- ◆ – обработка модификатора УЗ в растворе пластификатора С-3,
- – обработка модификатора УЗ

Установлено, что образцы бетона, модифицированные УНМ "Таунит", в 7-дневный срок набирают прочность на 50...70 % быстрее контрольных образцов; в проектном возрасте (28 дней) прирост прочности по сравнению с контрольными образцами составил 20 %.

Что касается структурных изменений в композитах, то их можно наблюдать на микрофотографиях (рис. 10.19).

По сравнению с исходными (рис. 10.19, а, б) модифицированные УНМ образцы (рис. 10.19, в, г) имеют более упорядоченную мелкозернистую структуру, а на фото с высоким увеличением ($\times 10\,000$) явно просматриваются отдельные фибриланты нанокремнеземного происхождения (стрелки на рис. 10.19, г).

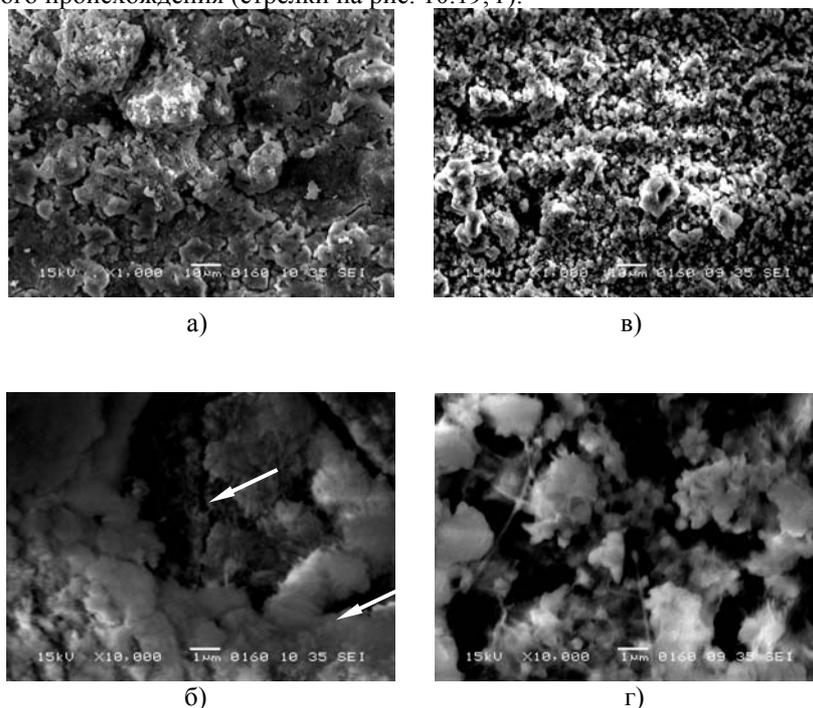


Рис. 10.19. Микрофотографии структуры бетона:
а, б – не модифицированный; в, г – модифицированный

Следует отметить, что испытания в данной области УНМ носят предварительный характер, свойственный начальному периоду исследований. Можно предположить, что в дальнейшем удастся справиться с главной проблемой модификации композитов наноструктурами – неравномерностью распределения индивидуальных нанотрубок с малой концентрацией в матрицах значительно больших объемов, а также выявить новые, еще не имеющие объяснений, явления, связанные с эффектом самоорганизации частиц углеродных наномодификаторов.

10.7. АДСОРБЕНТЫ ВОДОРОДА

Сорбционная способность УНТ связана в первую очередь с морфологическими особенностями их строения – наличием внутренних полостей и межслоевых пространств, сростков нанотрубок, устойчивых агломератов, а также достаточно большой удельной поверхностью для МУНТ до $200\text{ м}^2/\text{см}^3$.

Несмотря на то что УНТ способны активно поглощать целый спектр различных газов (CO , CO_2 , C_xH_y , NO , NO_2 , CF_4 и др.), с практической точки зрения наибольший интерес представляет их сорбционная способность по отношению к водороду.

Крайне заманчивая перспектива создания аккумуляторов водорода на базе УНТ более десяти лет активно обсуждается и исследуется учеными многих стран. К сожалению, это тот случай, когда количество разработок никак не трансформируется в их качество. Полученные данные настолько противоречивы (от 20 и даже 50 % мас. H_2 до 1...2 %) [11], что появляется предположение, что ряд из них выдают желаемое за действительность. Подтверждение этому – отсутствие реально осуществленных аккумулирующих устройств, внедренных в практику.

Негативное отношение к принципиальной возможности создания эффективного аккумулятора H_2 на базе УНТ основывается на следующих рассуждениях [11].

Равновесное давление H_2 над различными углеродными материалами, включая ОУНТ, активированный уголь и углеродные волокна, описывается уравнением:

$$P = CT^{0.5} \exp(-\Delta H_{\text{адс}} / kT),$$

где C – постоянная; T – температура; $\Delta H_{\text{адс}}$ – теплота адсорбции ($5,0 \pm 0,5$ кДж / моль); k – постоянная Больцмана. Емкость по H_2 , как показано, линейно зависит от удельной поверхности углеродного материала и при криогенных температурах (77 К) составляет лишь 1,5 мас. % на $1000\text{ м}^2/\text{г}$. Удельная поверхность идеальных ОУНТ равна всего $1315\text{ м}^2/\text{г}$. Даже если трубки являются открытыми, их удельная поверхность составляет $2630\text{ м}^2/\text{г}$, а рассчитанная предельная емкость – менее 4 мас. % при 77 К. При комнатной температуре эта величина во много раз ниже.

На основании материала, приведенного в [17], у нас возникают сомнения в справедливости приведенного выше уравнения.

Следует напомнить, что начальная емкость, которая поставлена в качестве цели перед разработчиками аккумуляторов H_2 , составляет 6...6,5 мас. %.

Измерения сорбционной емкости УНМ "Таунит" проводили на экспериментальной установке, принципиальная схема которой показана на рис. 10.20.

Из каждой серии образцов УНМ отбиралось по три пробы массой ≈ 1 г. Каждую пробу загружали в измерительную ячейку и вакуумировали до 10^{-2} мм рт. ст. Дегазацию пробы проводили при 573 К и давлении 10^{-2} мм рт. ст. в течение 3 часов. Затем в систему напускали водород марки "А", 99,99 % (ТУ 252-001-93). Насыщение образца проводили в течение 12 часов, при температуре 298 К. После насыщения из

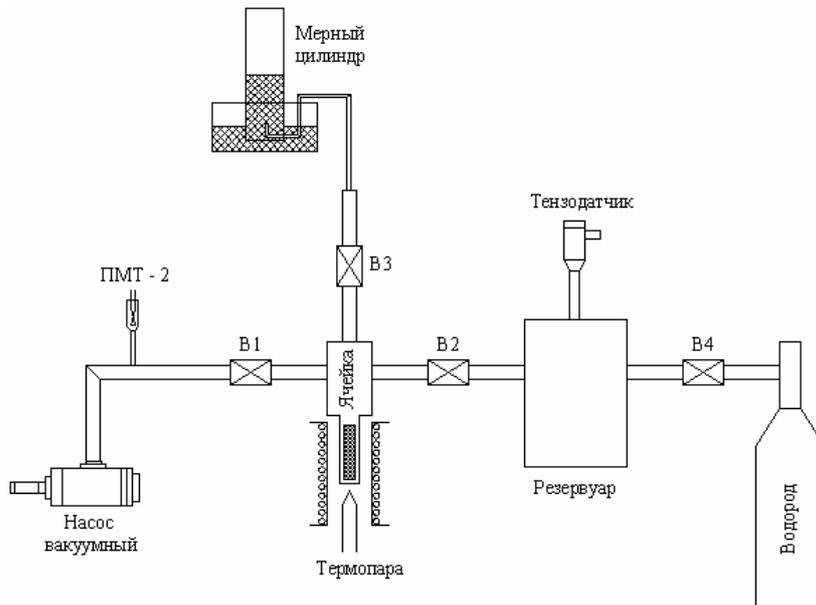


Рис. 10.20. Принципиальная схема установки для исследования адсорбции:

В1, В2, В3, В4 – газовые вентили; ПМТ-2 – термопарный вакуумметр

меряли объем выпущенного из ячейки газа, вытесняя воду из мерного цилиндра. Затем процедуру повторяли снова, начиная с дегазации образца без вскрытия ячейки. Давление насыщения ступенчато уменьшалось от опыта к опыту с шагом $1...3$ МПа, начиная с 8 МПа.

Давление в ячейке измеряли тензoeлектрическим датчиком "Метран-100-ДИ-1161" с диапазоном измерений $1...16$ МПа и точностью $\pm 0,1\%$ от верхнего предела измерений. Объем ячейки $V_c = 41,7$ мл определяли измерением количества жидкости (этиловый спирт и ацетон), необходимой для ее заполнения с помощью бюретки объемом 50 мл с точностью $\pm 0,1$ мл. Объем калиброванного мерного цилиндра составлял 2 л, точность определения объема ± 8 мл. Точность измерения температуры ртутным термометром ТЛ-20 (ГОСТ 16590-71) равнялась $\pm 0,1$ °С.

Количество адсорбированного водорода n_a определяли как разность между количеством газа n_c , выпущенным из ячейки, и количеством n , рассчитанным по уравнению состояния Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT,$$

где p – давление газа в ячейке, Па; $V = V_c - V_n$ – объем, занимаемый газом, определяемый как разность между объемом ячейки V_c и объемом пробы УНМ V_n , m^3 ; $a = 0,02453$ Па $\cdot m^6 \cdot mоль^{-2}$; $b = 2,651 \cdot 10^{-5}$ $m^3 \cdot mоль^{-1}$; $R = 8,314$ Дж $\cdot mоль^{-1} \cdot K^{-1}$ – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; n – количество газа в ячейке, моль.

В результате испытаний установлено, что УНМ, имеющий высокую степень очистки (не менее 95 %) и состоящий из однородных по геометрическим размерам МУНТ (40 ± 60 нм) имеет обратимую сорбционную емкость на уровне 4,8 % (мас.).

Проверка воспроизводимости экспериментальных данных по сорбции водорода по результатам опытов на трех пробах из каждой серии образцов УНМ показала, что среднеквадратичная ошибка измерений не превышает 0,1 мас. %.

Основными источниками погрешностей при использовании данной методики являются ошибки измерения давления p и температуры T , объема ячейки и объема выпущенного газа. Погрешностью при определении объема пробы $\Delta V < 0,01$ мл пренебрегали, так как она в 10 раз меньше точности определения объема ячейки. В результате экспериментально полученное количество адсорбированного водорода определяется с точностью

$$n_a = (n_m \pm \Delta n_V) - (n \pm \Delta n),$$

где $\Delta n_V < 0,0005$ моль – точность определения объема выпущенного газа с помощью мерного цилиндра; $\Delta n = f(p \pm \Delta p, V \pm \Delta V, T \pm \Delta T)$ – точность определения количества водорода в ячейке по уравнению состояния Ван-дер-Ваальса.

Количество растворенного в воде водорода за время проведения измерения (≈ 60 с) считали пренебрежимо малым, так как растворение лимитируется диффузией H_2 в воде с коэффициентом $D \approx 10^{-9}$ m^2 / c (при $T \approx 300$ К). Используя первый закон Фика можно оценить количество водорода, которое диффундирует через площадку диаметром 0,1 м с линейным

градиентом концентрации водорода ≈ 200 моль / м⁴ за время порядка одной минуты. Эта величина не превышает 10^{-7} моль, что значительно меньше других погрешностей.

Предельная абсолютная погрешность Δn , связанная с точностью измерения температуры T , давления водорода p и объема V ячейки, определяли выражением:

$$\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right) \Delta p + \left(\frac{\partial n}{\partial V} \right) \Delta V + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right) \Delta T .$$

Зависимость поглощенного количества газа (в весовых процентах) ω от давления p :

$$\omega = \frac{m_a}{m + m_a} \cdot 100 \% ,$$

где m – масса углерода в исследуемой пробе, г; $t_a = n_a M_{H_2}$; M_{H_2} – молярная масса водорода, г / моль. Дифференцируя по переменной m_a , получим выражение для расчета предельной абсолютной погрешности в весовых процентах:

$$\Delta \omega = \frac{m}{(m + m_a)^2} (\Delta n_V + \Delta n) M_{H_2} .$$

В результате проведенных расчетов величина ошибки измерения для найденных количеств адсорбированного водорода t_a колеблется в интервале от + 0,5 мас. % для давления насыщения порядка 0,1 МПа до + 0,7 мас. % для давления 8 МПа.

Таким образом было установлено достаточно обнадеживающее для возможности дальнейшего использования на практике значение сорбционной емкости H_2 УНМ "Таунит": $4,8 \pm 0,7$ %.

Чем же можно объяснить такой достаточно высокий результат? Повидимому, причина кроется в первую очередь в структуре УНМ "Таунит". Как показали результаты диагностики, структура данных МУНТ представляет собой пакетированные нанотрубки с преимущественно конической формой графеновых слоев. В отличие от МУНТ, построенных по принципу "русской матрешки", в которых проникновение в межслоевое пространство может происходить только с торцевых поверхностей, с которых еще надо снять "колпачок", у УНТ "Таунит" сорбция H_2 может активно протекать и с образующей цилиндрической поверхности трубки. Межслоевое расстояние 0,34 нм не препятствует проникновению H_2 и вместе с тем позволяет за счет естественных дефектов графеновых слоев зафиксировать молекулы H_2 в теле нанотрубки.

Если к этому добавить возможность повысить сорбционную емкость данного УНМ за счет: химического или механического активирования; проведения легирования трубок щелочными металлами или введения в них MgO, KNO₃, NiNO₃; исследования нанотрубок с оптимальной морфологией путем синтеза УНМ большего диаметра (60...100 нм) и др., можно рассчитывать, что минимальный уровень в 6...6,5 мас. % будет преодолен.

Добавляют оптимизма работы отечественных разработчиков, которые доказали, что имея сравнительно небольшую предельную поверхность (меньше 200 м² / г), пиролизические МУНТ лучше сорбируют H_2 , чем активированный углерод с поверхностью 3000 м² / гр [18]. Доказано [19], что емкость УНТ по H_2 может быть повышена путем закаливания насыщенных образцов.

Таким образом, создание аккумуляторов H_2 на базе МУНТ представляется вполне реальным уже в ближайшие годы.

10.8. НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ МЕМБРАНЫ

Для очистки жидкостей и, в особенности, питьевой воды широко применяются различные сорбенты и мембранные фильтры. Повышению эффективности использования этих материалов могут способствовать углеродные наноструктурные образования, обладающие высокой удельной поверхностью, капиллярными свойствами, избирательной сорбирующей способностью. К настоящему времени появились работы, в которых сделаны попытки использования УНМ в целях модифицирования известных мембранных элементов и создания принципиально новых фильтровальных материалов.

В работе [20] описан способ получения градиентно-пористой структуры путем синтеза упорядоченного слоя волоконистого наноглерода на поверхности кремниевой мембраны. Толщина слоя УНМ из нановолокон ($d = 30...150$ нм) и нанотрубок ($d = 20...50$ нм) составила 0,1...0,4 мкм, удельная поверхность ≈ 100 м² / г. Установлено существенное (в 4 раза) снижение поверхностного сопротивления пористой структуры и значительное увеличение удельной поверхности макропористой структуры кремниевой матрицы. Интересны результаты внедрения углеродных нановолокон ($d < 100$ нм) в полимерную структуру мембран PTMSP [21]. Внесение в материал мембраны менее 10% УНВ увеличило газопроницаемость для углеводородов в 2–3 раза, значительно (в 3 раза) увеличилась селективность мембраны. Повидимому, авторам удалось за счет сравнительно небольшого количества внесенных в полимерную матрицу УНВ обеспечить образование перколяционного кластера, что вызвало интенсивное изменение свойств мембраны.

Проведенные исследования ставили своей целью модификацию обратноосмотических полимерных мембран МГА-95 (пористые полимерные полупрозрачные пленки на основе ацетата целлюлозы на подложке из нетканого полипропилена) и ESPA (энергосберегающий полиамид – Energy Saving Poly Amide) путем внедрения в их материал УНМ "Таунит". Данные мембраны используются для очистки, в основном, солоноватых вод, получения бутилированной воды и в других высокопроизводительных установках.

На образцы мембран, представляющие собой прямоугольные пластины (120 × 65 мм), наносили слой УНМ "Таунит" путем обработки в суспензии (0,2 г УНМ / 150 мл дистиллята). Затем образцы высушивались при 40 °С в течение 60 минут и механически закреплялись в активном слое мембран. Масса УНМ в одном образце составляла $\approx 1,1$ г.

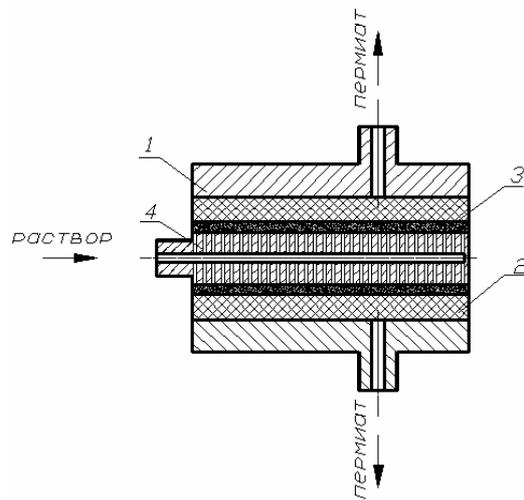


Рис. 10.21. Плоскокамерный экспериментальный модуль

Фильтрующие характеристики модифицированных мембран оценивались в экспериментальном модуле, состоящем из двух фланцев, выполненных из диэлектрического материала 1. На одном из фланцев располагался катод, выполненный из пористого проката марки стали Х18Н15-ПМ с пористостью 20...45 %, на котором размещали подложку (ватман) 2. На подложке размещалась прикатодная ацетатцеллюлозная мембрана МГА-95 или мембрана ESPA 3. На другом фланце размещали подложку (ватман), на которой затем размещали прианодную мембрану типа МГА-95 или ESPA. Мембраны разделяла перфорированная решетка 4. Схема модуля показана на рис. 10.21.

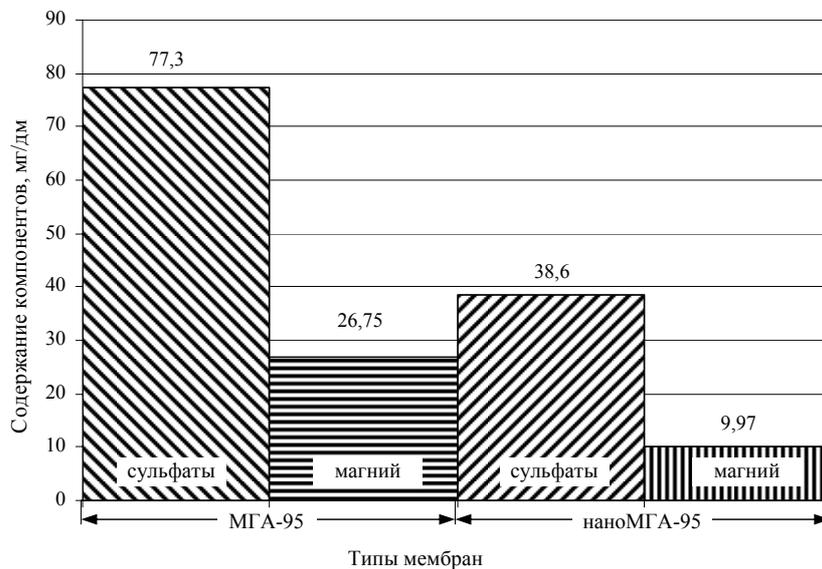
Опыты проводили, используя 3 %-ный раствор сульфата магния в дистиллированной воде. Оценку качества полученного пермеата проводили по стандартной методике в лаборатории Тамбовской СЭС.

Оценивались содержание сульфатов и магния в пермеате, а также коэффициент задерживания мембраны K_3 , определяемый как:

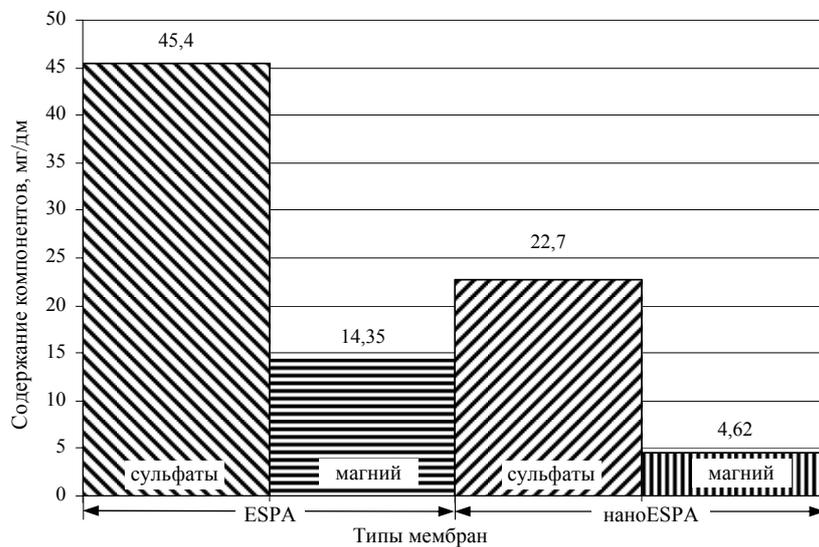
$$K_3 = \left(1 - \frac{C_{\text{пер}}}{C_{\text{исх}}} \right) 100 \% ;$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация вещества в растворе; $C_{\text{пер}}$ – концентрация вещества в пермеате.

Установлено, что содержание сульфатов в пермеате уменьшилось при использовании модифицированных мембран в 2 раза, а магния – в 2,7 – 3 раза (рис. 10.22).



а)



б)

Рис. 10.22. Содержание примесей в пермеате для стандартных и модифицированных мембран:

а – МГА-95; б – ESPA

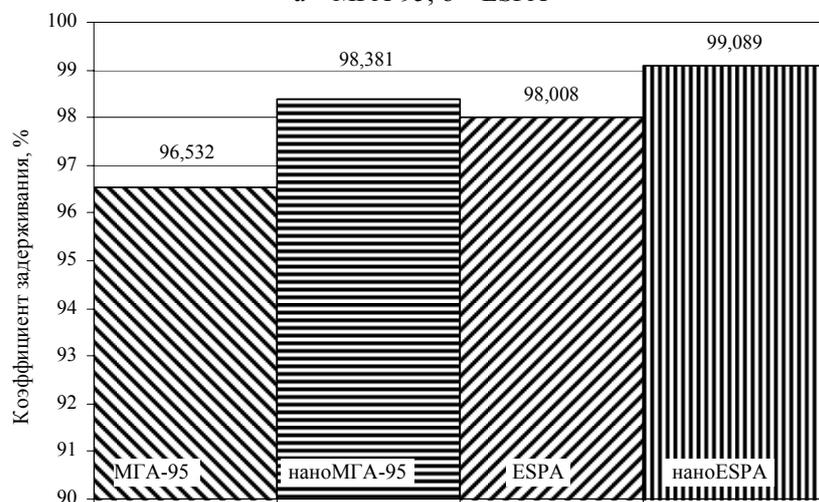


Рис. 10.23. Сравнительный анализ коэффициентов задерживания стандартных и модифицированных мембран

Коэффициент задерживания для МГА-95 увеличился на 1,85 %, а для ESPA – на 1,1 % (рис. 10.23).

Таким образом, можно констатировать, что положительный эффект использования УНМ в качестве модификатора данных мембран очевиден, однако для применения в широкой практике требуются дополнительные, более детальные исследования, способные повысить искомый эффект.

Весьма интересные результаты получены при модифицировании полисульфоновых мембран.

Модифицирование осуществляли поливом формовочного раствора на поверхность стекла с помощью щелевой фильеры или с помощью самоцентрирующего формователя на внутреннюю поверхность открытопористой стеклопластиковой трубки. После отверждения полимера мембрану отмывали от растворителя и порообразователя, консервировали в водном растворе глицерина с катамином АБ, затем проводили испытания полученных ультра- или микрофльтрационных мембран.

Результаты некоторых испытаний приведены в табл. 10.7.

Из таблицы видно, что добавка углеродных наночастиц "Таунита" в концентрированные формовочные растворы для получения ультрафльтрационных мембран более высокомолекулярного и однородного по молекулярному распределению полисульфона фирмы "Сольвей" повышает их вязкость на 25...30 % (примеры 1, 2, 5 и 6) и весьма незначительно (на 9 %) при использовании низкомолекулярного полисульфона фирмы "Амоко" (пример 3 и 4). В менее концентрированных формовочных растворах полисульфона для получения микрофльтрационных мембран добавка "Таунита" практически не изменяет их вязкости (пример 7 и 8, 10 и 11) и лишь при большом его содержании (11 % мас.) наблюдается повышение вязкости (пример 9).

Таблица 10.7. Влияние добавок наночастиц "Таунита" в формовочные растворы для получения ультра- и микрофильтрационных полимерных мембран

№ п/п	Тип мембраны	Состав мембраны, цифра – массовая доля, %	Вязкость формовочного раствора		Водопроницаемость мембраны (л ³ /м ² ·ч) при 25 °С, давление при ультрафильтрации 0,2 МПа, при микрофильтрации 0,1 МПа								Усадка мембраны, %	Обработка 2,1 %-ной суспензией кремнезоля					
			пуаз	Δ, %	начальная		за первый час		через 1 час		через 4 часа			Производительность по фильтрату, дм ³ /(м ² ·ч)					Селективность, %
						Δ, %		Δ, %		Δ, %		Δ, %		начальная	Δ, %	через 4 часа	Δ, %	3, %	
1	ТУФ	ПСФ20	250		890				580		470		47,2	140		75		46,4	100
2	ТУФ	ПСФ20+Т5,0	360	+30,5	670	-24,7			520	-10,3	420	-10,6	37,3	110	-21,4	60	-20	45,5	100
3	ТУФ	ПСФ23+Т5,2	60	+9,1	250	-34,2			120	-29,4	100		60,0						
4	ТУФ	ПСФ23	55		380				170		100		73,7						
5	ПУФ	ПСФ20+Т5,0	330	+25,8	620	-41,5	580	-10,8	520	+30,8			16,1						
6	ПУФ	ПСФ20	245		1060		650		360				66,0						
7	ТМФ	ПСФ 12	20		1100				520		480		56,4	105		80		23,8	100
8	ТМФ	ПСФ12 + Т5,5	20		1300	+18,2			650	+25,0	560	+16,7	56,9	93	-11,4	72	-10,0	22,6	100
9	ТМФ	ПСФ12 + Т11,0	32	+60,0	1210	+10,0			630	+21,2	620	+29,2	48,8						
10	ТМФ	Ф9	60		3500				1320		1190		66,0						
11	ТМФ	Ф9 + Т11,0	62	+3,3	5600	+60,0			1470		1170		79,0						

Примечание: 1) ТУФ и ПУФ – ультрафильтр трубчатый, отлитый на внутренней поверхности открытопористой стеклопластиковой трубки и в виде плоского листа, отлитый на стекле, соответственно; 2) ТМФ и ПМФ – микрофильтры, изготовленные как в примечании 1; 3) ПСФ, ФиТ – полисульфон ароматический, фторопласт Ф42Л и наночастицы "Таунита", соответственно; 4) Δ – изменение величины, "+" – увеличение, "-" – уменьшение; 5) Усадка мембраны характеризуется отношением водопроницаемости через 4 часа испытаний (при этом водопроницаемость мембраны становится постоянной) под давлением 0,2 МПа при ультрафильтрации и 0,1 МПа при микрофильтрации к начальной ее водопроницаемости; 6) З – загрязняемость мембраны определяется отношением производительности по фильтрату после 4 часов испытаний (она становится постоянной) к начальной; давление при ультрафильтрации – 0,2 МПа, при микрофильтрации – 0,1 МПа.

Добавка "Таунита" (5...8,2 % мас.) в ультрафильтрационные полисульфоновые мембраны приводит к получению мембран с менее усадочной структурой (37,3 % против 47,2 %, 66 % против 73,7 % у трубчатых армированных мембран и 16,1 % против 66 % у плоских неармированных мембран в виде листов, отлитых на стекле). Такие мембраны имеют несколько меньшую водопроницаемость из-за экранирования пор частицами "Таунита" или из-за образования мелкопористой мембраны.

Добавка "Таунита" (5,5...11 % мас.) в полисульфоновые и фторопластовые микрофильтрационные мембраны увеличивает их водопроницаемость (примеры 7, 8, 9, 10 и 11), мембраны получают крупнопористыми с более высокой степенью усадки структуры (примеры 10 и 11).

Испытания полученных трубчатых ультра- и микрофильтрационных полисульфоновых мембран на загрязняемость (пример 1 и 2, 7 и 8) при обработке 2,1 %-ного водного раствора кремнезоля показали, что добавка "Таунита" в мембраны незначительно влияет на их загрязняемость и селективность разделения по кремнезолу. Некоторое снижение производительности по фильтрату при добавке "Таунита" в ультра- и микрофильтрационные мембраны, по-видимому, объясняется экранированием частицами "Таунита" пор мембраны.

Из полученных данных следует полезность добавки наночастиц "Таунита" в ультрафильтрационные полисульфоновые мембраны, особенно неармированные в виде плоских листов, для стабилизации их структуры, а также при получении крупнопористых микрофильтрационных мембран.

10.9. ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УНМ "ТАУНИТ" ИНТЕРКАЛИРОВАНИЕМ МЕДЬЮ

Заполнение внутренних полостей нанотрубок (интеркалирование) представляет интерес как матричный метод синтеза наноструктурных веществ и материалов. При этом расширяется набор гибридных супер-молекулярных материалов для создания нанокмпозитов и приборов различного назначения.

Заполненные нанотрубки могут стать уникальными катализаторами и сорбентами [22]. Интеркалаты могут находиться в жидком, твердом и газообразном состоянии, причем заполнение может проводиться как непосредственно в процессе синтеза УНТ, так и обработкой после синтеза. Второй способ является более гибким и управляемым [11].

Наиболее привлекательными интеркалатами являются наночастицы меди. Композиты Cu / C широко используются в качестве катализаторов различных химических процессов: окисления пропилена в акролеин, окисления этиленгликоля в глиоксаль, синтеза метанола, метилформиата, а также глубокого окисления углеводородов.

Интеркалирование переходных металлов во внутреннюю полость УНТ и в межграфеновое пространство затруднительно из-за большой величины поверхностного натяжения расплава металлов. Вместе с тем создание таких композитов позволило бы эффективно использовать их в наноэлектронике, в качестве катализаторов, материалов с высокой теплопроводностью, химических сенсоров, сорбентов водорода [23].

В данной работе впервые представлены результаты по получению и исследованию методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) структуры УНТ с интеркалированными наночастицами меди.

Был предложен и реализован следующий подход к организации технологии интеркалирования.

Порошок УНТ был смешан с размельченным гидратом ацетата меди (в массовом соотношении 3 : 1) и помещался в графитовый тигель. Затем смесь подвергали термической обработке в установке, использующей ИК-отжиг. Установка была оснащена двенадцатью ИК-лампами КГ-220 с суммарной мощностью 12 кВт и максимальной интенсивностью излучения в диапазоне 0,8...1,2 мкм. ИК-лампы и система электрических контактов изолировались от реакционной зоны с помощью кварцевой трубы. Интенсивность ИК-излучения регистрировали с помощью измерения температуры, используя термопару. Для обеспечения равномерного нагрева образца внутренняя поверхность реактора изготовлялась из полированного алюминия. Установка соединялась с компьютером, с помощью которого осуществляли программное контролирование технологии ИК-отжига с точностью измерения температуры и времени, составляющей $\pm 0,1$ °C и 1 с, соответственно. Технические характеристики установки позволили с высокой точностью контролировать процесс образования нанокompозита (Cu и УНТ). Отжиг смеси УНТ и ацетата меди производился в вакууме ($P = 10^{-2}$ мм рт. ст.) при 400 °C.

Структура и фазовый состав образцов МУНТ, легированных медью, исследовались методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Образцы для электронной микроскопии приготавливались следующим образом: Cu и УНТ предварительно растворяли в этиловом спирте и обрабатывали в ультразвуковой ванне для получения мелкодисперсной суспензии, а затем полученную суспензию наносили на углеродную пленку. Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100 CXII.

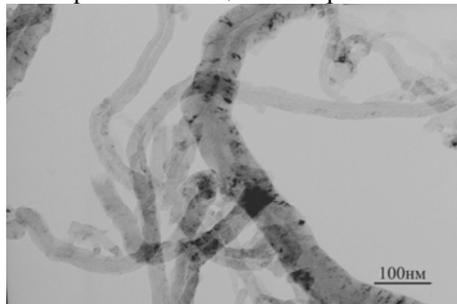


Рис. 10.24. Микроструктура образца УНТ после ИК-отжига

На рис. 10.24 показан типичный вид микроструктуры образцов многостенных нанотрубок после ИК-отжига. Как видно на фотографии, образцы представляют собой смесь нанотрубок разного диаметра, от 20 до 80 нм. Отчетливо видны внутренние каналы трубок, подавляющее большинство их свободны от каких-либо включений. Помимо нанотрубок, в смеси присутствуют отдельные частицы меди и оксида меди. На микрофотографиях они выглядят более темными, чем углеродные нанотрубки. Такое различие в контрасте может быть связано с различными структурными факторами меди и углерода, приводящими к более интенсивному ослаблению первичного электронного пучка частицами меди. Картины микродифракции образца содержат типичные кольца от многостенных нанотрубок (в ряде случаев "текстурированные" кольца, как правило, от "толстых" нанотрубок) и одиночные рефлексы, некоторые из них занимают положения, соответствующие отражениям частиц Cu.

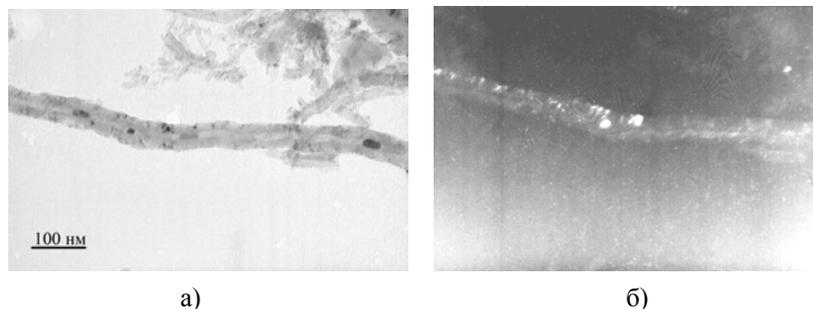
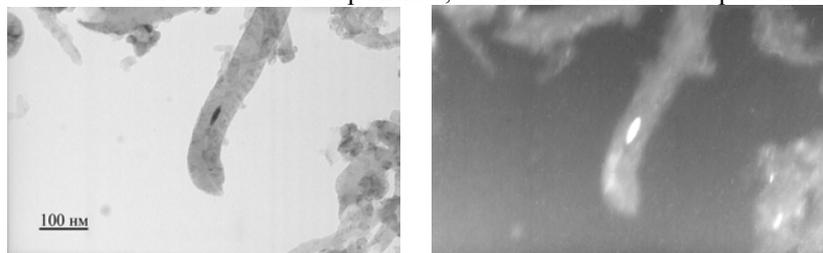


Рис. 10.25. Микроструктура УНТ, легированных частицами меди:
а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение

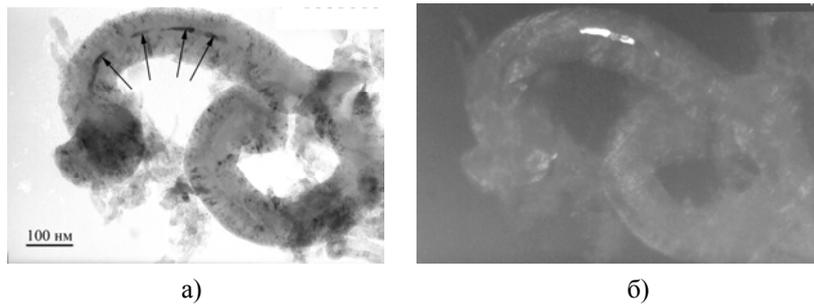


а)

б)

Рис. 10.26. Микроструктура УНТ, легированных частицами меди:

а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение



а)

б)

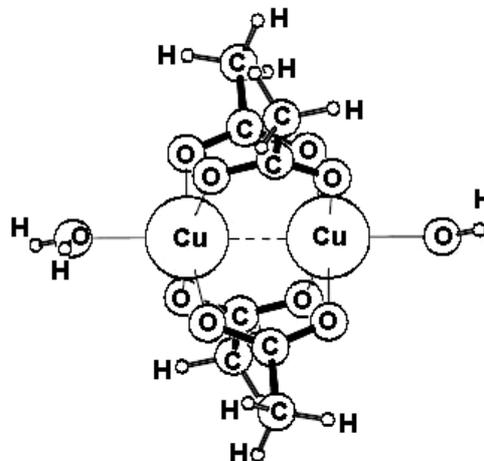
Рис. 10.27. Микроструктура УНТ, легированных частицами меди:

а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение

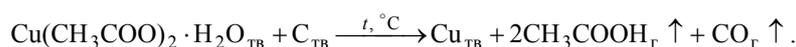
Отдельные нанотрубки содержат включения внутри канала. Эти включения не заполняют канал полностью, а представляют собой отдельные частицы. На рис. 10.25 – 10.27 показаны примеры таких нанотрубок. Видно, что включения также выглядят более темными. Темнопольные изображения этих частиц получены в рефлексах, соответствующих отражениям частиц Cu. Все это в совокупности приводит к заключению, что внутренние каналы нанотрубок содержат частицы меди.

Определенный интерес представляет вопрос об ориентации частиц Cu в канале нанотрубки, так как эти данные помогают в значительной мере продвинуться в понимании механизма интеркаляции. Если рассматривать дифракцию от частиц, расположенных близко друг от друга, составляющих практически непрерывный стержень в канале нанотрубки, как показано на рис. 10.27 (частицы обозначены стрелками), то оказывается, что отражения от них располагаются вблизи друг от друга, вдоль кольца, соответствующего одному межплоскостному расстоянию. Из этого можно сделать предположение, что внутренняя поверхность нанотрубки, служащая подложкой при кристаллизации наночастиц меди, задает им определенную кристаллографическую ориентацию, которая в данном случае одинакова вдоль внутренней стенки нанотрубки и наследует ее изгиб. Косвенным подтверждением этому предположению может служить то, что межплоскостное расстояние (111) меди близко к одному из параметров графитовой сетки (линия (100) графита), из которой "свернута" нанотрубка, налицо некоторое кристаллографическое родство решеток. Стоит отметить, что корреляции между ориентациями частиц, расположенных далеко друг от друга (как на рис. 10.25), не наблюдается.

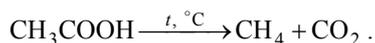
Таким образом, впервые исследована реакционная способность в гетерогенной твердофазной системе $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ –УНТ при нагреве, в которой реагенты и продукты образуют самостоятельные фазы, состоящие из очень большого числа структурно упорядоченных частиц. На механизм взаимодействия твердых веществ влияют температура, состав окружающей среды, давление и внутренние факторы, связанные с составом твердого вещества, его структурой и наличием в ней дефектов. В этой системе УНТ представляют исходный реагент в виде атомов C, вторым компонентом является димерный гидрат ацетата двухвалентной меди $\text{Cu}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$, представляющий кластер со связью Cu–Cu. Образование кластера подтверждено тем, что ионы Cu^{2+} имеют электронную конфигурацию d^9 и, следовательно, соли, содержащие такой катион, должны быть парамагнитными. Однако ацетат меди диамагнитен. Следовательно, в изображенном димере (рис. 10.28) существует прямое взаимодействие Cu–Cu, которое приводит к спин-спариванию электронов. Это взаимодействие слабое: расстояние Cu–Cu равно 2,61 Å, что больше, чем в металлической меди (2,56 Å), а энергия связи Cu–Cu составляет лишь около 4 кДж/моль [24].

**Рис. 10.28. Химическая структура кластера $\text{Cu}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$**

Согласно экспериментальным данным, при термической обработке рассматриваемой системы, по-видимому, происходит твердофазная реакция:



Образующаяся в ходе реакции уксусная кислота, по-видимому, частично разлагается:



Относительно механизма роста частиц меди в каналах УНТ можно сделать некоторые предположения. Во-первых, реакция между гидратом ацетата меди и углеродом может протекать как на внешней поверхности нанотрубок, так и непосредственно в канале. В первом случае, когда твердофазная реакция происходит на поверхности нанотрубки, внутрь диффундируют только атомы меди, образовавшиеся в процессе реакции. Во втором случае для осуществления реакции должна быть обеспечена диффузия молекул гидрата ацетата меди в канал нанотрубки. Кроме того протекание реакции на внутренней поверхности канала должно быть связано с вытравливанием углерода с внутренних слоев и изменением ширины канала. Однако заметной разницы между толщиной стенок нанотрубки вокруг образовавшейся частицы меди и в соседних местах нанотрубки, свободных от частиц, не наблюдается. Учитывая также, что молекула гидрата ацетата меди имеет значительно большие размеры, чем у атомов меди, и как следствие, меньшие диффузионные параметры, естественно предположить, что осуществляется первый вариант, т.е. реакция на внешней поверхности нанотрубки.

Во-вторых, атомы меди могут проникать в полость нанотрубки как с торцевой, открытой части канала, так и путем диффузии сквозь стенки нанотрубки. Этому способствует специфическое коническое строение графитовых слоев, присущее используемому УНМ "Таунит", так называемая "рыбная кость". В большинстве наблюдаемых случаев частицы меди располагались недалеко от края нанотрубки, что говорит в пользу первого предположения. Однако встречались и другие варианты (как на рис. 10.26), поэтому сделать выбор между этими двумя путями пока не представляется возможным.

Таким образом, на основе гетерофазной системы $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ –УНТ при 400 °С впервые был получен новый функциональный материал на основе УНМ "Таунит", внутренний канал которых заполнен медью. В результате внутри УНТ получены квантовые медные провода с длиной 50 нм и диаметром 12 нм.

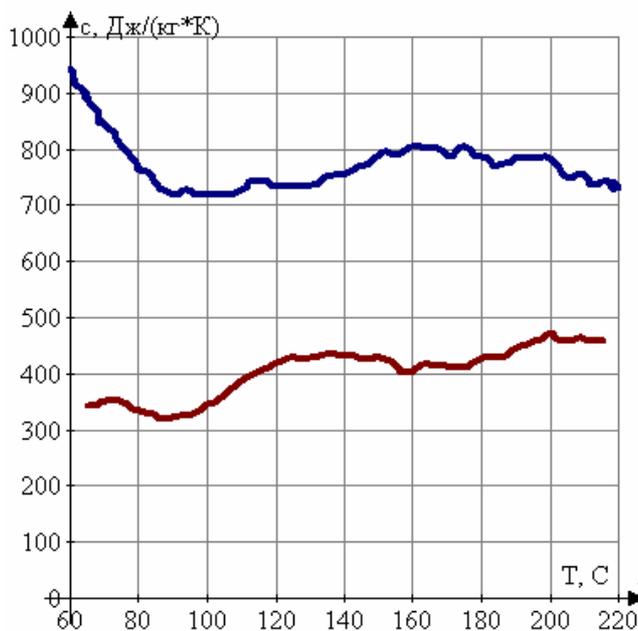


Рис. 10.29. Зависимость теплоемкости от температуры:
1 – Cu и УНТ; 2 – УНТ

В настоящее время проводятся интенсивные исследования свойств полученного материала. В частности, установлен факт существенного (примерно в 2 раза) роста его теплоемкости (рис. 10.29). Исследования проводились по методике, описанной в главе 8.

10.10. ДРУГИЕ ПРИМЕНЕНИЯ УНМ "ТАУНИТ"

Известна способность графита и материалов на его основе обратимо внедрять ионы лития при потенциалах близких к потенциалу металлического лития при теоретической удельной емкости 372 мА · ч / г, что дает возможность применять эти материалы в качестве отрицательного электрода в источниках тока.

Исследована возможность использования УНМ в качестве добавок в известные катодные материалы с целью расширения диапазона используемых плотностей тока и увеличения электрохимической емкости катодных материалов.

В табл. 10.8 представлены электрохимические характеристики исследуемых катодных материалов.

Система	Н.Р.Ц., В	Диапазон токов, МА/см ²	Масса катода, г	Разрядная емкость, МА·ч/г
Li + сульфид сурьмы (Ш) + 15 % СГС*	2,8...3,1	0,25...1,5	0,040	10...15
Li + СГС	3,0...3,2	0,25...1,5	0,01	2,0...4,0
1) Li + УНМ, %	3,0...3,2	2,5...10	0,01	300...340
2) Li + УНМ, %	3,0...3,2	2,5...10	0,01	170...200
Li + сульфид сурьмы (Ш) + 15 % УНМ	2,8...3,1	1,25...5,0	0,03	50...70

* Сажеграфитовая смесь (СГС) – сажа ПМЭ-90 + пиролитический графит.

Из таблицы следует, что УНМ обладает емкостью по литию приближающейся к теоретической. Введение УНМ в сульфид сурьмы (Ш) приводит к увеличению емкости в 5 – 10 раз и плотностей тока в несколько раз [25].

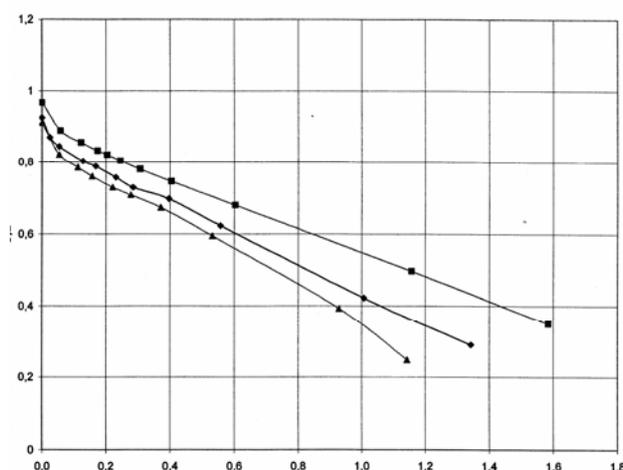
В настоящее время на ОАО "Сатурн" (г. Краснодар) проводятся исследования по получению промышленных образцов электродов.

Одним из ключевых компонентов современных топливных элементов и электролизеров воды с твердополимерным электролитом являются электрокатализаторы, определяющие как эффективность, так и срок службы энергетической установки, так и во многом его стоимость.

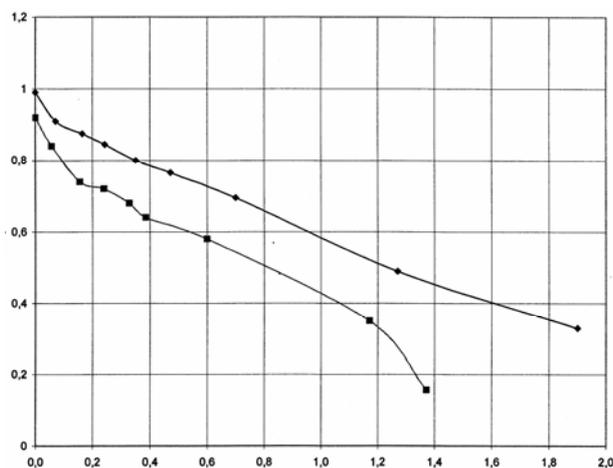
Существенной проблемой при использовании различных физических и химических методов нанесения катализатора является обеспечение равномерного распределения частиц катализатора на поверхности наноструктурного порошкообразного носителя.

Были проведены эксперименты по исследованию возможности использования УНМ "Таунит" в качестве носителя платинового катализатора. В ходе экспериментов проводился комплексный анализ получаемых электрокатализаторов (химический и фазовый состав, размер и удельная поверхность каталитических частиц, их электрокаталитическая активность и термическая стойкость), что позволило оптимизировать параметры синтеза и сравнить полученный порошкообразный носитель на основе УНМ с импортным аналогом ацетиленовой сажи марки "Vulcan".

При этом использовали мембрану Nafion 112, наносили Pt 40 и ионообменный полимер МФ4-СК. Как следует из результатов исследований (рис. 10.30), УНМ может удачно конкурировать с импортным носителем "Vulcan", а при использовании активированных образцов эффект применения может быть существенно повышен. Этому способствует и высокая термостабильность продукта, например, по сравнению с нанопористым углеродом и МУНТ, полученными дугowymi методами. Потери массы при обжиге (+ 400 °С) в течение 3 часов приводят к потере начального веса всего на 8,9 %.



а)



б)

Рис. 10.30. Вольтамперная характеристика топливного элемента:

а – УНМ "Таунит": \blacklozenge – $P(\text{H}_2) = 0, P(\text{O}_2) = 0$; \blacksquare – $P(\text{H}_2) = 2 \text{ атм}, P(\text{O}_2) = 3 \text{ атм}$; \blacktriangle – $P(\text{H}_2) = 0, P(\text{воздух}) = 0$;
 б – сажа "Vulcan 10": \blacklozenge – $P(\text{H}_2) = 2 \text{ атм}, P(\text{O}_2) = 3 \text{ атм}$;
 \blacksquare – $P(\text{H}_2) = 0, P(\text{воздух}) = 0$

Электропроводные и экранирующие характеристики УНМ были исследованы [26, 27] на композиционном покрытии, которое получили путем помещения УНМ в органическую полимерную матрицу, приготовленную из смеси латекса бутадиен-стирольного каучука и присадок ПАВ в водном растворе. Содержание воды в общем продукте составляло 50 %. Нанесение этой смеси на различные твердотельные аморфные подложки при относительно быстром высыхании в атмосферных условиях позволяет получать пленки с характерной толщиной около 200 мкм, обусловливаемой как силами поверхностного натяжения пары раствор-подложка, так и вязкостью смеси, определяемой в первую очередь процентным содержанием воды. Специфика взаимодействия полимерной матрицы и УНМ, сохраняющих и в растворе агломерацию, определяет морфологию выращиваемых пленок, характеризующихся сложным рельефом и пористой поверхностью, значительную часть площади которой составляет граница фаз нанокремнезема и латекса. Характерно, что несмотря на значительное содержание в УНМ сухой смеси (около 70 %), отдельные частицы волокон не входят в механическое соприкосновение и практически всегда взаимно изолированы полимерной фазой.

В ходе высыхания покрытия проводимость падает по экспоненциальному закону практически в точном соответствии с ходом испарения воды. При видимом окончании испарения, т.е. практически полном высыхании, наблюдается равновесное значение проводимости, составляющее от единиц до десятков $\text{кОм} \cdot \text{см}$, в зависимости от условий создания покрытия.

Сопротивление пленок значительно растет при обработке водоотнимающими агентами и менее значительно – при нагревании (выполнялось до 150 °С); последующая выдержка в атмосферных условиях частично восстанавливает начальный уровень электрической проводимости.

Помимо этого проводились исследования по поглощению СВЧ-излучения пленками УНМ в полимерной матрице. Удалось установить, что в интервале частот вблизи 40 ГГц СВЧ-проводимость покрытий весьма низка, в то время как значительная их диэлектрическая проницаемость и специфическая морфология обуславливают существенный коэффициент поглощения: так, слой толщиной 1 мм может на два порядка ослаблять интенсивность СВЧ-излучения (в 400 – 450 раз). Кроме

Таблица 10.9

Показатель	УПА 6/15	УПА 6/15 + ПЭНД + + 0,5 % УНВ
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа по ГОСТ 11262–80	90	86,7
Относительное удлинение, % по ГОСТ 11262–80	–	9,7
Удельная ударная вязкость, $\text{кДж} / \text{м}^2$ по ГОСТ 4647–80	12	18,5
Допускаемая нагрузка, МПа	1	8
Коэффициент трения	0,44	0,2
Интенсивность износа	–	$4 \cdot 10^{-9}$

того сложный рельеф практически не дает отражения от поверхности покрытия, повышая эффективность пленок на основе УНМ как материала, изолирующего СВЧ-излучатель. Полученные результаты позволяют сделать вывод о довольно низкой подвижности носителей в исследованном материале, а также о сильной макроскопической ее зависимости как от напряженности поля, так и от состава покрытия.

Необходимо отметить, что несмотря на заметный парамагнетизм как самостоятельных УНВ, так и покрытий на их основе, ни морфология, ни электрофизические свойства сколь-нибудь заметно не изменяются в магнитных полях в интервале от 0 до 0,23 Т, что свидетельствует об изотропности агломератов УНМ, хаотическом характере их организации в

составе отдельного агломерата. Тем самым ставится вопрос о разделении и сепарации УНМ в составе смеси для лучшей управляемости свойствами, а также для достижения большей однородности получаемых покрытий.

Полимерные композиты на основе угленаполненного полиамида-6 (УПА 6/15), полиэтилена низкого давления ПЭНД и УНВ были разработаны для получения материала конструкционного назначения [28].

Приведенные в табл. 10.9 результаты испытаний показывают, что полученный композит обладает высокими прочностными характеристиками, высокой несущей способностью, низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью, что позволяет его использовать в качестве самосвязывающегося материала в различных узлах трения с увеличенным ресурсом работы. Высокая износостойкость композита объясняется повышением теплостойкости формирующейся полиэтиленовой пленки, содержащей нанокристаллическую структуру.

Литература к главе 10

1. Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы / Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, Е.В. Минкин, Ю.М. Радько. – М. : Машиностроение-1, 2002. – 320 с.
2. Ткачев, А.Г. Углеродный наноматериал "Таунит" – структура, свойства, производство и применения / А.Г. Ткачев // Перспективные материалы. – 2007. – № 3. – С. 5 – 9.
3. Логвиненко, Д.Д. Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем / Д.Д. Логвиненко, О.П. Шеляков. – М. : Техника, 1976. – 144 с.
4. Пул, Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М. : Техносфера, 2005. – 336 с.
5. Годовский, Ю.К. Теплофизика полимеров / Ю.К. Годовский. – М. : Химия, 1982. – 280 с.
6. Transformation of singlewalled carbon nanotubes to multiwalled carbon nanotubes and onion-like structures by nitric acid treatment / K.H. An, K.K. Jeon, J.-M. Moon, S.J. Eum, C.W. Yang, G.S. Park., C.Y. Park, Y.H. Lee // Synthesis Metals. – 2004. – 140, N 1. – P. 1 – 8.
7. Исследование термодеструкции фенолона и углепластиков на его основе / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, О.В. Холодилов, С.В. Сытник // Материалы, технологии, инструменты. – 2001. – Т. 6, № 1. – С. 58 – 61.
8. Создание новых полимерных нанокомпозитов на основе фторированного ароматического полиамида / Г.А. Ковтун, Е.В. Шелудько, О.Н. Ципина, В.Л. Негров, А.Г. Ткачев // Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий : сб. тр. IV междунар. конф. – Ялта, 2006. – С. 158.
9. Пономарев, С.В. Теоретические и практические аспекты теплофизических измерений / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. – 216 с.
10. Дивин, А.Г. Информационно-измерительная система для определения теплофизических характеристик полимерных материалов / А.Г. Дивин, С.В. Пономарев, А.Г. Ткачев // Теплофизика в энергосбережении и управлении качеством : материалы Шестой международной теплофизической школы / ТГТУ. – Тамбов, 2007. – Ч. I. – С. 4 – 7.
11. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены : учебное пособие / Э.Г. Раков. – М. : Логос, 2006. – 376 с.
12. Физические величины : справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
13. Пономарев, А.Н. Перспективные конструкционные материалы и технологии, создаваемые с применением нанодисперсных фуллероидных систем / А.Н. Пономарев // Вопросы материаловедения. – 2001. – Т. 26, № 2. – С. 65.
14. Комохов, П.Г. Нанотехнология радиационноустойчивого бетона / П.Г. Комохов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2006. – № 5(88). – С. 22–23.
15. Высокопрочный бетон на основе элементов нанотехнологии по методу золь-гель / П.Г. Комохов, Л.Б. Сватовская, В.Я. Соловьева, А.М. Сычева // Достижения, проблемы и перспективные направления развития теории и практики строительного материаловедения. Десятые Академические чтения РААСН. – 2006. – С. 8–9.
16. Поризованные фторангидритовые композиции с нанодисперсным армированием смесей / Г.И. Яковлев, Г.И. Плеханова, И.С. Маева, И.С. Макарова, Я. Керене, Г.Б. Фишер // Достижения, проблемы и перспективные направления развития теории и практики строительного материаловедения. Десятые Академические чтения РААСН. – 2006. – С. 477 – 480.
17. Фенелонов, В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В.Б. Фенелонов. – Новосибирск : СО РАН, 2002. – 414 с.
18. Ismagilov, Z.R. Adsorption method of hydrogen and methane storage for the fuel cell application / Z.R. Ismagilov, V.B. Fenelonov, T.Ye. Podrzhina et al. // European Chemical Technology Journal. J. – 2003. – Vol. 5, N 1. – P. 19 – 28.
19. Спектр газов, выделяющихся при одноступенчатом нагреве дейтерированных под давлением ОСНТ / Ю.М. Шульга, И.О. Башкин, А.В. Кростинин и др. // Письма в журнал технической физики. – 2003. – Т. 80, № 12. – С. 884 – 888.
20. Старков, В.В. Нановолокнистый углерод в градиентно-пористой структуре кремния / В.В. Старков, А.Н. Редькин, С.В. Дубонос // Письма в журнал технической физики. – 2006. – Т. 32. – Вып. 2. – С. 66 – 71.
21. Effect of nanoparticles on gas sorption and transport in poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) / T. Merkel, H. Zhenjie, I. Pinau, D. Freeman, P. Meakin, A. Hill // Macromolecules. – 2003. – Vol. 36, N 18. – P. 6844 – 6855.
22. Monthieux, M. Filling single-wall carbon nanotubes // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 1809 – 1823.
23. Высокоселективный низкотемпературный нанокомпозитный катализатор Cu/C реакции окисления метанола / В.В. Козлов, Л.В. Кожитов, В.В. Крапухин, Г.П. Карпачева, С.А. Павлов // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2006. – № 3. – С. 73 – 76.
24. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций / Б. Дельмон. – М. : Мир, 1972. – 554 с.
25. Ткачев, А.Г. Процесс интеркалирования лития в углеродную наноструктуру и ее композит, включающий сульфид сурьмы (III) / А.Г. Ткачев, Н.В. Архипова, А.М. Михайлова // IX междунар. конф. "Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы". – Ульяновск : УлГУ, 2007. – С. 146.

26. Мультистабильные состояния электрической проводимости полимерных композитов на основе углеродных нановолокон / Ю.Ф. Бирюлин, Д.С. Курдыбайло, В.В. Шаманин, Е.Н. Тербуков, Г.П. Алексюк и др. // IX междунар. конф. "Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы". – Ульяновск : УлГУ, 2007. – С. 31.

27. Влияние магнитного поля на проводимость полимерных композитов на основе углеродных нановолокон / Ю.Ф. Бирюлин, Е.Ю. Меленевская, Д.С. Курдыбайло, В.В. Шаманин, Е.Н. Тербуков и др. // IX междунар. конф. "Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы". – Ульяновск : УлГУ, 2007. – С. 32.

28. Ткачев, А.Г. Каталитический синтез углеродных нанотрубок из газофазных продуктов пиролиза углеводородов / А.Г. Ткачев, С.В. Мищенко, В.И. Коновалов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 7–8. – С. 100 – 108.

Введение	3
Глава 1. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И НАНОВОЛОКНА	7
1.1. Строение фуллереноподобных структур	7
1.2. Свойства углеродных наноматериалов	12
1.3. Способы получения УНМ	18
1.3.1. Дуговой способ	18
1.3.2. Лазерное испарение графита	24
1.3.3. Синтез УНМ из углеродсодержащих газов	25
1.4. Механизм роста углеродных наноструктур	33
Литература к главе 1	39
Глава 2. СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АППАРАТУРЫ СТМ И СМАС	49
2.1. Основы туннельной микроскопии	49
2.1.1. Принцип работы СТМ	52
2.1.2. Конструкция СТМ [2]	54
2.2. Сканирующий микроскоп на атомных силах (СМАС)	57
2.3. Синтез наноструктур с использованием аппаратуры СТМ и СМАС	60
2.4. Использование СТМ для перестроения атомов на поверхности полупроводников	63
2.5. Перенос материала или изменение его структуры	66
2.6. Окисление кремния и металлов	67
2.7. Органические пленки. Облучение электронным лучом	70
Литература к главе 2	71
Глава 3 ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И НАНОВОЛОКОН	74
.....	74
3.1. Методы и способы синтеза упорядоченных систем углеродных нанотрубок и нановолокон	74
3.1.1. Влияние подложки	77
3.1.2. Методы получения частиц катализаторов	82
3.1.3. Влияние размеров каталитических частиц на диаметр УНТ	84
3.1.4. Способ получения хорошо упорядоченных УНТ на больших площадях	85
3.2. Декорирование многостеночных углеродных нанотрубок	90
3.3. Синтез упорядоченных структур углеродных нанотрубок для наноэлектроники	91
3.4. Большие системы сложных функциональных электродных нанотрубок как сенсоры с высокой чувствительности и детектирования селективных молекул	93
Литература к главе 3	96
Глава 4. НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: СИНТЕЗ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ	97
4.1. Структура наночастиц	99
4.2. Синтез наночастиц	106
4.3. Газоагрегационные источники	113
4.4. Газофазное химическое осаждение. Химическое осаждение из пара	118
4.5. Наночастицы для практического использования	120
Литература к главе 4	123

Глава 5. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ...	125
5.1. Основные теоретические представления	125
5.2. Нанокристаллические полупроводники	128
5.3. Оптические свойства	130
5.4. Методы синтеза наночастиц полупроводников	133
5.5. Синтез в структурированной среде	136
5.6. Молекулярные прекурсорные методы	138
5.7. Возможность управления процессом создания полупроводниковых наноструктур	140
5.8. Свойства и возможности потенциального использования нанокристаллов	144
Литература к главе 5	147
Глава 6. АППАРАТУРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ	148
6.1. Аппараты для газофазного химического осаждения ..	148
6.2. Реакторы с виброожиженным слоем катализатора	170
6.3. Аппараты для возгонки и десублимации графита	180
Литература к главе 6	192
Глава 7. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА И АППАРАТУРА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА УНМ "ТАУНИТ"	195
Литература к главе 7	215
Глава 8. ДИАГНОСТИКА И СВОЙСТВА УНМ "ТАУНИТ"	217
8.1. Морфологический и структурный анализ	217
8.2. Эмиссионные свойства	229
8.3. Свойства фрактальных образований	231
8.4. Определение характеристик пористой структуры, дисперсности и сорбционной емкости УНМ	233
8.5. Оценка зольности УНМ	240
Литература к главе 8	243
Глава 9. ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ И РЕАЛЬНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	245
Литература к главе 9	259
Глава 10. ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ УНМ "ТАУНИТ"	264
10.1. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) с применением методов твердофазной экструзии (ТФЭ) ..	264
10.2. ПКМ на основе ароматического полиамида (фенилон С-2)	268
10.3. Конструкционные композиты на основе эпоксидно-диановых смол	274
10.4. Наномодифицированные композиты на основе синтетического каучука	276
10.5. Радиопоглощающие покрытия	278
10.6. Наномодифицированные материалы строительного назначения	284
10.7. Адсорбенты водорода	289
10.8. Наномодифицированные мембраны	294
10.9. Функционализация УНМ "Таунит" интеркалированием медью	299
10.10. Другие применения УНМ "Таунит"	305
Литература к главе 10	310

