

С.В. МИЩЕНКО, А.Г. ТКАЧЕВ

**УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ.
ПРОИЗВОДСТВО, СВОЙСТВА,
ПРИМЕНЕНИЕ**

**МОСКВА
"МАШИНОСТРОЕНИЕ"
2008**

УДК 672.86.02
ББК Г522
М717

Р е ц е н з е н т ы:

доктор технических наук, профессор МГУИЭ
М.Б. Генералов
доктор технических наук, профессор ВГТУ
И.В. Золотухин

Мищенко С.В., Ткачев А.Г.

М717 Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.; ил.
ISBN 978-5-94275-407-5

Изложены основные сведения о строении, свойствах, механизмах образования и методах синтеза углеродных наноструктур. Рассмотрены вопросы, связанные с разработкой технологий и оборудования для производства углеродных наноструктурных материалов (нанотрубок и нановолокон). Представлены методы и результаты определения характеристик модифицированных материалов.

Для специалистов различных областей техники и технологий, аспирантов, студентов.

УДК 672.86.02
ББК Г522

ISBN 978-5-94275-407-5

© Мищенко С.В., Ткачев А.Г., 2008

С.В. МИЩЕНКО, А.Г. ТКАЧЕВ

**УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ.
ПРОИЗВОДСТВО, СВОЙСТВА,
ПРИМЕНЕНИЕ**

Москва
"Машиностроение"
2008

Научное издание

**Мищенко Сергей Владимирович,
Ткачев Алексей Григорьевич**

**УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ.
ПРОИЗВОДСТВО, СВОЙСТВА,
ПРИМЕНЕНИЕ**

Редактор Т.М. Г л и н к и н а
Инженер по компьютерному макетированию М.Н. Р ы ж к о в а

Сдано в набор 15.05.2008 г. Подписано в печать 27.05.2008 г.
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 18,6. Уч.-изд. л. 19,0.
Тираж 400 экз. Заказ 267

ООО "Издательство Машиностроение", 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

Анализ состояния и тенденций развития объектов наноиндустрии в настоящее время позволяет сделать вывод о том, что одной из наиболее перспективных областей нанотехнологий является синтез углеродных наноматериалов (УНМ) – фуллереноподобных структур, представляющих собой новую аллотропную форму углерода в виде замкнутых, каркасных, макромолекулярных систем. Среди этих материалов особое место занимают углеродные нанотрубки (УНТ) или нанотубулены, которые при диаметре 1...50 нм и длине до нескольких микрометров образуют новый класс квазиодномерных нанобъектов. УНТ обладают рядом уникальных свойств, обусловленных упорядоченной структурой их нанофрагментов: хорошая электропроводность и адсорбционные свойства, способность к холодной эмиссии электронов и аккумуляции газов, диамагнитные характеристики, химическая и термическая стабильность, большая прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации. Материалы, созданные на основе УНТ, могут успешно использоваться в качестве структурных модификаторов конструкционных материалов, аккумуляторов водорода, элементов радиоэлектроники, добавок в смазочные материалы, лаки и краски, высокоэффективных адсорбентов, газораспределительных слоев топливных элементов. Широко обсуждается использование углеродных нано-структур в тонком химическом синтезе, биологии и медицине.

Существуют два основных способа получения УНТ. Первый состоит в испарении графита и последующей конденсации продукта при охлаждении паров (дуговой способ). Второй – основан на термическом разложении углеродсодержащих газов (chemical vapour deposition), сопровождающемся газофазным химическим осаждением (ГФХО) кристаллического наноуглерода на металлических катализаторах. Указанный способ также известен как CVD-процесс.

Оценивая эти способы получения УНТ с позиции перспектив промышленного производства, следует констатировать преимущества каталитического синтеза УНТ в процессе пиролиза углеводородов. В качестве аргументов в пользу этого вывода следует отметить: сравнительно низкую энергоемкость процесса; применение дешевого и доступного углеродсодержащего сырья; сравнительно "мягкие" технологические параметры синтеза; простоту конструкций и технологичность изготовления используемой аппаратуры; отсутствие необходимости дорогой очистки от примесей.

Опыт мировых производителей УНТ, среди которых лидируют США, Япония, Китай и Южная Корея, свидетельствует, что CVD-метод синтеза углеродных наноструктур является наиболее адаптированным к промышленному использованию.

Существуют различные оценки объема мирового рынка производства и реализации углеродных наноматериалов. Например, согласно оценкам фирмы "Scientifica", производство УНТ к 2010 г. должно составить несколько сотен тонн, а объем продаж – превысит 3 млрд. евро.

Что касается состояния рынка УНТ отечественного производства, то, к сожалению, следует констатировать его отсутствие. Этот факт вызывает удивление на фоне результатов исследовательских работ в области синтеза углеродных наноструктур, осуществляемых ведущими научно-исследовательскими организациями РФ, среди которых следует отметить разработки Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова, Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ОНПП "Технология" и др.

В этой связи несомненный интерес, по нашему мнению, вызывает опыт создания опытно-промышленного производства многослойных нанотрубок, осуществленного в г. Тамбове коллективом ученых и специалистов ГОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет", ООО "Тамбовский инновационно-технологический центр машиностроения", ОАО "Тамбовский завод "Комсомолец" им. Н.С. Артемова" и ООО "НаноТехЦентр".

Авторы книги, активно участвующие во всех этапах реализации проекта, осознают, что выполненные теоретические и экспериментальные исследования являются только небольшой частью в ряду российских разработок. Проведенные НИР и НИОКР были изначально нацелены на создание крупномасштабного производства УНТ при отсутствии опыта создания такового в нашей стране. Обладая значительным опытом в создании оборудования для реализации традиционных химико-технологических процессов, удалось разработать масштабируемую технологию синтеза УНТ и сформулировать методологические подходы к проектированию основных аппаратов технологической схемы производства углеродных нанопродуктов.

В книге описаны устройство и регламент работы емкостного реактора полунепрерывного принципа действия с неподвижным слоем полидисперсного катализатора. При этом авторы рассчитывают, что материал книги будет способствовать привлечению в сферу создания промышленных нанотехнологий не только специалистов в области физики и химии, но и инженеров-конструкторов, инженеров-технологов, работающих на предприятиях – реальных потребителей нанопродуктов.

Именно им посвящен раздел книги, посвященный первым попыткам реализовать уникальные возможности наноструктурных материалов в реальных объектах производственной деятельности предприятий различных направлений.

Следует особо отметить, что многие выводы и рекомендации, озвученные авторами, не носят универсального характера, а относятся к различным аспектам производства конкретного углеродного наноматериала – УНМ "Таунит".

Мы рассчитываем на то, что данная монография, изложенная максимально доступным языком, будет полезна для молодых ученых, аспирантов и студентов, от которых во многом зависит будущее нанотехнологического вектора развития экономики нашей страны.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ТГТУ Туголукову Е.Н., Пономареву С.В., Дмитриеву О.С., Поликарпову В.М., Дивину А.Г., Леонтьевой, А.И., Вигдоровичу В.И., Баранову А.А., Пасько А.А., Филатовой Е.Ю.

Особая благодарность выражается генеральному директору ОАО «Тамбовский завод "Комсомолец" им. Н.С. Артемова» Артемову В.Н., оказавшему помощь в издании книги.

Г л а в а 1

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И НАНОВОЛОКНА

1.1. СТРОЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ НАНОСТРУКТУР

В 1985 г. Гарри Крото и Ричард Смолли [1] с сотрудниками сообщили, что в масс-спектрах паров графита, полученных его испарением под лазерным пучком, имеется 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.

Количество синтезированных фуллеренов было небольшим, 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 объемах. Разработанные ими методы были приемлемы для любой лаборатории, что вызвало поток исследований.

Фуллерен представляет собой молекулу сферической формы, состоящую из 60 и более атомов углерода. Данное соединение достаточно изучено и имеется достаточное число публикаций [3 – 9], где детально описаны накопленные сведения о его физико-химических и структурных характеристиках.

Молекула C_{60} имеет симметрию усеченного икосаэдра с точечной группой симметрии $m\bar{3}5(I_h)$ и представляет собой комбинацию 20 гексагонов и 12 пентагонов. В реальной молекуле C_{60} существуют связи двух типов C–C($_{6-6}$) и C–C($_{6-5}$), находящиеся между соседними гексагонами и гексагоном и пентагоном. Согласно рентгено- и электроно-графическому исследованию монокристаллов [3 – 6], длина связей C–C($_{6-6}$) и C–C($_{6-5}$) изменяется в диапазонах 0,1386...0,1401 нм и 0,1434...0,1456 нм соответственно. Изменение радиуса молекул C_{60} от 0,35 до 0,36 нм также объясняется их нестабильным состоянием [3 – 8].

С помощью рентгеновских монокристаллических методов установлено [10], что C_{60} обладает кубическими структурами Pa3 ($T < 260$ К) и Fm3m ($T > 260$ К). Параметр a гранецентрированной кубической ячейки (ГЦК) при 300 К равен $1,417 \pm 0,001$ и 1,4198 нм по данным работ [5] и [9] соответственно.

На основании расчета и индифференцирования дифракционного спектра порошка C_{60} установлены гексагональная плотная упаковка (ГПУ) и параметры элементарной ячейки [7]. Гексагональный габитус монокристаллов C_{60} на электронно-микроскопических снимках и микродифракция на монокристаллах также подтверждают большую вероятность ГПУ. Однако отмечаются отсутствие сильного рефлекса (101), характерного для ГПУ, и уширение пиков спектра из-за дефектов структуры [11].

В работе [5] проанализированы дифрактограммы порошков C_{60} , полученные на рентгеновском синхротроне при 300 и 15 К и индифференцированные как Fm3m и Pa3 соответственно. Сделано заключение о том, что растворитель может изменить кубическую структуру в ГПУ, а в некоторых случаях и низкосимметричную моноклинную и примитивную гексагональную структуры. В работе [9] исследовались пробы C_{60} , свободные от растворителя, C_{70} и других примесей; установлено, что структура является ГЦК с симметрией Fm3m. Расхождение в интерпретации спектров порошков C_{60} объясняется большим

количеством рефлексов, которые могут быть индексированы как для структуры ГЦК, так и для ГПУ [5]. Авторы [12] также склоняются в пользу ГЦК-структуры, но для обоснования этой модификации был предложен полный ориентационный, а не мероздальный беспорядок. Данный подход хорошо объясняет исчезновение на дифрактограммах порошков рефлексов ($h00$) с четными h . Это подтверждается анализом интенсивностей рефлексов [5], относящихся к симметрии $Fm\bar{3}m$, которая могла возникнуть или от мероздального вращения или из-за мероздального беспорядка $Fm\bar{3}m$ (т.е. наличия молекул с обеими ориентациями).

В работе [13] исследована серия из семи образцов C_{60} с различной предысторией, полученных по методу [11]. На дифракционных спектрах зарегистрированы рефлексы кристаллической фазы, а также гало аморфных составляющих, локализованные в разных угловых областях и имеющие различную полуширину.

Было установлено, что соотношение фаз ГЦК и ГПУ зависит от технологии получения фуллера, так как для монокристаллов C_{60} , изготовленных при заданном температурном градиенте в результате длительного осаждения [9], характерна кубическая структура, а для порошка C_{60} , полученного методом распыления графита в атмосфере аргона [11], типична несовершенная ГПУ либо ГЦК-структура.

Таким образом, различные технологические процессы не исключают параллельной генерации двух структурных типов фуллеренов с преобладанием либо ГЦК, либо ГПУ. В частности, авторы [14], применив метод криосинтеза, получили дифракционный спектр фуллерита C_{60} , соответствующий "идеальной" ГПУ. На дифрактограмме в этом случае четко регистрируются сильные рефлексы (100) и (101), а также рефлексы с индексами, отсутствующими в работе [11, 13].

Таким образом, кристаллическая фаза во всех изученных образцах C_{60} [13] имела несовершенную структуру, и ее правильнее именовать либо псевдогексагональной, либо псевдокубической.

Тщательный анализ спектров C_{60} позволил установить, что спектры всех проб свидетельствуют о присутствии кроме кристаллической фазы еще некристаллической фазы (см. рис. 1.1).

Что касается широких гало, расположенных в области больших дифракционных углов от 18 до 50° с максимумами при $\Theta \sim 23^\circ$ и $\sim 40^\circ$. то необходим особый подход к объяснению их природы. Было предположено, что такое рассеяние скорее всего отвечает рассеянию от одиночных нескоррелированных между собой молекул.

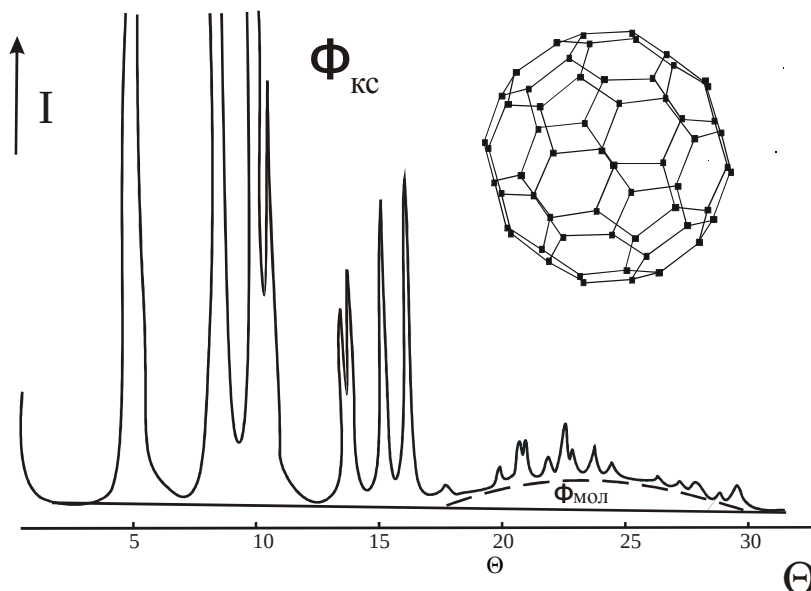


Рис. 1.1. Дифрактограмма фуллера C_{60} ($\Phi_{кр}$ – кристаллическая; $\Phi_{мол}$ – мономолекулярная некристаллическая фазовые составляющие) и схематичное изображение его конформационного строения

Для проверки данной гипотезы были проведены расчеты на основе формулы Дебая [14]:

$$I = \sum_i \sum_k f_i f_k \frac{\sin sr_{ik}}{sr_{ik}},$$

где $s = 4\pi \sin\theta / \lambda$; I – интенсивность рассеяния излучения рентгеновских лучей; f – атомная амплитуда рассеяния рентгеновских лучей; θ – угол отражения; λ – длина волны рентгеновского излучения; r_{ik} – расстояния между соответствующими атомами.

Несмотря на кажущуюся простоту формулы Дебая, полная методика расчета интенсивности внутримолекулярного рассеяния для больших молекул довольно громоздка и требует обязательного применения компьютерной техники. Расчет включает в себя несколько этапов, это: определение трехмерных координат атомов в пространстве, опираясь на знания априори конформационного строения молекулы исследуемого соединения (на данном этапе возможно применение любых компьютерных программ, позволяющих промоделировать конформационное строение молекулы); идентификация всех возможных межатомных расстояний в молекуле (для разноатомных молекул необходимо учитывать тип и соответствующие рассеивающие способности всех атомов в нужном диапазоне дифракционных углов); непосредственный расчет с использованием формулы Дебая (при этом учитывается "весовой фактор" имеющихся расстояний, а также вносятся все необходимые поправки на поглощение рентгеновских лучей, поляризацию и т.д.); представление полученных результатов в графическом виде и сопоставление их с экспериментально полученными данными.

Как показало сравнение, распределения экспериментальной и рассчитанной интенсивностей рассеяния находится в одном и том же интервале брэгговских углов (рис. 1.2). При этом расчетная интенсивность гало с максимумом при 23° , как и в случае эксперимента, вдвое больше интенсивности широкого гало с максимумом при 40° . Малое значение фактора расхождений (менее 4 %), по-видимому, связано с высокой чистотой синтезированных образцов фуллерена C_{60} (не ниже 97 %) и конформационной однотипностью всех молекул.

Полученные в работе [13] результаты были подтверждены в работе [15], где методом малоугловой и широкоугловой рентгенографии было показано, что наряду с частицами размером ~ 20 нм, соответствующими кристаллитам, имеются конгломераты из двух молекул C_{60} или отдельные молекулы фуллерена. В фуллереновой саже также имеются кристаллиты C_{60} размером 20...25 нм.

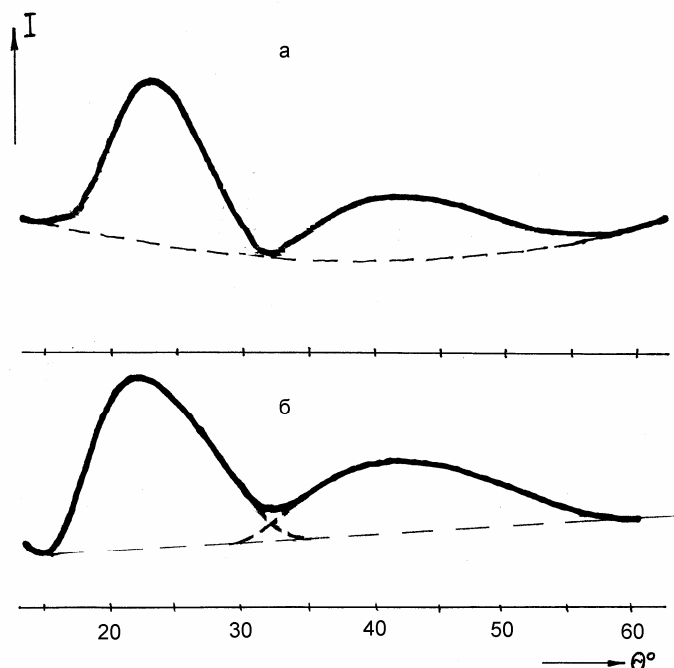


Рис. 1.2. Кривая диффузного рассеяния мономолекулярной фазой фуллерена C_{60} :
а – экспериментальная кривая (образец № 1); б – расчетная кривая

В последнее время получены пленки полифуллерена, в которых атомы связаны химическим взаимодействием. В этих пленках фуллерен служит основой полимерной цепи, а связь между молекулами осуществляется с помощью бензольных колец ("нить жемчуга").

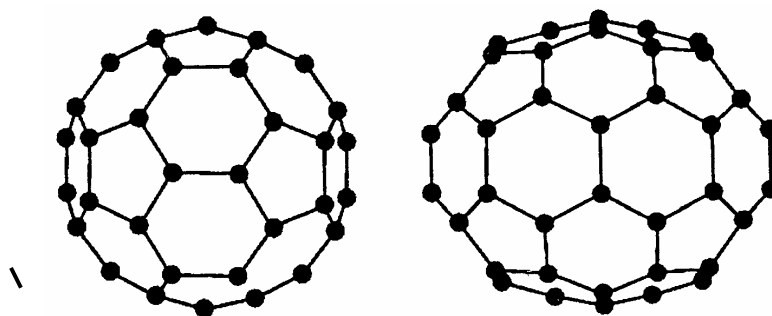


Рис. 1.3. Структура молекулы C_{60} и C_{70} [16]

Вначале синтез фуллеренов вызвал лишь частный интерес, обусловленный тем, что открыта новая аллотропическая форма углерода, причем одновременно в виде нескольких разновидностей (рис. 1.3). Более того, эта форма далеко не сразу нашла упоминание даже в вузовских учебниках по химии. Одно из первых упоминаний о них встречается в [17]. Однако по мере того, как начали проявляться совершенно уникальные свойства наноматериалов, интерес к фуллеренам начал быстро расти. Сегодня изучены очень многие свойства этих удивительных и многочисленных представителей аллотропических форм углерода. Опубликовано обстоятельное учебное пособие [18], в котором подробно рассмотрены установки и методы синтеза фуллеренов и их эндодральных производных. Под последними понимаются фуллерены, включающие вглубь своего каркаса атомы других химических элементов. В том числе – лазерное испарение графита и электродуговой синтез.

Приведем некоторые физические константы C_{60} [18].

Постоянная решетки (ГЦК)	1,417 нм	
Длина связи $C_{60} - C_{60}$	1,002 нм	
Энергия связи $C_{60} - C_{60}$	1,6 эВ	
Плотность	$1,72 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	
Изотермическая сжимаемость (300 К)	$6,9 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$	
Объемный коэффициент термического расширения		$6,1 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Р}^{-1}$

Работа выхода электрон	4,7 эВ
Теплопроводность (300 К)	0,4 Вт·м·К ⁻¹
Электропроводность	1,7·10 ⁻⁷ см ⁻¹
Температура плавления	1180 °С
Энтальпия сублимации	167 кДж·моль ⁻¹
Диэлектрическая постоянная	4,0...4,5

Достаточно подробно изучена неорганическая и органическая химия фуллеренов.

В 2000 г. в виде твердой фазы получен дифторидфуллерена FC₆₀F, выделены и охарактеризованы низшие фториды и оксифториды C₆₀ – C₆₀F₄O, C₆₀F₆O, C₆₀F₈O [18], а также C₆₀F₁₈, C₆₀F₁₈O, C₆₀F₁₆ и C₆₀F₂₀. Установлено образование C₆₀Cl₆, C₇₀Cl₁₀. Так, для получения C₆₀Cl₆ к раствору фуллерена добавляют бензольный раствор монохлорида йода.

Органическая химия фуллерена C₆₀ изучена также сравнительно хорошо [18]. Последние достижения в этой области рассмотрены в [19].

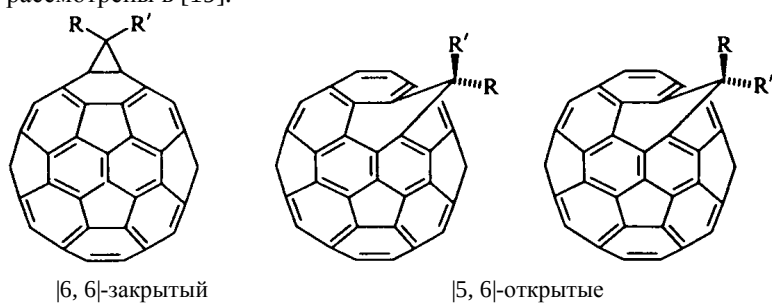


Рис. 1.4. Продукты взаимодействия диазосоединений с фуллеренами [19]

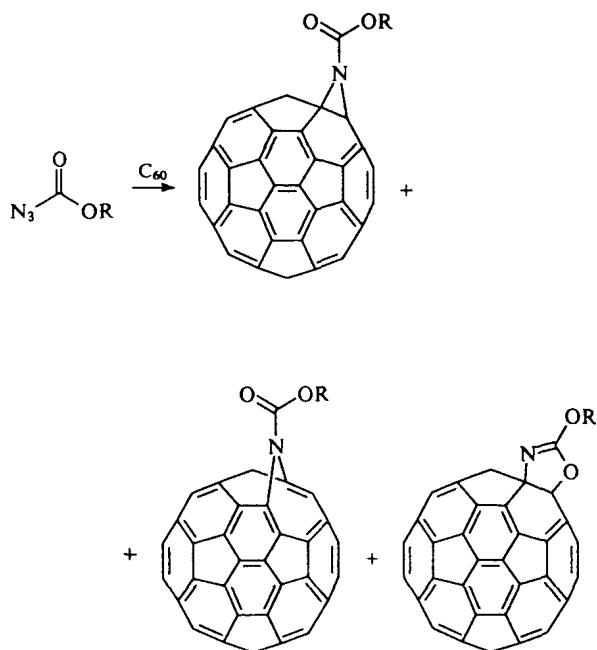


Рис. 1.5. Взаимодействие азидов с фуллеренами [19]

Исследовано взаимодействие фуллерена с диазосоединениями с образованием закрытых [6, 6] (фуллереновых) и открытых [5, 6] (фуллероидных) структур (изомерных циклоаддуктов) (рис. 1.4).

Интерпретировано взаимодействия азидов с фуллереном (рис. 1.5) и нитрилидов с ним же [19] (рис. 1.6).

Изучено образование многих других фуллероидных структур [19] (рис. 1.7).

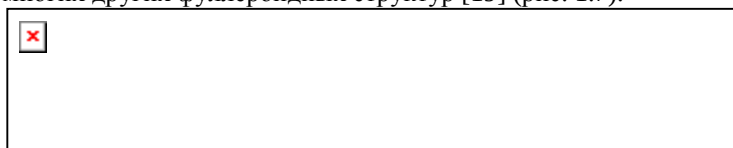


Рис. 1.6. Взаимодействие нитрилидов с фуллеренами [19]

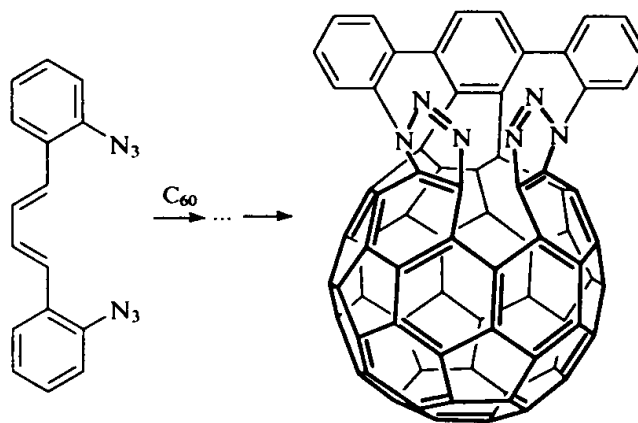
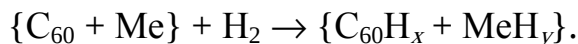


Рис. 1.7. Образование сложных фуллеронидных структур [19]

В связи с решением, как оказалось, сложнейшей проблемы создания аккумуляторов водорода, которая подробнее рассмотрена ниже, исследовано гидрирование фуллеритов и фуллеридов металлов и изучены многие их свойства [20].

Этот метод обусловлен гидрированием аккумуляторов с образованием гидрофуллеренов, имеющих химические – С – Н-связи. Гидрирование механических смесей порошков фуллерита (C_{60} , C_{60}/C_{70}) и металлов и их соединений (Pd, V, $LaNi_5$, $LaNi_{4,65}$, $Mn_{0,35}$, $CeCo_3$) при $P(H_2) = 1,0 \dots 5,0$ МПа в интервале температур протекает, в частности, по суммарной реакции:

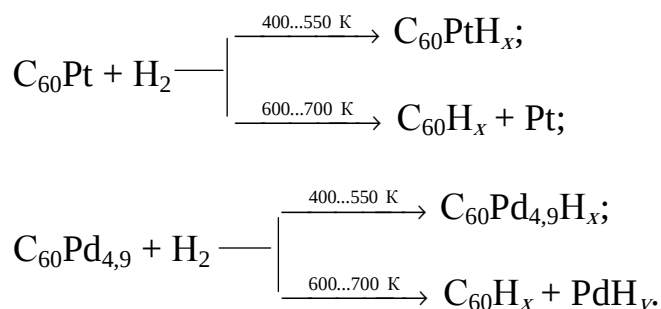


При нагревании полученной смеси в инертной атмосфере вначале дегидрируется гидрид металла, а затем при 800 К и гидрофуллерид:



т.е. имеет место обратимость системы.

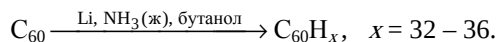
Взаимодействие с водородом фуллеридов Pt и Pd протекает по схеме:



Видимо, катализаторами реакции твердофазного гидрирования фуллерена являются никель или интерметаллиды на его основе.

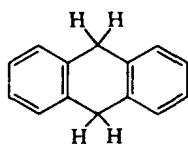
Индивидуальные гидрофуллерены, образующиеся в процессе синтеза, имеют молекулярные формулы $C_{60}H_{36}$, $C_{60}H_{18}$, $C_{60}H_8$. Тот же состав характерен и для дейторофуллеренов: $C_{60}D_{36}$, $C_{60}D_{18}$, $C_{60}D_8$ [20].

Восстановление фуллеренов в системе металл – донор водорода. В жидком NH_3 в присутствии Li идет процесс:

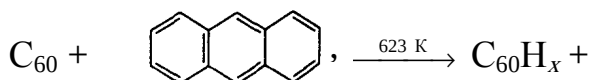


Существуют другие методы восстановления фуллеренов [20]:

а) восстановление органическими соединениями



дигидроантрацен



где $x = 18$ и 36 .

Восстановление фуллерена C_{70} антраценом дает $C_{70}H_x$ с $x = 36 \dots 46$, основной $C_{70}H_{36}$;

б) восстановление электролизом. Электрохимическое наводороживание в 30 %-ном растворе КОН идет по реакции



Свойства гидрофуллеренов. Полученные разными способами гидрофуллерены $C_{60}H_x$ и $C_{70}H_x$ при одинаковой брутто-формуле различаются по растворимости, устойчивости к фотолизу и взаимодействию с воздухом. Наиболее изучен $C_{60}H_{36}$. Промежуточные гидриды фуллерена менее стабильны. Интересны гидрофуллерены, у которых атомы водорода находятся не только снаружи, но и внутри остова, так как это способ увеличения емкости по водороду. Синтез $C_{60}H_x$ ($x = 24$ и 36) сопровождается образованием твердого раствора водорода в решетке $C_{60}H_x$ ($P(H_2) = 0,6$ и $0,3$ ГПа соответственно). Есть основания считать [20], что в этом случае в среднем 3 молекулы H_2 находятся в междоузлиях $C_{60}H_x$. Изомеры наиболее устойчивого гидрофуллерена $C_{60}H_{36}$ представлены на рис. 1.8.

Реакционная способность фуллеренов. Брутто-состав $C_{60}H_{18,7}$ стабилен до 703 К в атмосфере Ar. Дальнейший рост температуры приводит к выделению H_2 с параллельным образованием пластинок графита (разрушение фуллерена) и метана.

Депротонирование $1,2-C_{60}H_2$ в присутствии Bu_4NOH (бензонитрил, анаэробные условия) сопровождается образованием C_{60}^{2-} . Последний анион быстро реагирует с алкилгалогенидами, давая моно- и диалкилфуллерены (рис. 1.9).

Открытие фуллеренов, естественно, породило достаточно много предположений по их использованию. За период с 1998 по 2002 гг. зарегистрированы [18] 453 патента США, 82 – Японии. Патентная база остальных стран, включая Германию, Канаду, Францию, составила 124 единицы. Однако очень скоро выяснилась неэкономичность и нетехнологичность их использования. Фуллерены назвали примером неосуществленных возможностей. Так, фуллереносодержащие (ФС) смазки оказались слишком дорогими [18], NASA приостановило исследования в области ФС ракетных топлив.

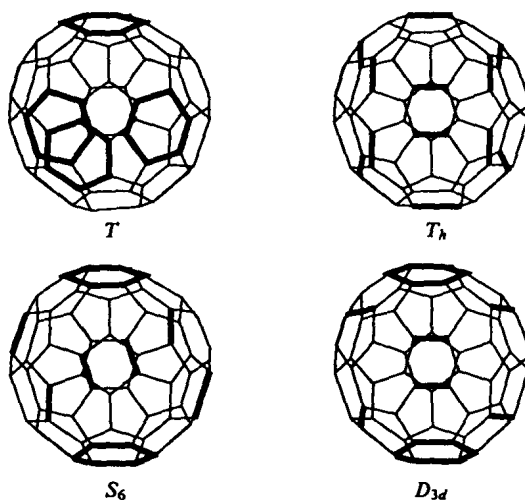


Рис. 1.8. Наиболее устойчивые изомеры гидрофуллерена $C_{60}H_{36}$ (жирными линиями выделены негидрированные C – C-связи [20])

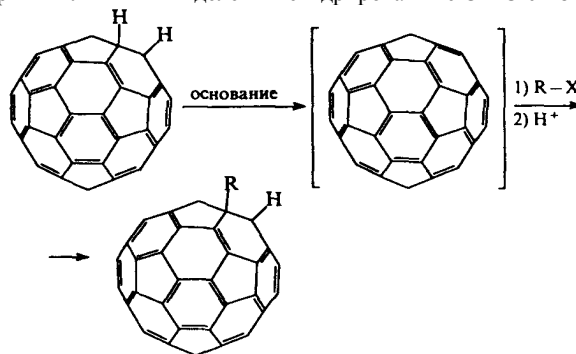


Рис. 1.9. Схема алкилирования дигидрофуллерена [20]

Наибольший интерес в этом отношении представляют производные фуллеренов, но и то пока лишь на теоретическом уровне. В частности, несомненно интересны донорно-акцепторные комплексы с переносом заряда на базе $C_{60}F_{18}$, некоторые фуллерен-порфириновые структуры. Последние перспективны для создания солнечных батарей [18]. Привлекательно использование фуллеренов для выращивания алмазных пленок. И, конечно, несомненный интерес представляет их гидрирование с применением в качестве аккумуляторов водорода.

Видимо, перспективным является использование фуллеренов в медицине: для создания биологически активных аддуктов, ловушек радикалов. Имеет место и антиВИЧ-активность их производных [18].

Исключительно значимым оказалось открытие в 1991 г. японским спектроскопистом Сумио Инджимой в катодной саже установок синтеза фуллеренов новых графитовых структур [21]. Ими являлись длинные полые волокна, состоящие из графитовых слоев фуллереноподобной конструкции с диаметральными размерами от 1 до нескольких десятков нанометров, получивших название – углеродные нанотрубки. Сразу начались широкие исследования в этом направлении. Появились многочисленные статьи, достаточно быстро обобщенные в первой монографии [22], переизданной в нашей стране.

Однако до сих пор, согласно [23], предпринимаемые в этом направлении усилия исследователей весьма широки, но пока, в значительной мере, не выходят за рамки интуитивных подходов [23]. Используемые при этом методические решения по самой общей классификации условно можно разделить на два типа [23]:

- варьирующие состав исходной системы;
- изменяющие характер химических или физико-химических процессов и условий последующей обработки полу-продуктов.

В том и другом случаях идет речь о создании материалов необходимой структуры. Хотя структурные уровни различного типа взаимосвязаны, осуществить прогнозируемый подход с одного на другой практически не удастся в силу целого ряда причин. Среди них существенную роль играют эффекты синергизма и антагонизма [23], обуславливающие несогласованность действий различных элементов сложной системы, непредсказуемо ведущих себя на микро- и наноуровнях.

Этим вопросам в последние годы в отечественной и иностранной литературе посвящено большое количество обстоятельных обзоров [19, 23 – 29], анализирующих сложившуюся ситуацию на базе многих сотен источников. Однако к решению очень многих возникших проблем мировая наука только приступает. К ним можно отнести [23]:

- фундаментальные аспекты изменений свойств системы в результате перехода от макро- и микро- к нано-уровню;
- технологические аспекты синтеза структур с заранее заданными размерами частиц и свойствами;
- использование новых материалов с размеро- и структурозависимыми свойствами в технологических и других устройствах.

Теоретические аспекты проблемы. Химическое усложнение системы всегда связано с ее откликом, имеющим при достижении определенных размеров нелинейный характер. Согласно [23], для получения однородных сложных продуктов можно использовать в качестве исходных систем истинные (растворенное вещество находится на молекулярном уровне) или коллоидные растворы, расплавы либо газовые смеси. Однако и при таком прекурсор (исходные вещества) образуются многофазные системы. Следовательно, возникают теоретически и методически сложные вопросы, связанные с изучением фазовых равновесий, их распределительных диаграмм как функции многих факторов и индивидуальных свойств различных фазовых составляющих. В случае твердофазных процессов наряду с градиентом химического потенциала существенны градиенты температуры, давления, механических напряжений, окислительно-восстановительного потенциала, синергизма и антагонизма указанных факторов.

Протекающие неравновесные процессы реализуются в изолированных, закрытых или открытых системах, существенно различающихся по характеру взаимодействия с окружающей средой.

Независимо от типа системы суммарное изменение энтропии складывается из следующих составляющих:

$$dS = d_0 S + d_{\text{вн}} S,$$

где $d_0 S$ – изменение энтропии за счет обмена с окружающей средой; $d_{\text{вн}} S$ – изменение энтропии внутри системы. Последнее слагаемое в неравновесных условиях всегда больше нуля.

Для изолированной системы, не обменивающейся с окружающей средой веществом и энергией, $d_0 S = 0$, но $dS = d_{\text{вн}} S > 0$. Таким образом, в любой изолированной системе произвольное течение процессов определяется стремлением к возрастанию энтропии, достигающей максимума при равновесии. Необратимые процессы, протекающие в изолированных системах – смешение, взаимная диффузия, загрязнение веществ особой чистоты. Таким образом, идеально изолированных систем не существует, имеет место лишь приближение к ним.

Возможность протекания самопроизвольных процессов в закрытых системах, способных обмениваться с окружающей средой энергией, но не веществом, определяется стремлением к уменьшению энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔH – изменение энтальпии, $T\Delta S$ – энтропийная составляющая. $\Delta G < 0$, если $T\Delta S > \Delta H$. Следовательно, в закрытых системах при $T > 0$, исходя из термодинамических требований, неизбежны процессы дефектообразования, связанные с различным типом разупорядочения. При этом не имеет значения, что является источником возрастания энтропии – образование свободной поверхности, рост концентрации дислокаций, точечные дефекты. Это определяется условиями формирования системы.

Для закрытой равновесной или квазиравновесной системы при понижении температуры характерны процессы упорядочения, получившие название консервативной самоорганизации. Термин введен применительно к супрамолекулярной химии, в которой процессы упорядочения в закрытых системах, протекающие при стремлении энергии Гиббса к минимуму, называют статистической самосборкой (static self-assembly) или самосборкой (strict self-assembly).

Таковыми процессами являются сольватация ионов, комплексообразование, кластерообразование и сборка молекулярных кристаллов за счет Ван-дер-ваальсова взаимодействия.

Открытые системы, способные обмениваться с окружающей средой веществом и энергией, всегда неравновесны. Для характеристики эволюции в них используют понятие производства ($d_{\text{вн}} S / dt$) и потока ($d_0 S / dt$) энтропии (термины, используемые неравновесной термодинамикой). Если отрицательный поток (отдача) энтропии в окружающую среду превышает ее производство внутри системы, то dS / dt (полное изменение ее энтропии) отрицательно:

$$dS / dt = d_0 S / dt + d_{\text{вн}} S / dt < 0.$$

Иначе говоря, отрицательная энтропия (негэнтропия) системы возрастает. Когда негэнтропия превышает некое критическое значение, в системе возможно образование новых – диссипативных (по Пригожину [30]) структур. Последние возникают вследствие кооперативных взаимодействий микроэлементов сильно неравновесной макросистемы. Способность ее к структурированию иногда характеризуют максимальной работой, которую система может произвести на пути к равновесию.

Самопроизвольное образование и развитие сложных упорядоченных структур в открытых системах называют самоорганизацией, а теорию самоорганизации – синергетикой. Синергетика имеет свой понятийный аппарат, включающий понятия: бифуркация, критическое состояние, диссипативная структура, обратная связь, автокатализ, аттрактор, скейлинг, топо-

химическая память, стохастический и детерминистский хаос. Синергетика и самоорганизация могут быть конструктивны при создании новых материалов и разработке соответствующих технологий. В последние годы появились статьи [19, 23 – 29], авторы которых пытались использовать модели самоорганизации для решения таких проблем. Большая часть их опубликована в последние 5–6 лет.

Вместе с тем, методология равновесной термодинамики доминирует в материаловедении, особенно в задачах высокотемпературных процессов. И это несмотря на то, что подобные процессы и поставленные ими задачи в большинстве случаев реализуются в открытых, а не в изолированных системах, вдали от их равновесия. Поэтому за более обоснованными моделями самоорганизации, в том числе и в материаловедении, будущее.

Эволюция открытой системы иллюстрируется независимостью величины обобщенного потока I (сила тока, масса, теплота) от движущей силы процесса ζ , которой в химии выступает избыточная энергия Гиббса. При $\zeta = 0$ реализуется равновесие. Обобщенная картина показана на рис. 1.10 [24]. При малом отклонении от равновесия зависимость I от ζ линейна, а поведение системы строго детерминировано (область I). В области II функция $I = f(\zeta)$ нелинейна, а переход в область III, реализуемый при некотором $\zeta_{\text{крит}} = \zeta_2$, связан с возникновением бифуркации. В этом случае вместо одного определенного пути протекания процесса появляются несколько возможных маршрутов развития системы. Выбор направления определяется самой системой за счет случайных флуктуаций [30]. Переход в область IV (рис. 1.10) ведет к появлению турбулентного (детерминистского) хаоса, характеризующего систему в состоянии равновесия.

Существуют, по крайней мере, три необходимых, хотя и не всегда достаточных условия самоорганизации в открытых системах, ведущих к образованию диссипативных структур:

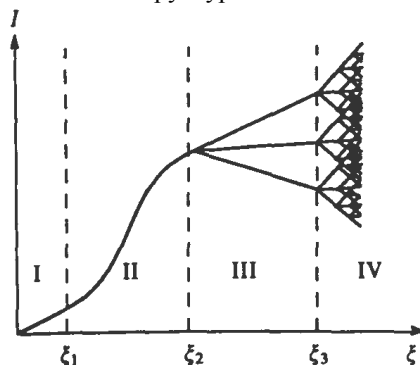


Рис. 1.10. Зависимость обобщенного потока I от движущей силы процесса ζ [24]

- отклонение от равновесия, характеризуемое $\zeta > \zeta_2$ (область существования бифуркаций (рис. 1.10));
- большой объем системы, превосходящий некоторый критический;
- наличие положительной обратной связи.

Оптимальные условия синтеза материалов. На всех этапах эволюции от исходных до конечных продуктов система является термодинамически неравновесной. Иначе говоря:

- поведение системы становится все более невоспроизводимым;
- усложнение системы, структурное или химическое, ускоряет переход в область недетерминированного поведения;
- рост длительности процесса ужесточает требования к исходному состоянию системы.

Для оптимальной организации рабочей зоны при наработке наноматериалов необходимо учитывать следующее:

- определенность и воспроизводимость исходного состояния совокупности реагентов достигаются тем труднее, чем сложнее система (фазовый и химический состав, активность компонентов, их предыстория);
- степень неравновесности процессов перехода от исходных к конечным продуктам определяет движущая сила процесса, обуславливающая механизм реакций, что оказывает сложное влияние на природу конечного продукта;
- длительность пути (стадийность, скорость) от исходных к конечным продуктам определяет детерминированность в поведении системы. Следует учитывать, что рост температуры проведения процесса увеличивает число маршрутов и промежуточных продуктов. Целесообразно проведение импульсных воздействий продолжительностью в миллисекунды, ведущих к активации реакционной массы (термодинамические процессы). К сожалению, сегодня только эмпирический подход позволяет оптимизировать условия воздействия на систему;
- по возможности, устранение бифуркаций процесса в реакционной зоне, в частности использование затравок в виде совершенных кристаллов исходного продукта;
- использование компьютерного моделирования для поиска путей устранения хаоса.

Наноструктурированные материалы. Перейдем к рассмотрению наноструктурированных материалов, по которым сегодня накоплен большой экспериментальный материал, позволяющий переходить к разработке нанотехнологий [24].

Прежде всего, рассмотрим понятие "наноматериал". В самом общем плане наноматериалами можно назвать любые материалы, составляющие которых (строительные блоки) имеют размер порядка нанометра (напомним, что $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Такими составляющими могут быть большие молекулы, кластеры, частицы вещества или зерна поликристалла. Маршрут создания наночастиц можно представить схемой [23]:

атомарный пар $\rightarrow$ молекулы $\rightarrow$ ассоциаты $\rightarrow$ кластеры $\rightarrow$ наночастицы и нанокомпозиты.

Однако смысл терминов "наночастица", "наноматериал" будет крайне сужен, если рассматривать только размерный фактор. В этом случае остается неясной сама суть использования наноматериалов, отождествляемая сегодня с революцией в технике. В это понятие необходимо включить скачкообразное изменение свойств вещества, которое наблюдается при дости-

жении нанометрового размера блоков, составляющих наноматериал. Пороговый размер частиц, определяющий скачкообразное изменение свойств вещества, – размерный эффект – для большинства известных в настоящее время материалов, колеблется в пределах от 1 до 100 нм [23].

Отметим, что уменьшение размера частиц вплоть до субмикроскопического ведет к существенному повышению удельной поверхности, что, в свою очередь, приводит к ускорению различных процессов с их участием. Покажем это на примере куба. При постоянстве массы отношение его площади поверхности $6r^2$ к объему r^3 , где r – длина ребра, равно $6/r$. Следовательно, со снижением величины r это отношение растет. С другой стороны, скорость гетерогенной реакции, при прочих постоянных условиях, пропорциональна площади поверхности S_n реагирующих веществ:

$$-dC_i/dt = KS_n.$$

Однако это не имеет никакого отношения к наноэффекту. Наноэффект обусловлен скачкообразным изменением энергии активации E_a процесса независимо от того, протекает он в кинетическом, диффузионном или смешанном режимах. Согласно уравнению Аррениуса, зависимость константы скорости процесса от E_a в изотермических условиях определяется выражением

$$K_i = \rho \exp(-E_a / RT),$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; ρ – предэкспоненциальный множитель. Принимается, что $E_a = \text{const}$, по крайней мере в достаточно узком температурном интервале [31], ρ также постоянен, хотя, по ряду данных [31], он и может меняться в некоторых пределах.

Будем считать, что уравнение Аррениуса справедливо в указанном выше интервале размеров наночастиц. Однако пока неясно, является ρ функцией их размера или нет. Микрометр, как и нанометр, – количественная характеристика размера частиц. Но между наносостоянием и субмикросостоянием существует принципиальное различие. Именно нано-, а не субмикросостояние является промежуточным между молекулярным и твердотельным состояниями, в котором проявляются кооперативные эффекты. В этом же заключается физическая причина того, что скачкообразное изменение свойств наблюдается в нанометровом диапазоне [24]. Суть дела в том, что расстояния, на которых проявляются физические силы, варьируются в диапазоне от 1 до 100 нм. Отметим, что различные типы взаимодействия: электрон-электронные, электрон-фононные, фонон-фононные значимы на разных расстояниях при постоянстве природы вещества. В связи с этим в конкретном веществе они могут проявляться при разных размерах наночастиц. Из сказанного следует, что не может быть фундаментального размера нано-частиц как для одного и того же, так и для разных веществ. Следует также иметь в виду, что наноматериалы – далеко не всегда кристаллические частицы. Они, как правило, представляют собой термодинамически неравновесные системы, а значит, образующие их частицы вовсе не обязательно имеют кристаллически совершенную структуру. Напротив, для строительных блоков наноматериалов часто характерна сильно дефектная структура, иногда их состояние близко к аморфному [24]. Иначе говоря, в наночастицах дальний порядок может быть сильно нарушен, а корреляция кооперативного эффекта определяется ближним порядком. В связи с этим, по [24], более точное название наноматериалов – наноструктурированные материалы.

Классификация наноматериалов. Разнообразие наноструктурированных материалов обусловило разнообразие их классификаций. Одна из них – по размерности структурных элементов, из которых они состоят. Основные типы наноструктурированных материалов (далее упрощенно – наноматериалы) следующие:

1. Нульмерные (0D);
2. Одномерные (1D);
3. Двумерные (2D);
4. Трехмерные (3D).

К нульмерным относят кластерные материалы и нанодисперсии, в которых материалы изолированы друг от друга.

К одномерным – нановолоконные (нанопрутковые) с длиной частиц от 100 до 10^4 нм.

К двумерным наноматериалам относят пленки нанометровой толщины. Часто наночастицы в 0D, 1D и 2D-наноматериалах расположены в какой-либо жидкой матрице или находятся на подложке.

К трехмерным относят порошки, волоконные, многослойные и поликристаллические материалы, в которых 0D-, 1D- и 2D-частицы плотно прилегают друг к другу, образуя между собой поверхности раздела – интерфейсы. Пример трехмерного наноматериала [24] – поликристалл с нанометровым размером зерен: в нем весь объем заполняется нанозернами, свободная поверхность зерен практически отсутствует, имеются лишь границы раздела зерен. Следует полагать, что 3D-наноматериалы в ближайшее время найдут наибольшее применение. Хотя в ряде случаев большую роль могут играть и 2D-материалы, в частности в качестве нанопленок (процессы защиты материалов от коррозии).

Кроме того, отметим, что различают два типа наночастиц [32]:

1. Частицы упорядоченного строения размером 1...5 нм, содержащие до 10^3 атомов (нанокластеры или нанокристаллы).
2. Собственно наночастицы диаметром 5...100 нм, состоящие из 10^3 ... 10^6 атомов.

Однако такая классификация верна только для изотропных (сферических) частиц. Нитевидные и пластинчатые образования могут содержать гораздо больше атомов и иметь один или два линейных размера, превышающих пороговые значения. Но их свойства остаются характерными для вещества в нанокристаллическом состоянии. Если наночастица имеет сложное строение и форму, то в качестве характеристического рассматривают не ее линейный размер, а размер ее структурного элемента. Такие частицы называют, как правило, наноструктурами. Их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм.

Обобщая современные знания в этой области, отметим:

1. Современные теоретические представления о наносистемах пока слишком приближенны, чтобы стать основой их использования на практике.
2. Методическая основа изучения свойств наносистем – сочетание эксперимента с математическим моделированием.
3. Характеризация наносистем – сложнейшая задача. Количественные данные о свойствах наночастиц труднодоступны.
4. Сегодня исследования наносистем сосредоточены, в основном, на следующих направлениях:
 - разработка теории получения и функционирования наноматериалов, в том числе углеродных наноструктур, сверхпрочных металлов и сплавов, керамик и пленочных композиций, материалов с особыми оптическими, магнитными и электрическими свойствами;
 - создание физико-химических основ нанотехнологий, включая характеризацию технологических систем;
 - развитие нанофармакопеи и наномедицины, включая разработку лекарственных веществ; изучение механизма их взаимодействия с живыми организмами;
 - создание научных основ экологической нанофизикохимии. Исследование механизмов образования природных и техногенных аэро- и гидрозолей, обуславливающих загрязнение окружающей среды. Разработка способов очистки от них атмосферы и гидросферы.

Углеродные нанотрубки (УНТ). Данные наноструктуры имеют отношение длины к диаметру ~ 1000 , так что их можно рассматривать как квазиодномерные объекты [33].

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 существуют 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°). Указанные отличия наглядно представлены на рис. 1.11 [22].

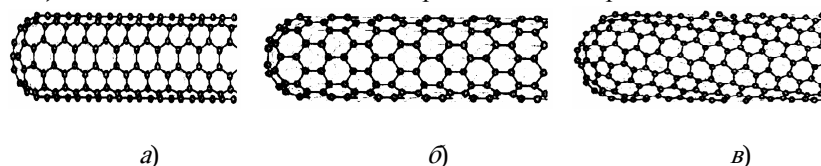


Рис. 1.11. Углеродные нанотрубки:
а – типа "кресло"; б – типа "зигзаг"; в – хиральная УНТ

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. 1.12.

Индексы n и m однозначно связаны с диаметром нанотрубки d :

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

где a – межатомное расстояние в плоской углеродной сетке (0,1421 нм) и θ – хиральный угол (характеризует отклонение от конфигурации зигзага и меняется в пределах от 0 до 30°).

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

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.

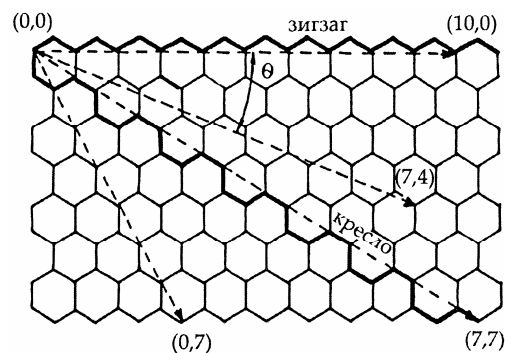


Рис. 1.12. Индексы и векторы для обозначения однослойных углеродных нанотрубок

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. 1.13 показан массив ОУНТ, полученный с помощью сканирующей электронной микроскопии [34].

Отличительной особенностью ОУНТ является простота их строения, малое 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 кативилеров 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. 1.14, б).

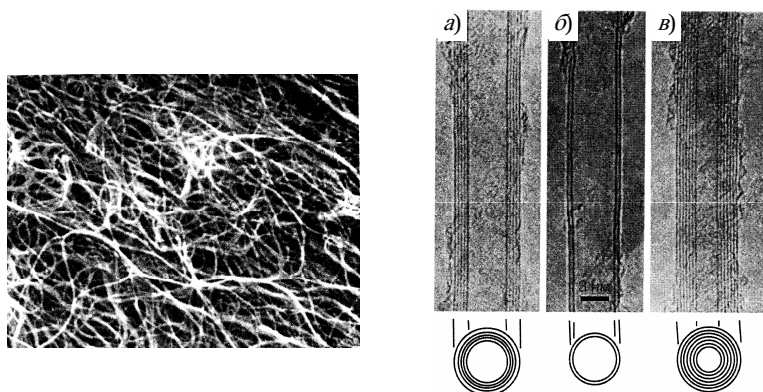


Рис. 1.14. Нанотрубки из пяти (а), двух (б) и семи (в) графеновых слоев [35]

Рис. 1.13. Однослойные углеродные нанотрубки [35]

По мнению ряда авторов [36 – 40], ДУНТ могут соперничать с ОУНТ по ряду показателей, в частности по механическим свойствам [38]. Они имеют большую термическую устойчивость, тепло- и электропроводность, чем ОУНТ. Если ОУНТ начинают коалесцировать примерно при 1200 °С, то ДУНТ при температуре более 2000 °С. Вместе с тем сложность синтеза и последующей очистки ДУНТ определяет не многим меньшую стоимость продукта на рынке УНМ.

Наиболее многочисленными по строению, морфологическим характеристикам и свойствам являются многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), некоторые варианты которых представлены на рис. 1.14, 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 [41]. Другие отклонения от идеальной структуры у МУНТ были обнаружены в работах [42, 43], 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 "русская матрешка" (рис. 1.15, а), существуют МУНТ типа "рулон" (рис. 1.15, б) и "папье-маше" (рис. 1.15, в), но они встречаются реже [44].

Как и для ОУНТ, для МУНТ характерно образование сростков.

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.

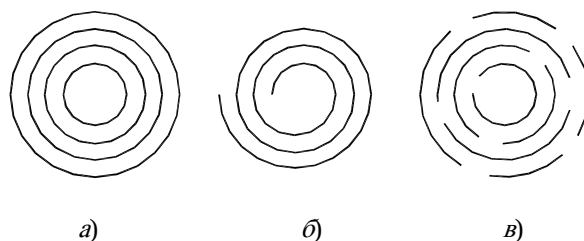


Рис. 1.15. Модели строения МУНТ [45]:

а – "русская матрешка"; *б* – "рулон"; *в* – "папье-маше"

Межслоевое расстояние d_c в бездефектных МУНТ зависит от диаметра трубок $D_{тр}$ и уменьшается по мере его увеличения [46]:

$$d_c = 0,344 + 0,1e^{-D_{тр}/2}.$$

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 взаимоувязке 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 [47] и часто препятствует выявлению однозначной принадлежности к тому или иному классу УНМ.

На рис. 1.16 показаны только некоторые возможные конструкции расположения графеновых слоев в УНТ и УНВ [46].

Описаны также многочисленные структуры второго и третьего порядков, образованные из первичных УНТ: сrostки, жгуты, кольца из сrostков, агломераты из отдельных УНМ, ленточные, спиральные, древовидные и многие другие углеродные нанобразования [2, 22, 35, 48 – 51].

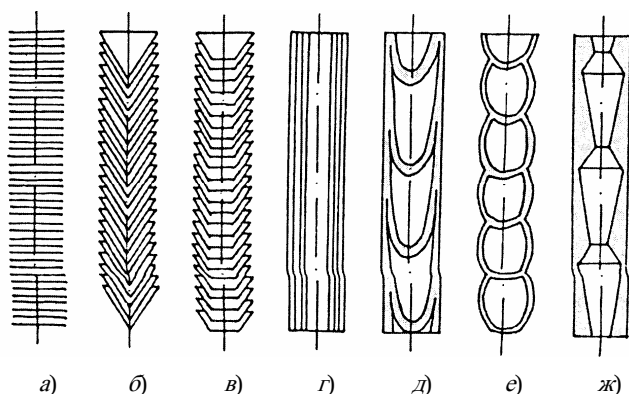


Рис. 1.16. Морфологические разновидности УНТ и УНВ:

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 сечениями; *ж* – нановолокно с полиэдрическими сечениями

1.2. СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ (УНМ)

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, которые являются объектом практических разработок, 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.

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 [52] 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.

1.1. Экспериментальные значения модуля упругости УНТ, полученные различными авторами

№	E , ТПа	Литера- тура	Объект	Метод измерения	Примечание
1	$1,3 \pm 0,45$	[53]	Однослойные УНТ	Частота колебаний	Сильно разупорядоченная структура
2	$0,81 \pm 0,41$	[54 – 56]	Многослойные УНТ, синтезиро- ванные электродуговым методом	Упругая деформация	
3	0,027	[54 – 56]	Многослойные УНТ, синтезиро- ванные методом CVD	Упругая деформация	
4	$1,8 \pm 0,9$	[57]	Многослойные УНТ	Тепловые колебания	
5	$1,28 \pm 0,59$	[58]	Многослойные УНТ диаметром 26...76 нм	Частота колебаний	300 ≤ T ≤ 1100 К; отмечена тенденция роста E с уменьшением диаметра УНТ
6	1...1,2	[59]	Многослойные УНТ	Прямое измерение	
7	$0,45 \pm 0,23$	[60]	Жгуты длиной 2 мм и диаметром 10 мкм, содержащие УНТ с внут- ренним диаметром 12 нм и внеш- ним диаметром 30 нм		
8	3,5	[61]	Многослойные УНТ диаметром 10...100 нм	Обработка результатов измерений изгибной деформации	
9	0,01	[62]	Однослойные УНТ, выращенные методом CVD		
10	$1,23 \pm 0,09$	[63]	Многослойные УНТ с внутрен- ним диаметром 3,2 нм и внешним диаметром 14,3 нм, выращенные методом CVD		

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

Интересны приведенные Раковым Э.Г. в обзоре [46] сравнительные данные о механических свойствах некоторых материалов, в том числе МУНТ (табл. 1.2).

Видно, что МУНТ уступают ОУНТ по ряду прочностных показателей. Вместе с тем там же [46] отмечается, что МУНТ типа "ламповые абажуры" (рис. 1.16, 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 [52] позволили обнаружить новые свойства 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 см^2 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. 1.17.

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 воз

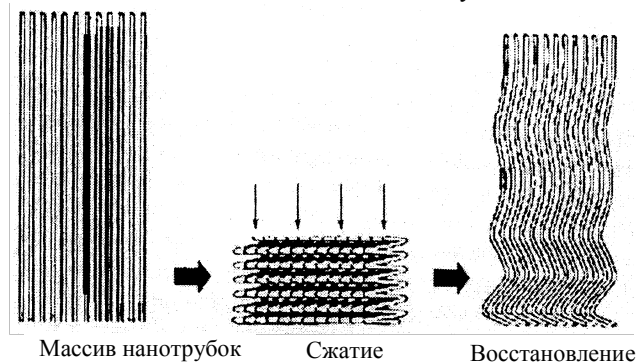


Рис. 1.17. Иллюстрация характера вертикального сжатия массива УНТ

вратного 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 (после снятия нагрузки наблюдается почти полное восстановление высоты УНТ) 25 мкм. 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 [22].

Значение теплопроводности λ при разных температурах для УНТ с индексами хиральности (10, 10) показаны на рис. 1.18. Видно, что при комнатной температуре $\lambda \approx 6600$ Вт / (м · К).

Удельное электрическое сопротивление ρ_z удалось изучить только в 1996 г. [65]. Оказалось, что ρ_z может принимать значение от $5 \cdot 10^{-8}$ до 0,008 Ом · м. Таким образом, минимальная величина ρ_z на порядок меньше, чем у графита.

Автору [47] удалось показать, что УНТ с минимальным ρ_z 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.

λ , кВт/(м·К)

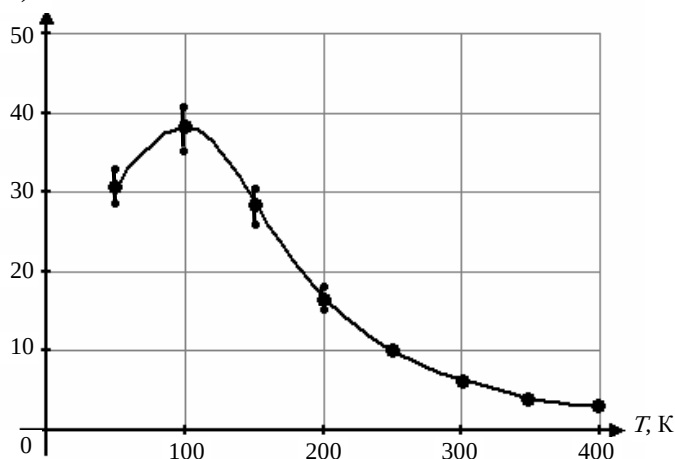


Рис. 1.18. Зависимость теплопроводности λ УНТ от температуры T [64]

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 [66]. Это свойство реализуется в аномально высоких значениях плотности тока эмиссии ($\approx 0,5$ кА / м) при сравнительно малом внешнем напряжении (≈ 500 В) [67].

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 [68]. 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 [69].

Синтезированы УНТ, заполненные сверхпроводящим материалом (TaC), что открывает перспективу использования НТ в технологии полупроводников [70, 71].

Углерод в виде УНТ приобретает необычные магнитные свойства [72]. В частности, проявляется большая отрицательная магнитная восприимчивость УНТ, указывающая на их диамагнитность, что, скорее всего, обусловлено перемещением электронных токов по окружности.

$\chi \cdot 10^{-6}$, 1/моль · К

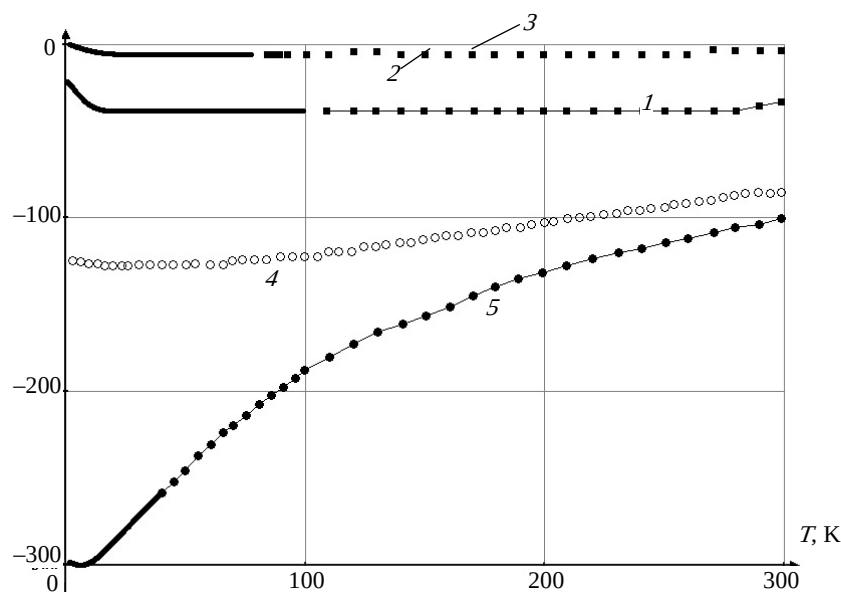


Рис. 1.19. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ для различных форм углерода:
1 – кристаллический фуллерен C_{60} ; 2 – алмаз; 3 – активный уголь; 4 – графит пиролитический; 5 – УНТ

Из рис. 1.19 видно, что зависимость магнитной восприимчивости УНТ от температуры существенно отличается от других форм углерода [72].

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 [73]:

- многостадийная, целевая очистка;
- солюбилизация;
- самосборка и полимеризация;
- модифицирование путем: функционализации (присоединения функциональных групп); интеркалирования; адсорбции и хемосорбции; декорирования; заполнения 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 [21], 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.

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. 1.20).

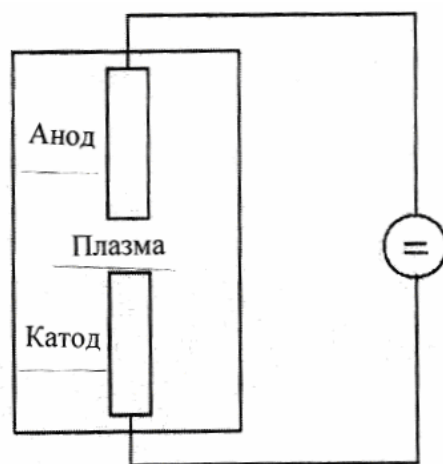


Рис. 1.20. Схема распыления графита в плазме электрической дуги

(два графитовых электрода используются для создания электрического дугового разряда в инертной газовой атмосфере)

Изучение структуры иглоочек с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показало, что каждая иглоочка 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 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 [74, 75], 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 [76]. 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.

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 [33].

На рис. 1.21 представлена схема установки для получения УНМ, использующая дуговой способ их синтеза в его классической интерпретации.

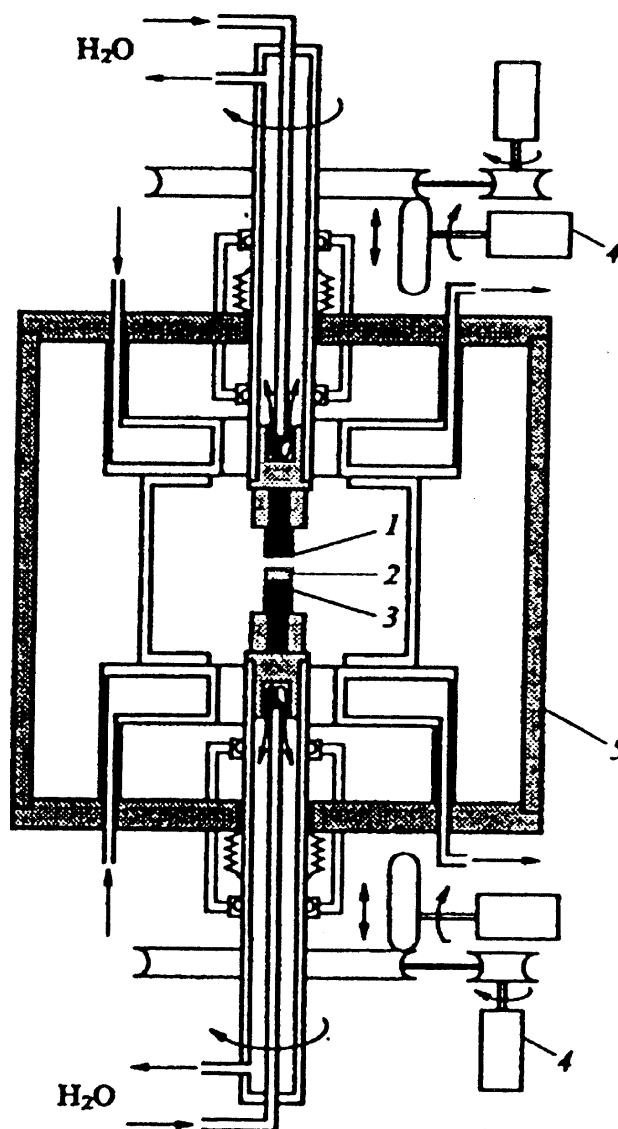


Рис. 1.21. Схема установки для получения углеродных нанотрубок [77]:

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

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

В дуговом разряде между анодом и катодом при напряжении 20...25 В, стабилизированном постоянном токе дуги 50...100 А, меж-электродном расстоянии 0,5...2 мм и давлении He 100...500 торр происходит интенсивное распыление материала анода. Часть продуктов распыления, содержащая графит, сажу и фуллерены, осаждается на охлаждаемых стенках камеры, часть, содержащая графит и многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), осаждается 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. 1.21 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.

Использование автоматического устройства поддержания меж-электродного 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 [78] 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 зазоре 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 [79] 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 [46]. 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 [80, 81] сообщила о синтезе УНТ лазерным испарением (абляцией). Устройство использованной установки показано на рис. 1.22.

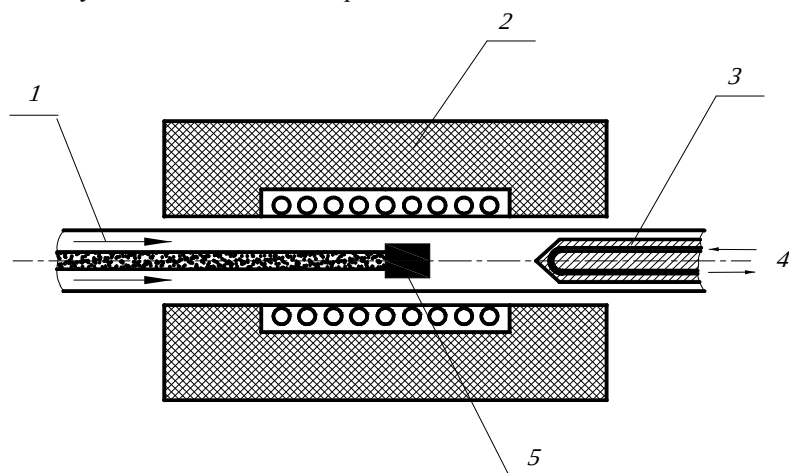


Рис. 1.22. Схема аппарата для производства УНТ способом лазерной абляции:

1 – инертный газ; 2 – печь; 3 – охлаждаемый медный коллектор;

4 – охлаждающая вода; 5 – графитовая мишень

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 час-

тицы 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 производительности 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 [46] 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 [82, 83].

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 синтеза УНМ, первая из которых включает диспропорционирование СО, вторая – пиролиз углеводородов.

Работы того же Р. Смолли [84] положили начало созданию процесса HiPCO (The High pressure CO) – методики для каталитического производства ОУНТ 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. 1.23.

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

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 Со/Мо, 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 Мо₂С. Кобальт выступает в роли активного центра диспропорционирования СО, в то время как роль Мо представляется

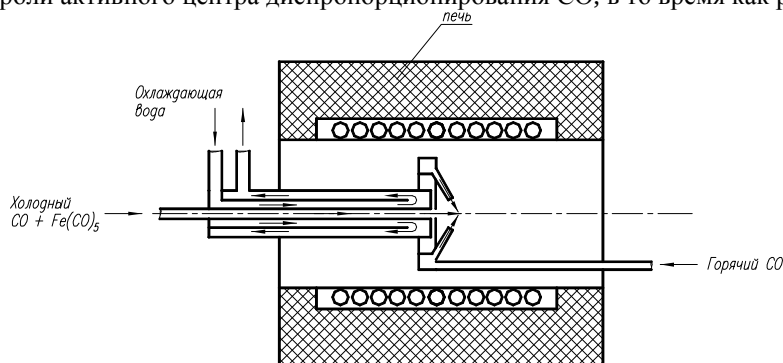


Рис. 1.23. Схема процесса HiPCO [18]

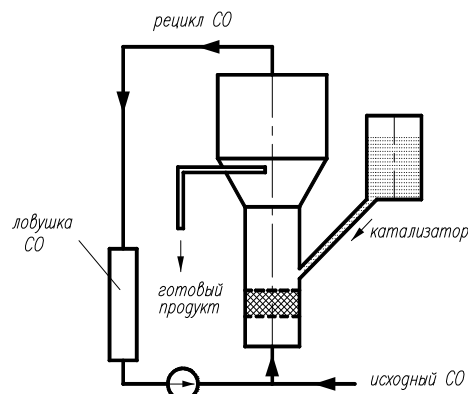


Рис. 1.24. Схема аппарата для проведения процесса CoMoCAT

двойной. С одной стороны, его наличие стабилизирует хорошо рассеянный Co^{2+} , с другой, замедляет образование нежелательных форм углерода [84, 85]. На рис. 1.24 показан реактор с псевдооживленным слоем для проведения этого процесса.

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

$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{нм}$
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 пиролизом простейших углеводородов парафинового ряда – CH_4 (первыми были работы, выполненные в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и в Северо-Восточном университете, г. Бостон, США), C_2H_6 , C_3H_8 и C_5H_{12} [86 – 89]. Многочисленные публикации посвящены пиролизу C_2H_2 [90 – 93], изучен пиролиз таких непредельных углеводородов, как C_2H_4 , C_3H_4 , C_3H_6 , метилацетилен [94 – 98]. Насыщенные циклические углеводороды представлены циклогексаном, ароматические углеводороды – C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$, полиароматические – полифениацетиленом, пиридином и пиреном, кетоны – ацетоном, спирты – метанолом и этанолом [99].

К этому ряду можно добавить полиэтилен и полипропилен [100, 101], CH_3CN , этилендиамин, трипропиламин, 2-амини-4,6-дихлор-*s*-триазин [102, 103]. Запатентованы способы получения НТ из углеводородов с такими гетероатомами, как O , N , S , а также Cl [104 – 106]. Для производства НВ можно использовать керосин и растительное сырье, в частности – камфору [99].

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 [99].

Примером проведения процесса с летучим катализатором является устройство, описанное в [107]. 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 $200\text{ }^\circ\text{C}$ и подвергаются пиролизу в зоне с температурой $900\text{ }^\circ\text{C}$ 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 [108 – 110]. Отсутствуют сведения об их применении в широких масштабах, поэтому данный способ синтеза УНМ в книге 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 граммов углерода на грамм катализатора ($\text{г}_\text{C} / \text{г}_\text{кат}$). 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 ($\text{г} / (\text{г}_\text{кат} \cdot \text{мин})$) [109].

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) [46].

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 [99, 111, 112].

Подавляющая часть научной и патентной литературы по синтезу углеродных УНТ и УНВ посвящена периодическим процессам. Их реализуют, как правило, в трубчатых реакторах, типовая схема которых представлена на рис. 1.25.

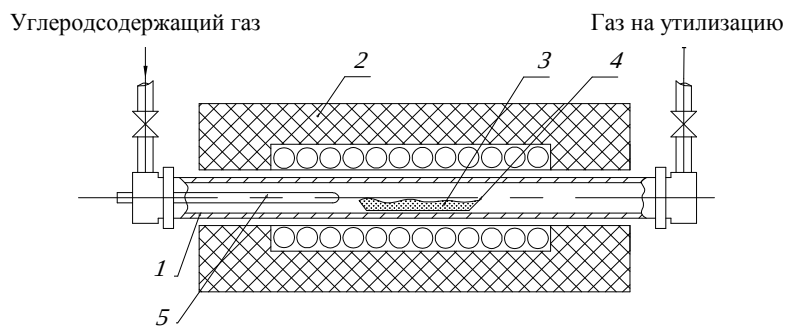


Рис. 1.25. Схема горизонтального периодического ректора для пиролиза углеродсодержащих газов:

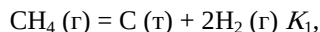
1 – кварцевая труба; 2 – изоляция; печь с резистивным обогревом;
3 – слой катализатора; 4 – лодочка; 5 – термopapa

Нагретую до температуры пиролиза (550...1000 °С) 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 CDV-процесс, являются УНМ – ОУНТ, МУНТ и УНВ.

Термодинамика процессов ГФХО весьма полно представлена в обзорах [113 – 115]. В общих чертах термодинамические соотношения, описывающие процессы образования УНМ при разложении, к примеру метана CH_4 , можно представить следующим образом [46, 116].

Общая реакция образования из газообразного метана CH_4 (г) графита – стандартного состояния твердого углерода С (т):



где K_1 – константа равновесия реакции.

Активность метана a_r можно определить соотношением

$$a_r = K_1 (P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2),$$

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_b для углеродного волокна и активность $a_b = \exp (G_b / RT)$, получаем условие, при котором образование волокна термодинамически разрешено: $a_r > a_b$ (г – графит, т – твердый углерод, в – волокно).

В условиях проведения процесса (рис. 1.23) обычно нет термодинамических запретов на образование кристаллических углеродных отложений и ход процесса определяют кинетические закономерности [113].

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 требуют тщательного подхода к выбору используемых параметров, изучению и оптимизации кинетических характеристик процесса. В этом случае удастся получить УНМ с 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 [117 – 121], разложение: метана [122 – 132], бутана [133], этилена [121, 134 – 136], пропилена [137], ацетилен [138 – 143].

Практически все авторы обосновывают выбор того или иного газового реагента, подчеркивая его достоинства. По-видимому, следует согласиться с мнением авторов [118], что химическая природа используемого газа существенного влияния на морфологию нанотрубок 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 [144 – 146].

С целью пассивации активных каталитических частиц, препятствующей их закоксовыванию и потере активности, применяют также аммиак [147], а для увеличения выхода УНМ добавляют СО [136, 145].

Важнейшим компонентом пиролизического 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 катализаторов достаточно обширен [115]. В основном используются металлы 3d-группы – железо [119, 122, 123, 125, 126, 130, 139, 148 – 151], никель [118, 124, 139, 140, 146, 152], кобальт [138, 139, 153 – 157] – и их бинарные смеси и сплавы с другими металлами: Co / Fe [156], Fe / Mo [121, 129, 158], Co / Mo [159, 160], Fe/Cu [134].

Использование бинарных составов может привести к повышению эффективности процесса роста УНМ. Так, в работах [159, 160] 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 [129] и метана с температурой пиролиза 680 °С.

Для эффективного роста нанотрубок необходимо, чтобы активные центры каталитической массы имели малые размеры. Использование высокодисперсных порошков с микрометрическими размерами, достижимыми путем механического диспергирования, представляется малоэффективным. В работе [161] 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 (G_c / G_k) 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) [149, 156, 157, 162], цеолиты [159, 160], силикогели, пористый Si, алюмогель и др. [46]. Роль носителей – предотвращение спекания металлических частиц катализатора, обеспечение их равномерного распределения в каталитической 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 [46, 124].

Труднодостижимая однородность распределения активных частиц катализатора в носителе может быть достигнута применением золь-гель-методов приготовления. Например, в работе [150] катализатор на основе железа готовили путем гидролиза тетраэтилсилосана в водном растворе нитрата 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.

Принципиально важное значение имеют природа и состав катализаторов пиролиза углеводородов. Именно они в значительной мере определяют температуру и давление при проведении процессов, характер получаемых нанотрубок (табл. 1.3 и 1.4).

1.3. Состав и условия применения бинарных порошкообразных катализаторов Me – Mo/носитель (А) при термическом активировании процесса получения УНТ [27]

А	Ме : Мо : А, моль Ме : Мо	Условия процесса			Продукты
		Исходные вещества	t , °C	P , атм	
Co : Mo					
MgO	(0...5) : (5...0) : 95*	CH ₄ (20 %) – H ₂	1000	1,0	Т-МУНТ, УНВ
MgO	5 : 1 : 94	CH ₄ (20 %) – H ₂	1000	1,0	Т-МУНТ, УНВ
MgO	2,5 : 2,5 : 95	C ₂ H ₂ (10 %) – H ₂	800	1,0	ОУНТ
MgO	1 : 4	CO (100 %)	700	1,0	ОУНТ
SiO ₂	0,5 : 1,5 : 98	CO (100 %)	750	5,0	ОУНТ
MgO	1,0 : 1,0 : 20	CH ₄ (9 %) – Ar	800...850	1,0	ДУНТ
Al ₂ O ₃	1 : 4 : 50**	CH ₄ (50 %) – Ar	550...850	1,0	МУНТ
Fe : Mo					
MgO	10 : 2,5 : 87,5	CH ₄ – C ₂ H ₄ – H ₂	900	–	Т-МУНТ
MgO	1,0 : 1,0 : 11*	C ₂ H ₂ (2 %) – Ar	800...950	–	ОУНТ
Al ₂ O ₃	1,0 : 0,16 : 10	CH ₄ (50 %) – H ₂	950	–	ОУНТ
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	1,0 : 0,17 : (16 + 16)	CH ₄	900	–	ОУНТ

* – массовые проценты; ** – массовое соотношение.

**1.4. Состав и условия применения бинарных порошковых катализаторов Me – Me'/A
(Me, Me' = Fe, Co или Ni, A – носитель) [27]**

Me – Me'/A	Me : Me', моль (Me : Me')	Условия процесса			Способ активирования	Продукты
		Исходные вещества	t , °C	P , атм		
Fe – Co / Цеолит	(0...5) : (5...0) : 95*	C ₂ H ₂ (10 %) – N ₂	700	1,0	Термический	Т-МУНТ, МУНТ
Fe – Co / MgAl ₂ O ₄	6,5 : 3,5 : 90	CH ₄ (18 %) – H ₂	700...1070	1,0	Термический	Т-МУНТ, УНВ
Fe – Co / Al ₂ O ₃	2,5** : 2,5 : 95	C ₂ H ₄ (27 %) – N ₂	1080	1,0	Термический	ОУНТ
Co – Ni / MgAl ₂ O ₄	80***	CH ₄ (18 %) – H ₂	1070	1,25	Термический	ОУНТ

* – массовые проценты;

** – отношение Fe : Co;

*** – содержание MgO около 97 мас. %.

До сих пор четко неясны факторы, определяющие скорость деструкции углеводородов и роста УНТ, что не позволяет получить аналитические выражения кинетических уравнений. Вместе с тем важнейшими факторами роста [27] считаются следующие:

1. Характер и природа реакций, протекающих как на поверхности катализатора, так и в газовой фазе. Однако только этим вряд ли можно объяснить экспериментально наблюдаемый факт влияния длины тонкопленочного катализатора на скорость образования и выход ОУНТ [27]. Так, на катализаторе Mo – Fe / Al₂O₃ с размером пленки 1 × 1 см УНТ из CH₄ не образуются. Вместе с тем, увеличение размера до 1 × 15 см приводит к росту "леса" УНТ.

2. Размер частиц катализатора. Поверхность катализаторов энергетически неоднородна, но при этом изотермы адсорбции на них ни исходных углеводородов, ни промежуточных продуктов неизвестны. На их поверхности могут протекать и вторичные процессы – утолщение нанотрубок в результате отложения аморфного углерода, адсорбции полиароматических соединений или графитизированных частиц.

Повышение температуры усиливает рост отложений, но, естественно, ингибирует процессы не только физической, но и химической адсорбции. Некоторые экспериментальные данные, характеризующие скорость роста УНТ, приведены в табл. 1.5. Легко видеть, что среди данных отсутствуют кинетические параметры. Табл. 1.5 включает лишь чисто технологические параметры – нет данных по константам скоростей, кажущейся энергии активации процесса. Исходя из табл. 1.5, даже из самых общих соображений нельзя ответить на вопрос, в каком режиме: кинетическом, диффузионном или смешанном реализуется процесс роста УНТ. Следовательно, не ясно как управлять его кинетикой.

**1.5. Скорость линейного роста УНТ как
функция условий реализации процесса [27]**

Реагент	Катализатор	t , °C	P , атм	Способ активирования	Морфология	Диаметр наночастиц, нм	Скорость роста, мкм/мин
CH ₄	NiO _x	700	1,0	Плазма	МУНТ	50...80	0,2
CH ₄ + H ₂	Fe + Ti	600	0,1	Плазма	Т-МУНТ	~ 5	~ 10
CH ₄	Fe	70	$2,6 \cdot 10^{-2}$	Плазма	МУНТ	20	5,4...16,8
C ₂ H ₂	Fe	750...950	1,0	Термический	МУНТ	30...130	0,5...2,0
C ₂ H ₂	Fe	750	1,0	Термический	МУНТ	10...15	20
C ₂ H ₂	Fe – Mo	730	1,0	Термический	ОУНТ + МУНТ	1...20	> 17
C ₂ H ₂	Ni	480	$(2,6 \cdot 13,0) \cdot 10^{-5}$	Термический	МУНТ	–	2,3
C ₂ H ₂	Fe + Mo	535...600	1,0	Термический	Т-МУНТ	–	12...30
C ₂ H ₄	Ni – Fe	850...1000	$3,2 \cdot 10^{-4}$	Плазма	МУНТ	10...50	0,25
C ₂ H ₅ OH	Co – Mo	800	$1,3 \cdot 10^{-2}$	Термический	ОУНТ	1,0...2,0	0,3
C ₂ H ₅ OH	Fe	900	1,0	Термический	ОУНТ	1,3...2,2	660

Кинетика процессов каталитического пиролиза углеводородов изучена крайне недостаточно. Так, порядок реакции по CH_4 меняется от 1,2 до 1,8 [27], средняя величина $\sim 1,5$. Это нельзя объяснить усилением параллельного некаталитического разложения метана с ростом $P(\text{CH}_4)$. Вклад некаталитического разложения метана при этом в общую скорость процесса в том и другом случае должен быть одинаков.

С другой стороны, получены экспериментальные результаты, указывающие, что формальный порядок пиролитического образования УНВ является функцией температуры, возрастая от $\sim 1,0$ (600°C) до $1,3$ (700°C). Получены и достаточно странные результаты, указывающие на независимость скорости пиролиза с образованием ОУНТ от $P(\text{CH}_4)$, т.е. на нулевой порядок реакции по метану. Это нельзя объяснить контролем процесса объемной или латеральной диффузии, при которых кинетический порядок должен быть равен 1 [164]. Скорее всего лимитирующей становится иная стадия многостадийного процесса, не связанная с участием углеродсодержащих частиц.

Изучение кинетики роста МУНТ при пиролизе C_2H_2 показало [27], что порядок реакции по ацетилену равен 1, а энергия активации составила $120\dots 160$ кДж/моль, что вновь указывает на кинетический контроль процесса ($T = 873\dots 953$ К, $P(\text{C}_2\text{H}_2) = 10$ кПа, катализатор – Fe).

В отсутствии его кинетических закономерностей, в принципе, нельзя рассматривать стадийный механизм синтеза УНТ. Для его даже предположительной формулировки необходимо знать порядки реакций по всем реагирующим веществам при постоянной температуре и в условиях постоянства активности катализатора. Необходимы данные по степеням заполнения поверхности катализатора молекулами реагентов или продуктами их деструкции. Только в этом случае можно, в первом приближении, сформулировать состав промежуточного комплекса.

Следует отметить, что необходимо исследовать и особенности латеральной диффузии частиц адсорбата на поверхности катализатора, как функции его природы, температуры системы и парциального (а не общего в системе) давления реагента. Без детального исследования этих процессов пока рано ставить вопрос о реально обоснованном механизме процесса. Тем более, что он сам или, по крайней мере, природа лимитирующей стадии, несомненно, являются функцией природы катализатора. Пока же в литературе [27] говорится о предполагаемом брутто-процессе или, вернее, о некоторых его стадиях, хотя, возможно, и лимитирующих.

Все рассмотренные подходы, их уточнение нуждаются в постановке специальных исследований, подчас весьма дорогостоящих. Но без получения соответствующих данных, причем не на одной, а на целом ряде систем: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ / катализатор, C_nH_{2n} / катализатор, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ / катализатор – нельзя создать научных основ синтеза УНТ каталитическим пиролизом. В таком случае будет отсутствовать прогнозная база и всякая научная работа обречена на использование метода последовательного приближения – метода чрезвычайно дорогостоящего и длительного.

В качестве базового метода, реализованного нами впоследствии для получения УНМ в промышленном объеме, использовалась методика, изложенная в [124].

Катализатор получали восстановлением в атмосфере водорода при 873 К прекурсора NiO/MgO , приготовленного осаждением 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 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. 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 РХТУ 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
$T, ^\circ\text{C}$	510	580	620	630	650
$D_{\text{МУНТ}}, \text{нм}$	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 [113, 164], исходя из предположения, что образование УНМ протекает по механизму "карбидного цикла" [165], 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 [166] 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 [122, 167], использовавшие железный катализатор, полагают, что рост нанотрубок протекает через образование раствора углерода в аустените ($\gamma\text{-Fe}$).

В работе [168], где для получения углеродных волокон использовался в качестве катализатора никель, авторы также не наблюдали образование карбида металла. В работе [169] 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 [118, 123, 169 – 175] и обзоры [114, 115, 176].

Авторы, изучавшие рост УНВ на частицах железа [167, 170, 171], 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. 1.26).

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 [170, 171], либо концентрации атомов С в растворе [167, 172]. Надо заметить, что авторы работы [167] показали, что при росте УНВ на частицах железа температурный градиент не может достичь заметных значений из-за высокой теплопроводности металла, а в работе [169] 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.

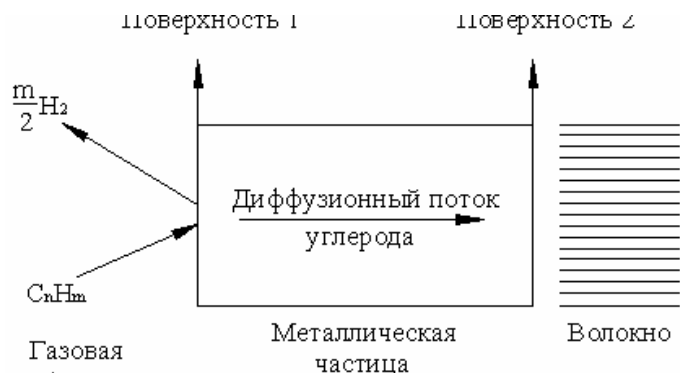


Рис. 1.26. Модель роста углеродных отложений [168]:

на поверхности 1 каталитической частицы происходит адсорбция и разложение углеводорода; на поверхности 2 – рост УНВ

Качественное описание образования УНТ разных типов с единой точки зрения предложено в [177]. В качестве базового механизма авторы рассматривают механизм пар – жидкость – кристалл и применяют его к разным наноуглеродным объектам. В частности, для образования ОУНТ авторы [178] дают чисто кинетическую иллюстрацию: отрыв искривленного моно-слоя (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. 1.27).

Образование УНВ на Ni-катализаторах, по мнению некоторых авторов [46], 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.

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 [179], показано, что широкие нанотрубки, которые первоначально

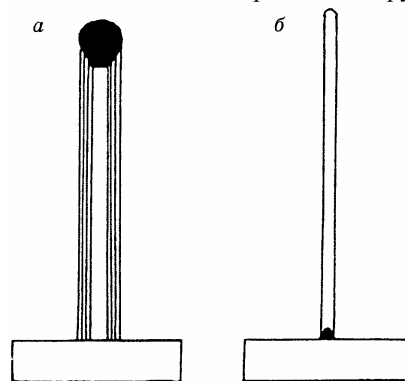


Рис. 1.27. Вершинный (а) и корневой (б) механизмы роста углеродных нанотрубок

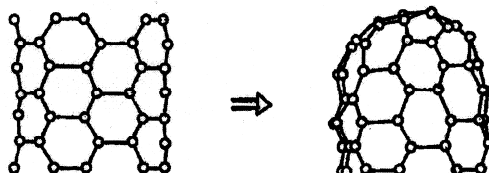


Рис. 1.28. Самопроизвольное закрытие трубки (5, 5) типа "подлокотник кресла". Болтающиеся связи на дне пассивируются атомами водорода.

Формирование структуры пятиугольников на верху нанотрубки приводит к закрытию шапочкой

чально 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 [180] показывает, что открытые концы малого диаметра ОУНТ закрываются самопроизвольно при экспериментальной температуре 2000...3000 К в графитовые структуры без остаточных болтающихся связей (рис. 1.28).

Реактивность нанотрубок с закрытыми концами 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.

Большинство предполагаемых механизмов влияния катализатора связано с предположением, что атомы металла занимают позиции на открытых краях прекурсорного фуллеренового кластера [181]. 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 отсутствии металлических частиц [181].

Картинки 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 [182]. 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. 1.29).

Такие атомы углерода мигрируют в энергетически преимущественные места – на вершину 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. 1.30).

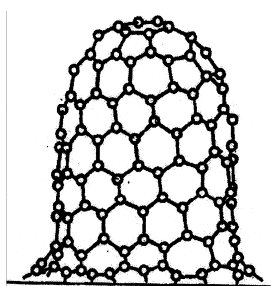


Рис. 1.29. Схема основного механизма роста.

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

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 [183] предложено классифицировать механизмы пиролизического синтеза УНМ на металлических катализаторах. Ниже приводится изложение этого подхода с комментариями Э.Г. Ракова [46].

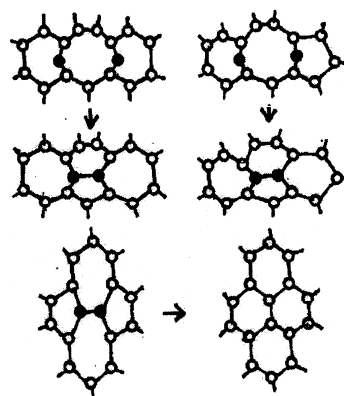


Рис. 1.30. Механизм образования гексагонов на основе нанотрубки путем формирования связи между парами связанных атомов на противоположной стороне гексагонов

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 температур 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 °C.

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 °C 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, пожалуй, о первой попытке непосредственно наблюдать за процессом поведения частиц Ni-катализатора на носителе $MgAl_2O_3$, которые провел С. Хелвег [184] 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.

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. Prassides, K. Fullerene-Based Materials / K. Prassides, H.W. Kato // Physical World. – 1992. – Vol. 4. – P. 44.
5. Heyney, P.A. The Fullerenes / Ed. by H.W. Kato, J.E. Fischer, D.E. Cox. – London : Pergamon Press, 1993. – P. 163.
6. Соколов, В.И. Фуллерены – новые аллотропные формы углерода, электронное строение и химические свойства / В.И. Соколов, И.В. Станкевич // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 5. – С. 455.
7. The decoration of carbon nanotubes by metal nanoparticles / C.N.R. Rao, R. Seshadri, A. Govindaraj, R. Sen // Materials of Science England. – 1995. – Vol. 15. – P. 209.
8. Елецкий, А.В. Фуллерены и структура углерода / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165, № 9. – С. 977.
9. Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters / R.M. Fleming, B. Hessen, T. Siegrist, A.R. Kortan, P. Marsh, R. Tycko, S. Dabbagh, R.C. Haddon // American Chemical Society. – 1991. – V. 481. – P. 25.
10. Вайнштейн, Б.К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах / Б.К. Вайнштейн. – М. : АН СССР, 1963. – 372 с.
11. Solid C₆₀: a new form of carbon / W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman // Nature. – 1990. – V. 347. – P. 354.
12. Fisher, J.E. Superconductivity in barium fulleride / J.E. Fisher, P.A. Heiney, A.R. McGinley // Science. – 1991. – V. 252. – P. 1288.
13. Особенность рентгенографического фазового состава фуллера C₆₀ / Ю.М. Королев, В.В. Козлов, В.М. Поликарпов, Е.М. Антипов // Высокомолекулярные соединения. – 2001. – Т. 43, № 11. – С. 1933 – 1940.
14. Синтез гексагональной плотноупакованной фазы фуллера C₆₀ / И.В. Архангельский, Е.В. Скокан, Ю.А. Великодный, В.В. Чернышев, А.Н. Сидоров // Доклады РАН. – 1998. – Т. 363, № 3. – С. 464.
15. Применение методов рентгенографии для характеристики структуры порошкообразного фуллера C₆₀ и фуллереновой сажи / Б.М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, С.Х. Табаров, А.А. Шепелевский, Л.А. Шибаев // Журнал технической физики. – 2005. – Т. 75, вып. 11. – С. 65 – 68.
16. Золотухин, И.В. Новые направления материаловедения : учеб. пособие / И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней. – Воронеж : ВГУ, 2000. – 360 с.
17. Бердоносков, С.С. Введение в неорганическую химию. / С.С. Бердоносков. – М. : Мир, 1994. – 103 с.
18. Фуллерены / Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский, И.В. Трушков, И.Н. Иоффе. – М. : Экзамен, 2005. – 688 с.

19. Рейнов, М.В. Образование [5, 6] и [6, 6]-открытых фуллероидных структур / М.В. Рейнов, М.А. Юровская // Успехи химии, 2007. – Т. 76, № 8. – С. 769 – 783.
20. Тарасов, Б.П. Водородсодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства / Б.П. Тарасов, Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Морачевский // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 2. – С. 150 – 166.
21. Ijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Ijima // Nature. – 1991. – Vol. 354, N 6348. – P. 56 – 58.
22. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис. – М. : Техносфера, 2003. – 336 с.
23. Третьяков, Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов / Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 8. – С. 731 – 763.
24. Ремпель, А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А.А. Ремпель // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 474 – 500.
25. Ролдугин, В.И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях / В.И. Ролдугин // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 2. – С. 123 – 156.
26. Сергеев, Г.Б. Нанохимия металлов / Г.Б. Сергеев // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 10. – С. 915 – 933.
27. Раков, Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе / Э.Г. Раков // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 1. – С. 3 – 26.
28. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных нанотрубок и материалов на их основе / А.В. Елецкий // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 2. – С. 330 – 344.
29. Петрий, О.А. Размерные эффекты в электрохимии / О.А. Петрий, Г.А. Цирлина // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 4. – С. 330 – 344.
30. Хазе, Р. Термодинамика необратимых процессов / Р. Хазе. – М. : Мир, 1967. – 544 с.
31. Штиллер, В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика / В. Штиллер. – М. : Мир, 2000. – 176 с.
32. Ефремов, И.Ф. Периодические коллоидные структуры / И.Ф. Ефремов. – Л. : Химия, 1971. – 186 с.
33. Daenen, M. The wondrous world of carbon nanotubes / M. Daenen et al. // Eindhoven: Eindhoven university of technology. – 2003. – 96 p.
34. Liu, J. Fullerene pipes / J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai // Science. – 1998. – Vol. 280. – P. 1253 – 1259.
35. Дьячков, П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П.Н. Дьячков. – М. : БИНОМ ; Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.
36. Classifications for double-walled carbon nanotubes / A. Charlier, E. McRae, R. Heyd, M. F. Charlier, D. Moretti // Carbon. – 1999. – Vol. 37. – P. 1779.
37. 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.
38. 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.
39. 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.
40. Enrichment of small-diameter double-wall carbon nanotubes synthesized by catalyst-supported chemical vapor deposition using zeolite supports / H. Mura-matsu, 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.
41. 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.
42. Liu, M.L. Structures of the helical carbon nanotubes / M.L. Liu, J.M. Cowley // Carbon. – 1994. – Vol. 32. – P. 393.
43. Liu, M. Structures of carbon nanotubes studied by HRTEM and nano-diffraction / M. Liu, J.M. Cowley // Ultramicroscopy. – 1994. – Vol. 53. – P. 333.
44. 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.
45. Раков, Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – С. 41.
46. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены : учеб. пособие / Э.Г. Раков. – М. : Логос, 2006. – 376 с.
47. Бучаченко, А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века / А.Л. Бучаченко // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 5. – С. 419 – 437.
48. 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.
49. Пул, Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М. : Техносфера, 2004. – 328 с.
50. 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.
51. Золотухин, И.В. Углеродные нанотрубки и нановолокна / И.В. Золотухин, Ю. Е. Калинин. – Воронеж : ВГУ, 2006. – 228 с.
52. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А.В. Елецкий // Успехи химии. – 2007. – Т. 77, № 3. – С. 233 – 274.
53. 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.
54. 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.
55. 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.

56. 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.
57. 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.
58. 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.
59. 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.
60. 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.
61. 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.
62. Intrinsic thermal vibrations of suspended doubly clamped single-wall carbon nanotubes / B. Babic, J. Furer, S. Sahoo, Sh. Farhangfar, C. Schönenberger // *NanoLetters*. – 2003. – Vol. 3(11) – P. 1577 – 1580.
63. 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.
64. 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.
65. 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.
66. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 401 – 438.
67. De Heer, W. Carbon fiber-based field emission devices / W. De Heer, A. Chatelain, D. Ugarte // *Science*. – 1995. – Vol. 270. – P. 1179–1180.
68. Ajayan, P. Controlled synthesis and metal-filling of aligned carbon nanotubes / P. Ajayan, S. Iijima // *Nature*. – 1993. – Vol. 361. – P. 333–334.
69. Золотухин, И.В. Фуллерит – новая форма углерода / И.В. Золотухин // *Соровский образовательный журнал*. – 1996. – Т. 2. – С. 51 – 56.
70. Елецкий, А.В. Эндоздральные структуры / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 2000. – Т. 170, № 2. – С. 113 – 142.
71. 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.
72. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945 – 972.
73. Rakov, E.G. Chemistry of carbone nanotube / E.G. Rakov // *Handbook of Nanomaterials* / Ed. Yu. Golotsi. – 2006. – P. 103 – 174.
74. Ijima, S. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter / S. Ijima, T. Ichihashi // *Nature*. – 1993. – Vol. 363. – P. 603 – 605.
75. 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.
76. Ijima, S. Growth model for carbon nanotubes / S. Ijima, P.M. Ajayan, T. Ichihashi // *Physics Review Letters*. – 1992. – N 69. – P. 3100 – 3105.
77. Colbert, D.T. Growth and sintering of fullerene nanotubes / D.T. Colbert et al. // *Science*. – 1994. – Vol. 266. – P. 1218 – 1222.
78. 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.
79. 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.
80. 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.
81. 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.
82. 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.
83. 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.
84. 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.
85. 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.
86. 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.
87. 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.
88. 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.
89. Kong, J. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers / J. Kong et al. // *Carbon*. – 1998. – Vol. 39, N 6705. – P. 878 – 881.

90. Yose-Yacaman, M. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure / M. Yose-Yacaman et al. // *Applied Physics Letters*. – 1993. – Vol. 62. – P. 657.
91. Ivanov, V. The study of carbon nanotubes produced by catalytic method / V. Ivanov et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1994. – Vol. 223. – I. 4. – P. 329 – 335.
92. Ivanov, V. Catalytic production and purification of nanotubes having fullerene-scale diameters / V. Ivanov et al. // *Carbon*. – 1995. – Vol. 33. – P. 1727 – 1738.
93. 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.
94. Hernardi, K. Fe-catalyzed carbon nanotube formation / K. Hernardi // *Carbon*. – 1996. – Vol. 34. – I. 10. – P. 1249 – 1257.
95. Song, I.K. The growth mode change in carbon nanotube synthesis in plasma-enhanced chemical vapor deposition / I.K. Song // *Diamond and Related Materials*. – 2004. – Vol. 13. – P. 1210 – 1213.
96. Schneider, J.J. Template synthesis of carbon nanotubes / J.J. Schneider et al. // *Nanostruct. Materials*. – 1999. – N 12. – P. 83.
97. Che, G. Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method / G. Che et al. // *Chemical Materials*. – 1998. – Vol. 10. – I. 1. – P. 260 – 267.
98. Che, G. Carbon nanotube membranes for electrochemical energy storage and production / G. Che et al. // *Nature*. – 1998. – Vol. 346, N 6683. – P. 346 – 349.
99. Раков, Э.Г. Направления непрерывного производства углеродных нановолокон и нанотрубок / Э.Г. Раков // *Химическая технология*. – 2003. – № 10–11. – С. 2 – 7.
100. 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.
101. 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.
102. Terrones, M. Controlled production of aligned-nanotube bundles / M. Terrones et al. // *Nature*. – 1997. – Vol. 388, N 6637. – P. 52 – 55.
103. 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.
104. 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.
105. 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.
106. Saito, Y. Bamboo-shaped carbon tube filled partially with nickel / Y. Saito, T. Yoshikawa // *Journal of Crystal Growth*. – 1993. – Vol. 134. – P. 154 – 156.
107. 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.
108. 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.
109. 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.
110. 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.
111. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М. : Издательский центр "Академия", 2005. – 192 с.
112. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945 – 972.
113. 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.
114. 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.
115. Фурсиков, П.В. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок / П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов // *International Science Journal Alternative. Energy Ecology*. – 2004. – № 10. – С. 24 – 40.
116. 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.
117. 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.
118. 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.
119. 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.
120. 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.
121. 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.
122. Qin, L.C. Twisting of single – walled carbon nanotube bundles / L.C. Qin, S. Lijima // *Materials Letters*. – 1997. – Vol. 30. – P. 311 – 314.

123. Yang, R.T. Kinetic theory for predicting multicomponent diffusivities from purecomponent diffusivities for surface diffusion and diffusion in molecular sieves / R.T. Yang, J.P. Chen // *Journal of Catalysis*. – 1989. – Vol. 115, N 1. – P. 52 – 64.
124. 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.
125. 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.
126. 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.
127. Jaeger, H. The dual nature of vapour-grown carbon fibres / H. Jaeger, T. Behrsing // *Composites Science and Technology*. – 1994. – Vol. 51. – P. 231 – 242.
128. Раков, Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // *Успехи химии*. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 41 – 59.
129. 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.
130. Delzeit, L. Nanoconduits and nanoreplicants / L. Delzeit, C.V. Nguyen, R. M. Stevens et al. // *Nanotechnology*. – 2002. – Vol. 13. – P. 280 – 284.
131. Kuvshinov, G.G. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition / G.G. Kuvshinov, Yu.L. Mogilnykh, D.G. Kuvshinov et al. // *Carbon*. – 1999. – Vol. 37, N 8. – P. 1239 – 1246.
132. 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.
133. 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.
134. 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.
135. 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.
136. 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.
137. 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.
138. 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.
139. Ivanov, V. Catalytic production and purification of nanotubes having fullerene-scale diameters, Carbon / V. Ivanov, A. Fonseca, J.B. Nagy et al. // *Carbon*. – 1995. – Vol. 33, N 12. – P. 1727 – 1738.
140. 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.
141. 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.
142. 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.
143. 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.
144. 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.
145. Patterned growth of single-walled carbon nanotubes on full 4-inch wafers / N.R. Franklin, Y. Li, R.J. Chen, A. Javey, H. Dai // *Applied Physics Letters*. – 2001. – Vol. 79, N 27. – P. 4571 – 4573.
146. Раков, Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон / Э. Г. Раков // *Российский химический журнал*. – 2004. – Т. 48, № 10. – С. 12 – 20.
147. 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.
148. 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.
149. 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.
150. 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.
151. 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.
152. 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.
153. 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.
154. 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.

155. 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.
156. 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.
157. 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.
158. 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.
159. 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.
160. 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.
161. 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.
162. Радужкевич, Л.В. Углеродные наноструктуры для альтернативной энергетики / Л.В. Радужкевич, В.М. Лукьянович // *Журнал физической химии*. – 1952. – Т. 26, № 1. – С. 88 – 95.
163. Цыганкова, Л.Е. Некоторые закономерности кинетики гетерогенных процессов лимитируемых латеральной диффузией / Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович // *Журнал физической химии*. – 1983. – Т. 53, № 1. – С. 946 – 950.
164. Французов, В.К. Химия твердого топлива / В.К. Французов, Б.В. Пешнев. – 1997. – № 3. – С. 76 – 88.
165. Буянов, Р.А. Закоксование катализаторов / Р.А. Буянов. – Новосибирск : Наука, 1983. – 208 с.
166. Alstrup, I.J. Carbon structures grown from decomposition of a phenylacetylene and thiophene mixture on Ni nanoparticles / I.J. Alstrup // *Journal of Catalysis*. – 1988. – Vol. 104. – P. 241.
167. 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.
168. 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.
169. 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.
170. 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.
171. 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.
172. 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.
173. Yang, R.T. Production of dry air by isentropic mixing / R.T. Yang, K.L. Yang // *Journal of Catalysis*. – 1985. – Vol. 93, N 1. – P. 182 – 185.
174. 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.
175. Snoeck, J.-W. Kinetic study of the carbon filament formation by methane cracking on a nickel catalyst / J.-W. Snoeck, G.F. Froment, M. Fowles // *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 169, N 1. – P. 250 – 262.
176. Rodriguez, N.M. Carbon fiber-based field emission devices / N.M. Rodriguez // *Journal of Material Research*. – 1993. – Vol. 8, N 12. – P. 3233 – 3250.
177. 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.
178. Дюжев, Г.А. Дуговой разряд с испаряющимся анодом. (Почему род буферного газа влияет на процесс образования фуллеренов?) / Г.А. Дюжев, Н.К. Митрофанов // *Журнал технической физики*. – 1978. – Т. 48. – С. 2500 – 2508.
179. Electronic structure at carbon nanotube tips / Charlier, X. Blasé, A. de Vita, R. Car // *Applied Physics Letters*. – 1999. – A68. – P. 267 – 272.
180. Guo, N. Self-assembly of tubular fullerenes / N. Guo, B. Nikolaev, A.G. Rinzler et al. // *Journal Physics Chemistry*. – 1995. – Vol. 99. – P. 10694.
181. 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.
182. 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.
183. Kuznetsov, V.L. Mechanism of carbon filaments and nanotubes formation on metal catalysts / V.L. Kuznetsov, Eds.S. Gucery, 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.
184. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth / S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Serhested, P.L. Hansen, B.S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov // *Nature*. – 2004. – Vol. 427. – P. 426 – 429.

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 нанообразований 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.

2.1. 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. 2.1).

В работе [1] описан цилиндрический кварцевый реактор для синтеза углеродных нанотрубок объемом $2,1 \text{ дм}^3$ с перемешиванием слоя катализатора путем вращения реактора электроприводом со скоростью $60 \dots 90 \text{ мин}^{-1}$. 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°C . По достижении этой температуры в реактор подавали газовую смесь этилена ($400 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$) и водорода ($200 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$). После этого аргон отключали, а выходящие из реактора газы отводили из кварцевой трубки и сжигали.

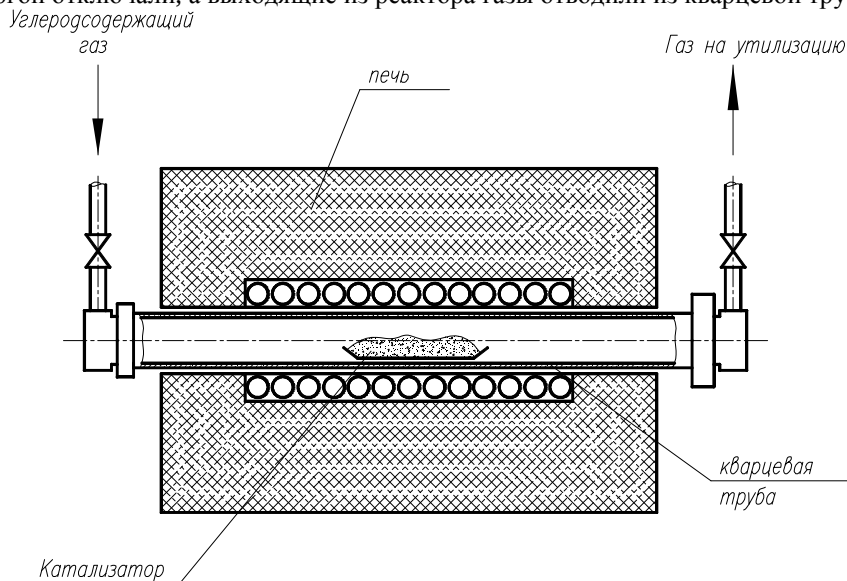


Рис. 2.1. Схема горизонтального периодического реактора для пиролиза углеродсодержащих газов

Ряд установок был разработан в РХТУ им. Д.И. Менделеева. На рис. 2.2 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 $\sim 250^\circ\text{C}$, происходит

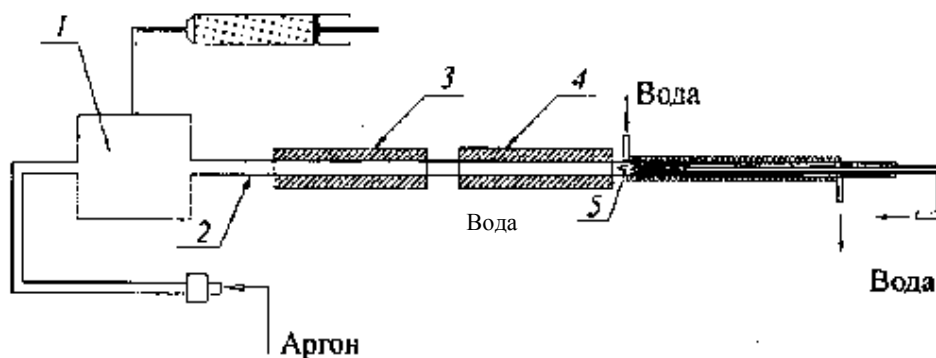


Рис. 2.2. Схема экспериментальной установки для синтеза УНТ методом каталитического пиролиза углеводородов:

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

испарение углеводорода и начинается процесс разложения металлсодержащей соли. Далее аэрозоль попадает в зону печи пиролиза, температура в которой составляет $\sim 950^\circ\text{C}$. 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.

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 $\sim 150\ldots 200$ 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.

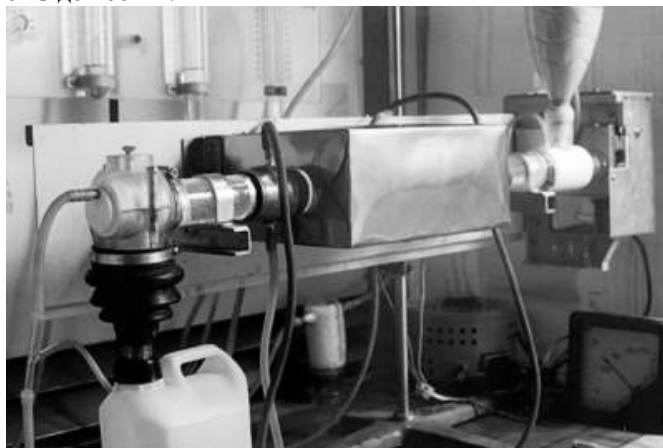


Рис. 2.3. Реактор непрерывного синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом метана с шнековым реактором

Непрерывно действующие реакторы имеют известные преимущества перед реакторами периодического действия. Фотография такого реактора, также разработанного в РХТУ им. Д.И. Менделеева, представлена на рис. 2.3.

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 $900\ldots 950^\circ\text{C}$ на катализаторе протекает пиролиз метана с образованием углеродных нанотрубок. Производительность реактора в зависимости от состава катализатора и расхода метано-водородной смеси $0,5\ldots 5$ г наноматериалов в час. Продукт представляет собой смесь углеродных нанотрубок с преобладанием двух-четырёхслойных с удельной поверхностью $600\ldots 1000$ 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. 2.4. Реактор работает на $\text{Co}_{0,0125}\text{Mo}_{0,0375}\text{Mg}_{0,950}$ -катализаторе.

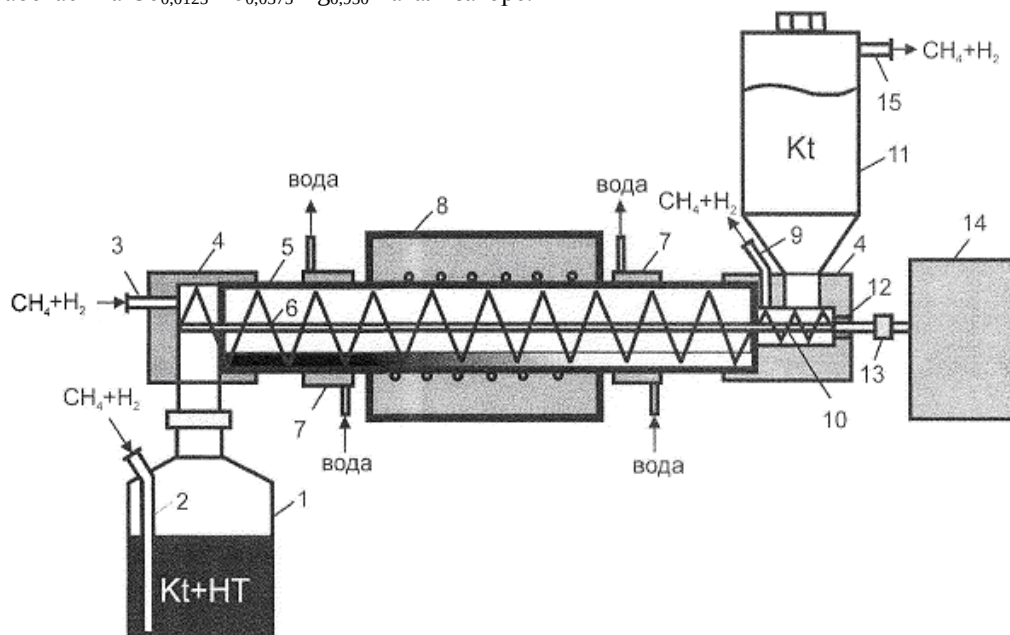


Рис. 2.4. Схема реактора непрерывного синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом метана с шнековым реактором:

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: $1,5 \text{ г}_\text{с}/\text{г}_\text{кт}$ а производительность реактора: $0,45 \text{ г}_\text{с}/\text{ч}$. Нагрузка реактора по катализатору составляла: $0,3 \text{ г}_\text{кт}/\text{ч}$.

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 pH суспензии постоянно находился на уровне ~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 размещалась 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. 2.5.

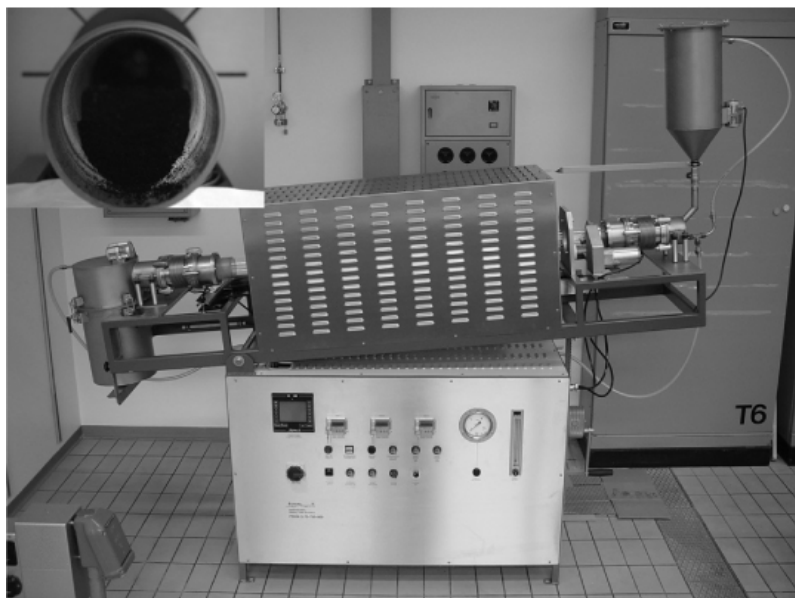


Рис. 2.5. Установка каталитического синтеза многослойных углеродных нанотрубок [5]

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 отмычка 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. 2.6.

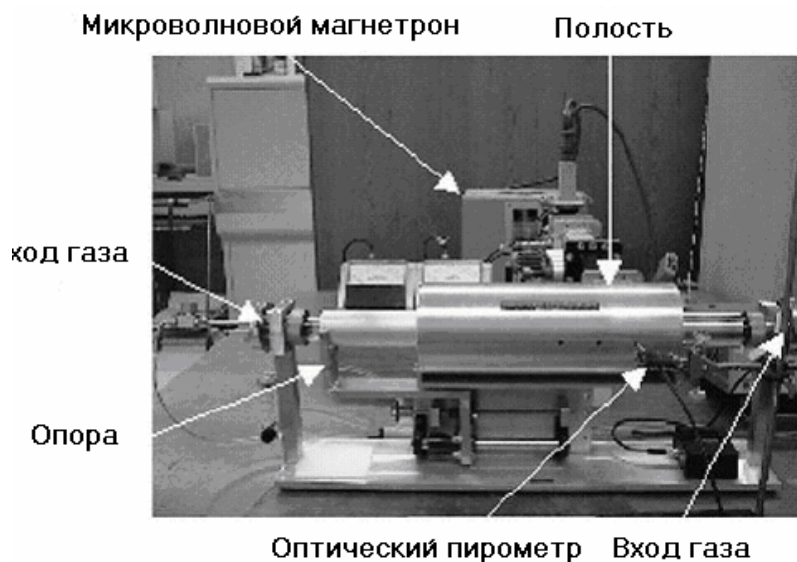


Рис. 2.6. Микроволновая ХОП-система для производства УНТ [6]

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 °C. 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 °C. После реакции, длившейся 30 мин, углеродный продукт отделялся от подложки и представлял собой порошок черного цвета. Изучение с помощью СЭМ показало, что продукт представляет собой многослойные нанотрубки до 26 слоев толщиной 20...30 нм и длиной несколько микрон.

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 устойчиво-

стью, 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. 2.7), 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.

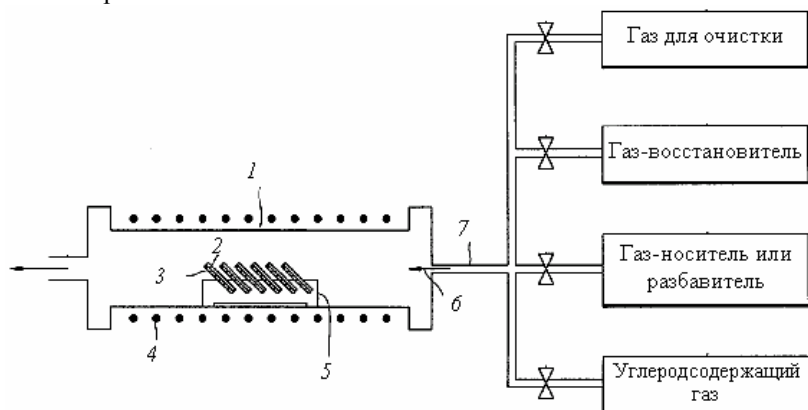


Рис. 2.7. Схема реактора для получения УНТ [7]:

1 – печь; 2 – подложка; 3 – слой катализатора; 4 – электрический нагреватель;
5 – желоб; 6 – поток реагентного 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. 2.8), обеспечивающая синтез наноуглерода на движущихся подложках.

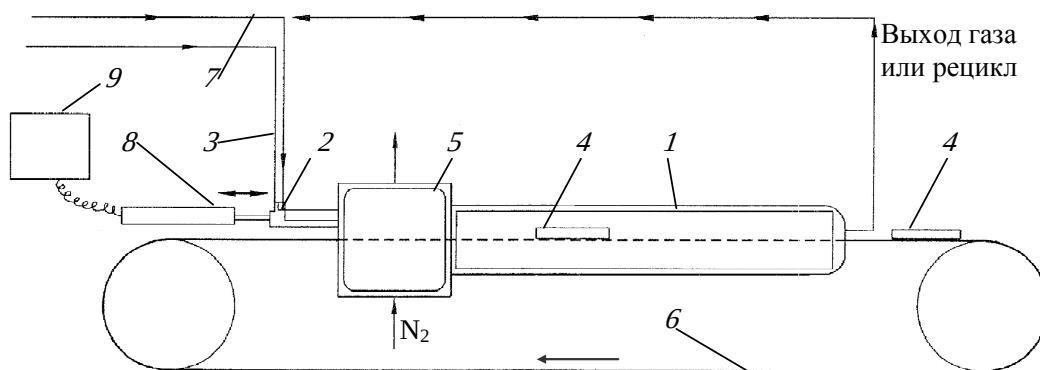


Рис. 2.8. Схема реактора с движущимися подложками [8]:

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. 2.9, 2.10) этой фирмы позволяет обеспечить:

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



Рис. 2.9. Установка CN-CVD-100



Рис. 2.10. Установка CN-CVD-400/800



Рис. 2.11. Установка GN-CVD-300



Рис. 2.12. 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. 2.11). 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. 2.12) 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 2.13 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.

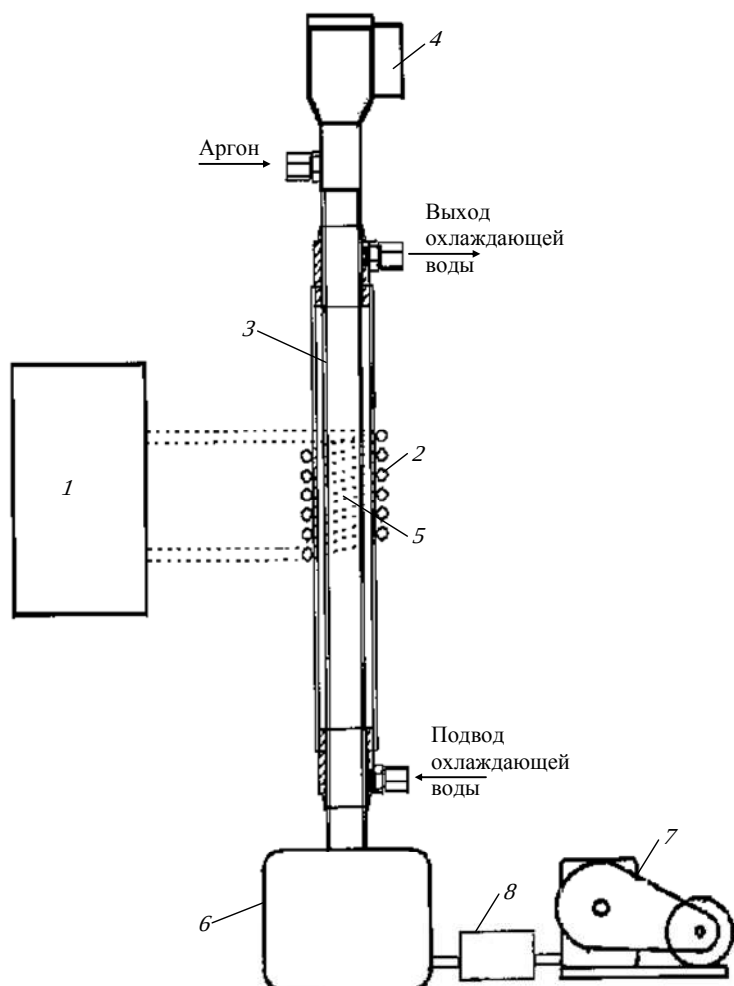


Рис. 2.13. Схема реактора синтеза УНТ [9]

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-

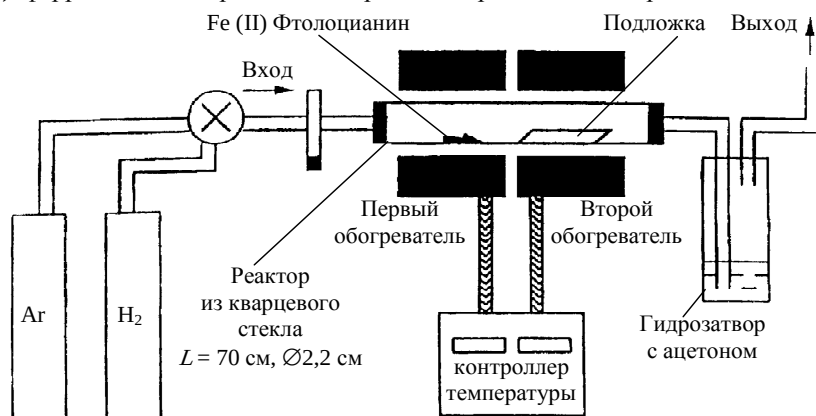


Рис. 2.14. Реактор для получения УНТ, имеющий две зоны обогрева [10]

ложка с каталитическим слоем, содержащим переходные металлы, такие, как Fe, Co, Al, Ni, Mn, Pd, Cr, их сплавы или оксиды (рис. 2.14). 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. 2.15) 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 $5 \dots 100 \text{ мг/см}^2$. При нанесении катализатора могут использоваться различные методы, такие как электрохимическое осаждение, напыление, золь-гель технология, химическое осаждение и др.

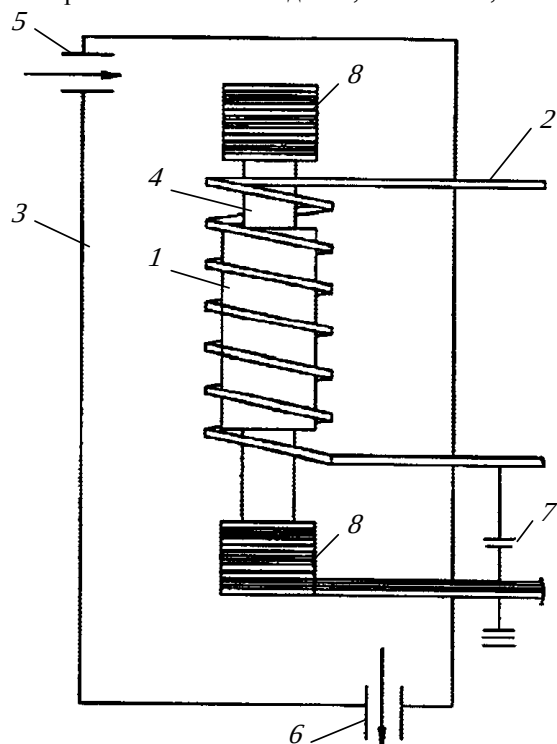


Рис. 2.15. Схема реактора синтеза УНМ [11]:

- 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 $600 \dots 900^\circ\text{C}$, а подложка 4 до температуры $650 \dots 900^\circ\text{C}$. Далее в реакционную камеру 3 в течение $5 \dots 30$ 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 ($1 \dots 100$ торр) составляет $2 \dots 50 \text{ см}^3/\text{мин}$. Рост углеродных нанотрубок на подложке с катализатором происходит в радиальном направлении, и они легко могут быть удалены с подложки.

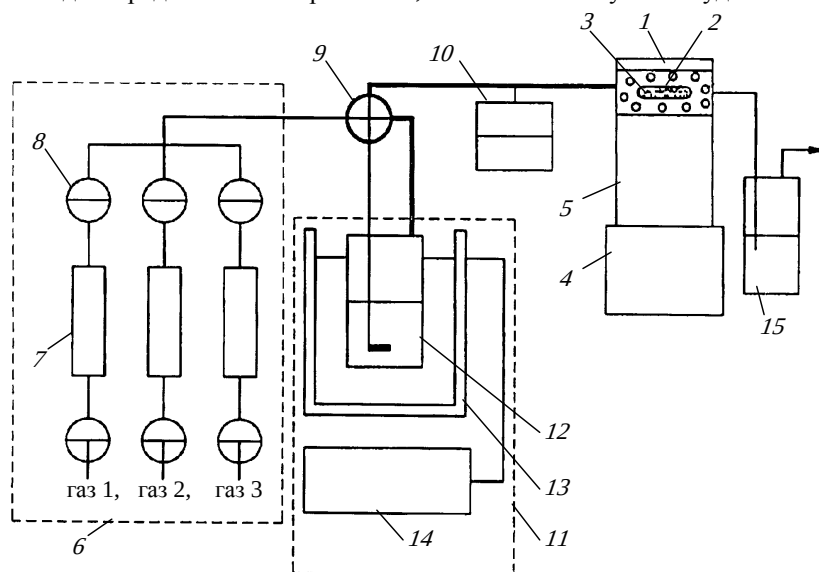


Рис. 2.16. Схема установки для синтеза УНТ [12]:

- 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 – смешительный коллектор; 10 – контроллер температуры; 11 – блок
 подготовки углеродсодержащего газа; 12 – испаритель для жидких катализаторов или каталитических прекурсоров; 13 – водя-
 ная 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. 2.16.

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. 2.17), в которую подается питателем катализатор, получаемый сушкой при нормальной температуре водного раствора

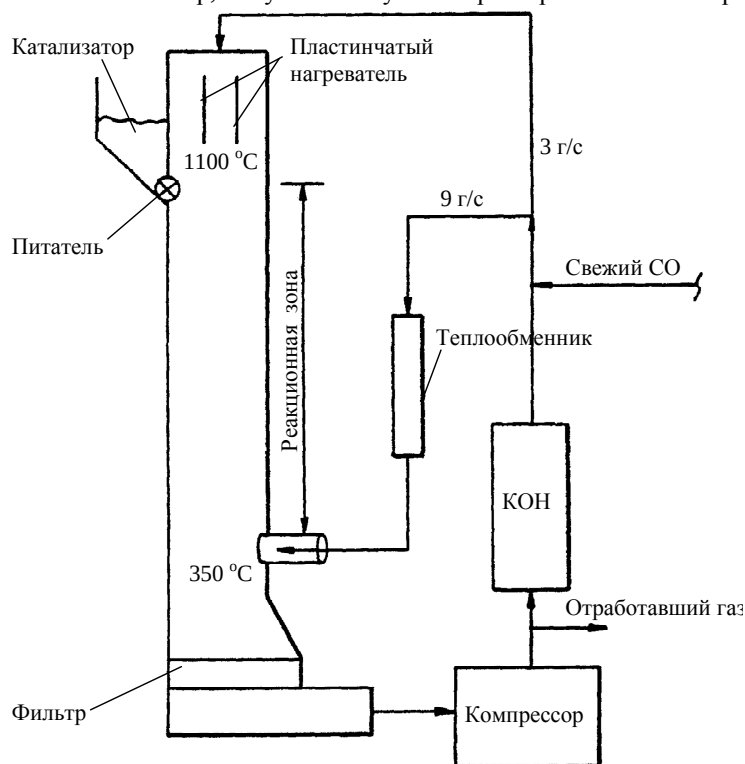


Рис. 2.17. Схема установки синтеза УНВ [13]

крахмала (2 %) с $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. 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.

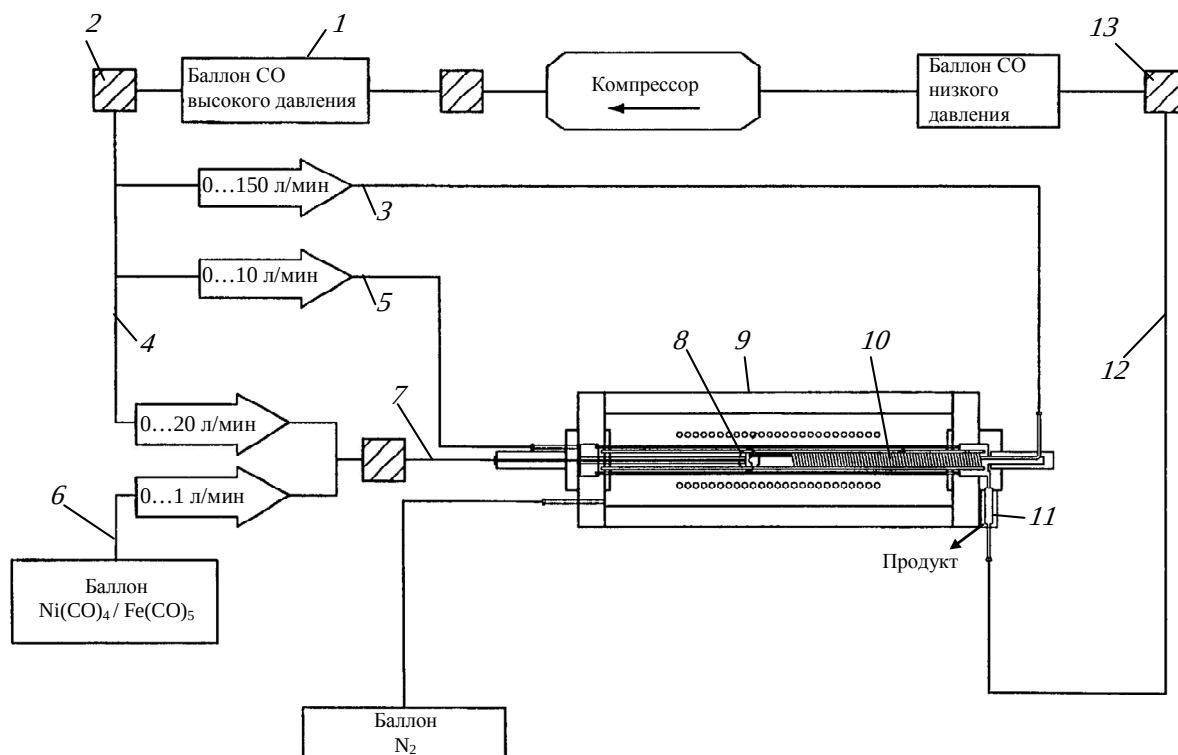


РИС. 2.18. СХЕМА УСТАНОВКИ СИНТЕЗА УНМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ [14]:

1 – БАЛЛОН С СО; 2 – ФИЛЬТР; 3 – ПОТОК ЧИСТОГО МОНООКСИДА УГЛЕРОДА; 4 – ТРАНСПОРТНЫЙ ПОТОК; 5 – ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ ПОТОК СО;
6 – ЛИНИЯ ПОДАЧИ КАТАЛИЗАТОРНОГО ПРЕКУРСОРА; 7 – ПОТОК СО С КАТАЛИЗАТОРОМ; 8 – ЗОНА СМЕШЕНИЯ; 9 – РЕАКТОР;
10 – ЗОНА РОСТА И ОТЖИГА; 11 – СЕПАРАТОР; 12 – ЛИНИЯ РЕЦИКЛА; 13 – ФИЛЬТР ОТДЕЛЕНИЯ CO_2

Интересный вариант высокотемпературного диспропорционирования монооксида углерода с использованием катализаторных прекурсоров (рис. 2.18) предложен в [14].

Установка включает источник СО 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 СО 4 с катализатором 7 и чистый поток СО 3 вводятся в зону смешения 8 ректора 9. Нагретый поток 3 вводится в зону смешения 8, в которую одновременно поступает СО, 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 поступает в сепаратор 11, где происходит отделение твердого продукта от газа, который по линии рецикла 12 направляется в фильтр для отделения CO_2 13. Кроме этого, для выравнивания давления в реакторе предусмотрена подача под давлением азота в один из контуров реактора.

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 [15] предложен пиролитический метод синтеза УНМ, лишенный указанных ограничений.

Для реализации предлагаемого метода использовалась экспериментальная установка, схема которой показана на рис. 2.19.

Нагрев реакционной смеси осуществлялся с помощью графитового резистивного нагревателя, введенного во внутреннее пространство реактора. Это позволило 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

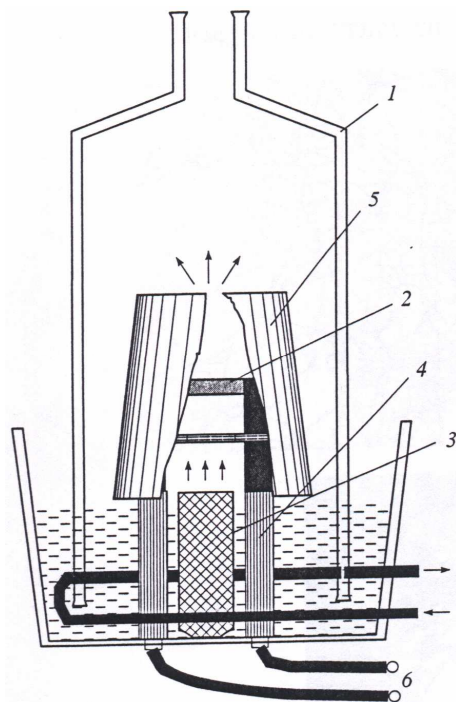


Рис. 2.19. Схема установки для синтеза наноматериалов:
 1 – кварцевый реактор; 2 – графитовый нагреватель; 3 – источник реagenta;
 4 – токовводы; 5 – колокол из стеклоглерида; 6 – источник тока

температуру подложки, на которую осаждается продукт. Таким образом, в предлагаемом методе пиролиз реagenta 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 реagenta. Это достигалось максимально близким расположением охлаждаемого источника реagenta 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 реagenta 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 $\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}$).

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

Оригинальная конструкция реактора непрерывного действия описана в патенте [16]. Суть патента – способ и аппаратура для производства УНТ, не имеющих дефектов. В основе аппаратуры – 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 контролируются качество и форма получаемых УНТ.

Ниже рассмотрим устройство основного реактора (рис. 2.20, 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.

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 1 и внешняя 3 камеры разбиты на секции так, что поступающие газы, необходимые на различных стадиях синтеза, от входных патрубков 4–10 движутся в радиальном направлении к периферии через слой катализатора и попадают в соответствующие секции внешней камеры 3, откуда удаляются через выходные патрубки 11–17.

На рис. 2.20, б показан разрез реактора в зоне подвода реagenta. 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);

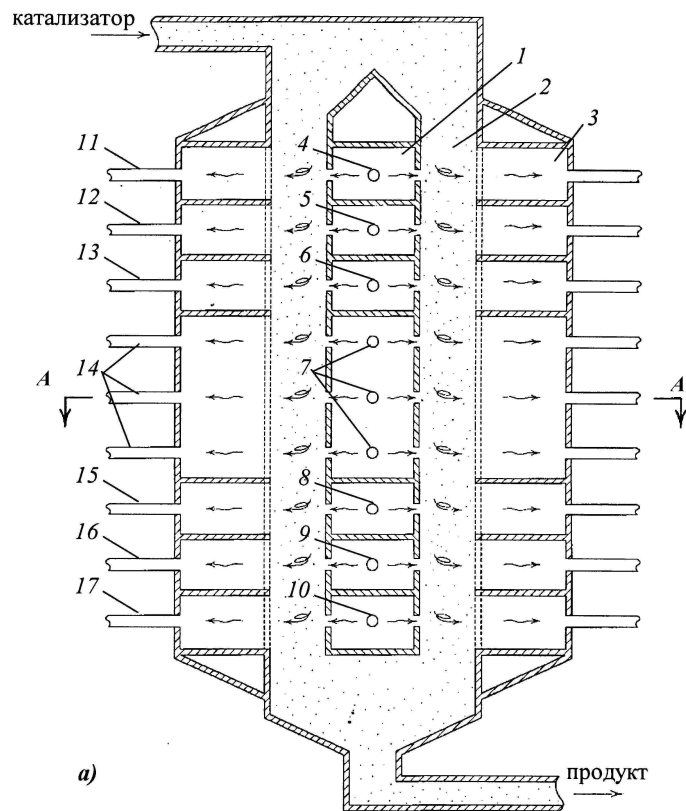


Рис. 2.20. Вид продольного сечения реактора для получения УНТ (а); поперечное сечение реактора по линии А-А (б):

- 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

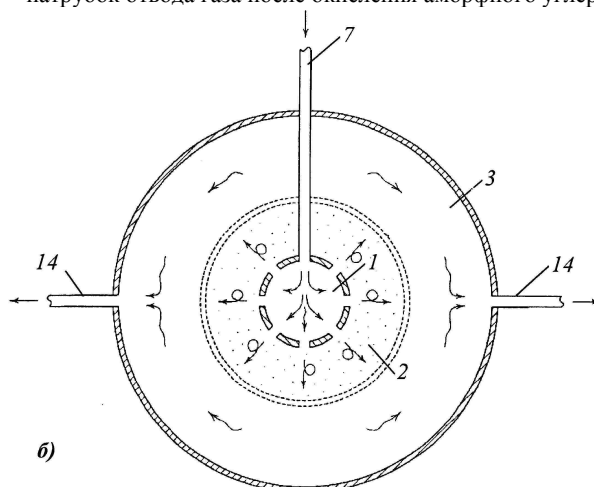


Рис 2.20. Продолжение

4) реагентный углеродсодержащий газ для получения углеродных нанотрубок (CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 или их смеси при температуре $500 \dots 1200^\circ\text{C}$);

5) постреагентный газ для вытеснения углеродсодержащих газов из слоя частиц (He , Ar , N_2 под давлением с температурой $300 \dots 500^\circ\text{C}$);

6) охлаждающий газ (He , Ar , N_2 с температурой $0 \dots 300^\circ\text{C}$);

7) газ для выжигания аморфного углерода, содержащий $2 \dots 5\%$ O_2 с температурой $280 \dots 300^\circ\text{C}$.

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. 2.21).

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 ожижаются потоком углеродсодержащего газа, поступающего по патрубку 4. В ходе роста нанотрубок в ожиженном слое катализатора легкая фракция может покидать вместе с газообразными продуктами пиролиза реактор 1, поэтому на выходе устанавливается сепаратор 5 для отделения легкой фракции ката-

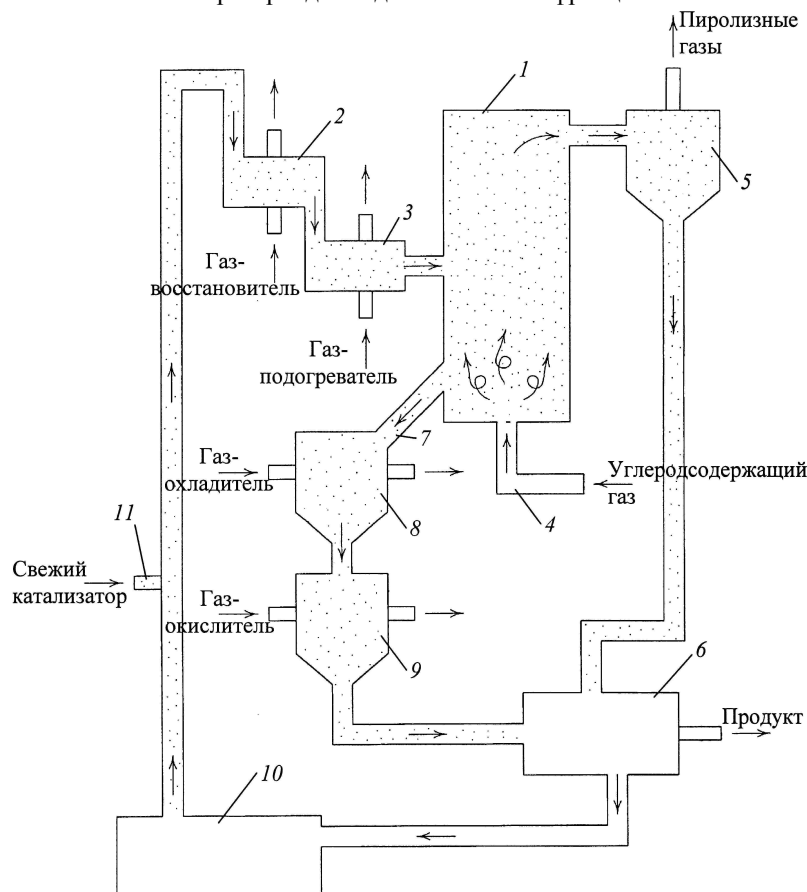


Рис. 2.21. Схема непрерывно действующей установки для производства углеродных нанотрубок

лизатора. 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 новизну изобретения. В процесс производства углеродных нанотрубок входит следующее:

- 1) Каталитически активные частицы металла в структуре инертного носителя вводятся в реактор для разложения углеродсодержащего газа.
- 2) Удаляется воздух из каталитической массы.
- 3) Обеспечиваются условия измельчения каталитических частиц.
- 4) Каталитическая масса предварительно нагревается до температуры синтеза.
- 5) Формируются УНТ в потоке углеродсодержащего газа, прогретого до температуры реакции.
- 6) Углеродсодержащий газ очищается от каталитических частиц, принимавших участие в синтезе УНТ.
- 7) Частицы катализатора после реакции охлаждаются.
- 8) Аморфный углерод удаляется путем воздействия окислителя, и формируются фактически чистые каталитические частицы.
- 9) Обрабатываются каталитические частицы для разделения инертного носителя и частиц активного металла.
- 10) Обрабатывается катализатор для разделения УНТ и катализатора.
- 11) Осуществляется восстановление компонентов катализатора, его регенерация и ввод катализатора в реактор.

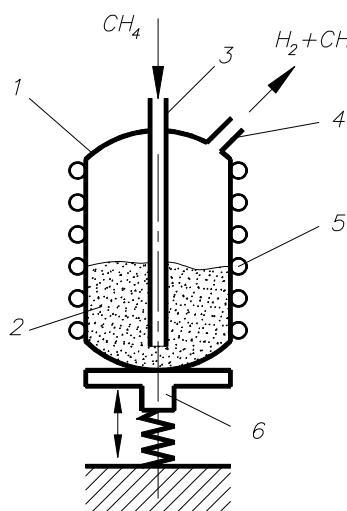


РИС. 2.22. СХЕМА АППАРАТА С ВИБРООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

2.2. 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 [17].

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. 2.22).

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.

Для предотвращения агломерации в работе [18] предложено в слой мелкодисперсного катализатора на основе никеля добавлять инертный материал. При этом массовое отношение инертного материала к катализатору составляет не менее 15 %.

В том же патенте представлена схема установки для получения углеродного материала в аппарате с виброприводом. Реактор (рис. 2.23) состоит из корпуса 1, в котором помещен слой катализатора 2, газораспределительной решетки 3, отводящего патрубка 4 и нагревателя 5. Слой катализатора в реакторе виброожижается с помощью вибратора 6, подключенного к корпусу реактора. Вибрация осуществляется в вертикальном направлении с амплитудой 0,5 мм и частотой 50 Гц.

В качестве нагревателя используется электронагреватель. В качестве вибратора – электромагнитный вибратор. Газораспределительная решетка выполнена из пористой меди.

При синтезе углеродного материала в реактор 1 засыпают слой гранулированного катализатора и инертного материала (углерода или оксида алюминия). Под газораспределительную решетку 3 подают углеводородсодержащий газ. Слой катализатора и инертного материала виброожижают с помощью вибратора 6, подключенного к корпусу реактора. Наличие инертного материала препятствует агломерации катализатора и его быстрой дезактивации.

К существенному недостатку такой конструкции следует отнести возможность забивания пористой перегородки мелкодисперсным катализатором и углеродным продуктом.

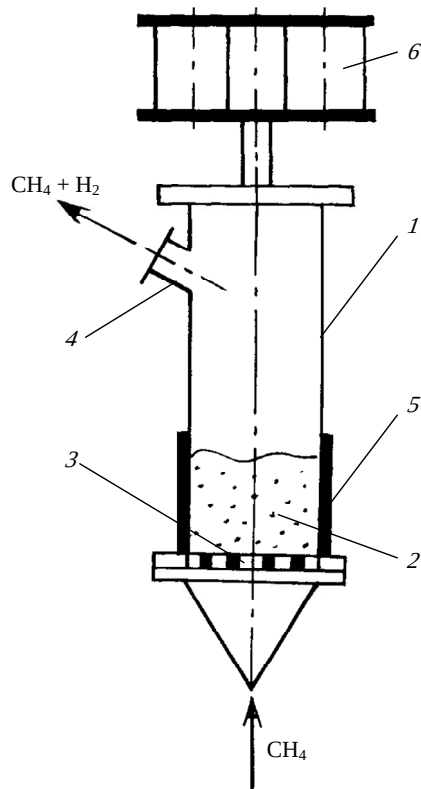


Рис. 2.23. Схема реактора с виброожиженным слоем катализатора:
1 – корпус; 2 – слой катализатора; 3 – газораспределительная решетка;
4 – отводящий патрубок; 5 – нагреватель; 6 – вибратор

В патенте на полезную модель [19] представлен вариант реактора с виброожиженным слоем, имеющий рециркуляционный газовый контур (рис. 2.24).

Корпус 1 снабжен верхней обечайкой 3, конической переходной вставкой 4 и закрыт крышкой 2. На внешней стороне корпуса 1 установлен нагреватель 5. Корпус 1 прикреплен к виброприводу 6. В крышке 2 установлен патрубок подачи исходного газа 7 и рециркуляционный контур 8, соединяющийся с нижней частью корпуса 1. В рециркуляционном контуре 8 установлено дросселирующее устройство 9 и подогреватель газа 10. В рециркуляционном контуре 8 могут быть дополнительно установлены холодильник 11 и измеритель расхода 12.

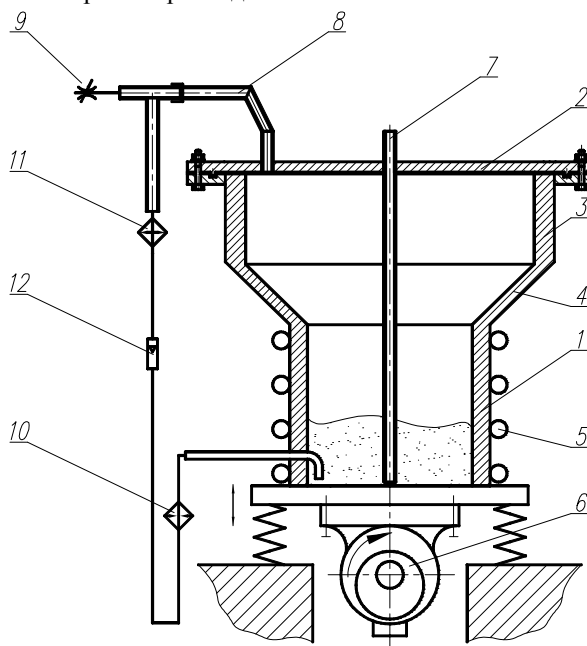


Рис. 2.24. Виброореактор с рециркуляционным контуром:
1 – корпус; 2 – крышка; 3 – верхняя обечайка; 4 – коническая вставка;
5 – нагреватель; 6 – вибропривод; 7 – патрубок подачи исходного газа;
8 – рециркуляционный контур; 9 – дросселирующее устройство;
10 – подогреватель газа; 11 – холодильник; 12 – расходомер

В основе работы устройства лежит принцип действия, описанный в открытии, внесенном в Государственный реестр открытий СССР под № 138 с приоритетом от 4 июня 1963 г., которое формулируется так: "Экспериментально установлено неизвестное ранее явление возникновения статического перепада давления газа в виброкипящем слое, т.е. в слое, образованном в результате циклического изменения пористости дисперсного материала, подвергаемого вертикальному вибрационному воздействию с ускорением, превышающим ускорение свободного падения материала в данной среде".

Устройство для получения углеродного материала работает следующим образом. В корпус 1 помещается слой катализатора, реактор с помощью крышки 2 герметизируется, включается нагреватель 5 и вибропривод 6. При достижении температуры внутри корпуса заданной величины через патрубок подачи исходного газа 7 подается исходный углеродсодержащий газ, который, попадая в слой катализатора, разлагается на углерод и водород. Попадая в верхнюю обечайку 3, частично прореагировавший газ теряет свою скорость, а частицы материала, подхваченные им, опускаются в виброожиженный слой. Частицы, оседающие на стенках, также возвращаются в слой, двигаясь по конической вставке 4. Отводимый газ попадает в рециркуляционный контур 8, часть которого через дросселирующее устройство 9 отправляется на утилизацию, а остальная часть возвращается в нижнюю часть корпуса 1, подогреваясь до температуры реакции в теплообменнике 10. Если в рециркуляционном контуре 8 установлен холодильник 11, то газ охлаждается, а холодильник 11 выполняет роль теплового насоса, поскольку установлен в нисходящей части контура, форсируя подачу газа через рециркуляционный контур. Расход газа в рециркуляционном контуре контролируется измерителем расхода газа 12, при этом измеритель расхода работает с охлажденным газом, что повышает его срок службы и точность измерения. Подогреватель газа 10, установленный в восходящей части рециркуляционного контура, нагревает газ до температуры реакции, после чего газ возвращается в реакционную зону.

Данное устройство для получения углеродного материала обладает простотой конструкции, повышенной надежностью, позволяет повысить производительность и получить углеродный материал высокой чистоты и однородности.

В патенте на полезную модель [20] предлагается осуществлять подачу реагентного газа по продольным каналам в нижнюю часть реактора с виброожиженным слоем катализатора (рис. 2.25).

Реактор состоит из корпуса 1, выполненного в виде цилиндрической обечайки 2 и днища 3. Верхняя часть корпуса 1 снабжена коническим раструбом 4, верхняя часть которого примыкает к крышке 5. В корпусе 1 установлена обечайка 6, повторяющая конфигурацию конического раструба 4 и цилиндрической обечайки 2, в которой выполнены вертикальные каналы 7, перекрываемые корпусом 1. В верхней части корпуса 1 расположена расточка 8, перекрываемая обечайкой 6. Нижняя часть каналов 7 открыта вблизи днища 3. Крышка 5 снабжена патрубком подачи исходного газа 9, сообщаемым с коллектором 8, и патрубком отвода газообразных продуктов пиролиза 10. Корпус 1 установлен на виброприводе 11. С внешней стороны корпуса 1 установлен нагреватель 12. Днище 3 может быть выполнено в виде вогнутого диска.

Устройство работает следующим образом. В обечайку 2 корпуса 1 помещается слой катализатора, реактор с помощью крышки 5 герметизируется, включается нагреватель 12 и вибропривод 11. При достижении заданной температуры через патрубок подачи исходного газа 9 подается углеродсодержащий газ, который, попадая в кольцевую расточку 8, равномерно распределяется и проходит в каналы 7. В каналах 7

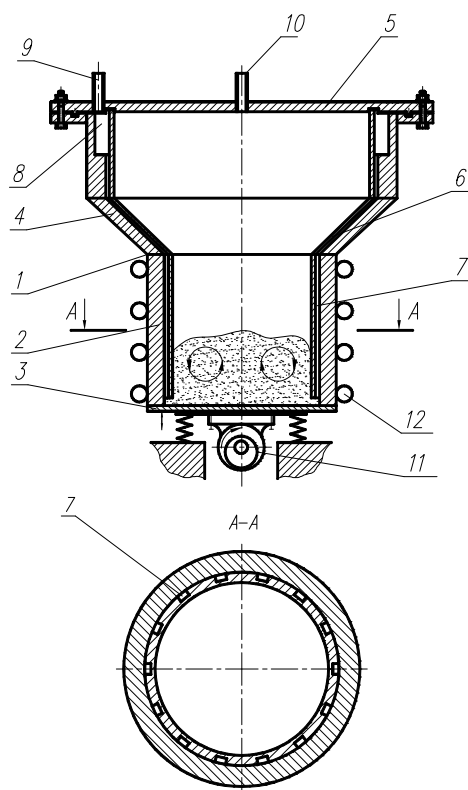


Рис. 2.25. Реактор с продольными каналами для подачи газа:
 1 – корпус; 2 – цилиндрическая обечайка; 3 – днище; 4 – конический раструб;
 5 – крышка; 6 – внутренняя обечайка; 7 – продольные каналы;
 8 – распределительный коллектор; 9 – патрубок подачи газа;
 10 – патрубок отвода продуктов пиролиза; 11 – вибропривод

исходный газ нагревается до температуры реакции и через их открытые части в придонной части корпуса 1 попадает в слой материала по периметру реактора, тем самым обеспечивая равномерное распределение газа в слое. Обечайка 6 препятствует попаданию газа внутрь реакционной зоны до его подогревания. При действии вибрации на реактор с плоским днищем 3 образуются циркуляционные контуры, материал в которых поднимается по центру аппарата и опускается вдоль стенок. Движущийся катализатор тем самым играет роль побудителя расхода газа – захватывает подающийся газ, увлекает его внутрь слоя и препятствуют проскоку газа вдоль стенок корпуса.

Попадая в конический раструб 4, уже прореагировавший газ теряет свою скорость, а частицы материала, подхваченные им, опускаются в виброожиженный слой. Прореагировавший газ отводится через патрубок 10. Выполнение днища 3 вогнутым обеспечивает торообразное перемещение зернистой загрузки и разрушение ядра ее сегрегации. Это обеспечивает контакт газа со всеми частицами продукта и увеличивает производительность реактора.

Оригинальная конструкция реактора с возможностью виброожижения слоя катализатора представлена в патенте [21]. Изобретение решает задачу повышения эффективности процесса получения углеродного материала за счет увеличения степени переработки углеводородов в углерод, снижения затрат, связанных с подводом тепла в реактор, и уменьшения вредных выбросов в атмосферу.

Установка (рис. 2.26) состоит из первого реактора 1 разложения, внутри которого помещен катализатор 2 разложения углеводородов и реактор 3 окисления водорода с катализатором 4 парциального окисления водорода. Реактор 3 обвивает трубка 5 предварительного нагрева свежего углеводорода. Внутри реактора 3 установлена трубка 6 подачи водородсодержащей газообразной смеси. Кроме того, в состав установки входят конденсатор 7, второй реактор 8 разложения углеводородов, мембранный насос 9 и вентили 10–19. В экспериментах осуществляли вибрацию реакторов 1 и 8 с помощью не указанных на схеме электромагнитных вибраторов с частотой 50 Гц и амплитудой 2,5 мм. Объем каждого реактора разложения был равен 200 см³. Диаметр реактора окисления 10 мм, а объем 30 см³.

Одним из возможных вариантов работы установки является следующий. На дно реактора 1 разложения углеводородов засыпают никельсодержащий катализатор 2. В реактор 3 окисления водорода помещают медно-хромовый катализатор парциального окисления водорода. Вентили 10–15, 19 открываются, остальные – закрыты. Свежий метан с расходом 25 л/ч подают через вентиль 10 в трубку 5 предварительного нагрева свежего метана, где нагревают за счет контакта трубки с корпусом реактора 3 окисления водорода. Попадая на дно первого реактора разложения, метан поднимается вверх, контактируя с виброожиженным слоем катализатора 2 и разлагаясь на нем. При разложении углерод откладывается на катализаторе, а газообразные продукты реакции, проходя через вентиль 11, смешиваются с кислородом и по трубке 6 направляются в реактор 3 парциального окисления водорода. Поднимаясь вверх внутри корпуса реактора 3, газообразная смесь псевдоожижает частицы катализатора 4 парциального окисления, а водород, находящийся в смеси, окисляется до воды. После этого смесь направляется в конденсатор 7, где вода конденсируется и отделяется от метана. Метан через вентиль 14, 15 с помощью насоса 9 направляется снова в реактор 1 разложения.

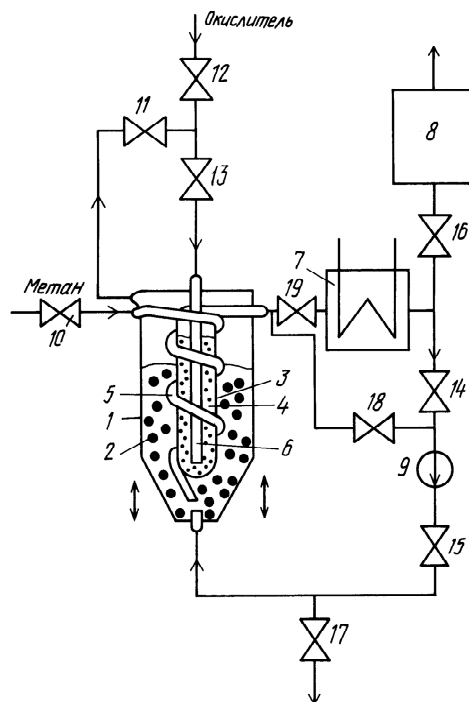


Рис. 2.26. Установка с реакторами разложения углеводорода и частичного окисления водорода:

1 – реактор разложения углеводорода; 2 – катализатор синтеза углеродного материала; 3 – реактор частичного окисления водорода; 4 – катализатор окисления водорода; 5 – трубка подогрева углеводорода; 6 – трубка подачи водородсодержащей смеси и окислителя; 7 – конденсатор; 8 – второй реактор разложения углеводорода; 9 – мембранный насос; 10–19 – вентили

При данной схеме работы средний расход свежего метана составлял 4,5 л/ч, расход кислорода 4,5 л/ч, расход метана после мембранного насоса 20,5 л/ч, средняя степень превращения метана в первом реакторе разложения 18 %. Температура виброожиженного слоя в первом реакторе разложения 550 °С, температура виброожиженного слоя в реакторе окисления водорода 650 °С. Выход углерода 141 г на 1 г катализатора разложения. Время работы до полной выработки катализатора разложения углеводородов 14,7 ч.

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 осложняется 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. 2.27).

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.

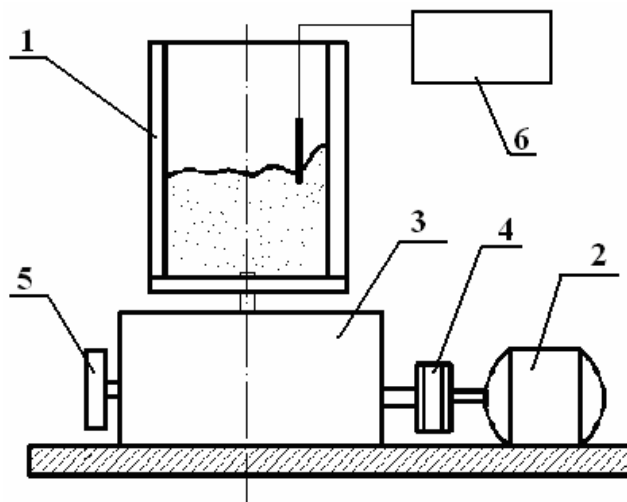


Рис. 2.27. Схема экспериментальной установки для определения коэффициента поглощения энергии

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. 2.1.

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. 2.2.

Для дальнейших расчетов приняли среднее значение $k = 2,5 \text{ м}^{-1}$.

Таблица 2.1

$H, 10^{-3} \text{ м}$	$\omega, \text{ Гц}$	j	j_c	$k, \text{ м}^{-1}$
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 2.2

$H, 10^{-3} \text{ м}$	j	j_c	$k, \text{ м}^{-1}$
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 [22], что ускорение вибрации убывает по высоте слоя сыпучего материала по экспоненциальному закону

$$\frac{A_c \omega_c^2}{g} = \frac{A \omega^2}{g} e^{-kH_i}, \quad (2.1)$$

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

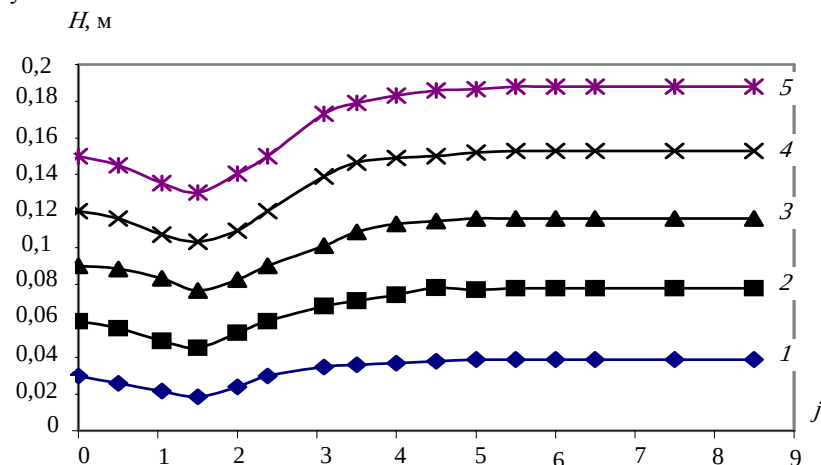


Рис. 2.28. Изменение высоты слоя H в зависимости от относительного ускорения вибрации j :
1 – $H_0 = 0,03$ м; 2 – $H_0 = 0,06$ м; 3 – $H_0 = 0,09$ м;
4 – $H_0 = 0,12$ м; 5 – $H_0 = 0,15$ м

Зная экспериментальное значение коэффициента k , можно рассчитать относительное ускорение вибрации аппарата, необходимое для равномерного орошения 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. 2.28.

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

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

$$H = H_0 e^{k_H j}, \quad (2.2)$$

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 виброорошения был спроектирован и изготовлен лабораторный реактор (рис. 2.29).

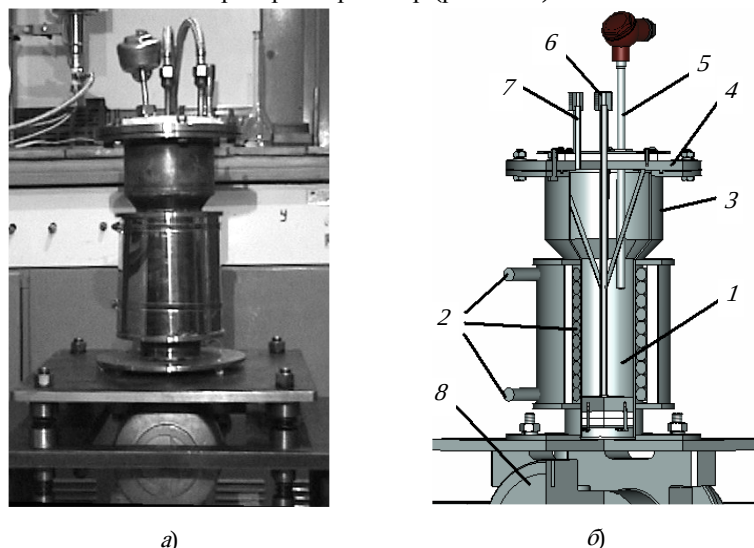


РИС. 2.29. ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕАКТОР ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ В ВИБРООЖИЖЕННОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА:

a – фотография; *б* – трехмерная модель

Цель эксперимента – определение рациональных значений основных технологических параметров синтеза: массы катализатора, расхода углеродсодержащего газа и времени процесса. За критерий эффективности принимали удельный выход продукта $K(g_c/g_{kt})$. Процесс вели при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ с использованием катализатора Ni/Mg с размером частиц больше 0,063 мм.

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 виброожиженного 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 смеси 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 [23].

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. 2.30.

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. 2.31), однако при расходе газа выше 120 л/ч инициируется унос катализатора.

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

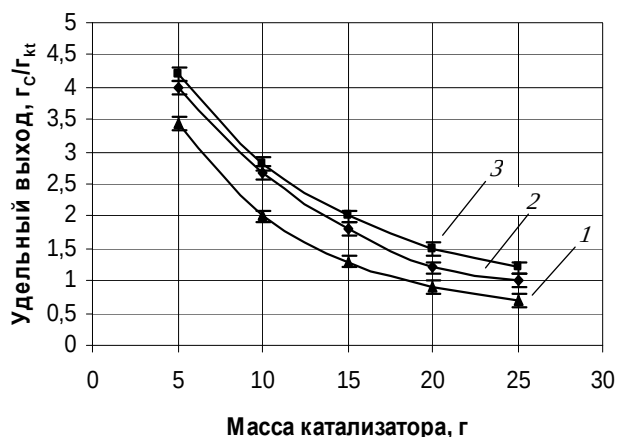


РИС. 2.30. ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО ВЫХОДА ПРОДУКТА ОТ МАССЫ ЗАГРУЖАЕМОГО КАТАЛИЗАТОРА M_{kt} ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РАСХОДАХ ГАЗА И ВРЕМЕНИ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА 30 МИН:

1 – 40 л/ч; 2 – 50 л/ч; 3 – 60 л/ч

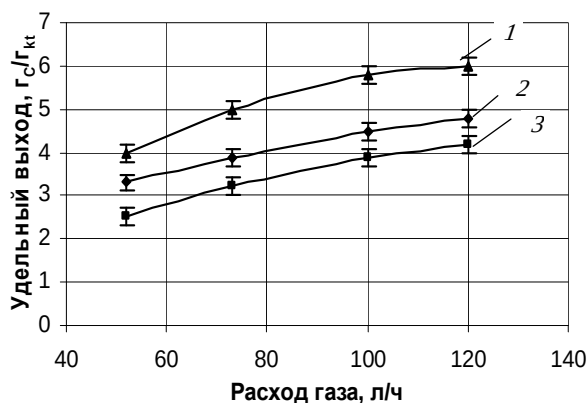


Рис. 2.31. Зависимость удельного выхода K продукта от расхода газа V_g при различной массе катализатора и времени проведения процесса 30 мин:
1 – 5 г; 2 – 7 г; 3 – 10 г

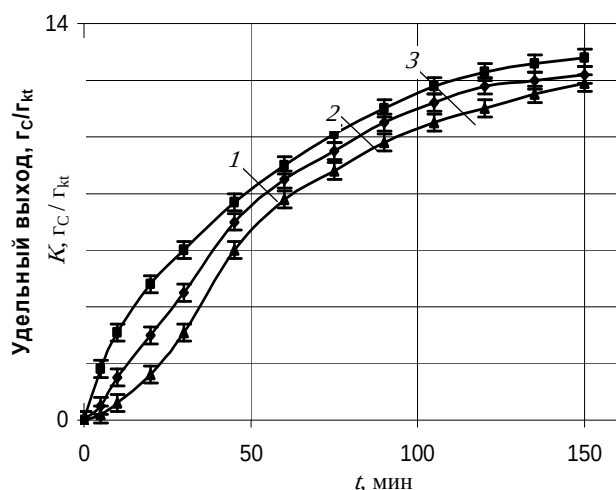


РИС. 2.32. ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО ВЫХОДА ПРОДУКТА ОТ ВРЕМЕНИ t ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА:

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

В результате изучения влияния времени проведения процесса на удельный выход продукта K установлено, что увеличение времени процесса способствует росту УНМ (рис. 2.32). При достижении значений 12...12,8 г_С/г_{кт} 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.

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_n , учитывающего избыток газа

$$k_n = f\left(\frac{V_g}{m_{kt}}\right), \quad (2.3)$$

где V_g – расход газа, л/ч; m_{kt} – масса катализатора, г.

Для катализатора Ni/Mg и пропан-бутановой смеси коэффициент k_n выбирается из следующих соображений:
при $V_g / m_{kt} > 45$

$$k_n = 1;$$

при $V_g / m_{kt} \leq 45$

$$k_n = \frac{1}{-5,4848 \cdot 10^{-3} \left(\frac{V_g}{m_{kt}}\right)^2 + 3,4564 \ln\left(\frac{V_g}{m_{kt}}\right) + \frac{m_{kt} 59,509}{V_g}}. \quad (2.4)$$

После определения коэффициента k_n удельный выход продукта K рассчитывают по следующей зависимости [24]:

$$K = \frac{13(1 - e^{-k_n t})}{19e^{-k_n t} + 1}, \quad (2.5)$$

где K – удельный выход продукта, г_С/г_{кт}; t – время проведения процесса, мин.

Значения удельного выхода K , рассчитанные по формуле (2.5), при расходах газа 120 л/ч, 75 л/ч и массе катализатора 5 г сравнивали с экспериментальными, полученными в реакторе с виброожиженным слоем (рис. 2.33). 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.

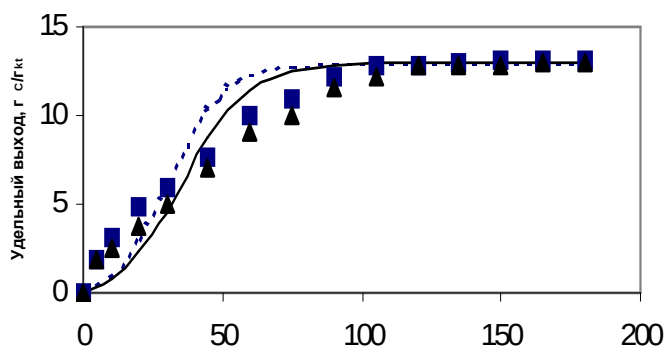


Рис. 2.33. Расчетные и экспериментальные зависимости удельного выхода K УНМ от времени пиролиза t :

— — — — — $K_{\text{расч}} (V_g / m_{kt} = 24 \text{ л/г·ч})$; ■ — $K_{\text{эксп}} (V_g / m_{kt} = 24 \text{ л/г·ч})$;
— — — — — $K_{\text{расч}} (V_g / m_{kt} = 15 \text{ л/г·ч})$; ▲ — $K_{\text{эксп}} (V_g / m_{kt} = 15 \text{ л/г·ч})$

Установлено, что относительное ускорение вибрации на поверхности виброожиженного слоя j_c должно находиться в диапазоне 3...5, значение коэффициента поглощения энергии $k = 2,5 \text{ 1/м}$, время проведения процесса зависит от отношения расхода газа V_g к массе катализатора m_{kt} . Отношение V_g / m_{kt} 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 $K = 12...12,8 \text{ г/г}_{\text{кт}}$.

2.3. АППАРАТЫ ДЛЯ ДУГОВОГО СИНТЕЗА УНМ

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

Опытная установка [25], 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. 2.34 и 2.35.

В качестве источника нагрева графитового электрода (анод) использовали прямоточный 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.

В работе [26] представлены результаты по синтезу однослойных нанотроек (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.

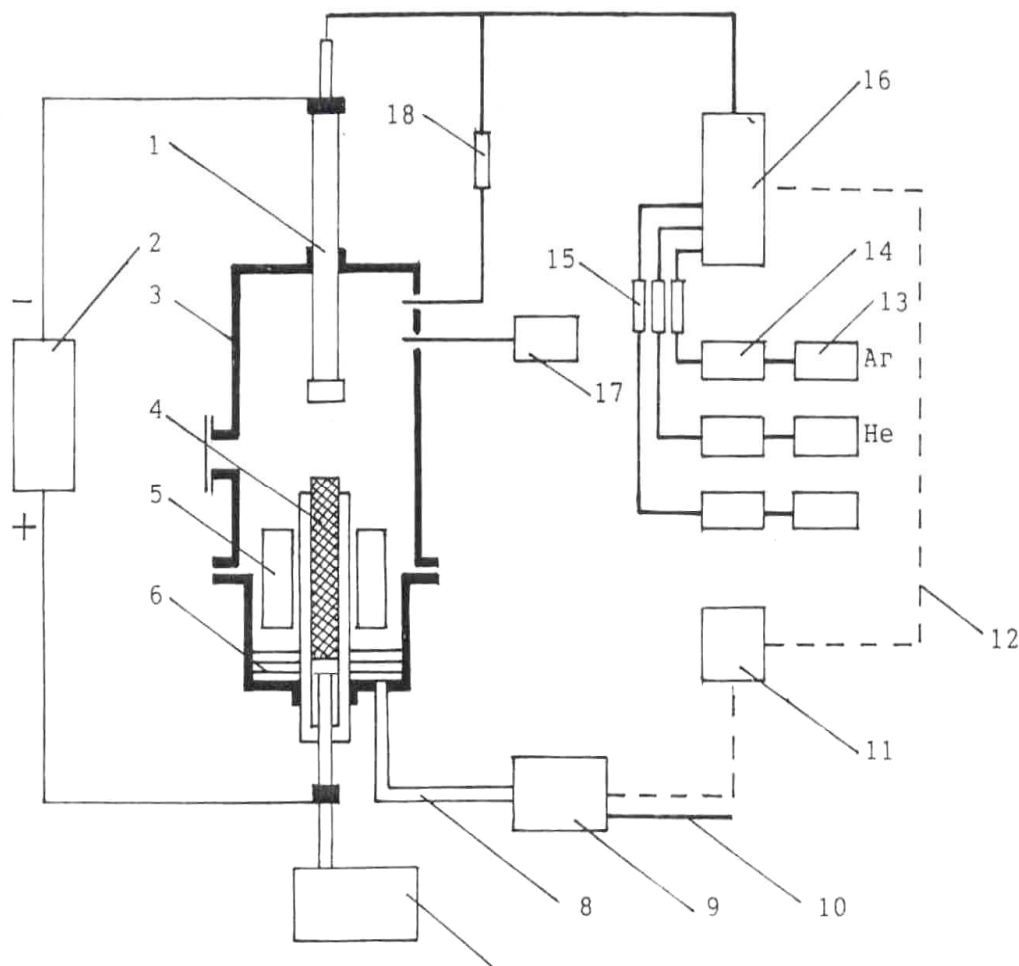


Рис. 2.34. Схема вакуумно-плазменной установки:

1 – плазматрон; 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

Синтез ОНТ проводили в установке, схема реактора которой представлена на рис. 2.36. 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.

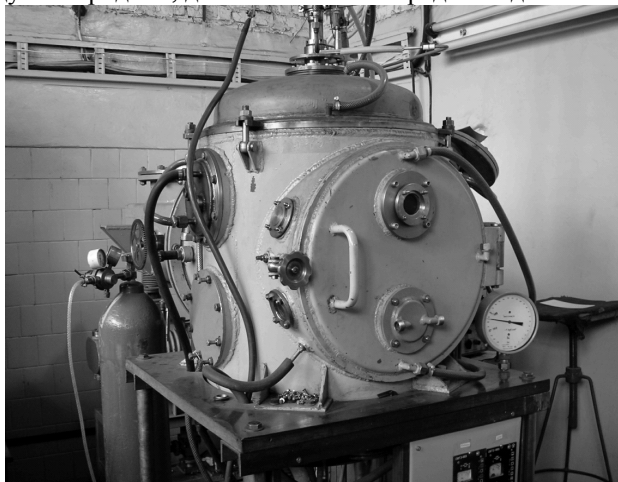


Рис. 2.35. Вакуумно-плазменная установка

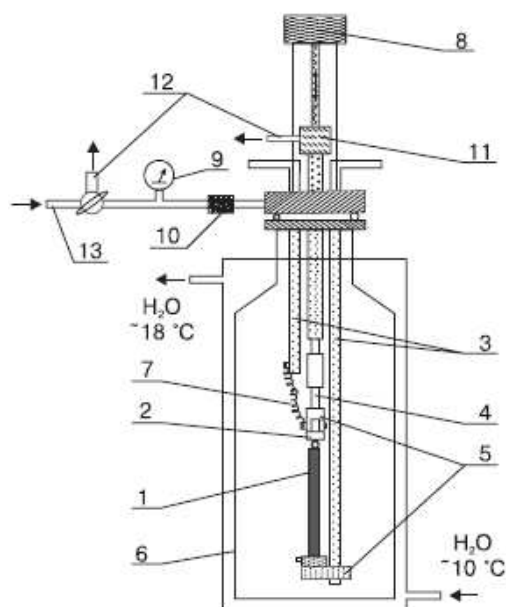


Рис. 2.36. Электродуговая установка для синтеза фуллеренов и нанотрубок:

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

Перед заполнением реактора рабочим газом графитовые стержни прогревались при 900 °C 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 постоянное давление 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. 2.37).

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

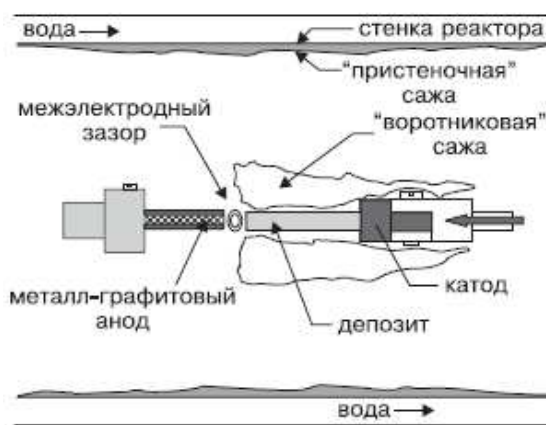


Рис. 2.37. Распределение продуктов электродугового испарения металл-графитовых электродов (повернуто на 90°)

Электродуговой синтез проводился по известному методу Кретчмера-Хаффмана [27] в электродуговой установке [28] в атмосфере очищенного гелия при давлении 650 торр.

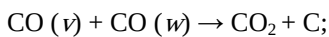
Графитовые электроды диаметром 8 мм и длиной 155 мм с углублением диаметром 4 мм и длиной 145 мм заполнялись смесью графит-никель-железо. Перед испарением электроды дегазировали при температуре 900 °C в вакууме (10^{-2} торр). Для электродугового испарения использовали графитовые стержни спектральной 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 ~ 15 %. Падение напряжения на дуге составляло 25 В при силе тока 90 А и межэлектродном расстоянии 3 мм. Конденсированный продукт испарения делили на 4 фрак-

ции в зависимости от места его нахождения. Непосредственно на катоде растет довольно плотный нарос, или депозит. Вокруг катода в процессе испарения образуется "воротник", в котором обычно и обнаруживаются однослойные углеродные нанотрубки. Ворониковая 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.

Исходная концентрация бинарной каталитической смеси определяет размер металлических частиц в ворониковой 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 $\text{Fe} < \text{Fe}_3\text{Ni} < \text{FeNi} < \text{FeNi}_3$.

В работе [29] 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:



$$E_\nu + E_\omega \geq 5,5 \text{ эВ},$$

где $\text{CO}(\nu)$ и $\text{CO}(\omega)$ – 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. 2.38. Плазмохимический реактор состоит из двух частей (рис. 2.39). 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.

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,

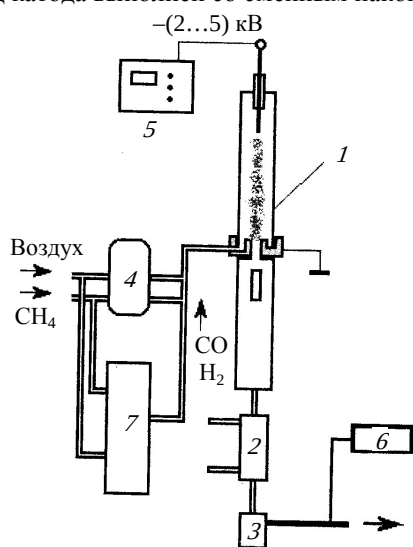


Рис. 2.38. Схема экспериментальной установки:

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

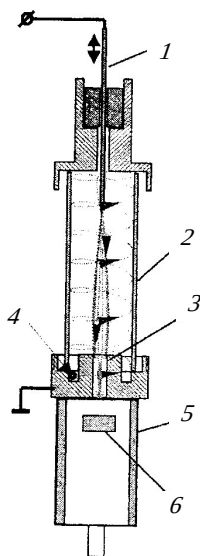


Рис. 2.39. Схема плазмохимического реактора

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.

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. 2.40) составила до 1 г/ч углеродного материала.



Рис. 2.40. Экспериментальная установка

В [30] 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. 2.41).

Аппарат включает реакционную камеру 1 (вакуум-камеру), у которой имеются верхний фланец 2, нижний фланец 4, передний фланец 3 и задний фланец 5. Внутри реакционной камеры 1 расположены стержневые катод 6 и анод 7 напротив друг 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 выделяется катодная сажа, а в области А – камерная сажа.

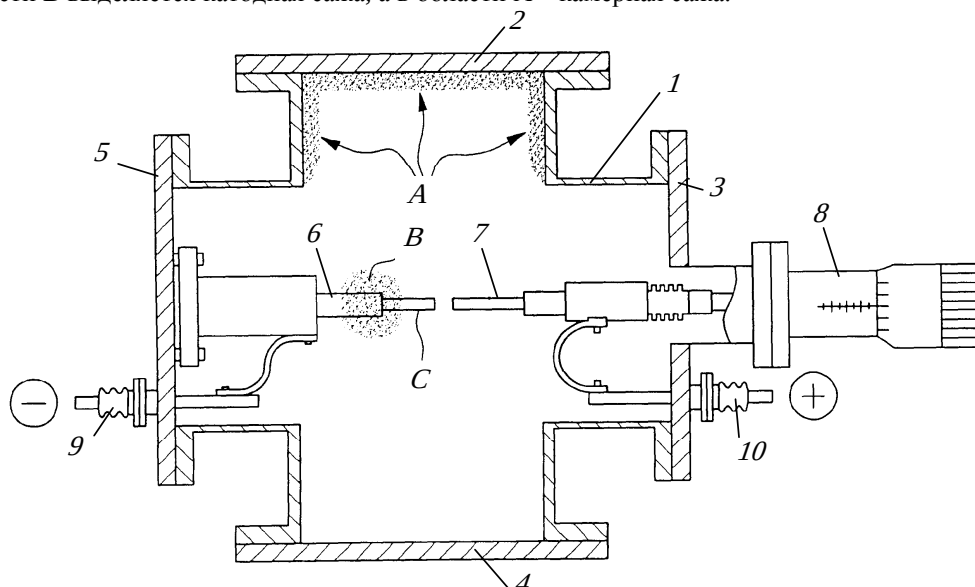


Рис. 2.41. Схема реактора для получения УНТ [30]:

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 [31] 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. 2.42 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.

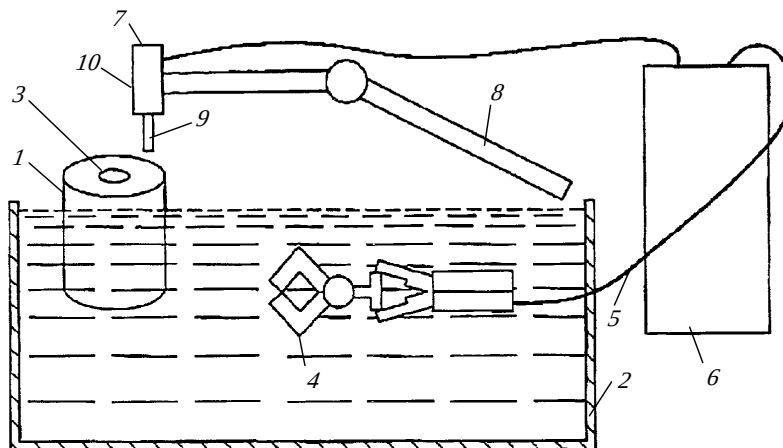


Рис. 2.42. Схема установки для получения УНТ [27]:

- 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 [32].

Аппарат (рис. 2.43) содержит пару охлаждаемых электродов 1 и 2, генерирующих дуговой разряд в вакуум-камере 3. Электроды изготовлены из тугоплавких металлов, например молибдена, вольфрама, тантала.

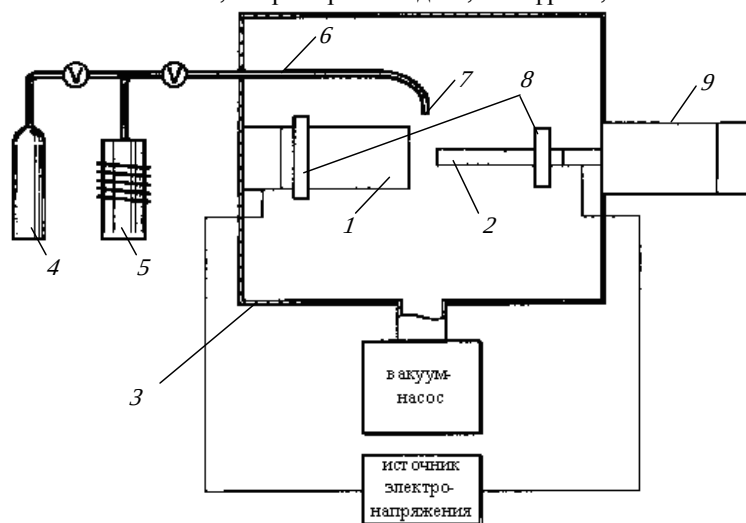


Рис. 2.43. Аппарат для получения ОУНТ дуговым разрядом [32]:

- 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

В случае использования электродов из углерода с вкраплениями каталитических 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, органиче-

ские 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 [33] описан способ получения УНТ дуговым разрядом между углеродными электродами, помещенными в жидкий азот (рис. 2.44).

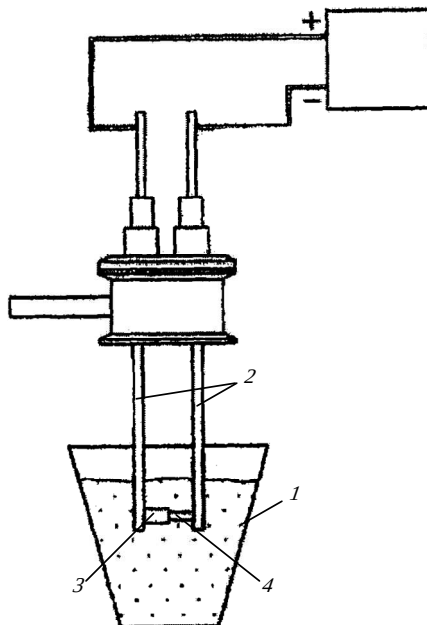


Рис. 2.44. Схема установки синтеза УНТ дуговым разрядом [33]:

1 – резервуар; 2 – медный стержень; 3 – катод; 4 – анод

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 [34] предпринята попытка получить нанотрубки под высоким давлением в присутствии азота. Использовались несколько значений давлений – до 75 МПа. Схема установки показана на рис. 2.45, где А, В, С – зоны отложения продукта; Е – область максимальной температуры (испарение углерода); F, G – место расположения термпар; H – 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 H. 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 2

Рис. 2.45. 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

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. Даченко // 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. Herandi, 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.

1. Мележек, А.В. Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосажденных 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.

7. Пат. 6350488 США, МКИ D 01 F 9/12, D 01 F 9/12, C 01 B 31/02, C 01 B 31/00, H 01 J 9/02. Метод массового производства высокочистых 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. 669525 США, МКИ C 23 C 16/26, C 23 C 16/46, D 01 F 9/12. 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 их 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 СО 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. 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.
16. Пат. 6413487 США, МКИ D 01 F 9/12. Метод и аппаратура для производства углеродных нанотрубок / Daniel E. Resasco, Boon-yarach Kitiyanan, Walter Alvarez, Leandro Balzano. – 2 июля 2002.
17. Пат. 2064889 РФ, МКИ C 01 B 003/26, C 01 B 031/02. Способ получения водорода и углеродного материала / Авдеева Л.Б., Гончарова О.В., Кувшинов Г.Г., Лихолобов В.А., Пармон В.Н. – 8 окт. 1996.
18. Пат. 2108287 РФ, МКИ C 01 B 31/00. Способ получения углеродного материала / Кувшинов Г.Г., Могильных Ю.И., Авдеева Л.Б., Заварухин С.Г., Коротких В.Н., Кувшинов Д.Г., Лихолобов В.А. ; опубл. 10.04.1998.
19. Пат. 55936 РФ, МКИ F 23 G 5/027. Устройство для получения углеродного материала / Ткачев А.Г., Баранов А.А., Меметов Н.Р., Негров В.Л., Пасько А.А., Шубин И.Н. ; опубл. 27.08.2006, БИ № 24.
20. Пат. 59557 РФ, МКИ C 01 B 3/26. Устройство для получения углеродного материала / Ткачев А.Г., Баранов А.А., Меметов Н.Р., Негров В.Л., Пасько А.А., Шубин И.Н. ; опубл. 27.12.2006, БИ № 36.
21. Пат. 2111921 РФ, МКИ C 01 B 31/00. Способ получения углеродного материала / Заварухин С.Г., Кувшинов Г.Г., Кувшинов Д.Г., Могильных Ю.И., Пармон В.Н. ; опубл. 27.05.1998.
22. Членов, В.А. Виброкипящий слой / В.А. Членов, Н.В. Михайлов. – М. : Наука, 1972. – 344 с.
23. 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.
24. 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.
25. Получение углеродных наноматериалов методом вакуумно-плазменного синтеза / К.А. Солнцев, П.И. Ивашенко, А.Л. Емельянов, Л.С. Шац // Тезисы докладов конференции "Нанотехнологии – производству-2006", 29–30 ноября, г. Фрязино. – Фрязино, 2006. – С. 168–169.
26. Исследование продуктов электродугового испарения металл-графитовых электродов / Б.П. Тарасов, В.Е. Мурадян, Ю.М. Шульга, Н.С. Куянка, В.М. Мартыненко, З.А. Румынская, О.Н. Ефимов // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (IS-JAEE). – 2002. – № 6. – С. 4 – 11.
27. Solid C60-a new form of carbon / W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman // Nature. – 1990. – Vol. 347. – P. 354.
28. 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.
29. Синтез углеродных нанотрубок в неравновесных условиях. Фуллерены и фуллереноподобные структуры / С.А. Жданок, И.Ф. Буяков, 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.
30. Пат. 6455021 США, МКИ D 01 F 9/12. Метод получения углеродных нанотрубок / Yahachi Saito. – 24 сент. 2002.
31. Пат. 6740224 США, МКИ C 25 C 1/00, C 01 B 31/00. Метод производства углеродных нанотрубок / Jeanette M. Benavides, Henning W. Leidecker, Jeffrey Frazier. – 25 мая 2004.
32. 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.
33. Пат. 5753088 США, МКИ C 01 B 31/00. Метод получения углеродных нанотрубок / Charles Howard Olk. – 19 мая 1998.
34. 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.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНОГО НАНО-МАТЕРИАЛА "ТАУНИТ"

3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРОВ И МЕТОДОВ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Катализаторами роста УНМ являются наноразмерные частицы переходных металлов (Co, Ni, Fe и др.), нанесенных на инертные носители из Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , Y_2O_3 и других, препятствующие их агрегатированию.

Среди многочисленных способов приготовления катализаторов ГФХО-метода синтеза УНМ, наибольший интерес с позиции осуществления промышленных объемов производства являются: термический (сжиганием) и метод, использующий золь-гель технологии.

Задача представленных ниже исследований заключалась в разработке способов, методики получения, определения оптимальных технологических режимов синтеза катализатора и способов его активации для обеспечения максимального уровня его качества с позиций достижения высокой производительности синтеза УНМ.

3.1.1. ТЕРМИЧЕСКИЙ МЕТОД

Одним из наиболее эффективных методов синтеза высокодисперсных оксидных композиций является метод термического разложения солей, описанный в работе [1]. Авторы [2, 3] дополнили и с успехом применили его для получения МУНТ. Однако их условия синтеза: трубчатый реактор, исходное сырье – CH_4 , используемые параметры синтеза как катализатора, так и впоследствии УНМ, в большей части не соответствуют условиям разрабатываемой технологии. Это потребовало проведения самостоятельных экспериментальных исследований. В табл. 3.1 представлены реактивы, использовавшиеся в ходе этой работы.

Катализаторы получали следующим образом: навески реактивов ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Y_2O_3), взвешенные с точностью до 0,001 г, растворяли в дистиллированной воде. Затем емкость с реактивами нагревали и перемешивали до полного растворения компонентов. Полученный раствор помещали в предварительно разогретую до 650 ± 10 °С муфельную печь, выдерживали в течение определенного времени (до полного прекращения горения), затем охлаждали на воздухе. Продукт имел кораллообразную структуру (рис. 3.1). Затем полученный катализатор измельчали и помещали в герметичную емкость.

3.1. Реактивы, использовавшиеся в работе

Название	Формула	Квалификация
Азотная кислота (40 %)	HNO_3	Ч
Аминоуксусная кислота (глицин)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Ч
Ацетат магния тетрагидрат	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ч
Ацетат никеля тетрагидрат	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ч
Нитрат иттрия гексагидрат	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ЧДА
Нитрат магния гексагидрат	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ЧДА
Нитрат никеля гексагидрат	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ЧДА
Оксид иттрия	Y_2O_3	ЧДА
Раствор этанола (96 %)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	–



Рис. 3.1. Структура NiO/MgO катализатора
3.2. Состав NiO/MgO катализаторов

№	Исходные реагенты				Состав катализатора			
	Нитрат никеля, г	Нитрат магния, г	Дистиллят, мл	Глицин, г	Оксид никеля, г	Оксид магния, г	Содержание оксида никеля, % (мас.)	Содержание оксида магния, % (мас.)
1	0,973	14,314	5	6,000	0,250	2,250	10,000	90,000
2	1,947	12,723	5	6,000	0,500	2,000	20,000	80,000
3	2,920	11,133	5	6,000	0,750	1,750	30,000	70,000
4	3,893	9,543	5	6,000	1,000	1,500	40,000	60,000
5	4,867	7,952	5	6,000	1,250	1,250	50,000	50,000
6	5,840	6,362	5	6,000	1,500	1,000	60,000	40,000
7	6,813	4,771	5	6,000	1,750	0,750	70,000	30,000
8	7,787	3,181	5	6,000	2,000	0,500	80,000	20,000
9	8,760	1,590	5	6,000	2,250	0,250	90,000	10,000

Известно, что соотношение NiO/MgO в составе катализатора оказывает влияние на структуру и удельный выход синтезируемых УНМ [4, 5]. Поэтому был разработан ряд составов катализаторов с процентным содержанием NiO от 10 % (мас.) до 90 % (мас.). В табл. 3.2. представлены данные по массе исходных реагентов и составу синтезированных NiO/MgO катализаторов. Указанные массы исходных реагентов необходимы для получения 2,5 г готового катализатора.

Кроме того, как показывают работы [6, 7], присутствие в составе катализатора соединений иттрия позволяет получать УНМ более высокого качества. Была разработана рецептура катализаторов состава 75 % (мас.) NiO/20 % (мас.) Y₂O₃/5 % (мас.) MgO, причем оксид иттрия вводили в состав катализатора в первом случае в виде нитрата, во втором – в виде оксида. В табл. 3.3 представлены данные по исходным реагентам и составу 75 % таких катализаторов (исходные реагенты приведены из расчета на 2,5 г готового катализатора).

3.3. Состав 75 % NiO/20 % Y₂O₃/5 % MgO катализаторов

№	Исходные реагенты						Состав катализатора		
	Нитрат никеля, г	Нитрат магния, г	Нитрат иттрия, г	Оксид иттрия, г	Дистиллят, мл	Глицин, г	Оксид никеля, г	Оксид магния, г	Оксид иттрия, г

1	7,297	0,795	1,741	–	5	6,00	1,875	0,125	0,5
2	7,297	0,795	–	0,5	5	6,00	1,875	0,125	0,5

В качестве альтернативы нитратам для приготовления NiO/MgO катализаторов использовались ацетаты ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Процесс приготовления катализатора проходил по описанной выше методике без добавления аминокислотной кислоты. Проведенные исследования показали неэффективность этого катализатора в данных условиях проведения синтеза УНМ, после чего все исследования проводились только с катализаторами, полученными термическим разложением нитратов.

Синтез углеродных наноматериалов проводили в пилотном реакторе с неподвижным слоем катализатора. В медные колпачки ($d = 60$ мм) помещали навеску катализатора 0,15 г и равномерно распределяли ее по дну колпачка. Колпачки опускали в реактор и равномерно расставляли их под газораспределительным конусом.

Пиролиз осуществлялся при 650 ± 5 °C, расходе бутан-пропановой смеси 120 л/час и времени пиролиза 30 мин.

Удельный выход графитизированного углерода определяли как

$$K_y = \frac{m_1 - m_2}{m_2},$$

где K_y – удельный выход углерода, $\text{г}_\text{C}/\text{г}_\text{кт}$; m_1 – масса катализатора с осажденным углеродом; m_2 – масса катализатора до процесса осаждения углерода.

Полученные результаты представлены в табл. 3.4, их графическая интерпретация – на рис. 3.2.

3.4. Удельный выход УНМ на катализаторах с различным содержанием NiO

Состав катализатора	Удельный выход УНМ, $\text{г}_\text{C}/\text{г}_\text{кт}$					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
10 % NiO/90 % MgO	0,00	1,00	0,50	0,00	0,50	0,40
20 % NiO/80 % MgO	1,45	1,30	1,40	1,30	1,45	1,38
30 % NiO/70 % MgO	2,80	3,00	2,90	3,10	2,70	2,90
40 % NiO/60 % MgO	17,60	15,00	17,00	16,50	16,30	16,48
50 % NiO/50 % MgO	26,70	29,00	22,67	23,50	27,50	25,87
60 % NiO/40 % MgO	39,00	28,00	32,30	35,00	38,00	34,46
70 % NiO/30 % MgO	38,80	26,30	28,10	30,00	35,00	31,64
80 % NiO/20 % MgO	39,60	40,70	38,00	37,00	38,00	38,66
90 % NiO/10 % MgO	25,60	36,00	34,00	35,00	28,00	31,72

Как следует из представленных данных, удельный выход ($\text{г}_\text{C}/\text{г}_\text{кт}$) кристаллического углерода возрастает по мере повышения массового содержания оксида никеля в составе катализатора от 20 % (мас.) до 80 % (мас.), после чего наблюдается небольшое снижение.

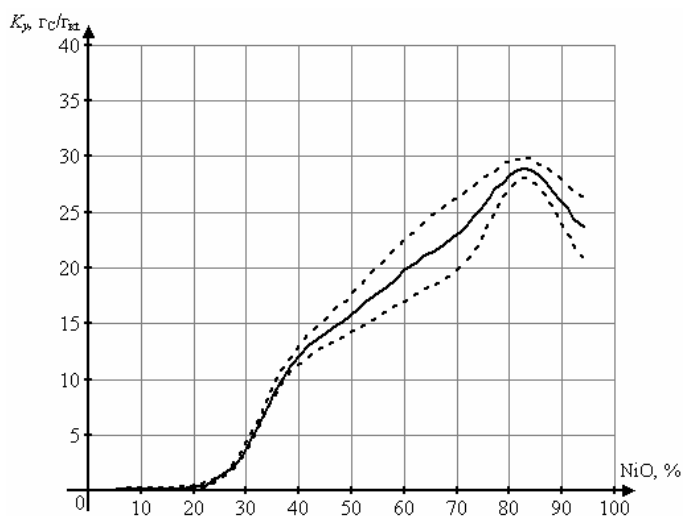


Рис. 3.2. Зависимость K_y УНМ от массового содержания оксида никеля в составе катализатора

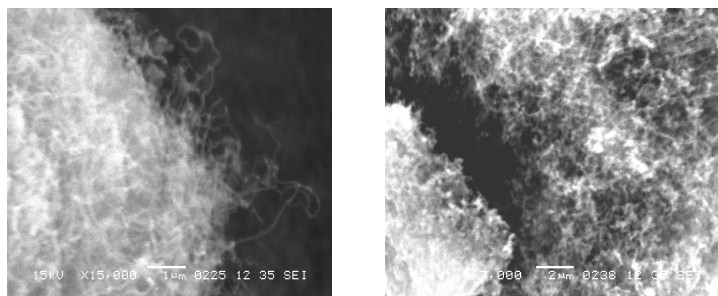


Рис. 3.3. Результаты СЭМ-микроскопии УНМ

На рис. 3.3 представлены макрофотографии УНМ, полученного на катализаторе, содержащем 80 % NiO. Сравнение с материалами, полученными при других соотношениях NiO/MgO, свидетельствует о лучшей его структурируемости и меньшем содержании аморфного углерода.

Для подтверждения данных электронной микроскопии о содержании в образцах многостенных УНТ и количественного определения содержания в образцах неструктурированного аморфного углерода был проведен рентгеноструктурный анализ синтезированных материалов (ДРОН-3). Во всех образцах, кроме полученных на катализаторах состава 10 % NiO/90 % MgO и 20 % NiO/80 % MgO, было обнаружено ярко выраженное отражение в области $2\theta = 26^\circ$ (рис. 3.4), которое характерно для слоистых структур графита и указывает на присутствие в образцах МУНТ. Слабовыраженные линии в областях $2\theta = 44^\circ$ и $2\theta = 52^\circ$ относятся к катализатору и говорят об отсутствии ярко выраженной металлической фазы (т.е. катализатор присутствует в форме оксида). Для определения степени кристалличности углерода использовалась следующая зависимость:

$$K_k = \frac{J_{кр}}{J_{кр} + 0,556 J_{ам}},$$

где K_k – доля кристаллизованного углерода в образце, а $J_{кр}$ и $J_{ам}$ определялись по формулам:

$$J_{кр} = \sum_{i=1}^N J_i \Delta_i;$$

$$J_{ам} = J_A \Delta_A,$$

где J_i и Δ_i – интенсивность и полуширина i -го пика, а J_A и Δ_A – интенсивность и полуширина диффузного галоуглерода [8]. В табл. 3.5 представлены результаты обработки рентгенограмм.

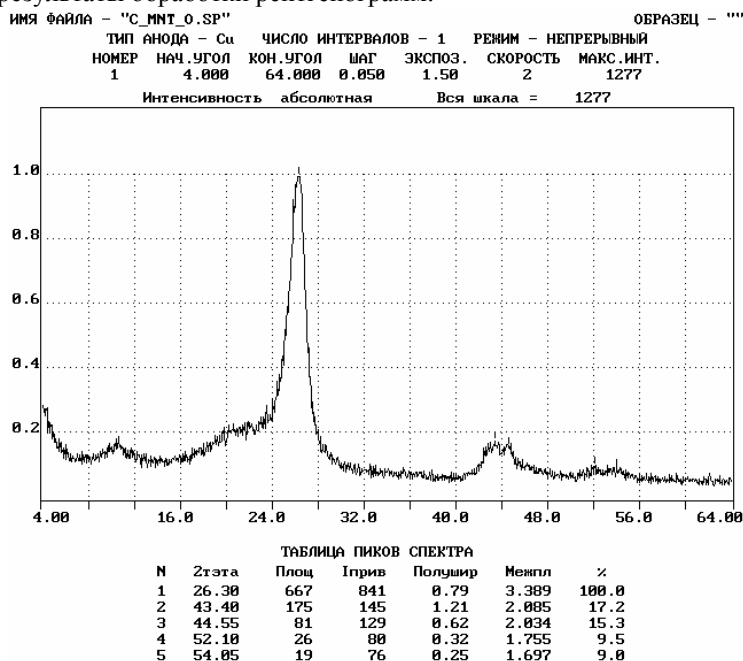


Рис. 3.4. Рентгенограмма образца УНМ, полученного на катализаторе состава 90 % NiO/10 % MgO

3.5. Результаты обработки рентгенограмм

Состав катализатора	Доля кристаллизованного углерода в образце, %
30 % NiO/70 % MgO	72
40 % NiO/60 % MgO	68
50 % NiO/50 % MgO	60
60 % NiO/40 % MgO	57

70 % NiO/30 % MgO	74
80 % NiO/20 % MgO	74
90 % NiO/10 % MgO	73

Таким образом, можно сделать вывод о целесообразности применения катализатора с оптимальным соотношением NiO/MgO = 4:1, что впоследствии было использовано для приготовления промышленных образцов катализатора.

Что касается исследования катализаторов, имеющих в своем составе 20 % Y₂O₃ (табл. 3.3), то было установлено на основании результатов диагностики, что образцы углерода, осажденного на Y₂O₃ содержащих катализаторах, представляют собой МУНТ диаметром 20...50 нм, длина достигает 5 мкм. В отличие от образцов, полученных с использованием NiO/MgO катализаторов, данные МУНТ слабо искривлены, не так плотно переплетены и содержат меньше дефектов в строении.

Способ введения оксида иттрия в состав катализатора на структуру синтезируемых МУНТ влияния не оказывает.

Был зафиксирован довольно большой выход МУНТ (табл. 3.6).

Целесообразность использования такого катализатора, в частности для получения наноконструкций в области электрокатализа [9], несомненна. Однако следует также констатировать, что проверка использования данного катализатора в условиях опытно-промышленного реактора не подтвердила столь высокого для реализуемых условий синтеза

3.6. Удельный выход УНМ на NiO/20 % Y₂O₃/5 % MgO катализаторах

Состав катализатора	Удельный выход УНМ, г _с /г _{кат}					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
75 % NiO/20 % Y ₂ O ₃ /5 % MgO	48,6	49	47	50	47,3	48,38
75 % NiO/20 % Y ₂ O ₃ /5 % MgO	52,2	53	52,6	48,2	50,1	51,22

ρ, кг/м³

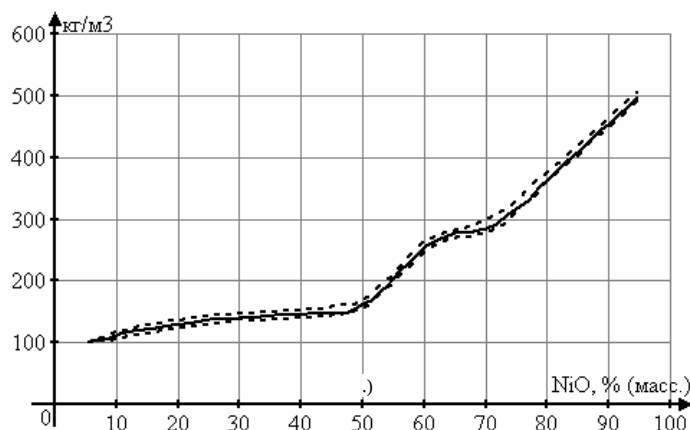


Рис. 3.5. Зависимость насыпной плотности катализатора от содержания NiO

(низкие температуры) удельного выхода. Имея значительно более низкую плотность ~ 150 кг/м³, катализатор плохо дозируется и напылялся на диск-подложку. В реакторе с виброоживленным слоем катализатора (см. рис. 2.29) плотность катализатора не лимитирует возможность проведения синтеза и поэтому в этом случае целесообразно использование Y-модифицированных составов катализатора.

При проведении данной серии экспериментов было также проанализировано влияние состава катализатора на его насыпную плотность (рис. 3.5). Данный параметр наряду с гранулометрическим составом важен для определения параметров напыления катализатора при проектировании промышленного оборудования. При содержании NiO – 80 % средняя насыпная плотность ρ_{кат} составляет 400 кг/м³.

3.1.2. СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРА В АППАРАТЕ ПУЛЬСИРУЮЩЕГО ГОРЕНИЯ

Недостатками описанного выше способа получения катализатора сжиганием жидкофазных компонентов для синтеза УНМ являются:

- периодичность процесса и малая производительность;
- высокое энергопотребление;
- сложность контроля и регулировки процесса горения;
- неравномерный подвод тепла и, как следствие, потери катализатора в результате неравномерного вспенивания;
- необходимость измельчения и классификации катализатора.

Указанные недостатки были устранены при использовании для получения катализатора аппаратов пульсирующего горения (АПГ). В камерах или аппаратах пульсирующего горения резонансного типа эффективно производят сжигание различных топлив с целью получения высокоскоростной струи продуктов сгорания без химического недожога. Созданные как устройства для получения реактивной тяги и привода летательных аппаратов, в настоящее время они широко используются для реализации ряда технологических процессов, таких как сушка, нагрев воды и получение пара, тепловая обработка поверхностей. Достоинством АПГ по сравнению с традиционными системами стационарного горения является автоколеба-

тельный режим работы, в результате чего они способны полностью снабжать себя воздухом для горения без принудительного дутья.

Конструктивно АПГ прост и состоит из камеры сгорания 1 и резонансной трубы 2 (рис. 3.6, а), т.е. имеет форму, близкую к резонатору Гельмгольца [10]. Зона ввода воздуха для горения может быть оформлена в виде системы механических клапанов (рис. 3.6, б) или иметь аэродинамический клапан, представляющий собой в простейшем случае отрезок трубы (рис. 3.6, в) определенной длины и диаметра. В силу

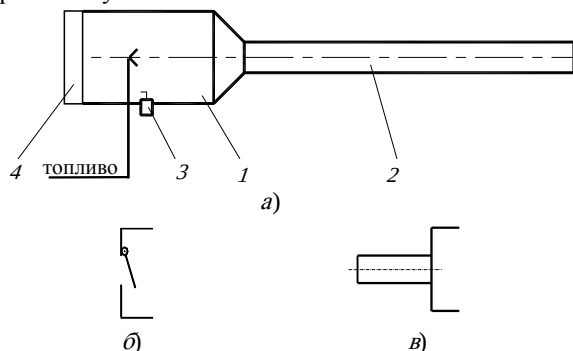


Рис. 3.6. Аппарат пульсирующего горения:
1 – камера сгорания; 2 – резонансная труба; 3 – электрическая свеча;
4 – воздушная клапанная система

эксплуатационной надежности на практике наиболее часто используют АПГ с аэродинамическим клапаном.

Цикл работы АПГ можно представить следующим образом. В момент запуска внутрь камеры сгорания поступают топливо и воздух, подаваемый от внешнего вентилятора через клапанную систему. Топливная смесь воспламеняется от электрической свечи. В результате сгорания повышается давление, и выхлопные газы с высокой скоростью расширяются в резонансную трубу. Инерционное истечение продуктов сгорания вызывает разрежение в камере, что приводит к поступлению новой порции воздуха через клапанную систему. Вновь образованная топливная смесь воспламеняется от нагретых стенок камеры или оставшихся продуктов сгорания. Таким образом, цикл работы повторяется. После выхода АПГ на устойчивый режим пульсирующего горения электрическая свеча и внешний вентилятор отключаются. Важной особенностью работы АПГ является то обстоятельство, что изменение давления в камере сгорания и скорости газа в его элементах происходит с частотой собственных колебаний газового тракта аппарата. Поэтому устройство работает в резонансном режиме с высоким уровнем силы звука на резонансной частоте.

Теоретические и экспериментальные исследования [11, 12] показывают, что в условиях устойчивой работы АПГ действует подобно насосу, т.е. в элементах аппарата существует поток со стационарной составляющей скорости, направленной от входного сечения аэродинамического клапана к выходному сечению резонансной трубы. На этот поток наложены крупномасштабные пульсации. Линейная скорость потока в произвольном сечении аэродинамического клапана и резонансной трубы подчиняется закону

$$w(\tau) = w_m + w_a \sin(\omega\tau),$$

где w_m – средняя скорость, м/с; w_a – амплитуда периодической составляющей скорости, м/с; ω – круговая частота собственных колебаний газового тракта АПГ, рад/с; τ – время, с. При этом амплитудная составляющая скорости принимает значения большие средней ($w_a > w_m$), т.е. в определенные моменты времени поток замедляется и меняет направление на противоположное (рис. 3.7, а). Траектория движения микрообъемов газа (рис. 3.7, б) определяется по выражению

$$x(\tau) = x_0 + \frac{w_a}{\omega} + w_m \tau - \frac{w_a}{\omega} \cos(\omega\tau).$$

Подобное аэродинамическое воздействие будут испытывать и капли жидкого катализатора, введенные в поток всасываемого воздуха или продуктов сгорания.

Наряду с пульсирующим течением газовых потоков в поперечном сечении элементов АПГ наблюдаются пристеночные эффекты, вызванные действием переменного перепада давления на вязкий газ. Теоретически решение задачи об установившемся пульсирующем движении вязкой жидкости в круглой трубе под действием гармонически изменяющегося со временем перепада давления изложено в [13]. Экспериментальные исследования на лабораторных и промышленных АПГ достаточно точно соответствуют аналитическим выводам. В частности, на АПГ с тепловой мощностью 120 кВт пневмометрическими измерениями получен профиль скорости в сечении аэродинамического клапана при всасывании воздуха, представленный на рис. 3.8.

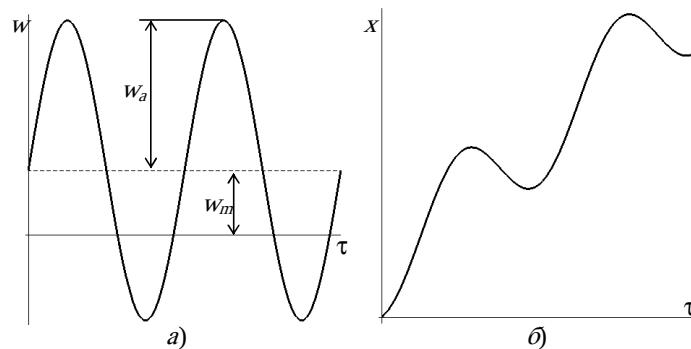


Рис. 3.7. Скорость движения и траектория частиц газа в элементах АПГ

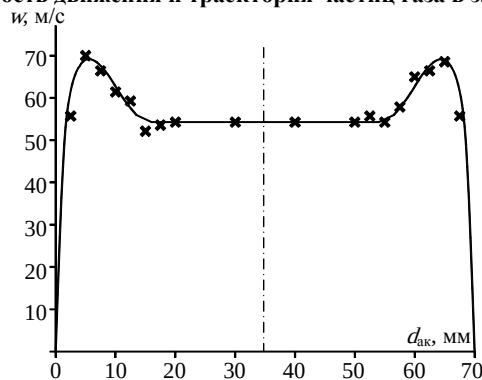


Рис. 3.8. Профиль скорости в аэродинамическом клапане АПГ

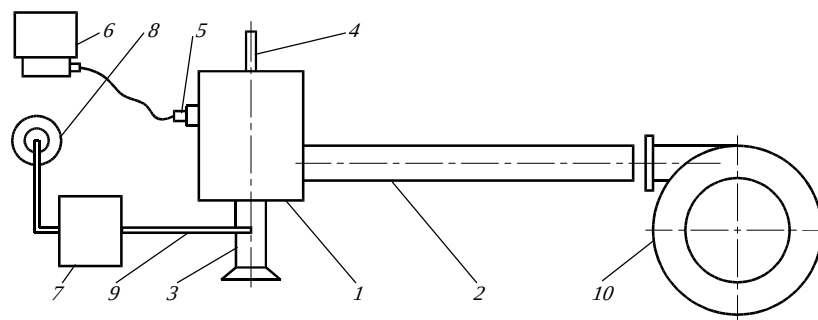


Рис. 3.9. Схема установки непрерывного получения катализатора в АПГ вихревого типа:

1 – камера сгорания АПГ; 2 – резонансная труба; 3 – аэродинамический клапан; 4 – патрубок для подвода топлива; 5 – электрическая свеча; 6 – блок розжига;
7 – перистальтический насос; 8 – емкость с раствором катализатора;
9 – трубка для подачи раствора; 10 – циклон

Анализ зависимости на рис. 3.8 показывает, что профиль скорости в сечении аэродинамического клапана и резонансной трубы имеет выраженные максимумы на некотором расстоянии от стенки трубы. Поэтому подачу жидкого катализатора для аэродинамического распыления и последующего сжигания в условиях термоудара продуктами сгорания наиболее целесообразно производить вблизи стенки аэродинамического клапана.

Особенности пульсирующего высокоскоростного потока газа в элементах АПГ позволили разработать и успешно использовать схему (рис. 3.9) и установку непрерывного действия (рис. 3.10) для получения катализатора синтеза УНТ.



Рис. 3.10. Установка для получения катализатора на базе АПГ с тепловой мощностью 20 кВт

Установка работает следующим образом. С использованием блока розжига получают искру на свече зажигания. Далее через аэродинамический клапан подается стартовый воздух от внешнего вентилятора и открывается подача пропан-бутановой смеси, используемой в качестве топлива. После выхода АПГ на устойчивый пульсирующий режим работы свеча и внешний вентилятор отключаются. В это время начинается подача смеси жидкого предкатализатора из емкости с помощью перистальтического насоса Zalimp 315. Жидкий предкатализатор через специальную трубку попадает в пристенную область аэродинамического клапана АПГ, где дробится на мелкие капли воздушным пульсирующим потоком со стационарной составляющей, направленной внутрь камеры сгорания. Сгорая в камере и резонансной трубе, твердые мелкодисперсные частицы улавливаются в циклонном аппарате со спиральным входным патрубком.

В ходе серии экспериментов найдены оптимальные режимы подачи исходной смеси для получения на выходе твердого катализатора с размером частиц до 40...100 мкм. Для АПГ с тепловой мощностью 20 кВт, работающего на пропан-бутановой смеси, расход жидкого предкатализатора составил 1 мл/мин, а средний выход по твердому катализатору – 0,17 г на миллилитр исходной смеси.

Полученный катализатор без измельчения и классификации использовался для синтеза УНМ в лабораторных реакторах с неподвиж-

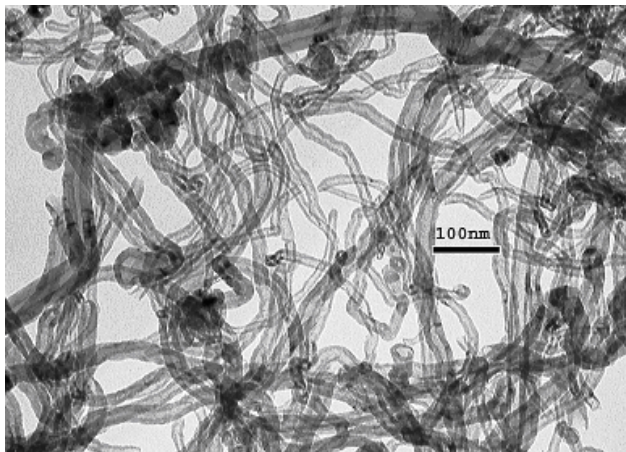


Рис. 3.11. Результаты электронной микроскопии

ным слоем катализатора. Экспериментально установлено, что удельный выход углеродного нанопродукта на NiO/MgO катализаторе, получаемом сжиганием исходной смеси в аппарате пульсирующего горения составил 12...14 г_с/г_{кт}. В то время как катализатор, полученный традиционным способом в муфельной печи, обеспечивает удельный выход УНМ 8...10 г_с/г_{кт}. Это можно объяснить увеличением удельной и активной поверхности частиц катализатора, так как процессы подвода тепла, испарение и горение происходят по всей поверхности мелкодисперсных капель, попавших в высокотемпературный поток продуктов сгорания АПГ.

Средний наружный диаметр нанотрубок, синтезированных на катализаторе, полученном в аппарате пульсирующего горения составил 15...40 нм (рис. 3.11).

Сравнительный анализ с наноматериалами, синтезированными на других катализаторах, полученных термическим методом в муфельной печи, позволяет сделать вывод о применимости катализатора, полученного сжиганием жидкофазных прекурсоров в АПГ, для синтеза углеродных нанотрубок с заданными свойствами, а разработанная схема может применяться для производства катализатора синтеза УНМ в промышленных объемах.

3.1.3. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД

Технологии, использующие золь-гель методы получения наносистем, относятся к активно развивающейся области нанотехнологий. Материалы, получаемые этим методом: наночастицы оксидов заданного размера; высокопористые монолитные материалы с упорядоченным распределением нанометровых пор, тонкие наноразмерные пленки и покрытия; композиционные и гибридные органо-неорганические материалы. Эти методы, несомненно, могут использоваться для получения порошкового катализатора для синтеза углеродных наноструктур, требования к которому поразительно коррелируются с возможностями золь-гель технологий.

Исследования в этой области сосредоточены в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. В опубликованных работах [14 – 20] объявляются удивительные результаты (K_y более 300!) при реализации гетерогенного золь-гель метода получения катализатора при пиролизе метана в лабораторном реакторе с виброоживленным слоем.

Поэтому вполне объясним наш интерес к данному способу производства катализатора. Тем более, что его авторы ограничились только гетерогенным вариантом золь-гель синтеза, оставив без внимания другие его разновидности.

Задача исследований состояла в том, чтобы, используя указанные варианты синтеза нанокompозитов (рис. 3.12), установить оптимальный состав катализатора синтеза УНМ для рассматриваемых условий его осуществления. Как и в случае исследований метода термического разложения, варьировали количеством активного компонента – Ni, а проверку активности катализатора (г_с/г_{кт}) осуществляли по методике и на оборудовании, описанном в параграфе 3.1.

Блок-схема, иллюстрирующая этапы золь-гель синтеза силикатных гибридных нанокompозитных материалов, приведена на рис. 3.13.

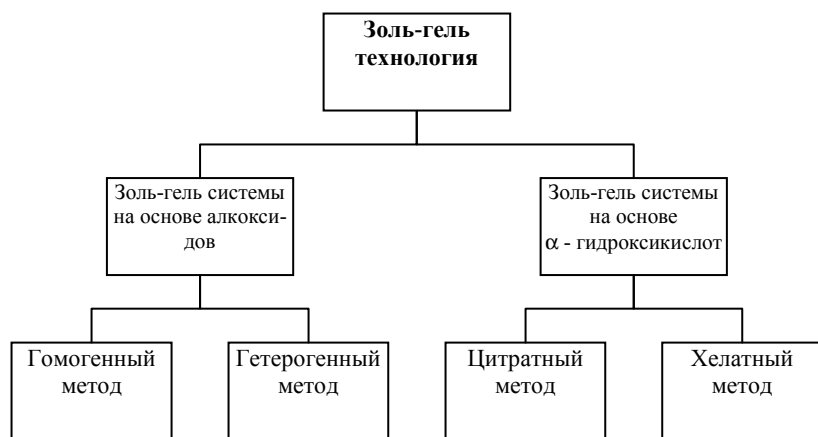


Рис. 3.12. Методы получения нанокomпозиционных материалов с использованием золь-гель технологии

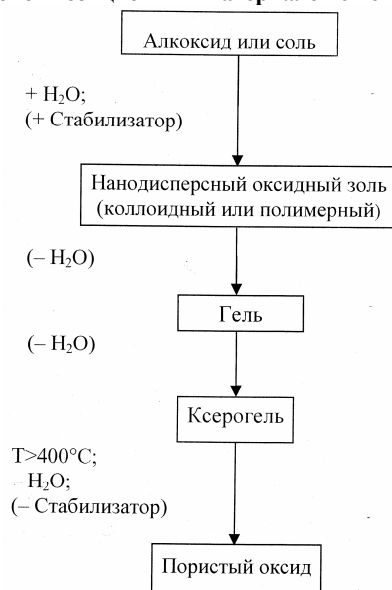


Рис. 3.13. Схема синтеза нанокomпозитных материалов с использованием золь-гель метода

Гомогенный золь-гель метод. Приготавливали водно-спиртовой раствор тетраэтоксилана (ТЭОС) – золевую основу среды. Смешивали 50 мл ТЭОС, 18 мл этилового спирта, затем при перемешивании добавляли 9 мл дистиллированной воды и 3 мл 0,1 н раствора азотной кислоты. Размешивали при $t = 20^\circ\text{C}$ до растворения воды. Раствор выдерживали в течение 24 часов. В качестве легирующих допантов использовали $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Водный раствор этой соли при непрерывном перемешивании приливали к предгидролизату и оставляли гелироваться на 3 суток при комнатной температуре. Гель высушивали на воздухе при температуре 100°C и затем подвергали термообработке в муфельной печи при $500\ldots 550^\circ\text{C}$ в течение 20 мин.

Результаты тестирования образцов в условиях синтеза УНМ представлены в табл. 3.8.

Полученные данные (рис. 3.14) демонстрируют, что выход УНМ увеличивается при уменьшении концентрации оксида никеля с 90 до 60 %, а при дальнейшем уменьшении содержания оксида никеля и увеличении содержания оксида кремния происходит постепенное понижение активности катализатора.

3.7. Реактивы, использовавшиеся в работе

Наименование вещества	Формула	Молярная масса, г/моль	Растворимость в воде в 100 мл	Плотность, г/мл
Тетраэтоксилан	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	208,33	Малорастворим	0,8
Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	∞	Концентрация 96 % 0,7893
Дистиллированная вода	H_2O	18,01	∞	0,998
Азотная кислота	HNO_3	63	∞	Концентрация 65 % 1,502
Аммиак водный	NH_3	17	25 % водный раствор	ж. 0,68
Лимонная кислота	$\text{HOC}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{COOH}$	192,13	133 г	1,542
Нитрат никеля	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,79	238,5 г	2,05

гексагидрат				
Нитрат магния гексагидрат	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256,4	232 г	1,464
Кислота аминоуксусная	$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	75	25,3 г	
Этиленгликоль	$(\text{CH}_2\text{OH})_2$	62,07	∞	1,1133

3.8. K_y УНМ на катализаторах, полученных золь-гель методом

№ п/п	NiO/SiO ₂ , %	Выход УНМ, $\text{г}_\text{C}/\text{г}_\text{кт}$					$\bar{X}$
		Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3	Опыт № 4	Опыт № 5	
1	90/10	5,1587	5,5716	4,3658	3,1993	5,8370	4,8265
2	80/20	6,4635	6,8423	6,6554	7,0043	6,4810	6,6893
3	70/30	8,5514	8,5721	7,9259	8,123	8,0440	8,2433
4	60/40	9,5478	10,2515	9,9259	10,7519	9,2440	9,9442
5	50/50	7,2727	9,5481	8,4634	7,0944	7,9833	8,0724
6	40/60	1,5965	3,0457	2,4901	3,251	2,5244	2,5815
7	30/70	1,5234	2,5128	2,0458	2,0451	2,5742	2,1403
8	20/80	1,2256	2,0254	1,5641	1,8762	1,6548	1,6692
9	10/90	0,5625	0,5352	0,4982	0,5395	0,8742	0,6019

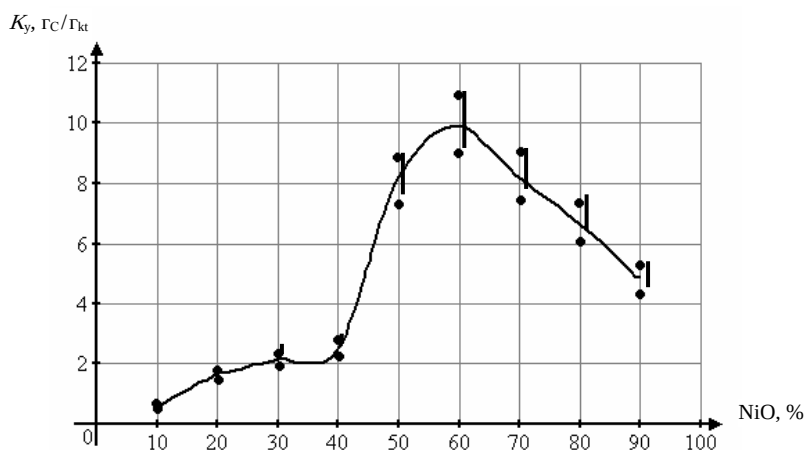


Рис. 3.14. Зависимость K_y УНМ от состава катализатора

Подобные результаты объясняются рядом особенностей, характерных для соединений, полученных гомогенным золь-гель методом.

В данном случае оксид кремния является стабилизатором системы, не позволяющим частицам оксида никеля спекаться в процессе реакции. Этим и объясняется тот факт, что изменение концентрации SiO₂ в составе катализатора от 10 до 40 % (мас.) приводит к возрастанию выхода УНМ. Было бы логично предположить, что дальнейшее увеличение содержания оксида кремния в системе приводит к улучшению изоляции восстанавливаемых металлических частиц, но наблюдается обратное явление. Таким образом, возникает, на первый взгляд, парадоксальное заключение, что оксид кремния, введенный в систему в количестве 90 %, обеспечивает худшую защиту частиц никеля от спекания, чем в количестве 10 %. Ведь увеличение концентрации оксида кремния в системе NiO–SiO₂ приводит к уменьшению размеров частиц оксида никеля, что, безусловно, должно увеличивать активность катализатора. Однако одновременно с этим происходит уменьшение активной поверхности никелевых частиц из-за образования силикатов никеля на границе раздела фаз и стекловидного покрытия из SiO₂ на поверхности каталитических частиц. Высокая дисперсность частиц никеля не важна, если их поверхность недоступна для реагентов.

Следует отметить и тот факт, что дисперсность металла уменьшается вслед за увеличением его содержания в системах, полученных гомогенным золь-гель методом, так как при увеличении содержания металла происходит его кристаллизация, по-видимому, этим и объясняется уменьшение выхода УНМ с увеличением концентрации оксида никеля в образцах катализатора.

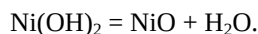
Соотношение 60 % NiO/40 % SiO₂ для данного метода получения катализатора следует признать наиболее рациональным. В этом случае обеспечивается высокая дисперсность частиц оксида никеля, а уменьшение активной поверхности каталитических частиц за счет образования стекловидного покрытия минимально. В то же время кремния не достаточно для образования большого количества силикатов никеля и вывода таким образом активных частиц из реакции.

Гетерогенный золь-гель метод. Приготавливали водно-спирто-вой раствор ТЭОС. 50 мл тетраэтоксисилана растворяли в 40 г этилового спирта (концентрация 96 %, плотность 0,7893 г/л) при перемешивании, загружали 2 мл дистиллированной воды, 2 мл азотной кислоты (0,1 г/эквив.), размешивали до полного растворения воды. Раствор выдерживали в течение 24 часов.

$$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3 = \\ = 0,192 : 0,6853 : 0,1108 : 0,0066 = 1 : 3,57 : 0,58 : 0,034.$$

Получали прекурсор никеля. Водный раствор аммиака и водный раствор нитрата никеля 6-водного размешивали до появления взвешенных частиц. В результате реакции образовался осадок гидроксида никеля.

Осадок фильтровали и промывали водой, чтобы удалить нитрат аммония. После высыхания на воздухе при 110 °С в течение часа порошок измельчали в диспергаторе. Нестехиометрическую окись никеля (63,3 весовых % Ni) получали сжиганием гидроксида никеля на воздухе при 250 °С:



Образцы окиси никеля модифицировали диоксидом кремния, который смешивали с алкозольем. Смесь NiO и алкозоля высушивали в потоке воздуха при комнатной температуре. После температуру поднимали до 150 °С и выдерживали в течение 60 минут.

Установлено (рис. 3.15), что наивысшее значение выхода УНМ приходится на концентрацию катализатора, равную 80 %. Из графика видно, что постепенное увеличение концентрации никеля способствует возрастанию выхода конечного продукта. Данная тенденция сохраняется вплоть до 80 %, затем наблюдается спад.

Такой результат связан с изменением концентрации кремния в образцах. Высокое содержание оксида кремния делает поверхность катализатора менее доступной для газовой смеси в процессе пиролиза, поэтому на диаграмме виден постепенный подъем выхода конечного продукта в противоположность к уменьшению содержания кремния. Но при 90 %-ном содержании никеля в образце кремния, который выполняет в процессе еще и роль разделителя частиц катализатора (препятствует спеканию частиц при высокой температуре пиролиза), становится недостаточно, что и приводит к уменьшению выхода УНМ.

3.9. K_y УНМ на катализаторах, полученных гетерогенным золь-гель методом

№ п/п	NiO/SiO ₂ , %	Выход УНМ, г _с /г _{кт}			
		Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3	$\bar{X}$
1	90/10	7,5568	6,5421	6,5562	6,8850
2	80/20	10,4682	9,248	8,9842	9,5668
3	70/30	5,5421	6,2358	5,9512	5,9097
4	60/40	4,4873	4,1256	5,8953	4,8361
5	50/50	3,3654	4,0356	2,9532	3,4514
6	40/60	3,4533	3,6054	3,0056	3,3548
7	30/70	1,5843	1,8569	2,0356	1,8256
8	20/80	1,952	1,7633	1,6582	1,7912
9	10/90	1,5462	1,6532	1,7423	1,6472

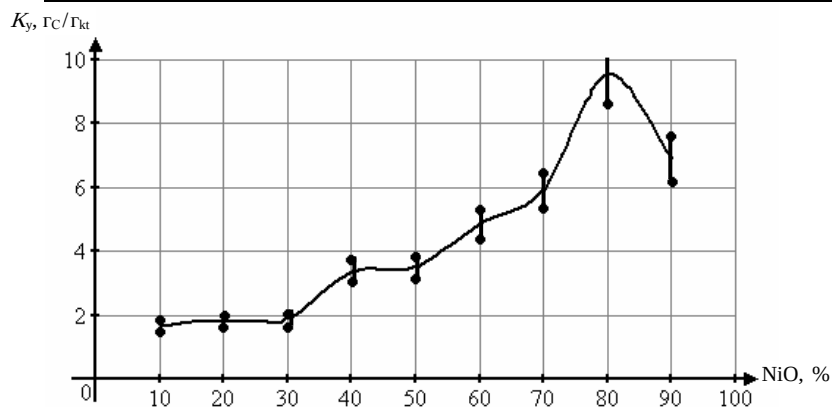


Рис. 3.15. Зависимость K_y УНМ от состава катализатора

Цитратный золь-гель метод. Раствор получали смешением нитратов магния и никеля с водой. При непрерывном перемешивании добавляли этиленгликоль в двойном избытке. В раствор вносили лимонную кислоту и размешивали до полного растворения. Полученный раствор нагревали в вакуумной печи до 80 °С и выдерживали при данной температуре 3 часа. Затем нагревали до 140 °С и при данной температуре раствор находился в течение 1 часа. Далее подвергали термообработке при 500...550 °С в течение 20 минут.

Результаты эксперимента представлены в табл. 3.10.

**3.10. K_y УНМ на катализаторах,
полученных цитратным золь-гель методом**

№ п/п	NiO/MgO, %	Выход УНМ, Γ_C/Γ_{kt}				
		Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3	Опыт № 4	$\bar{X}$
1	90/10	16,9153	16,8784	16,9840	17,1942	16,9930
2	80/20	20,0143	17,1318	18,6519	19,2838	18,7705
3	70/30	23,8316	19,1312	22,1438	19,7570	21,2159
4	60/40	27,3955	27,9173	29,0676	30,5615	28,7355
5	50/50	16,8163	15,2880	18,7535	16,1564	16,7535
6	40/60	11,9170	12,4907	13,5357	10,9763	12,2299
7	30/70	5,2341	5,3215	6,2154	5,0254	5,4491
8	20/80	4,2351	5,3547	5,2340	4,8765	4,9251
9	10/90	3,5846	4,2158	5,0248	4,0574	4,2207

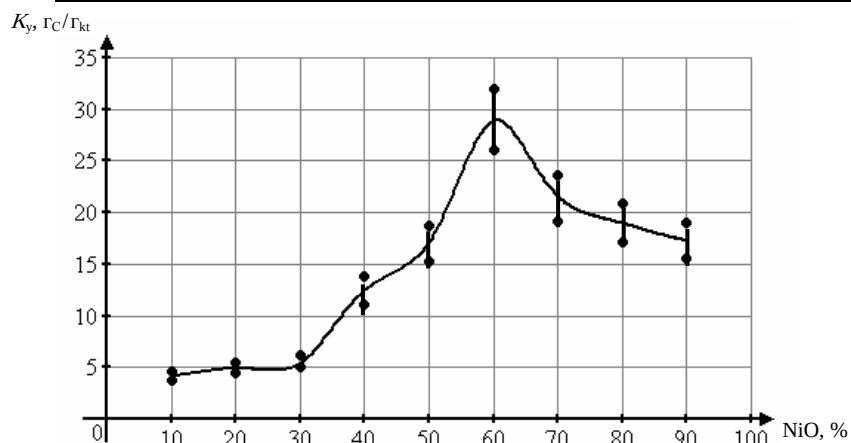


Рис. 3.16. Зависимость K_y УНМ от состава катализатора

Использование катализаторов, синтезированных цитратным золь-гель методом в процессе пиролиза, привело к следующим результатам: наибольший выход равен 29 Γ_C/Γ_{kt} и наблюдается при использовании порошка катализатора состава 60 % NiO/40 % MgO (рис. 3.16).

Катализатор получали из раствора, состоящего из органического полимера, в структуру которого были включены частицы как никеля, так и магния. Магний в данном случае служит своего рода инертной прослойкой, препятствующей частицам никеля спекаться при температурах, достигаемых в процессе пиролиза. Рост содержания никеля в порошке вплоть до достижения 60 %-ной концентрации сопровождается возрастанием выхода УНМ. При дальнейшем росте его концентрации выход уменьшается.

Увеличение доли никеля соответственно приводит к уменьшению количества магния, при концентрации менее 40 % его становится недостаточно для обеспечения наилучшего уровня разделения частиц катализатора, и частицы никеля начинают спекаться. В результате их размер увеличивается и они становятся неспособны образовывать УНМ и постепенно покрываются аморфным углеродом, что приводит к уменьшению выхода УНМ.

Хелатный метод. Раствор получали смешением нитратов магния и никеля с водой. В раствор вносили аминокислотную кислоту и размешивали до полного растворения. Полученный раствор нагревали в вакуумной печи до 80 °С и выдерживали при данной температуре 3 часа. Затем нагревали до 140 °С и при данной температуре раствор находился в течение 1 часа. Далее подвергали термообработке при 500...550 °С в течение 20 минут.

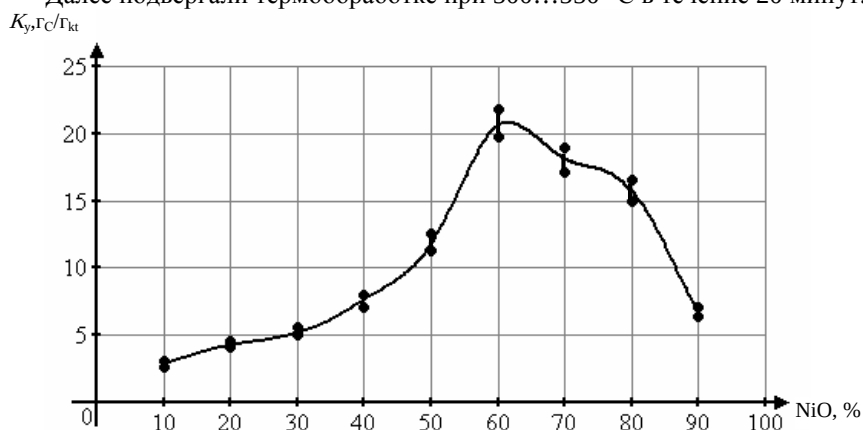


Рис. 3.17. Зависимость K_y УНМ от состава катализатора

Из графика (рис. 3.17) видно, что тенденции, характерные для катализатора, полученного цитратным золь-гель методом, сохраняются и в данном случае. Максимальный выход УНМ составляет 20,67 г_С/г_{кт}, что ниже чем при использовании цитратного метода (29 г_С/г_{кт}). Данный факт объясняется менее равномерным распределением частиц, составляющих катализатор, друг в друге. Включение частиц в полимере обеспечивает лучшее распределение, чем создание коллоидного геля из димеров.

3.11. K_v УНМ на катализаторах, полученных хелатным золь-гель методом

№ п/п	NiO/MgO, %	Выход УНМ, г _С /г _{кт}				
		Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3	Опыт № 4	$\bar{X}$
1	90/10	7,5942	5,3641	6,4871	7,0254	6,6177
2	80/20	15,6842	16,2584	14,6541	16,0512	15,6620
3	70/30	18,5444	18,1254	17,1259	18,1523	17,9870
4	60/40	20,9470	21,6541	19,6247	20,4350	20,6652
5	50/50	12,3510	11,5698	12,5321	10,9853	11,8596
6	40/60	7,6521	8,0654	6,6584	7,6514	7,5068
7	30/70	4,5628	5,9841	5,2315	4,8574	5,1590
8	20/80	3,2154	5,0673	4,3759	4,2589	4,2294
9	10/90	2,9864	2,6543	2,0847	3,3842	2,7774

Оценка качества УНМ (размеров, наличие аморфного углерода, организации), полученных на разных катализаторах, проводилась с использованием электронной микроскопии. Микроснимки были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6380 (ВГТУ).

Экспериментальные результаты подтвердили возможность осуществления синтеза наноуглерода на катализаторах, полученных различными золь-гель методами. Установлено, что на эффективность роста наноструктур значительно влияет количество активного компонента (Ni), причем для различных методов его соотношение с носителем (Mg) различно.

Существенно отличается также эффективность работы катализаторов (рис. 3.19). Максимальный выход (29 г_С/г_{кт}) получен при использовании цитратного метода при составе 60 % NiO/40 % MgO.

Что касается качества полученных материалов, то, как следует из представленных на рис. 3.18 микрофотографий, лишь УНМ, синтезированный гомогенным золь-гель методом, следует признать не пригодным для промышленного применения вследствие большого количества нетубулированных включений ($\approx 70\%$).

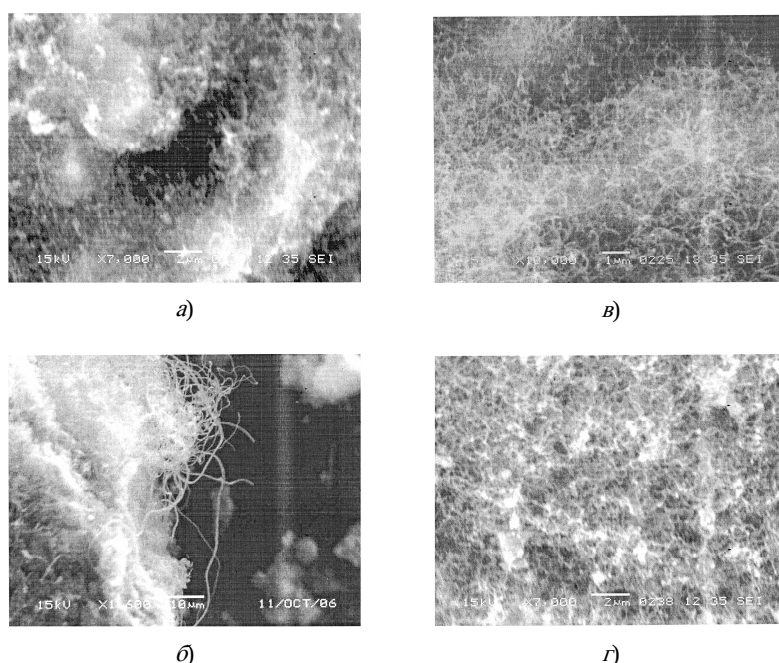
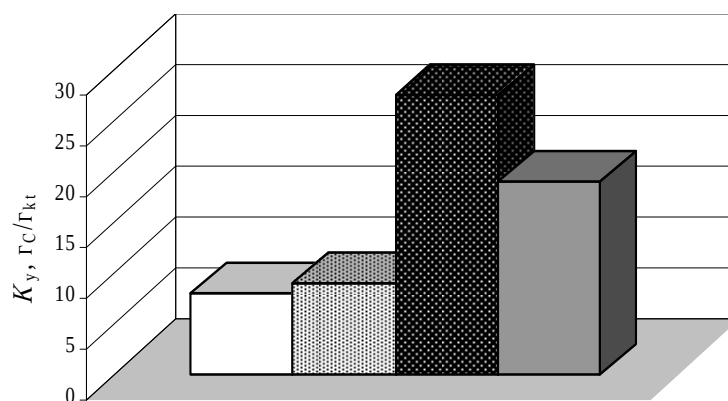


Рис. 3.18. Электронные микрофотографии УНМ, полученных гомогенным (а), гетерогенным (б), цитратным (в) и хелатным (г) методами



Гомогенный метод (60 % NiO/40 % MgO₂) гом (60%NiO/40%MgO₂)

Гетерогенный метод (80 % NiO/20 % SiO₂) гетод (80%NiO/20%SiO₂)

Цитратный метод (60 % NiO/40 % MgO) цит (60%NiO/40%MgO)

Хелатный метод (60 % NiO/40 % MgO) хел (60%NiO/40%MgO)

Рис. 3.19. Гистограмма каталитической активности

Испытанные катализаторы после тщательной оценки морфологических и иных характеристик полученных на них УНМ могут успешно конкурировать с катализаторами иных рецептур и методов получения. Следует отметить сравнительно низкое содержание в них аморфного углерода и графитизированных частиц (до 10 %) и узкий диапазон диаметров нанотрубок – 20...35 нм. Этот факт может оказаться определяющим при синтезе УНМ для конкретной области применения.

3.2. МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Важнейшей стадией подготовки гетерогенных катализаторов ГФХО-процесса получения УНМ является их активация, под которой понимаем комплекс физико-механических средств воздействия на катализаторную массу, позволяющих значительно повысить эффективность синтеза наноструктур. Формирование оптимальных, в первую очередь с точки зрения производительности синтеза, характеристик катализатора и являлось основной задачей проведенной серии экспериментов.

Эта задача решалась путем исследования влияния на эффективность процесса получения УНМ механических (диспергирование) и физических (электромагнитное и ультразвуковое воздействие) методов активации. Выбор именно этих методов и соответствующего оборудования определился в связи с имеющимся у авторов опытом исследовательской работы в области переработки сыпучих материалов [21 – 25]. Причем часть этого оборудования без существенных доработок хорошо вписывается в технологическую схему опытно-промышленного производства УНМ (см. рис. 4.1).

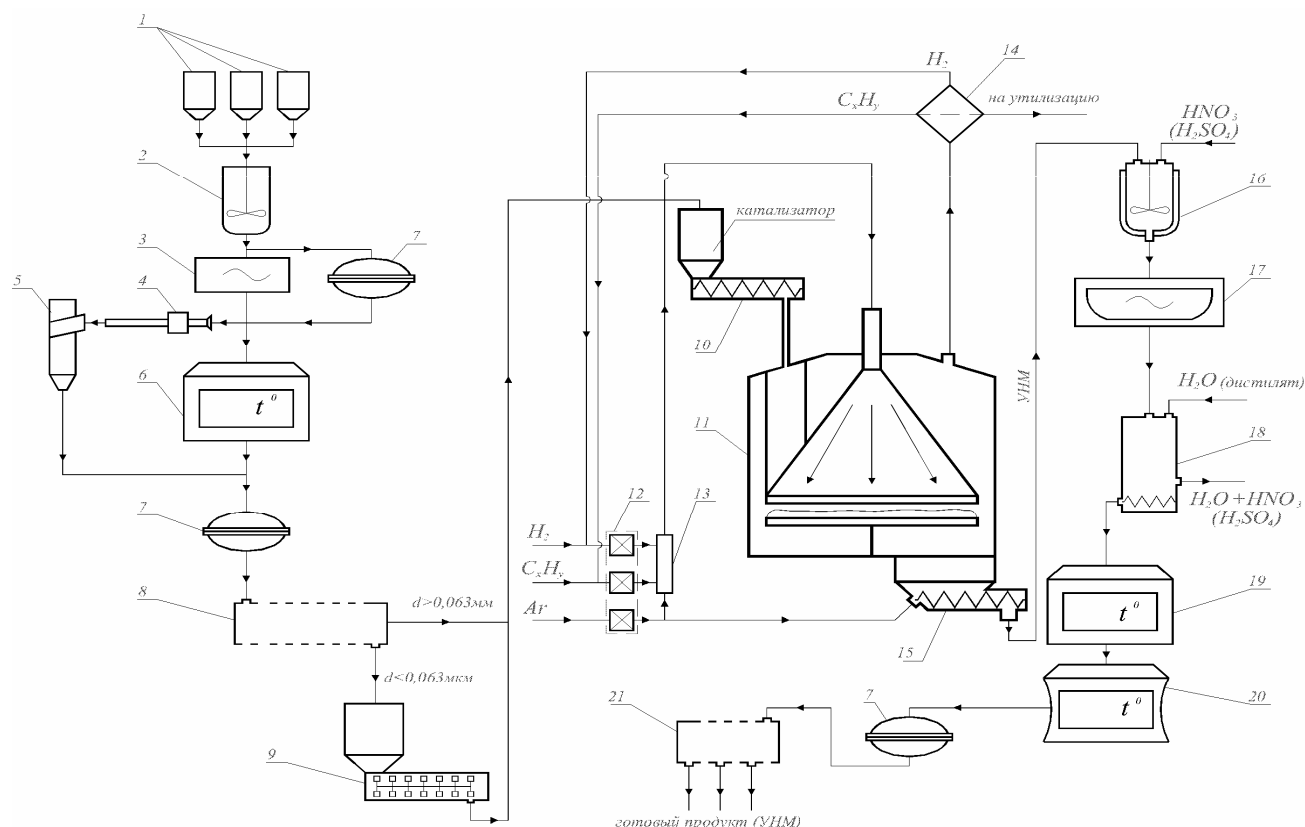


Рис. 4.1. Технологическая схема получения УНМ в аппарате с неподвижным слоем катализатора:

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

Как ранее отмечалось, одним из важнейших факторов, определяющих эффективность работы катализатора, является его гранулометрический состав. Известно [26, 27], что уменьшение характерного размера частиц (менее 3 нм) вызывает их капсулирование внутри нанотрубок, а увеличение до значений более 25 нм приводит к неоднородности размеров и дефектности растущих нанотрубок. Объясняется это тем, что использование в процессе синтеза УНМ частиц катализатора большого размера (25...100 нм) приводит к тому, что углерод не успевает диффундировать от участков поверхности, на которых идет разложение углеводорода, к участкам осаждения углерода и, следовательно, на таких частицах роста УНТ не происходит. В связи с этим важно установить рациональные размеры частиц катализатора и определить методы их диспергирования и классификации.

Не следует забывать, что диспергирование микрочастиц катализаторов приводит наряду с уменьшением размеров к изменениям в микроструктуре, например, разрушению и уменьшению глубины пор, что вызывает увеличение границы нанозерен ("зародышеобразователей"), на которых происходит осаждение графитизированного углерода.

Для активации катализатора применяли диспергирование в барабанном измельчителе и электромагнитном аппарате с вихревым слоем (АВС) ферромагнитных частиц. Особенности воздействия вихревого слоя ферромагнитных частиц в электромагнитных аппаратах являются ударные нагрузки большой частоты и силы, а также трение, которые приводят не только к разрушению частиц твердого материала, но и к значительной активации их поверхности за счет деформации кристаллической решетки. В единице объема данного технологического оборудования концентрируется огромная энергия, непосредственно воздействующая на вещество. Воздействие энергии настолько велико, что оно изменяет структуру вплоть до валентных оболочек атомов. При этом происходят глубокие изменения в строении вещества и его активация [26, 28, 29].

Удельная мощность, подводимая к единице объема, занимаемого вихревым слоем, достигает величины порядка 10^3 кВт/м³. Это на несколько порядков выше, чем, например, в рабочей зоне вибромельниц. Кроме того, подводимая извне энергия локализуется в отдельных зонах, например, в местах соударения ферромагнитных частиц, где удельная мощность достигает еще больших значений.

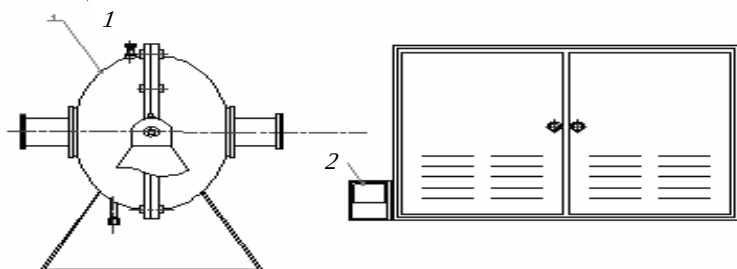


Рис. 3.20. Аппарат вихревого слоя с вращающимся электромагнитным полем:

1 – рабочий блок аппарата; 2 – блок управления

Используемый электромагнитный аппарат с вихревым слоем ферромагнитных частиц состоял из рабочего блока и блока управления, соединенных маслопроводами и кабелем для подвода электроэнергии. Рабочий блок состоял из опоры, корпуса, индуктора вращающегося электромагнитного поля, сменной камеры (рис. 3.20).

При механоактивации катализатора в АВС использовали в качестве мелющих тел ферромагнитные частицы, капсулированные в полихлорвиниле, размером 1...1,5 мм и длиной 10...15 мм.

В загрузочную камеру помещали навеску катализатора массой 0,120 кг и ферромагнитные частицы массой 0,060 кг, время активации составляло 5...60 с. Оценку гранулометрического состава Ni/MgO катализатора после диспергирования в аппарате вихревого слоя осуществляли методом ситового анализа. Катализатор после механоактивации рассеивали по фракциям и использовали при синтезе УНМ по единой методике тестирования различных образцов катализаторов.

Как показали результаты экспериментов (рис. 3.21), оптимальное время, при котором достигается наибольшая степень измельчения (≈ 6), составило 10 с при начальном размере частиц катализатора 500 мкм.

Наблюдаемый на графике рост размера частиц катализатора при времени диспергирования более 10 с, по-видимому, объясняется тем, что с течением времени частицам сообщается энергия, достаточная для их самопроизвольного агрегирования.

Анализ влияния гранулометрического состава на удельный выход УНМ (рис. 3.22) позволил сделать вывод об его увеличении по мере снижения размера частиц катализатора. Объясняется это тем, что диспергирование катализатора приводит к увеличению его активной поверхности. Установлено, что способ диспергирования катализатора не оказывает существенного влияния на выход наноматериала.

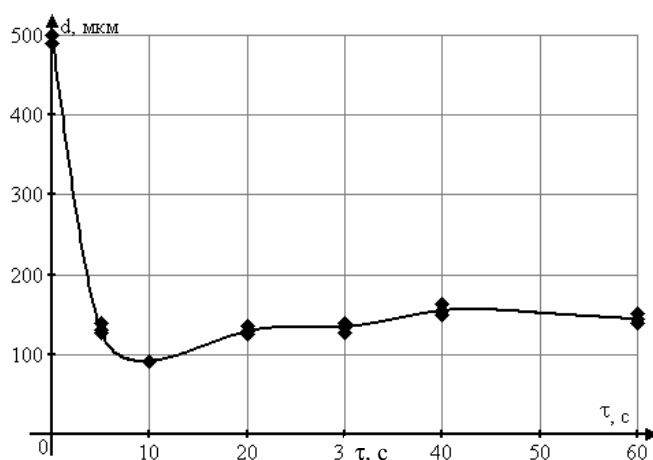


Рис. 3.21. Влияние времени диспергирования τ катализатора в АВС на размер частиц d

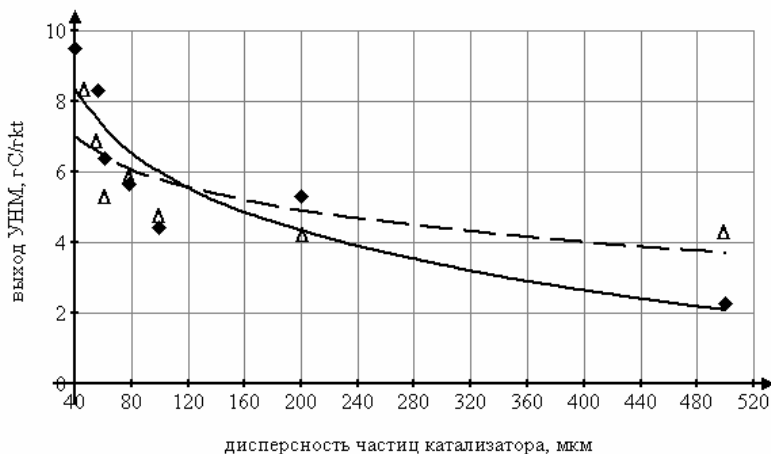


Рис. 3.22. Влияние дисперсности частиц катализатора на выход УНМ:
 ◆ – диспергирование в АВС; Δ – диспергирование в барабанном измельчителе

Активирование катализатора переменным электромагнитным полем. Хорошие результаты, полученные в ходе экспериментов, в которых обработке в АВС подвергалась смесь жидкофазных компонентов катализатора (Ni/Mg). Их активировали без участия ферромагнитных частиц в течение 30 с, далее приготовление катализатора осуществляли в соответствии с технологией его получения термическим способом (параграф 3.1). Почти трехкратное увеличение выхода продукта при использовании катализатора, приготовленного на активированном в АВС растворе солей, можно объяснить, используя гипотезу, выдвинутую Л.Г. Сапогиным [29], согласно которой основная роль при получении эффекта принадлежит ионам гидроксония и гидроксид-иона – продуктам диссоциации воды. Траектория движения этих ионов в потоке воды при воздействии магнитного поля представляет собой циклоиду. Двигаясь из одной точки и вращаясь в одной плоскости, но в разные стороны, эти ионы ориентируют ближайшие молекулы воды (так как последние обладают большим дипольным моментом). Происходит объединение молекул воды, "нанизанных" на "гидроксильную" (OH^-) и "гидроксониевую" (H_3O^+) циклоидные арки, в плоские кольцевые ассоциаты (что обусловлено водородными связями), т.е. под действием магнитного поля происходит специфическое структурирование воды. Для возникновения ассоциатов необходимо преодолеть определенный активационный барьер, что и помогает

осуществить кратковременное воздействие электромагнитного поля. Своеобразное изменение степени упорядоченности воды после магнитной обработки подтверждается экспериментами и позволяет объяснить многие изменения технологических процессов. Омагничивание растворов прекурсоров ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) для получения катализаторов позволяет получить структуру катализатора с большей удельной поверхностью, приводящую к большей его активности.

В результате проведенных экспериментальных исследований предложено использовать активацию электромагнитным полем в технологии приготовления катализатора для синтеза УНМ в опытно-промышленных условиях.

Активирование катализатора ультразвуком (УЗ). Для интенсификации технологических процессов применяют различные физические факторы воздействия, в частности акустические колебания. Установлено [27, 28, 30], что с помощью ультразвука, микроволнового воздействия и импульсного магнитного поля в сочетании с термической обработкой можно создать условия для образования малоагломерированных наночастиц заданного размера в интервале 7...25 нм. Звуковые и ультразвуковые волны могут ускорять некоторые химические реакции за счет диспергирования твердых компонентов катализаторов и их интенсивного перемешивания [31].

Однако действие ультразвука на катализаторы нельзя сводить только к тривиальному диспергированию. При определенных условиях обнаруживается повышение активности катализаторных частиц, хотя природа этих эффектов пока недостаточно изучена.

Авторами работы [28] было установлено, что при обработке раствора солей (прекурсоров Ni/MgO катализатора) ультразвуком вследствие образования кавитационных каверн формируется акустический поток, в конечном итоге определяющий возможность получения селективного и производительного катализатора для данного химического процесса. Под воздействием этого потока изменяется пористая структура катализатора и коренным образом характер распределения активного компонента на поверхности каталитического комплекса, что приводит к увеличению удельной поверхности и пористости катализатора, обработанного в поле ультразвука [28].

Таким образом, УЗ-гомогенизация позволяет принципиально изменить ход образования структуры катализатора, сформировать активный каталитический комплекс (Ni/Mg) уже на стадии смешения исходных компонентов. Возникновение в растворах солей металлов пульсирующих кавитационных каверн является причиной диспергирования кристаллов и увеличения скорости зарождения центров кристаллизации, которые и определяют в конечном итоге процесс формирования активной каталитической структуры.

Эксперименты по активации раствора катализатора проводили на ультразвуковой установке ИЛ-100-6/4. Установка состояла из ультразвукового генератора 2 и магнитострикционного ультразвукового преобразователя 1, рабочая частота установки 22 кГц (рис. 3.23). Набор из трех волноводов-излучателей позволил получить различную амплитуду ультразвуковых колебаний в жидкости. Мощность преобразователя 2,5 кВт, индуктивность его обмотки 2...3 мГн, время УЗ обработки 30 с.

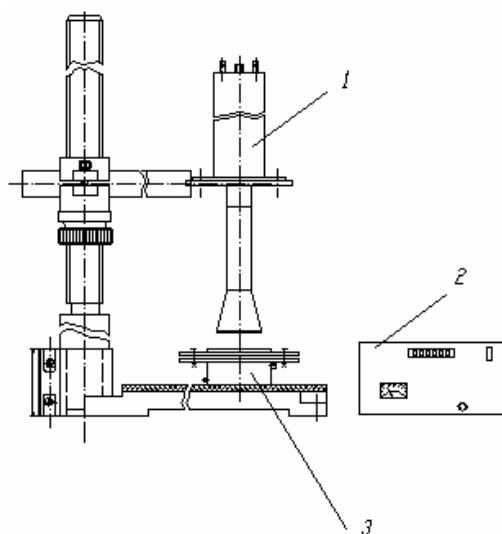


Рис. 3.23. Ультразвуковой диспергатор ИЛ-100-6/4:

1 – магнитострикционный преобразователь; 2 – генератор; 3 – ячейка

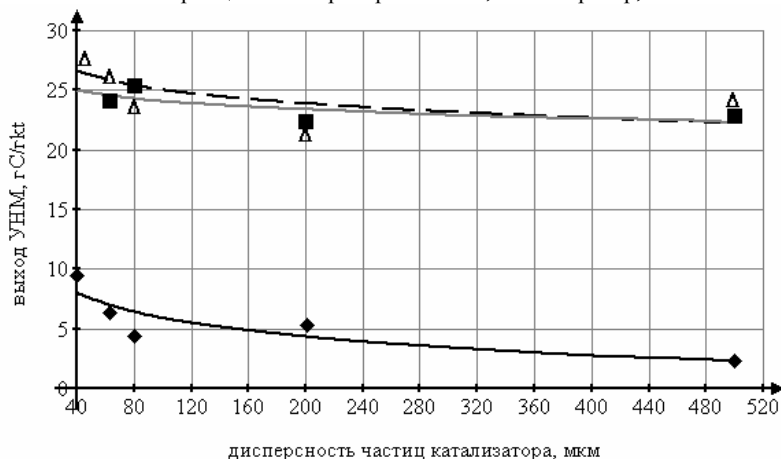


Рис. 3.24. Влияние размера частиц катализатора, активированного

разными физико-механическими методами, на выход УНМ:

- ◆ – неактивированный катализатор;
- – раствор катализатора, активированный в УЗ в течение 30 с;
- Δ – раствор катализатора, активированный в магнитном поле в течение 30 с

При соблюдении единой методики проведения экспериментов, обработки экспериментальных данных и их оценки были получены результаты по влиянию дисперсности частиц катализатора на выход продукта, представленные на графике (рис. 3.24) в сравнении с результатами синтеза на неактивированном катализаторе.

Анализ данных, приведенных на рис. 3.24, свидетельствует о значительном (более чем в 3 раза) увеличении активности катализатора за счет ультразвуковой обработки и, как следствие, о росте производительности.

Экспериментальные исследования проводились с цилиндрическим волноводом-излучателем, коэффициент трансформации которого составлял 1:0,5.

Для оценки влияния способа активации катализатора на выход УНМ в процессе синтеза использовали полидисперсный катализатор (Ni/Mg), анализ результатов эксперимента представлен на диаграмме (рис. 3.25). Использование активированного полидисперсного катализатора в процессе синтеза УНМ позволило увеличить производительность синтеза примерно в 4 раза.

Микрофотографии наноматериала, полученного на различных образцах катализатора, представлены на рис. 3.26.

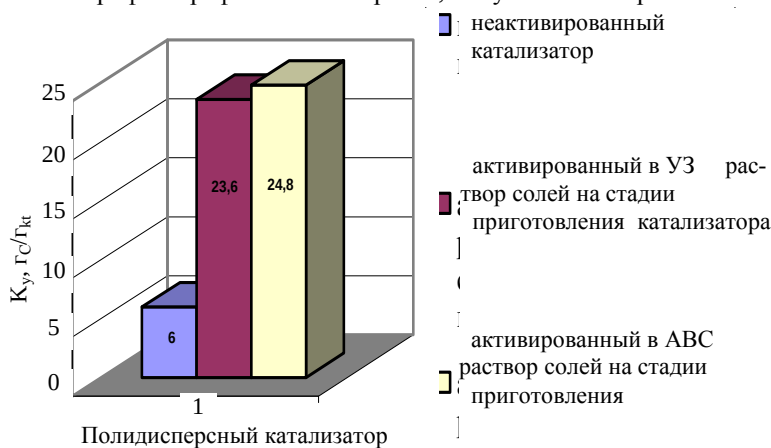


Рис. 3.25. Влияние способа активации катализатора на выход УНМ

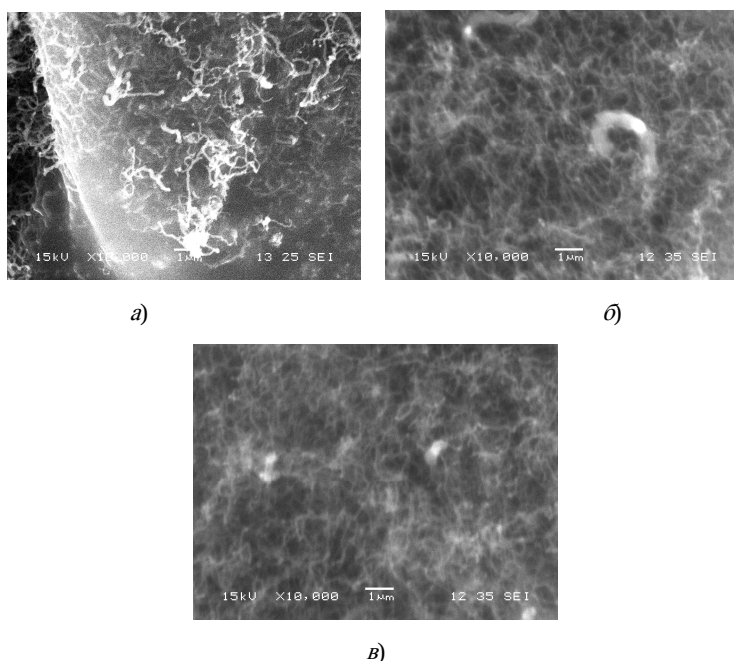


Рис. 3.26. Микрофотографии УНМ, полученного на катализаторе:
а – неактивированном; **б** – активированном ультразвуком;
в – активированном электромагнитным полем

УНМ, синтезированный на неактивированном катализаторе (рис. 3.26, *а*), представляет собой углеродные нанотрубки диаметром 30...50 нм, встречаются связки УНТ диаметром до 400...500 нм. УНМ, полученный на активированном в ультразвуке катализаторе (рис. 3.26, *б*), значительно лучшего качества. Диаметр углеродных нанотрубок составляет не более 30 нм. Связки нанотрубок имеют диаметр меньше 500 нм. Аморфного углерода не более 10 %. Образец наноматериала, полученный на активированном в электромагнитном поле катализаторе (рис. 3.26, *в*), также хорошего качества. Средний диаметр углеродных нанотрубок составляет 30 нм. Частицы катализатора в образце не просматриваются, аморфного углерода не более 10 %.

Полученные результаты послужили основой для разработки технологии синтеза катализатора в условиях реализации промышленной схемы производства УНМ (см. гл. 4).

Литература к главе 3

1. Kingsley, J.J. A novel combustion process for the synthesis of fine alumina and related oxide materials / J.J. Kingsley, K.C. Patil // *Materials Letters*. – 1988. – N 6. – P. 427 – 429.
2. Growth of Carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ or CO on Ni – MgO catalyst / H.B. Zhang, G.D. Lin, Q. Hong, K.R. Tsai // *Carbon*. – 1997. – V. 35, N 10–11. – P. 1495 – 1501.
3. Раков, Э.Г. Морфология пиролитических углеродных нанотрубок с малым числом слоев / Э.Г. Раков // *Журнал физической химии*. – 2004. – Т. 78, № 12. – С. 2222 – 2227.
4. Раков, Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон / Э.Г. Раков // *Российский химический журнал*. – 2004. – Т. 48, № 5. – С. 12 – 20.
5. Фурсиков, П.В. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок / П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов // *IS-JAEE*. – 2004. – Т. 18, № 10. – С. 2 – 40.
6. Раков, Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // *Успехи химии*. – 2000. – Т. 69, вып. 1. – С. 41 – 59.
7. Козлов, Г.И. Синтез одностенных углеродных нанотрубок в расширяющемся парогазовом потоке продуктов лазерной абляции графита с катализатором / Г.И. Козлов, И.Г. Ассовский // *Журнал технической физики*. – 2003. – Т. 73, вып. 11. – С. 76 – 82.
8. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 290 с.
9. Нанокompозиты со смешанной электронной и протонной проводимостью для применения в электрокатализе / И.Ю. Сапурина, М.Е. Кампан, А.Г. Забродский, Я. Стейскал, М. Трхова // *Электрохимия*. – 2006. – Т. 18, № 10. – С. 24 – 40.
10. Светличный, И.Б. Применение резонатора Гельмгольца в исследовании вибрационного горения конденсированных систем / И.Б. Светличный, А.Д. Марголин, П.Ф. Похил // *Вибрационное горение в некоторых модельных устройствах*. – Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1970. – С. 27 – 32.
11. Северянин, В.С. Особенности аэродинамики устройств пульсирующего горения / В.С. Северянин // *Научные и прикладные проблемы энергетики*. – Минск: Высшая школа, 1978. – Вып. 5. – С. 25 – 29.
12. Баранов, А.А. Об особенностях пульсирующего течения газа в аэродинамическом клапане камеры пульсирующего горения / А.А. Баранов, В.И. Быченко // *Труды ТГТУ*. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2001. – Вып. 8. – С. 46 – 50.
13. Лойцянский, Л.Г. Механика жидкости и газа / Л.Г. Лойцянский. – М.: Дрофа, 2003. – 840 с.
14. Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: the influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon filaments / Ermakova M.A. et al. // *Journal of Catalysis*. – 2001. – N 201. – P. 183 – 197.
15. Ermakova, M.A. Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon. Part I. Nickel catalysts / M.A. Ermakova, D.Yu. Ermakov, G.G. Kuvshinov // *Applied Catalysis*. – 2000. – N 201. – P. 61 – 70.
16. Ermakova, M.A. Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition / M.A. Ermakova, D. Yu. Erma-kov // *Catalysts Today*. – 2002. – N 77. – P. 225.
17. Kuvshinov, G.G. Kinetics of carbon formation from CH₄ – H₂ mixtures over a nickel containing catalyst / G.G. Kuvshinov, Yu.I. Mogilnykh, D.G. Kuvshi-nov // *Catalysts Today*. – 1998. – N 42. – P. 357 – 360.
18. Kuvshinov, G.G. The influence of inert impurities on the catalyst lifetime and properties of nanofibrous carbon produced by utilization of diluted hydrocarbon gases / G.G. Kuvshinov, D.G. Kuvshinov, A.M. Glushenkov // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2003. – N 11. – P. 134 – 140.
19. New nickel catalysts for the formation of filamentous carbon in the reaction of methane decomposition / Ermakova M.A. et al. // *Journal of Catalysis*. – 1999. – N 187. – P. 77 – 84.
20. Synthesis of ultradispersed nickel particles by reduction of high-loaded NiO–SiO₂ systems prepared by heterophase sol-gel method / Ermakova M.A. et al. // *Journal of Physical Chemistry*. – 2002. – N 106 (146).
21. Experimental and theoretical study of the mixing particulate solids in a rotating drum / V.N. Artemov, V.F. Pershin, Yu.T. Selivanov, A.G. Tkachev // *The 2nd Israeli Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids*. – Israel, 1997. – P. 11.68 – 11.74.
22. Segregation of particulate solids in rotating drum and its minimization // V. Artemov, S. Barishnikova, V. Pershin, A. Tkachev // *13th International Congress of Chemical and Process Engineering "CHISA"*. – 1998. – P. 127.
23. Pershin, V. Heat and mass transfers in drum dryers with blades / V. Pershin, V. Negrov, S. Mischenko, A. Tkachev // *The 3rd Israeli Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids*. – Israel, 2000. – P. 723 – 727.
24. Барышникова, С.В. Экспериментальные исследования точности дозирования сыпучих материалов / С.В. Барышникова, В.Ф. Першин, А.Г. Ткачев // *Междунар. науч.-техн. конф. "Холод и пищевые производства"*: сб. тез. докл. – СПб., 1996. – С. 218.
25. Барышникова, С.В. Использование энергетического метода для описания движения сыпучего материала в трубчатом питателе / С.В. Барышникова, В.Ф. Першин, А.Г. Ткачев // *Междунар. науч.-техн. конф. "Холод и пищевые производства"*: сб. тез. докл. – СПб., 1996. – С. 219.
26. Логвиненко, Д.Д. Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем / Д.Д. Логвиненко, О.П. Шеляков. – М.: Техника, 1976. – 144 с.
27. Федоткин, И.М. Использование кавитации в технологических процессах / И.М. Федоткин, А. Ф. Немчин – Киев: Вища шк., 1984. – 68 с.
28. Кардашев, Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии / Г.А. Кардашев. – М.: Химия, 1990. – 208 с.
29. Классен, В.И. Омагничивание водных систем / В.И. Классен. – М.: Химия, 1978. – 240 с.
30. Голямина, И.П. Ультразвук. Маленькая энциклопедия / И.П. Голямина. – М.: Советская энциклопедия, 1979. – 400 с.
31. Новицкий, Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-техно-логических процессах / Б.Г. Новицкий. – М.: Химия, 1983. – 192 с.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА И АППАРАТУРА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА УНМ "ТАУНИТ"

4.1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА СИНТЕЗА УНМ МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Трудности перехода от лабораторных результатов к созданию установок синтеза УНМ значительной производительности часто являются непреодолимыми из-за очевидной специфики индустриальных технологий. Это требования к безопасности эксплуатации оборудования, экологические ограничения, сложность технологии изготовления и другие проблемы. Немаловажными являются и экономические аспекты организации промышленных производств с позиций обеспечения конкурентоспособности получаемых нанопродуктов на активно формирующемся рынке.

В этой связи представляется интересным рассмотрение первого в РФ опыта создания опытно-промышленного производства УНМ 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 представили основные методики, которыми руководствовались авторы при разработке технологий и аппаратуры синтеза УНМ путем ГФХО в процессе пиролиза углеводородов.

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-пропано-вая 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, в первую очередь – дуговым.

Как уже отмечалось ранее, 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. 4.1).

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.

Данная технологическая схема была реализована в рамках деятельности ООО "НаноТехЦентр" (г. Тамбов) в форме опытно-промышленного производства.

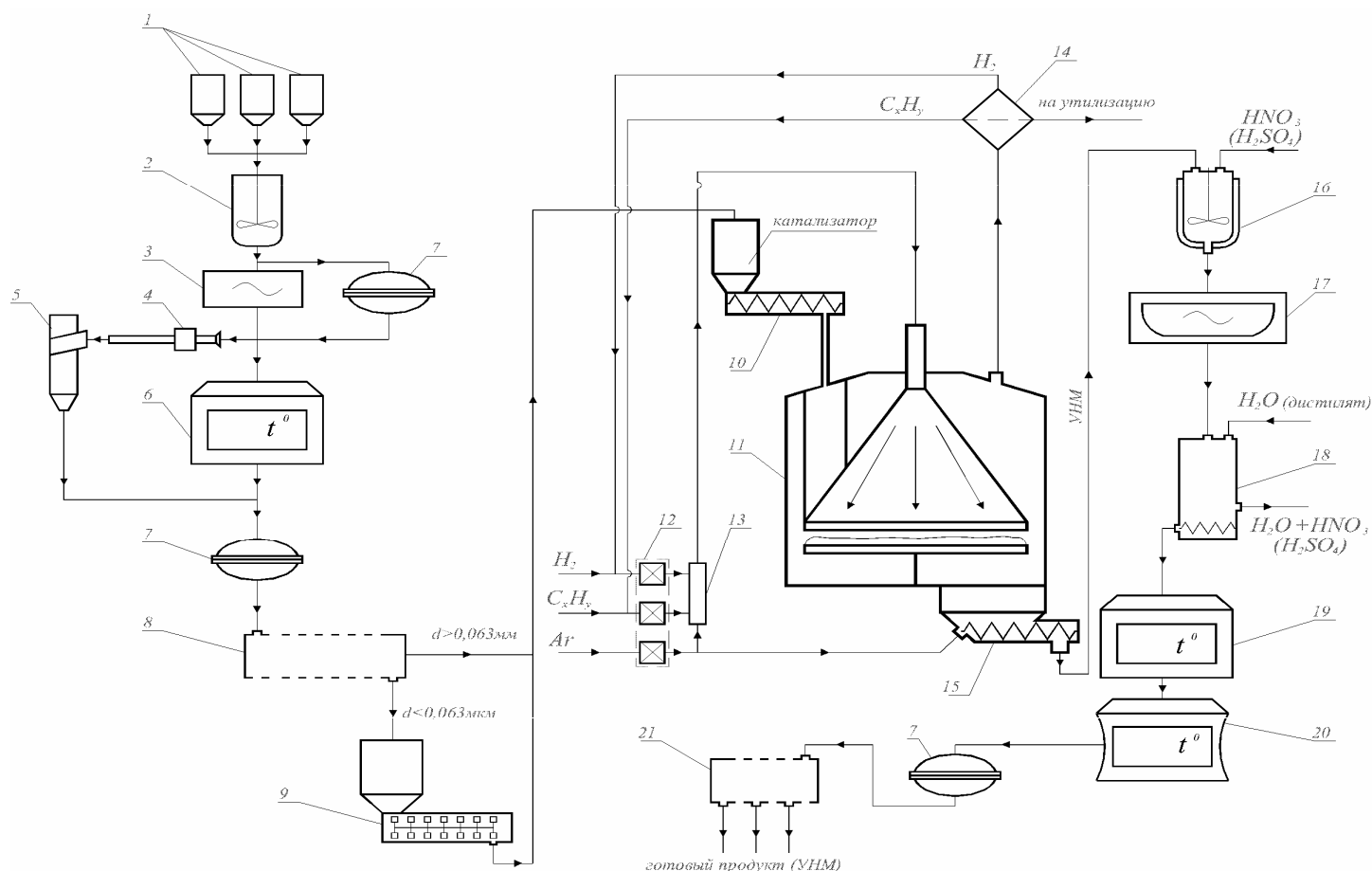


Рис. 4.1. Технологическая схема получения УНМ в аппарате с неподвижным слоем катализатора:

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

Учитывая предусмотренную схемой вариативность ее исполнения, ниже дано описание последовательности осуществления технологических операций в условиях уже действующего производства.

Технологический процесс получения углеродного наноструктурного материала, реализуемого под торговой маркой "Таунит", выполняется в следующей последовательности.

Водные растворы солей ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, глицин) соответствующих концентраций, размещенные в емкостях 1, смешиваются в аппарате 2 с лопастной мешалкой и далее подаются на обработку в электромагнитном аппарате вихревого слоя (АВС) 7, где в отсутствие ферромагнитных частиц проходят 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, Ar , H_2) включает установление заданного расхода, 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 термо-шкаф 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.

Производительность разрабатываемого опытно-промышленного оборудования определялась исходя из того, что широкий спектр областей возможного применения УНМ стимулирует 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 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 затребует 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. 4.2) 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 неиз-

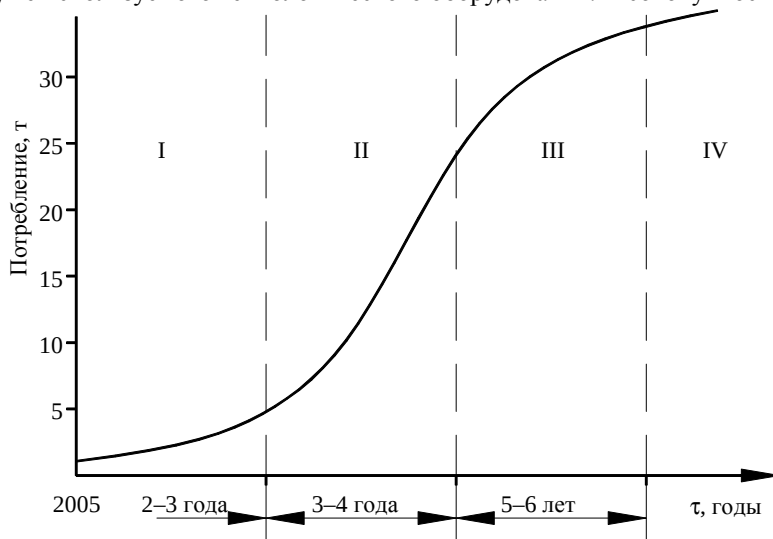


Рис. 4.2. Кривая прогнозирования

бежным 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.

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 промышленного производства – 2000 кг/год. Данная производительность была принята в качестве исходной единичной мощности проектируемого реактора.

4.2. ЕМКОСТНОЙ РЕАКТОР СИНТЕЗА УНМ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

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 гарантируют такого же результата при масштабировании применяемых технологий и техники.

Наиболее приемлемыми вариантами конструктивного оформления реакторов CVD-синтеза УНМ для производства пироуглерода в промышленных объемах являются:

- непрерывно действующие аппараты трубчатого типа с перемещаемым слоем катализатора [10, 11];
- реакторы с ожиженным 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 дефекты на растущих нанотрубках.

Представляет интерес сравнительный анализ трубчатых и емкостных реакторов (рис. 4.3), в которых рост УНМ происходит в тонком слое сыпучего катализатора.

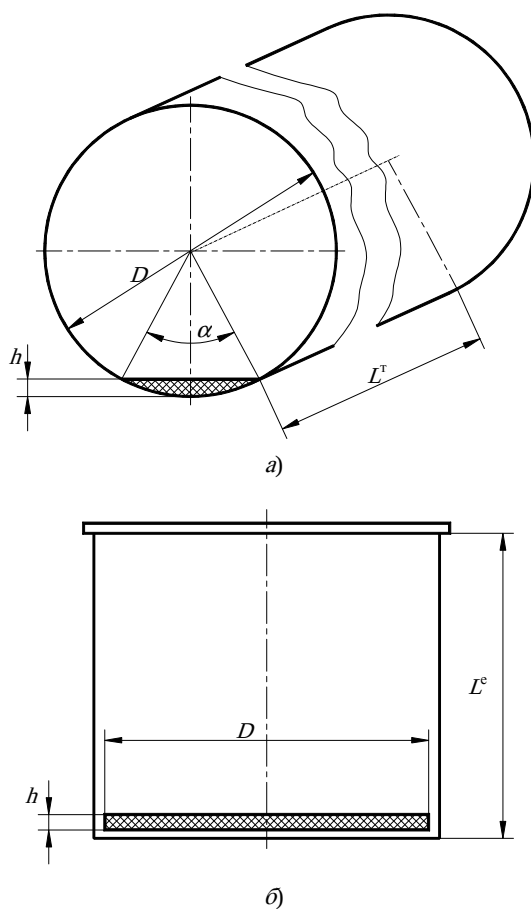


Рис. 4.3. Схема размещения катализатора:
а – в трубчатом; б – емкостном реакторах

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. 4.3, а), суммарный объем катализатора в реакторе определяется как

$$V_k^T = \frac{D^2 L^T}{8} \left[2 \arccos \left(1 - \frac{2h}{D} \right) - \sin \left(2 \arccos \left(1 - \frac{2h}{D} \right) \right) \right]. \quad (4.1)$$

Объем катализатора в емкостном реакторе (рис. 4.3, б) при той же высоте слоя h составит

$$V_k^e = \frac{\pi D^2}{4} h, \quad (4.2)$$

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 [3, 10].

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.

Приравнявая выражения (4.1) и (4.2) 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 , $\text{м}^3/\text{с}$, по катализатору может быть рассчитана как

$$Q_K^T = \frac{V_K^T}{60\tau}. \quad (4.3)$$

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 , $\text{м}^3/\text{с}$, по катализатору может быть рассчитана как

$$Q_K^e = \frac{V_K^e}{60(\tau + \tau_n)}, \quad (4.4)$$

где $\tau = 30$ мин – время цикла получения материала; $\tau_n = 10$ мин – время удаления слоя и нанесения нового.

Исходя из представленных на рис. 4.4 зависимостей производительности по катализатору трубчатого (тонкая линия) и емкостного реакторов (толстая линия) от диаметра следует, что при заданных параметрах h , L^T , L^e производительности практически одинаковы до диа-

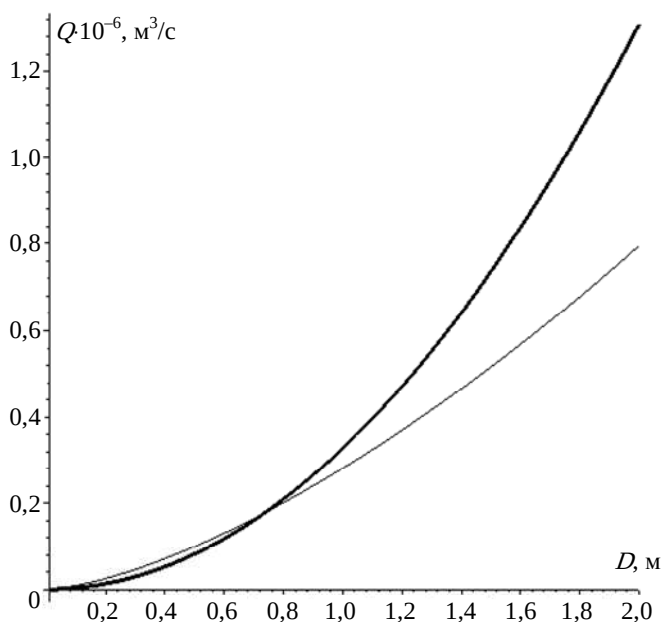


Рис. 4.4. Зависимость объемной производительности по катализатору от диаметра:

— емкостной реактор; — трубчатый реактор

метра реактора 0,737 м, 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:

$$V_p^T = \frac{\pi D^2}{4} L^T, \quad V_p^e = \frac{\pi D^2}{4} L^e. \quad (4.5)$$

На рис. 4.5 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.

Не менее важно установить зависимость габаритных параметров реактора от производительности по готовому углеродному продукту.

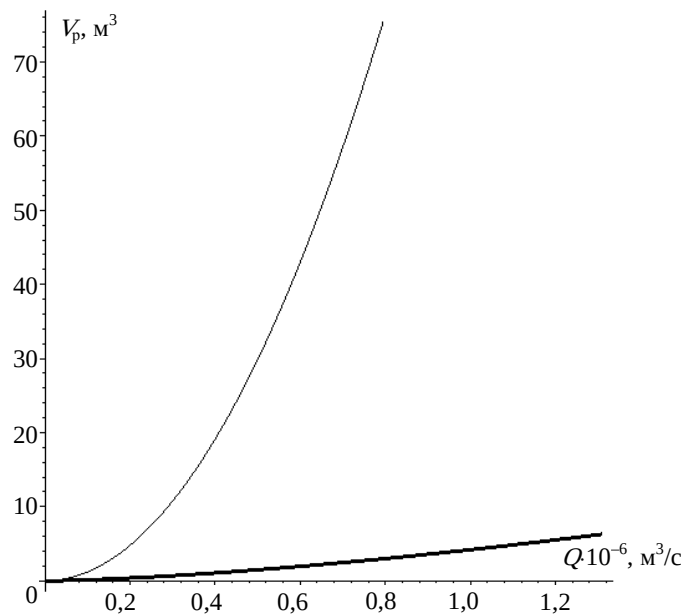


Рис. 4.5. Зависимость объема реакционной зоны от производительности по катализатору:

— емкостной реактор; — трубчатый реактор

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 $8 \text{ г}_C/\text{г}_{\text{кт}}$. С учетом насыпной плотности катализатора $\rho = 650 \text{ кг}/\text{м}^3$ 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

$$G = Q_K \rho (K + 1). \quad (4.6)$$

Это означает, что с 1 м^3 катализатора получается 5850 кг УНМ.

Тогда зависимость объема реакторов V_p от производительности по готовому продукту G (кг/ч) будет иллюстрироваться графиками на рис. 4.6.

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

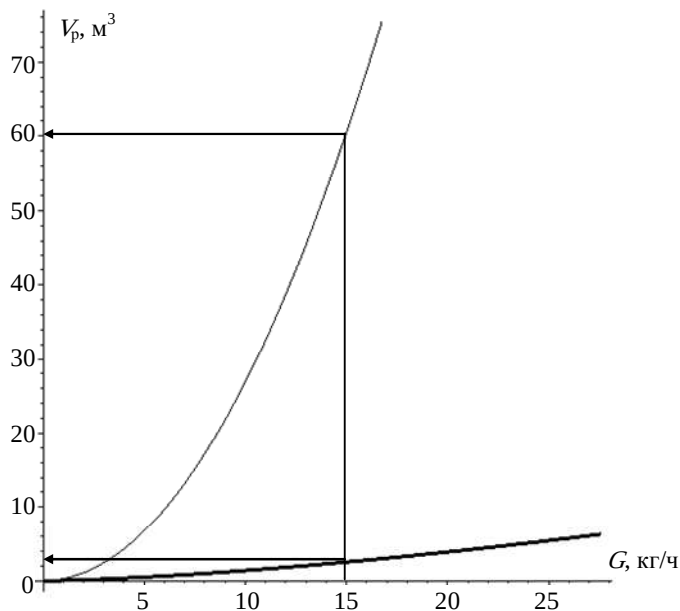


Рис. 4.6. Зависимость объема реакционной зоны от производительности по готовому продукту:

— емкостной реактор; — трубчатый реактор

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. 4.6, для создания установки производительностью $15 \text{ кг}/\text{ч}$ реакционная зона трубчатого реактора составляет около 60 м^3 , а для емкостного – всего 3 м^3 . При этом не требует доказательств преимущество вертикального исполнения емкостного реактора.

Интересен сравнительный анализ вариантов организации условий контактирования порошкообразных катализаторов с газовой фазой в процессе формирования кристаллического наноглерода 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 порядки изменяются объем реакционной массы (пропорционально росту кристаллического наног углерода), 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 выдерживает 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 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 °C;
- 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 – H₂);
- расход газовой смеси – 500 л/ч;
- время процесса синтеза УНМ – до 30 мин.

В цилиндрическом реакторе емкостного типа, вертикального исполнения реализуются гетерокаталитические, 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;

$l = 5$ – количество рабочих смен в неделю;

$l_1 = 40$ – количество рабочих недель;

$l_2 = 8$ – количество циклов синтеза в смену;

$\tau_{см} = 8$ часов – продолжительность смены;

$K = 10$ г_с/г_{кт} – 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. 4.7), 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

$$G_k = \frac{G}{K};$$

– объемная производительность Q_k по катализатору

$$Q_k = \frac{G_k}{\rho};$$

– требуемый объем катализатора для синтеза проектного количества УНМ

$$V_k = Q_k n n_1 \tau_{см};$$

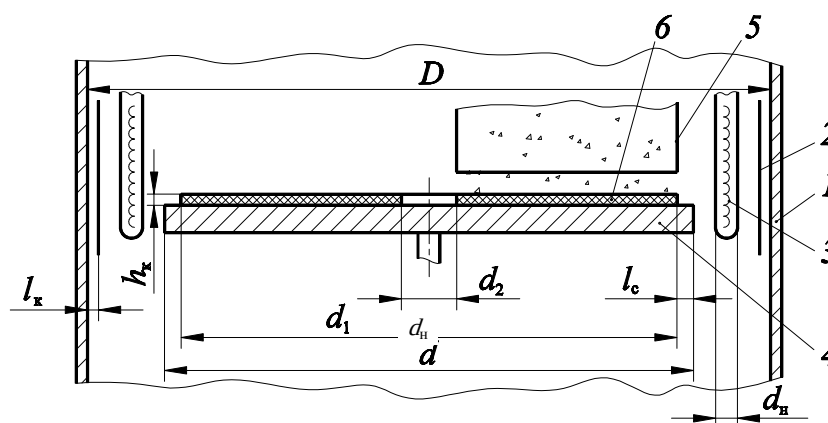


Рис. 4.7. Расчетная схема диска-подложки:

1 – корпус; 2 – экран; 3 – нагревательный элемент; 4 – диск-подложка;

5 – корпус камеры осаждения; 6 – слой катализатора

– объем единичной засыпки катализатора, исходя из проектной производительности

$$V = \frac{V_k}{n n_1 n_2};$$

– из геометрических параметров диска-подложки (рис. 4.7) 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, $d_h = 50$ 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.

На рис. 4.8 показана схема реактора с указанием внутренних устройств. Позиции 1 – 6 см. на рис. 4.7.

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;

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;

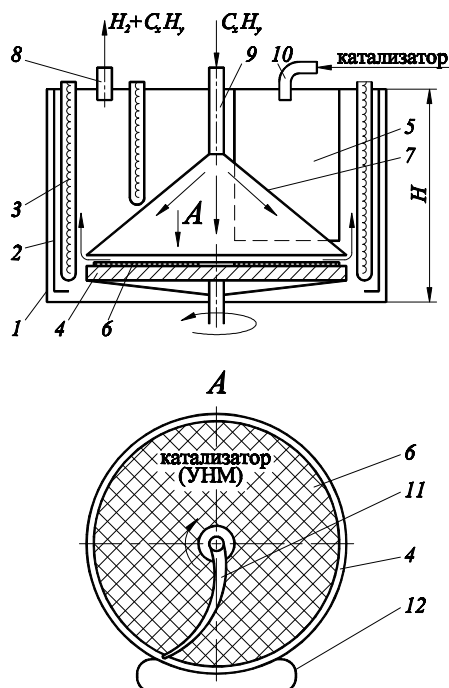


Рис. 4.8. Схема реактора:

1 – 6 (см. рис. 4.7); 7 – газораспределитель; 8 – штуцер отвода продуктов пиролиза; 9 – штуцер подвода углеродсодержащих газов; 10 – распылитель катализатора; 11 – скребок; 12 – сборник продукта

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 наноуглерода. 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 $630...650^\circ\text{C}$ 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. 4.9. представлено фото опытно-промышленного реактора производительностью 2000 кг / год, сконструированного на основе вышеизложенной методики расчета основных технологических и конструктивных параметров.



Рис. 4.9. Аппарат для каталитического пиролиза

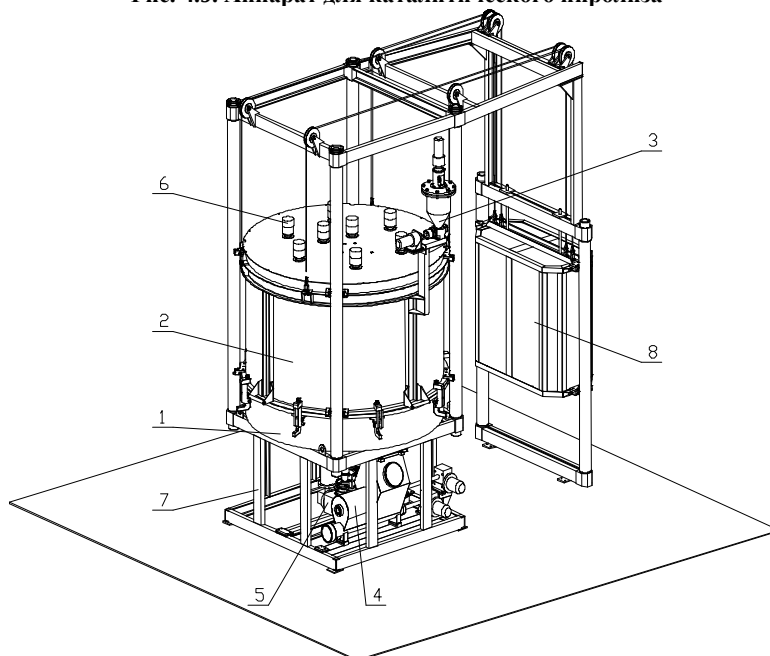


Рис. 4.9. Продолжение

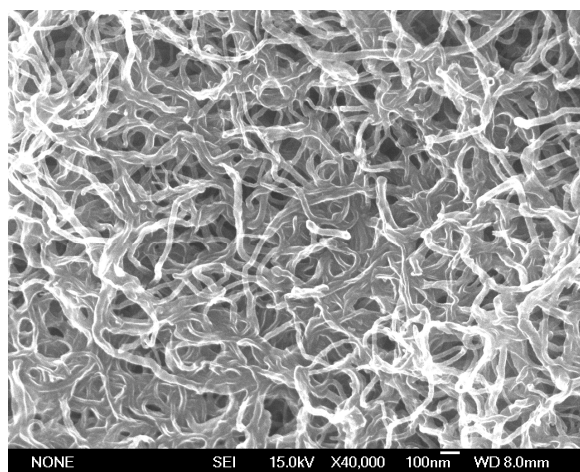


Рис. 4.10. Микрофотография УНМ, полученных в промышленном реакторе (СЭМ)
4.1. Характеристики УНМ

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 1,50,3...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

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. 4.10 представлена микрофотография материала, а в табл. 4.1 – основные характеристики полученных УНМ.

Микрофотографии высокого разрешения (рис. 4.11), полученные в Технологическом институте сверхтвердых и новых углеродных материалов (г. Троицк), в большей степени подтверждают вывод о многослойной структуре полученных нанотрубок и строении графеновых слоев.

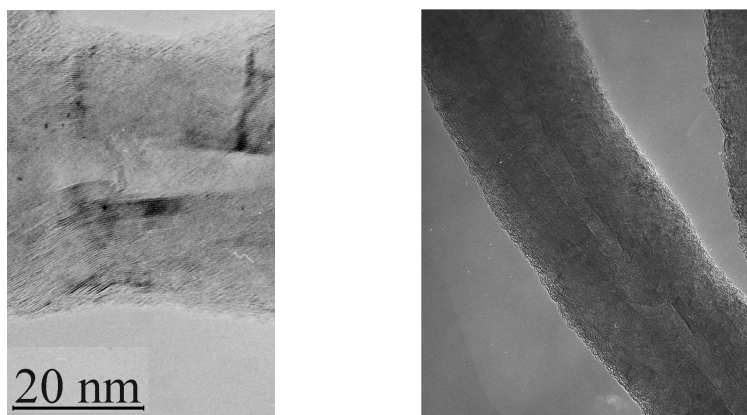


Рис. 4.11. Микроструктура УНМ "Таунит" (ПЭМ)

В настоящее время полученный наноматериал, реализуемый под торговой маркой "Таунит", проходит стадию исследования на предмет использования в различных областях в более чем 170 научных организациях и предприятиях РФ и за рубежом.

Литература к главе 4

1. 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.
2. Раков, Э. Г. Методы получения углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 41 – 59.
3. Раков, Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон / Э.Г. Раков // Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48, № 5. – С. 12 – 20.
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. конференции "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии". – Кисловодск–Ставрополь : СевКавГТУ, 2004. – 492 с.
5. Ткачев, А.Г. Углеродные наноматериалы "Таунит": исследование, производство, применение / А.Г. Ткачев и др. // Нанотехника. – 2006. – № 2. – С. 17 – 21.
6. Технологический процесс получения наноматериалов пиролизом углеводородов / С.В. Мищенко, В.Н. Артемов, А.Г. Ткачев, Н.Р. Меметов // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – № 5. – С. 70–71.
7. Ткачев, А.Г. Промышленное производство наноструктурного материала "Таунит" / А.Г. Ткачев, С.В. Мищенко и др. // Наноиндустрия. – 2007. – № 2. – С. 28 – 32.
8. 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.
9. 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.
10. Раков, Э.Г. Методы непрерывного производства углеродных нановолокон и нанотрубок / Э.Г. Раков // Химическая технология. – 2003. – № 10. – С. 2 – 7.
11. 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.

12. 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.
13. Плановский, А.Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии / А.Н. Плановский, П.И. Николаев. – М. : Химия, 1987. – 496 с.
14. Дворецкий, С.И. Основы проектирования химических производств / С.И. Дворецкий, Г.С. Кормильцин, В.Ф. Калинин. – М. : Машиностроение-1, 2005. – 280 с.
15. Перевалов, В.П. Основы проектирования и оборудование производства тонкого органического синтеза / В.П. Перевалов, Г.И. Колдобский. – М. : Химия, 1997. – 288 с.
16. 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. Меметов, В.Л. Негров, А.А. Пасько, И.Н. Шубин ; ГОУ ВПО ТГТУ. – № 2005124579/22 ; заявл. 03.08.2005 ; опубл. 27.08.2006, Бюл. № 24.
17. Меметов, Н.Р. Методика расчета реакторов для получения углеродистых наноструктурных материалов в виброожиженном слое / Н.Р. Меметов, 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. Меметов, 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.

Г л а в а 5

СВОЙСТВА УНМ "ТАУНИТ" И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИМ МАТЕРИАЛОВ

5.1. 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".

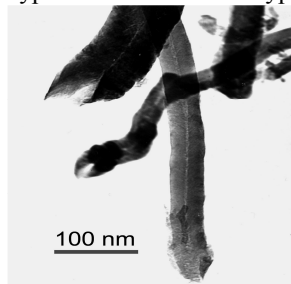
Поэтому закономерно, что основным средством оценки морфологических показателей углеродных наноструктур является просвечивающая (ПЭМ) и сканирующая (СЭМ) электронная микроскопия [1, 2].

ПЭМ, основанная на использовании волновых характеристик электронного луча, позволяет получить изображение внутренней структуры наноразмерных объектов (рис. 5.1). Имея разрешающую способность около 0,2 нм, ПЭМ позволяет рассмотреть вещество на уровне его молекулы и даже атомов (см. рис. 4.11).

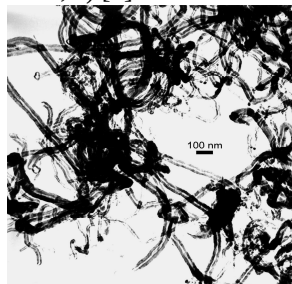
Идея сканирующей микроскопии заключается в том, что поверхность тела сканируется электронным пучком, создаваемым внешним источником в несколько десятков киловольт. Облучаемая поверхность кристалла начинает излучать так называемые вторичные электроны либо кванты света, которые регистрируются, преобразуются и подаются на экран ЭЛТ, создавая видимое изображение (рис. 5.2). Разрешающая способность СЭМ к настоящему времени достигла 0,5 нм. Представленные на рис. 5.2 микрофотографии получены с помощью растрового электронного микроскопа JEM-6700Г (Япония) и "Supra SOVP" CarlZeiss (Германия).

Микрофотографии (рис. 5.1, 5.2), иллюстрирующие размерные параметры и структуру полученного материала, свидетельствуют, что используемая нами технология и оборудование позволили синтезировать углеродные, наномасштабные и квазиодномерные, нитевидные образования цилиндрической формы с внутренней полостью. Это несомненно многослойные структуры с коническим расположением графеновых слоев (см. рис. 4.11).

Согласно формирующейся классификации – это пакетированные многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) со структурой "ламповые абажуры" (см. рис. 1.16, в) [3].



а)



б)

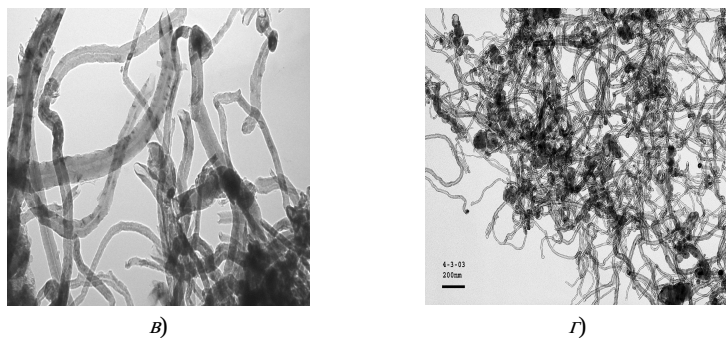


Рис. 5.1. ПЭМ-микрофотографии УНМ "Таунит":
а – Институт твердого тела РАН; *б* – Институт физики твердого тела РАН;
в – Институт проблем химической физики РАН;
г – Институт физико-химических проблем керамических материалов

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. 5.1, *а*, *б*, *в* и 5.2, *б*, *г*). Для промышленно синтезированного материала этот диапазон значительно меньше $d_n = 15...40$ нм, $d_v = 7...10$ нм (рис. 5.1, *г*, 5.2, *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. Очевидно, что диаметр трубок определяется характерными размерами активных центров кристаллизации катализатора (Ni). Имеющиеся на фото (рис. 5.1, *в*, *г*) темные округлые образования, а в режиме СЭМ наоборот светлые, располагающиеся на концах трубок, соответствуют присутствующему металлу катализатора.

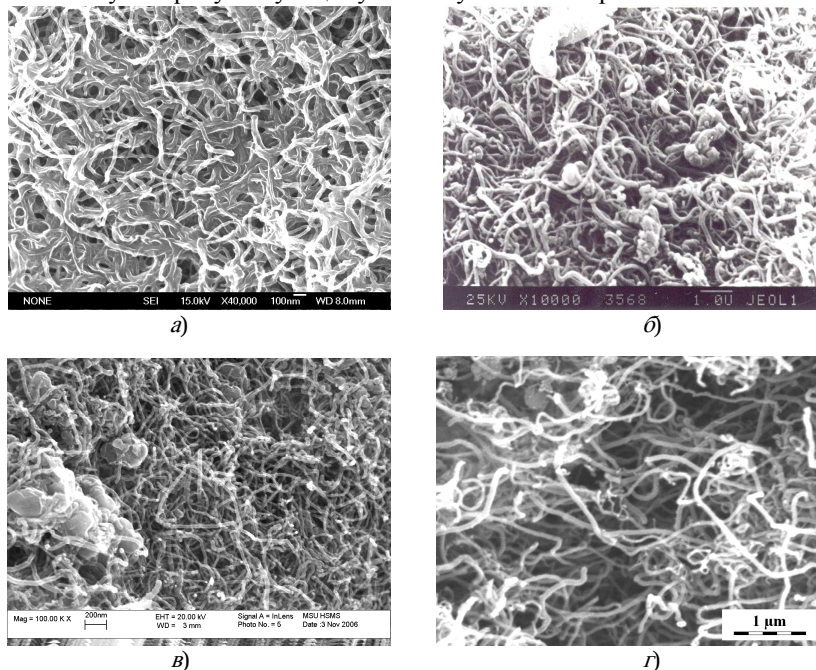


Рис. 5.2. СЭМ-микрофотографии УНМ "Таунит":
а – Interactiv Corporation (Япония); *б* – Институт макромолекулярной химии
 АН Чехии (Чехия); *в* – CarlZeiss (Германия);
г – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

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 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. 5.2, *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. 5.2, *а*.

Рассмотрение материала с меньшим увеличением приближает нас к восприятию УНМ "Таунит" как сыпучего порошка черного цвета в виде отдельных агломератов (гранул) микрометрических размеров.

На рис. 5.3 УНМ предстает пучком спутанных нанотрубок, а также наблюдаются отдельные более мелкие агломераты и отдельные волокна на периферии фрактальных образований.

На микрофотографиях, сделанных на оптическом микроскопе "OLIMPUS X501" (рис. 5.4), в материале уже не просматриваются наноструктуры, а только гранулы различного размера и неправильной формы.

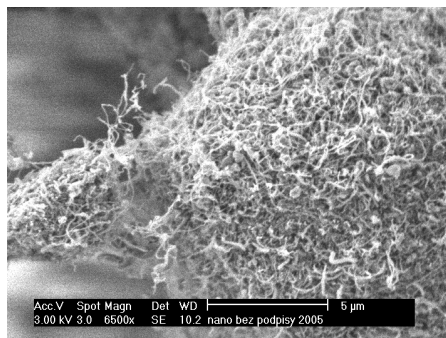


Рис. 5.3. СЭМ-микрофотография УНМ "Таунит"

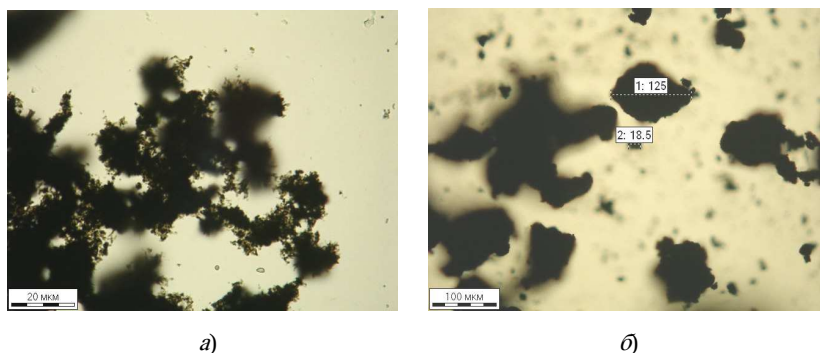


Рис. 5.4. Микрофотографии УНМ "Таунит" (оптический микроскоп)

Интересны результаты рентгенодифракционного исследования УНМ на дифрактометре "Geigerflex" D/max – RC (Япония), которые идентифицировали его как поликристаллический нанографит с при-месью Ni (NiC) и NiO (рис. 5.5).

Диагностика проводилась в центре коллективного пользования (ЦКП) Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе. Там же провели качественный анализ на электронно-зондовом микроанализаторе "Camebax", который установил наличие в УНМ "Таунит" ~ 1 % примеси Ni. Других элементов не установлено (рис. 5.6).

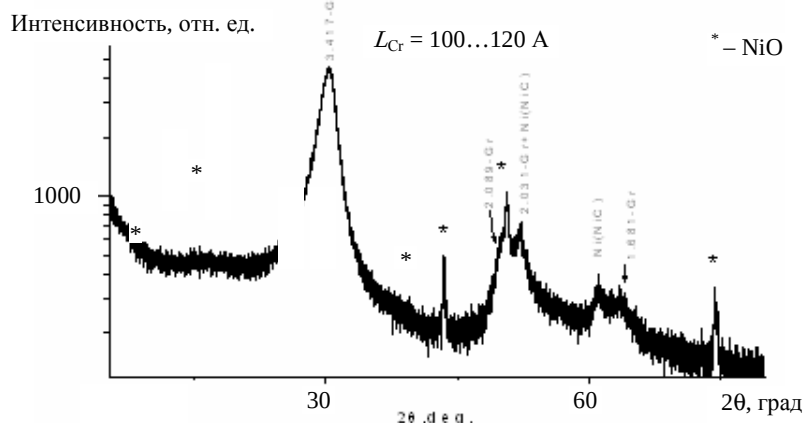


Рис. 5.5. Рентгенодифрактограмма УНМ "Таунит": 2θ – угол дифракции

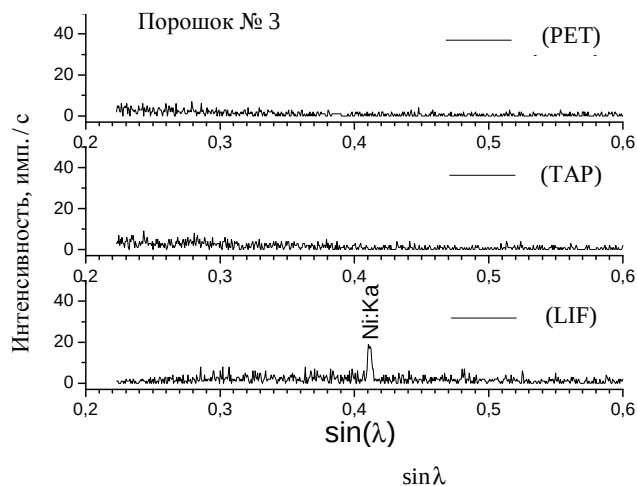


Рис. 5.6. Качественный анализ на микроанализаторе "Camebax":

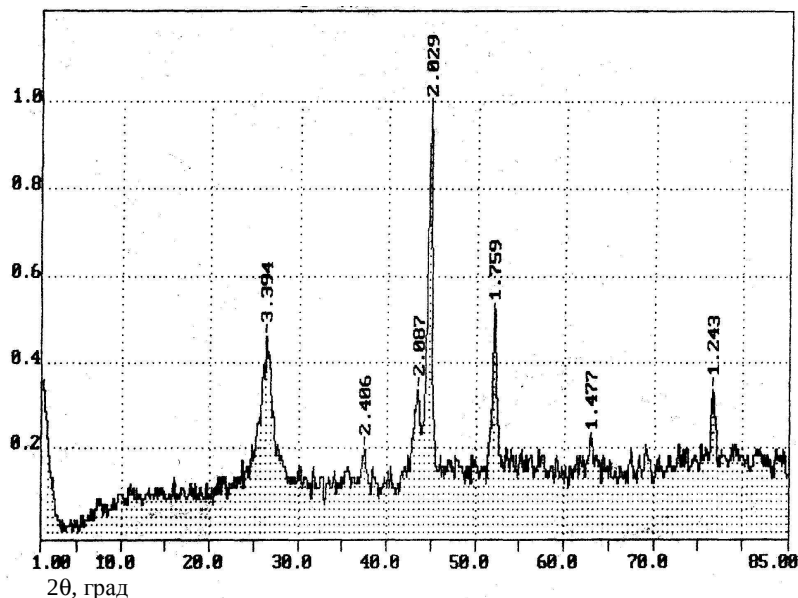
λ – угол дифракции

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. 5.7).

Проверка материала на термическую устойчивость показала его стабильность до температуры 650...700 °С. Данные исследования были проведены в Институте высокомолекулярных соединений РАН (рис. 5.8), а затем подтверждены в Воронежском ГУ. Они позволили уточнить температурный диапазон использования материала в практических целях.

а)

Приведенная интенсивность



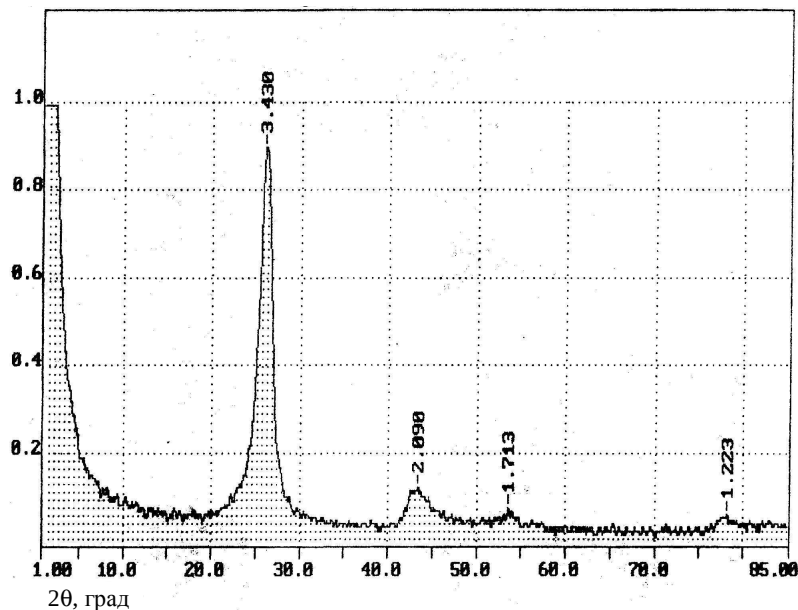
N	2тета	Площ	Iприв	Полушир	Межпл	%
1	26.26	212	213	0.95	3.394	45.6
2	37.38	63	60	1.00	2.406	12.8
3	43.34	117	127	0.88	2.087	27.2
4	44.66	202	467	0.41	2.029	100.0
5	51.98	128	213	0.58	1.759	45.6
6	62.92	46	40	1.11	1.477	8.6
7	76.66	46	87	0.51	1.243	18.6

Рис. 5.7. Дифрактоскопия УНМ "Таунит":

а – неочищенный; б – очищенный

б)

Приведенная интенсивность



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. 5.7. Окончание

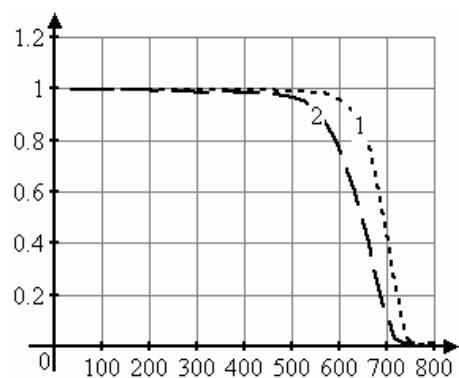
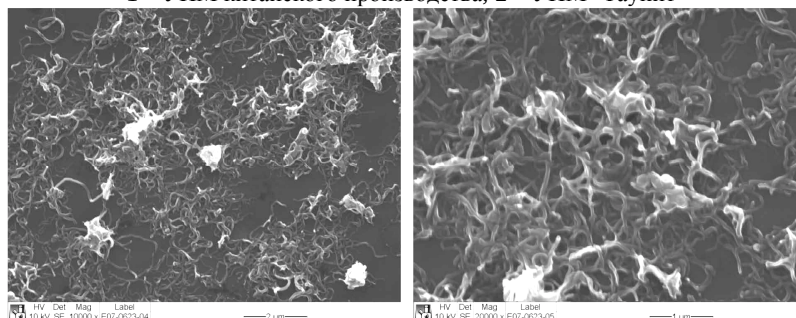
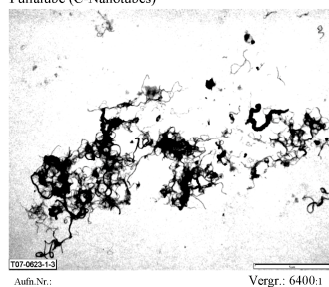


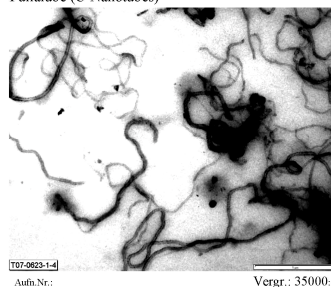
Рис. 5.8. Термограмма:
1 – УНМ китайского производства; 2 – УНМ "Таунит"



Probe: Fullalube (C-Nanotubes)



Probe: Fullalube (C-Nanotubes)



Интенсивность, отн. ед.

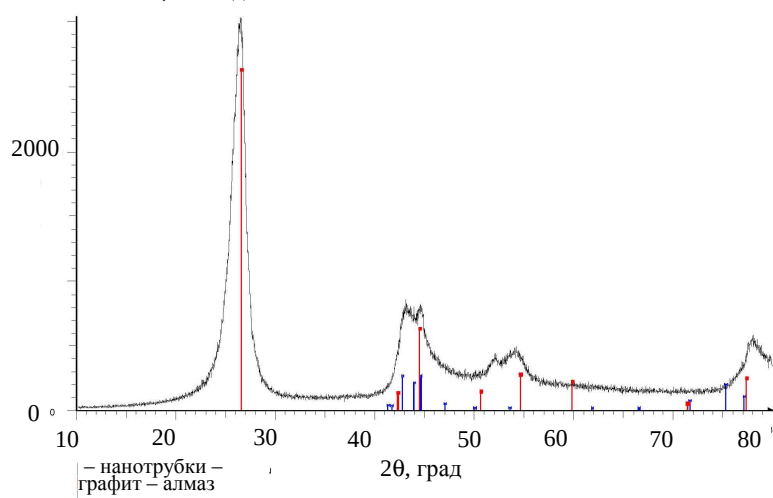


Рис. 5.9. Результаты диагностики ("Bayer AG")

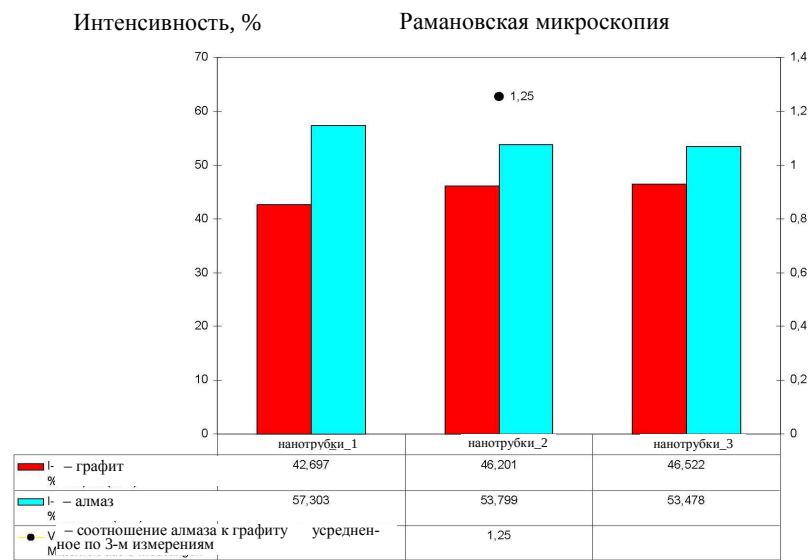
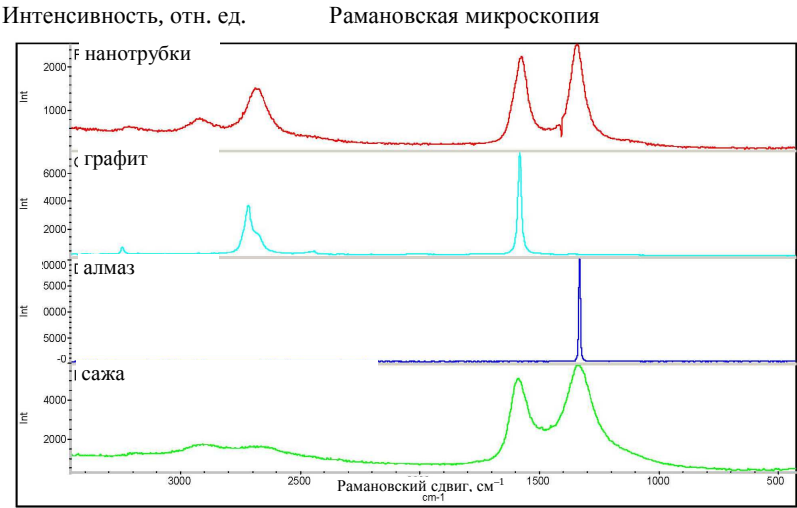


Рис. 5.9. Продолжение

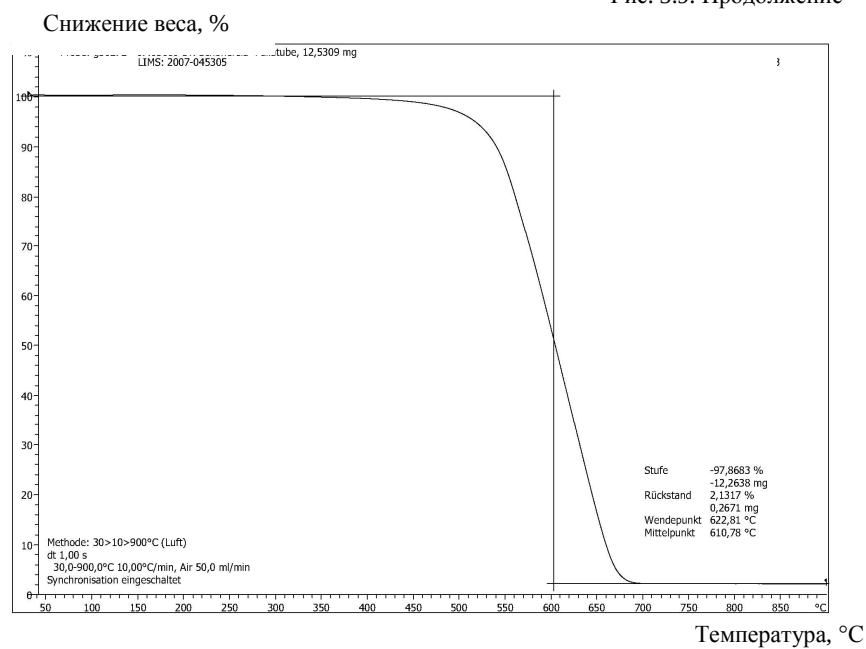


Рис. 5.9. Окончание

Хочется особо отметить результаты комплексной диагностики, которая была выполнена по заказу наших партнеров из фирмы "Bayer AG" в Лаборатории "Bayer Industry Services" (Германия).

Иллюстрации результатов диагностики представлены на рис. 5.9 и в целом подтвердили ранее полученные данные.

Как известно, существует большое количество различных видов нанокластеров, наносистем и наноструктур. Одной из основных характерных черт таких объектов является наличие у них развитой поверхности. Поверхность конденсированного состояния вещества обладает столь большим разнообразием свойств и применений, что это стимулировало развитие известных и привело к появлению ряда новых специфических методов. Это, прежде всего, методы, основанные на регистрации электронов в различных применениях: дифракции электронов, полевые методы – полевая электронная и ионная спектроскопия (спектроскопия электронного и ионного проектора), различные виды электронной микроскопии, электронная РФС-, УФС- и Оже-спектроскопия, далее следует дифракция рентгеновского излучения с применением синхротронного излучения, методы EXAFS, XANS. Методы оптической, ИК- и спектроскопии комбинационного рассеяния, мессбауэровской спектроскопии весьма эффективны как для изучения состояния поверхности, так и для изучения внутренних слоев нанокластеров. Наконец, остаются, конечно, востребованными хорошо разработанные методы ЯМР и ЭПР радиоспектроскопии.

Основным прямым методом изучения структуры полимеров является рентгеноструктурный анализ (РСА) [4], позволяющий получить информацию о конформации молекул, их взаимном расположении в пространстве, оценивать фазовый состав системы, проводить анализ текстур, определять коэффициенты упаковки, величины плотности и т.д.

С помощью РСА могут быть оценены такие важнейшие параметры структуры, определяющие макросвойства материалов, как конформационные характеристики цепей, поперечные и продольные размеры областей когерентного рассеяния (кристаллитов, упорядоченных мезоморфных и неупорядоченных аморфных областей), степень ориентации макромолекул, степень кристалличности, параметры элементарных ячеек, тип кристаллографической решетки. В рентгенографии поликристаллов, а следовательно, и полимеров существует несколько методик оценки таких характеристик.

Межплоскостные расстояния d определяют по угловому положению максимума соответствующего рефлекса по уравнению Вульфа-Брэгга

$$2d\sin\theta = \lambda,$$

где θ – угол дифракции; $\lambda = 0,15418$ нм – длина волны медного характеристического рентгеновского излучения.

При прохождении первичного пучка через образец рентгеновские лучи частично поляризуются, что приводит к ослаблению интенсивности рассеяния в зависимости от угла дифракции. Для нахождения экспериментальной интенсивности $I_{\text{экс}}$ в отсутствие поляризации вводится поправка, которая в случае монохроматизации первичного пучка путем отражения от кристалла-монокроматора определяется выражением:

$$P(\theta) = (1 + \cos^2 2\alpha \cdot \cos^2 2\alpha) / (1 + \cos^2 2\alpha),$$

где 2α – угол отражения от соответствующей плоскости кристалла.

Помимо этого, при взаимодействии рентгеновских лучей с веществом происходит частичное поглощение лучей образцом. Ослабление интенсивности зависит от природы рассеивающего вещества (атомного номера), от длины волны используемого излучения, формы образца и угла дифракции. В случае плоского образца, при съемке на прохождение, поправка на поглощение может быть вычислена по формуле:

$$A(\theta) = (1 - e^{-\mu/z}) / (\mu/z),$$

где l – толщина образца; μ – линейный коэффициент поглощения; $z = (1 - \cos 2\theta) / \cos 2\theta$.

Размытие электронного облака, находящегося вместе с атомами вещества в тепловом движении, приводит к увеличению разности фаз между волнами, рассеянными различными частями атома, что, в свою очередь, приводит к дополнительному ослаблению дифрагированных лучей.

Методика съемки и определения размеров областей когерентного рассеяния разработана (ОКР) Зубовым [5] и основана на оценке дифракционного уширения линии с последующим расчетом по формуле Селякова-Шеррера: $L = \lambda_{\text{К}\alpha 1} / (\Delta_{\text{ист}}^0 \cos \theta)$.

Рассчитанные по приведенной методике эффективные размеры кристаллитов практически не зависят от толщины исследуемого образца. Ошибка в определении L составляет 10 %. Оценка показала, что такая точность позволяет уверенно измерять размеры областей когерентного рассеяния до 100 нм.

Степень кристалличности определяют по формуле [6]:

$$C(\%) = I_k / (I_k + KI_a),$$

где I_k – интегральная интенсивность кристаллитных рефлексов; I_a – интегральная интенсивность аморфного гало; K – коэффициент, учитывающий поляризационный и монохроматический факторы.

В основе метода малоуглового рассеяния лежит явление рассеивания рентгеновских фононов на оптических неоднородностях образца (кластерах, порах) с размерами несколько десятков нанометров. Измеряется зависимость спада интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния в угловом диапазоне от нескольких угловых минут до нескольких градусов. На дифрактограмме в малоугловой области также могут проявляться дифракционные максимумы, соответствующие отражениям от атомных плоскостей с межплоскостным расстоянием от 10 до 50 нм. Периодическая структура может быть образована упаковкой полимерных кластеров, молекулярных агрегатов. Анализ кривой спада интенсивности рассеянного излучения дает возможность оценить средний размер кластера (области неоднородности), а также распределение кластеров по размерам и форме.

Известно, что атомная структура является для рентгеновских лучей трехмерной дифракционной решеткой, поэтому особенности трехмерного расположения атомов в пространстве находят свое отражение в наблюдаемых дифракционных картинах. Только производя обработку экспериментальных зависимостей интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, можно получить количественную информацию об особенностях расположения атомов в той или иной фазе углерода. При

исследовании неупорядоченных углеродных фаз особую важность приобретают методы компьютерного моделирования атомной структуры. Сопоставление кривых распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей экспериментальной и рассеянной кластером, – позволяет сделать заключение о том, насколько структура исследуемого материала соответствует расположению рассеивающих центров в модельном кластере.

5.2. ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА

Учитывая широкие возможности УНМ в электронной промышленности, были исследованы эмиссионные свойства УНМ "Таунит", 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 [7].

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 экзoeлектронной эмиссии [8].

Экзoeлектронная эмиссия УНМ "Таунит" 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 [9].

Результаты измерений представлены на рис. 5.10. 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 актива-

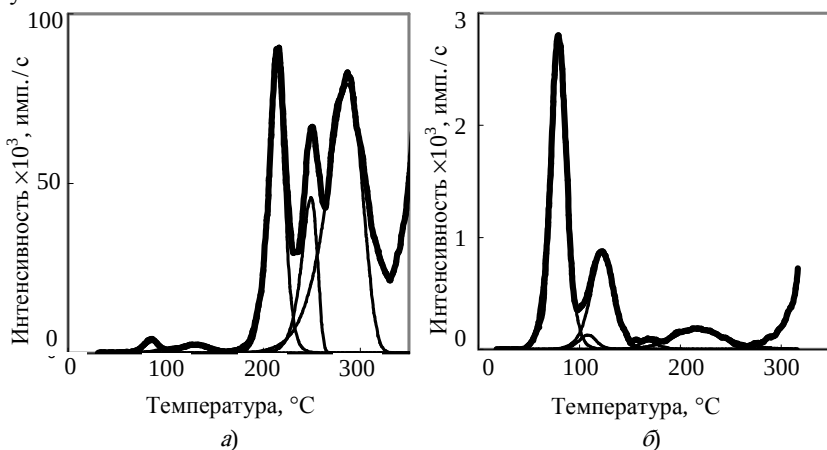


Рис. 5.10. Спектры ТСЭЭ:

а – прессованного графита фирмы "Balzers"; б – УНМ "Таунит"

ционного 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.

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.

5.3. СВОЙСТВА ФРАКТАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Интересные результаты получены при исследовании фрактальных образований (клубков), состоящих из УНМ "Таунит" [10, 11].

Предварительно оценили насыпную плотность материала, которая составила $(0,42...0,45) \text{ г/см}^3$, и эффективную плотность (пикнометрическим способом в толуоле), которая составила $1,6 \text{ г/см}^3$.

Было установлено, что порошок из УНВ при комнатной температуре и атмосферном давлении начинает самоорганизовываться в микроскопические "колючие" округлые гранулы, размер которых порядка $0,1 \text{ мм}$. 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 $0,1 \text{ мм}$ 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 $9...10 \text{ мм}$ 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

$$E = \frac{lF}{\Delta l S},$$

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 $37,4 \text{ МПа}$, 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 выражением:

$$\bar{d} = d_0 \left(\frac{r_0}{R} \right)^{3-D},$$

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. 5.11 представлена зависимость удельного электрического сопротивления $\rho(T)$ фрактальной структуры, полученной из углеродных нановолокон (кривая 1). Полученные значения $\rho = 250 \mu\Omega \cdot m$ в пять раз больше сопротивления графита $\rho = 52 \mu\Omega \cdot m$. Измерения коэффициента Зеебека S проведены методом горячего зонда. На рис. 5.11 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 $S = 24 \mu V/K$ по сравнению с $S = 11 \mu V/K$ внутренних слоев фрактального клубка, что свидетельствует о возможности получения более высоких значений S в рыхлых фрактальных структурах.

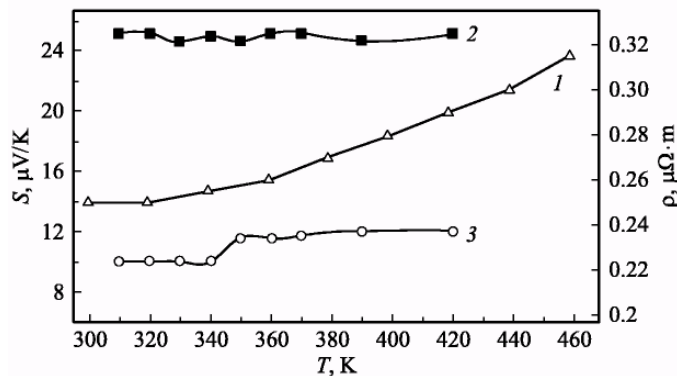


Рис. 5.11. Температурные зависимости:

1 – удельного электрического сопротивления (ρ); 2 – коэффициента Зеебека (S) на поверхности; 3 – коэффициента Зеебека в объеме фрактального клубка из УНМ

Таким образом, фрактальный клубок из углеродных нановолокон представляет собой сенсорную систему, которая может работать при использовании как термоэлектрических, так и акустических сигналов.

5.4. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

При использовании УНМ "Таунит" в качестве наполнителя при модифицировании полимеров, а также изготовлении токопроводящих и радиопоглощающих покрытий необходимы данные его электрических свойств в частности электропроводности. Учитывая, что УНМ "Таунит" в макрообъеме представляет собой порошок, исследование его электропроводности традиционными методами и приборами является весьма затруднительно и для этого необходима разработка специального измерительного устройства.

Основы метода исследования электропроводности углеродного наноструктурного материала. Для определения электропроводности порошкообразного углеродного наноструктурного материала сформируем из него проводник длиной l и диаметром d . Тогда электрическое сопротивление полученного стержня из углеродного наноструктурного материала определяется по формуле

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

где ρ – удельное электрическое сопротивление; l – длина (высота) полученного стержня из углеродного наноструктурного материала; S – площадь стержня.

Отсюда удельное электрическое сопротивление имеет вид:

$$\rho = R \frac{S}{l},$$

а электропроводность определяется по формуле

$$\chi = \frac{1}{\rho}.$$

Вследствие того, что исследуемый материал представляет собой сыпучий порошок, определение его электропроводности в состоянии насыпной плотности является не корректным, так как в этом случае большой вклад в электропроводность вносит контактное сопротивление между фрагментами УНМ. Поэтому целесообразно было исследовать зависимость электропроводности УНМ χ от плотности компактирования γ . Для этого было разработано и изготовлено специальное измерительное устройство.

Устройство представляет собой микропресс, состоящий из медного стержня (поршня), который перемещается внутри цилиндра из электроизоляционного материала. Одним электродом является медный поршень, другим – медное днище или основание цилиндра. Для измерения электрического сопротивления использовали 4-проводную схему включения, позволяющую исключить сопротивление подводящих проводов. Два провода были присоединены к медному стержню, два других – к медному основанию на котором крепится электроизоляционный цилиндр. Для измерения длины или высоты полученного стержня из углеродного наноструктурного материала применяли измерительное устройство. Измерение электрического сопротивления проводили с помощью двух приборов – электронного микроомметра Ф415 и электронного цифрового омметра Е7-15. Электронный микроомметр Ф415 проводит измерения сопротивления на постоянном токе, а электронный омметр Е7-15 – на переменном токе частотой 1000 Гц. Усилие и сжатие полученного стержня из углеродного наноструктурного материала создавали с помощью винтового микропресса, оснащенного динамометром с часовым индикатором. Микропресс позволяет создавать усилие до 1000 кг.

Результаты исследования электропроводности чистого углеродного наноструктурного материала и наполненного медью представлены на рис. 5.12 и 5.13.

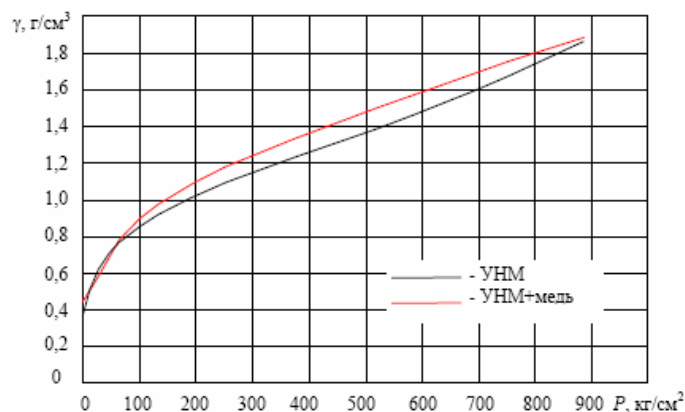


Рис. 5.12. Зависимость плотности компактирования γ УНМ "Таунит" от приложенного давления P

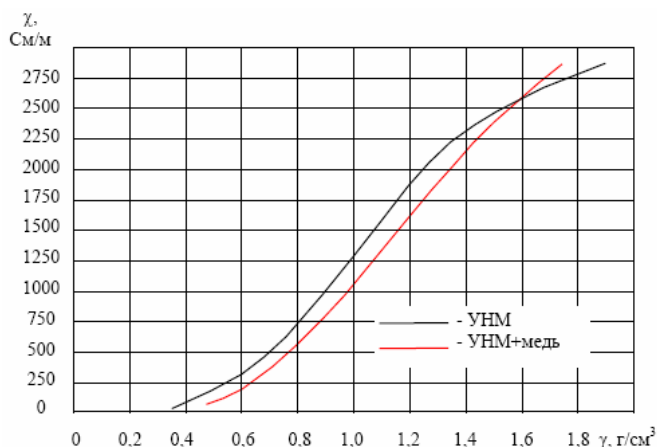


Рис. 5.13. Зависимость электропроводности χ УНМ "Таунит" от плотности компактирования □

5.5. ПОРИСТОСТЬ, ДИСПЕРСНОСТЬ И СОРБЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ

Использование УНМ в ряде отраслей, например в качестве сорбентов систем жизнеобеспечения, требует определения значений их пористости, удельной поверхности, сорбционной емкости и др. [12].

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 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 [13], 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. 5.1.

Насыпная плотность характеризует массу единицы объема слоя адсорбента, она практически не зависит от размера зерен сорбента [14].

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.

Таблица 5.1

Вещество	Химическая формула	ГОСТ
Серная кислота	H_2SO_4	4204–77
Бензол	C_6H_6	5955–75
Толуол	$C_6H_5CH_3$	5789–78
Орто-ксилол	$C_6H_5(CH_3)_2$	9410–78
Дистиллированная вода	H_2O	6709–72
Сегнетова соль (К–Na виннокислый)	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	5845–79
Пиросульфат калия	$K_2S_2O_8$	11683–76
Диметилглиоксим	$C_4H_8N_2O_2$	5828–77
Раствор щелочи	КОН	4328–77
Ртуть	Hg	4658–73

Общий объем пор характеризуется двумя величинами: пористостью Π (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 [15, 16].

Истинную плотность определяли как отношение массы тела m к объему его компактного непористого скелета V_r : $\rho_{и} = m / V_r$.

Методики определения эффективной плотности твердых тел довольно разнообразны [17, 18]. Они делятся по виду пикнометрических веществ на газовую и жидкостную пикнометрию.

Определение дисперсного состава порошка УНМ осуществляли с помощью струйного сепаратора импактора. Метод [19] 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 [20]. 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 [12] для образцов УНМ "Таунит" по размерам D (мкм) в зависимости от относительной массы частиц представлены на рис. 5.14 (образец № 1): R_3 – кривая относительной массы частиц, диаметр которых больше $d_{50i}^{действ}$; G_3 – масса частиц, диаметр которых меньше $d_{50i}^{действ}$. Интегральные кривые распределения массы частиц по размерам характерны 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.

Оценка пористой структуры образца проводилась на приборах микроструктурной лаборатории Carlo Erba методом ртутной порометрии (с возможностью измерения минимальных размеров пор до 30 Å). Для проведения исследований из порошка была спрессована таблетка диаметром 10 мм. Порограммы, полученные при исследовании образцов УНМ "Таунит", показаны на рис. 5.15.

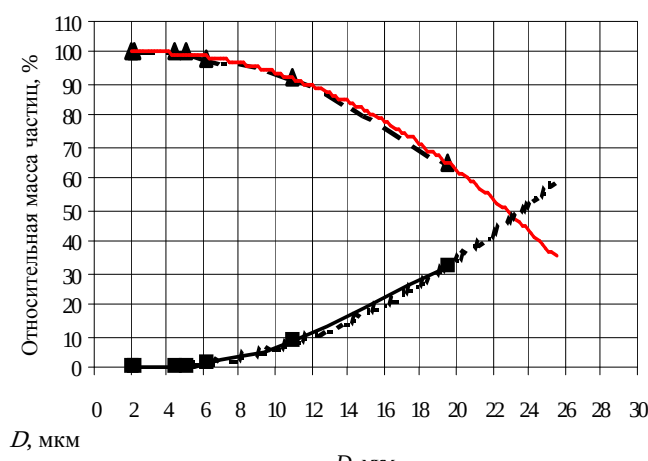


Рис. 5.14. Интегральные кривые распределения массы частиц по размерам:

— — — ■ — G_3 , %; ▲ — R_3 , %;
— полиномиальный (R_3 , %); — полиномиальный (G_3 , %)

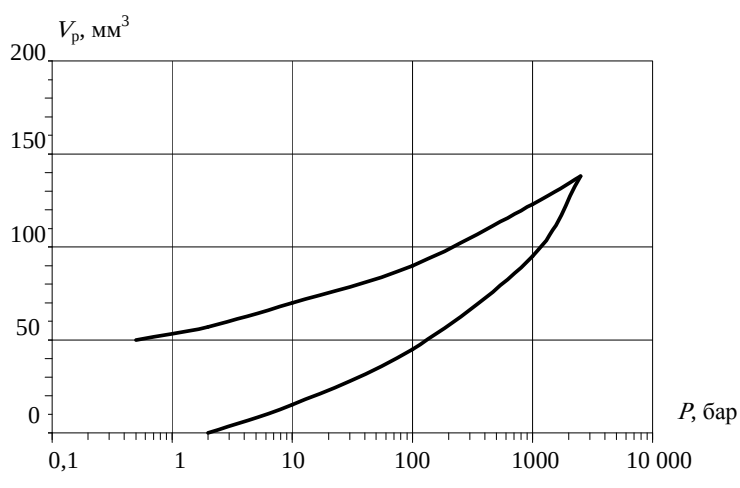


Рис. 5.15. Порограмма при повышении и понижении давления

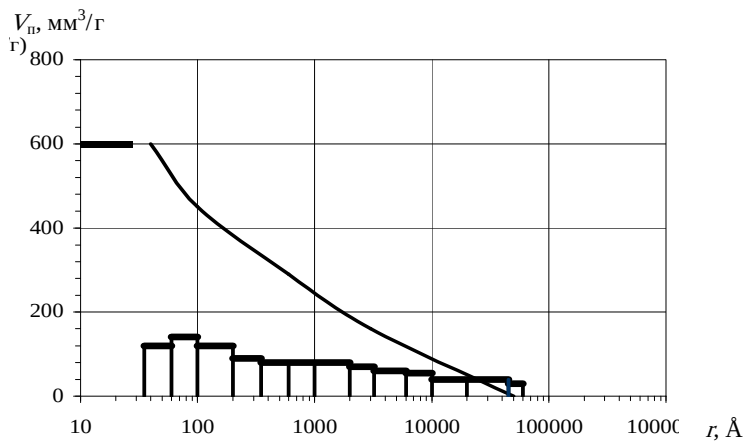


Рис. 5.16. График зависимости объема V_p от радиуса r пор

Из графика видно, что максимальный объем пор V_p вдавливаемой под давлением P ртути равен $134,65 \text{ мм}^3$, а также наблюдается несоответствие порогам, 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. 5.16.

На основании рис. 5.15, 5.16 расчетным путем найдены: суммарная поверхность измеренных пор – $69,66 \text{ м}^2/\text{г}$; характеристический радиус пор – 39 Å ; 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.

Предварительную десорбцию и последующее насыщение образцов парами сорбатов проводили в специальных калиброванных по массе стеклянных минибюксах. Величину сорбции в массовых процентах определяли по стандартным расчетным зависимостям.

На рис. 5.17 представлена изотерма адсорбции УНМ "Таунит" 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.

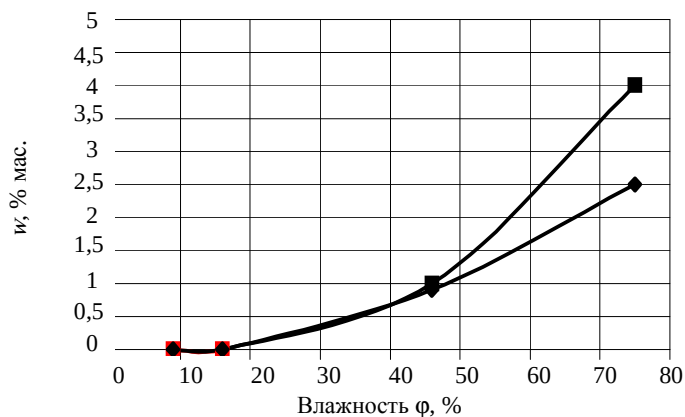


Рис. 5.17. Изотерма адсорбции УНМ по водяному пару:

■ – образец № 1; ● – образец № 4

Исследование адсорбционной емкости УНМ "Таунит" по органическим соединениям (бензол, *o*-ксилол, толуол) проводилась при температурах 0, 15, 20 °С.

На рис. 5.18 представлены кинетические зависимости адсорбции паров различных органических соединений при температуре 0 °С. Характер кривых не менялся при исследовании материала при других температурах.

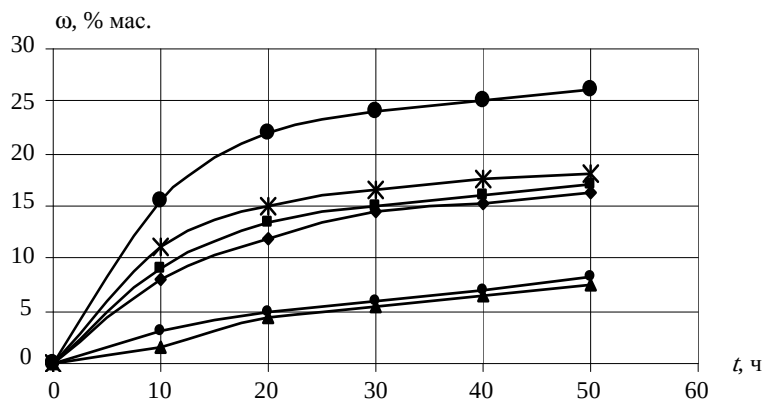


Рис. 5.18. Кинетика адсорбции паров органических соединений на УНМ "Таунит" при температуре 0 °С, образцы:

▲ – № 4 (толуол); ◆ – № 4 (бензол); * – № 1 (бензол);

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 [21].

Установлено (рис. 5.19), 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 "Таунит" имеет значительно большую (в 2 – 4 раза) емкость, что дает возможность рассматривать его в качестве высокоэффективных сорбентов в соответствующих областях применения.

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).

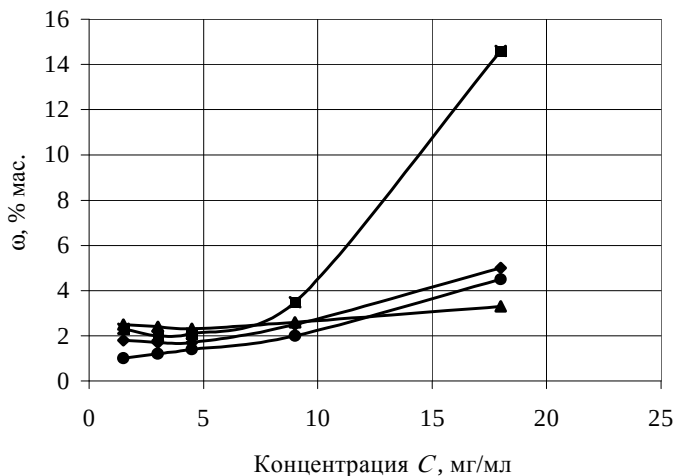


Рис. 5.19. Зависимость значений максимальной адсорбционной емкости УНМ "Таунит" по ионам никеля от концентраций растворов:

▲ – АГ-3; ● – образец № 4; ◆ – образец № 4; * – образец № 2

Для определения плотности УНМ "Таунит" использовали гелевый пикнометр Ассурис 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 характеристики УНМ "Таунит".

Площадь поверхности образцов $S, \text{ м}^2/\text{г}$:

– по методу Лангмюра	200,17
– по методу ВЕТ	138,97
– по t-методу Хелси	142,54

Совокупная адсорбционная площадь поверхности пор по методу ВЖН в диапазоне 17...3000 Å

Совокупная десорбционная площадь поверхности пор по методу ВЈН в диапазоне 17...3000 Å
101,11

Объем пор V , см ³ /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 ВЈН 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 ВЈН)	88,26
– средняя десорбционная ширина (метод ВЈН)	63,41

Максимальный объем пор		
(метод Хорвата-Кавазое) V , см ³ /г	0,06	
Средний размер пор, Å	7,58	
Площадь поверхности микропор (метод Дубинина-Радушкевича) S , м ² /г		171,54
Многослойная емкость (метод Дубинина-Радушкевича), см ³ /г		39,41
Площадь поверхности		
(метод Дубинина-Астахова) S , м ² /г	155,87	
Максимальный объем микропор V , см ³ /г	0,08	
Совокупная площадь поверхности пор S (МР-метод) в диапазоне между 2,7827...11,2000 Å, м ² /г		
47,99		
Совокупный объем пор V (МР-метод) в диапазоне между 2,7827...11,2000 Å, см ³ /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.

5.6. ЗОЛЬНОСТЬ

Зольность определялась с использованием специально разработанного и изготовленного для этих целей измерительного устройства – магнитографа с целью оперативного контроля за качеством очистки.

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. 5.20) 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.

Расчет по эталону с известными магнитными свойствами производился следующим образом.

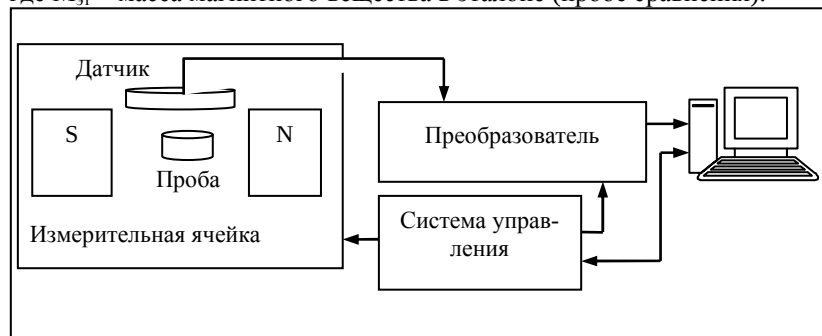
Нормализация – расчет в % относительно эталона:

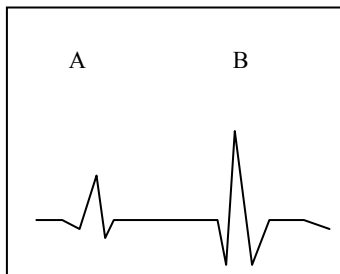
$$A(\%) = A \times 100/B.$$

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).





б)

Рис. 5.20. Структурная схема:
а – магнитографа; **б** – магнитограмма;
А – анализируемая проба; **В** – проба сравнения

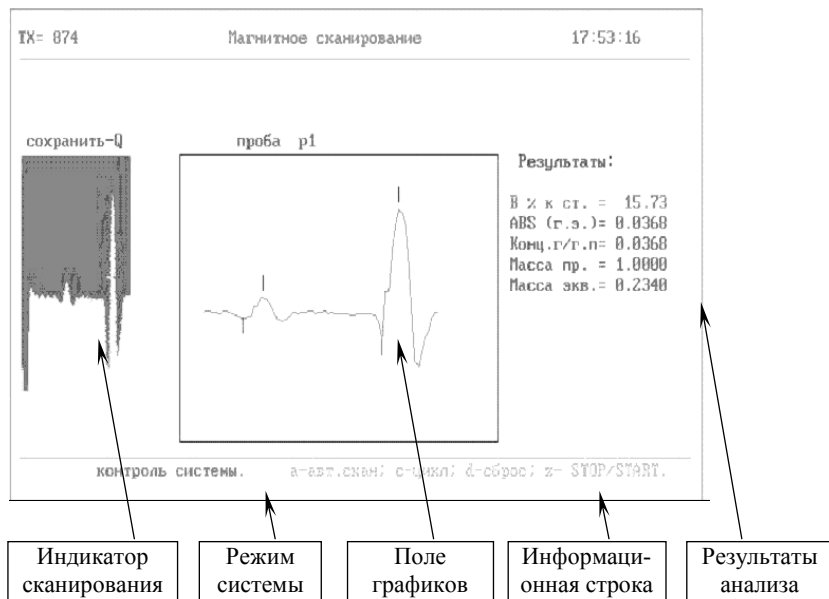
Концентрация C – содержание примесей в пробе (г примеси / г пробы):

$$C = (M_{\text{пр}} / B) \times (A / M_{\text{пр}}),$$

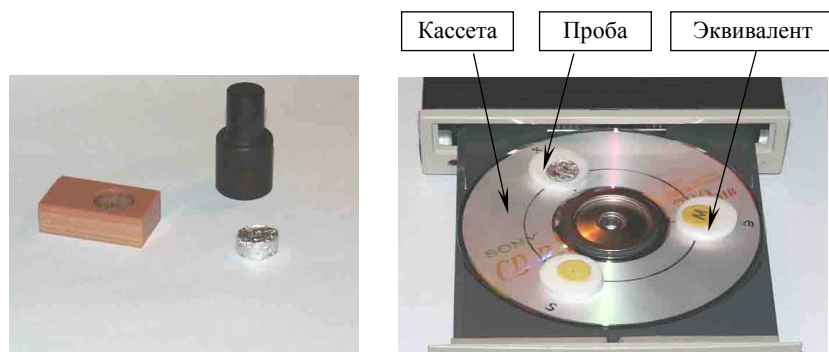
где $M_{\text{пр}}$ – масса пробы.

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. 5.21, б) в контейнер, установить его в измерительную кассету (рис. 5.21, 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. 5.21, а).



а)



б)

в)

Рис. 5.21. Конструкция экрана:
а – в рабочем режиме; **б** – оснастка и контейнер с пробой;
в – установка кассеты с пробой

Время, необходимое для проведения одного замера, составляет всего 10...15 минут. Прибор позволяет производить оперативный конт-роль за качеством полученного УНМ, корректируя при необходимости технологические параметры синтеза.

5.7. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Исследование теплофизических характеристик УНМ "Таунит" и модифицированных им материалов проводилось при помощи измерительной системы, структурная схема которой представлена на рис. 5.22.

В состав измерительной системы входят:

1. Модернизированный прибор ИТ-4, реализующий стационарный метод и позволяющий с относительной погрешностью до 10 % определять значение теплопроводности твердых и сыпучих материалов в диапазоне 0,1...2 Вт/(м·К) при температурах 20...90 °С;
2. Модернизированные измерительные приборы ИТ-с-400 и ИТ-λ-400, предназначенные для определения с погрешностью до 10 % соответственно удельной теплоемкости и теплопроводности твердых, сыпучих и жидких материалов в диапазоне от –100 до +400 °С;
3. Измерительное устройство ИУ-1, позволяющее определять зависимость теплофизических и реологических характеристик неньютоновских жидкостей от скорости сдвига. Метод и измерительное устройство были разработаны в ходе выполнения проектов РФФИ № 02-02-17587-а, № 05-08-01515-а, № 07-08-00489-а.

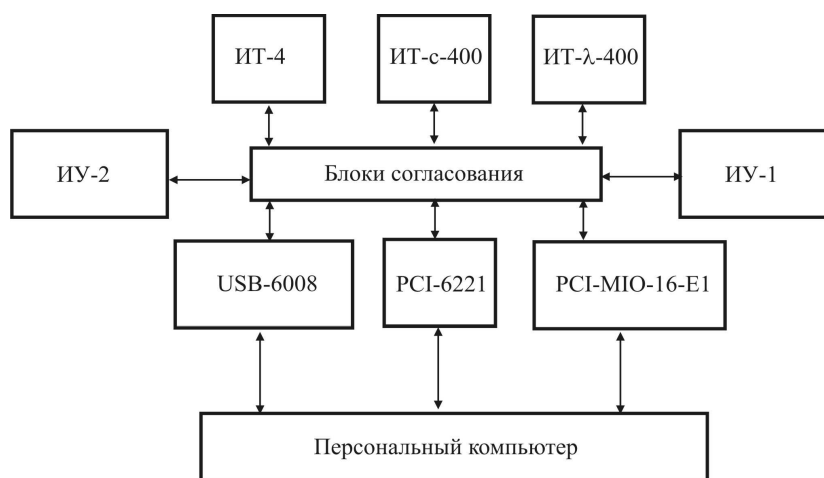


Рис. 5.22. Структурная схема измерительной системы

Измерительное устройство ИУ-2, служит для экспрессного определения комплекса теплофизических характеристик твердых, сыпучих и жидких материалов в диапазоне температур от 0 до +150 °С.

Все приборы через блоки согласования и многофункциональные платы сбора данных производства National Instruments подключены к персональному компьютеру. Управление ходом эксперимента и обработки экспериментальных данных осуществляется при помощи программы, созданной в графической среде LabVIEW 8.0.

Измерение теплоемкости осуществлялось с помощью модернизированного прибора ИТ-с-400, функциональная схема которого показана на рис. 5.23. Прибор предназначен для измерения удельной теплоемкости образцов твердых, сыпучих материалов и жидкостей. Принцип измерения основан на применении метода монотонного разогрева образца в адиабатическом режиме [22]. Тепловой поток от нагревателя 5 (см. рис. 5.23) проходит через тепломер 2 в ампулу с исследуемым образцом 1. Адиабатическая оболочка 3 с нагревателем 4 служит для предотвращения теплообмена образца 1 с окружающей средой. В процессе разогрева образца регистрируются температуры на нижней и верхней поверхностях тепломера 2 при помощи термоэлектрических преобразователей 7 и 9, имеющих номинальную статическую характеристику (НСХ) ХА(К). В ходе эксперимента обеспечивается линейный рост температуры на нижней поверхности тепломера за счет регулирования электрической мощности, подаваемой на нагреватель 5. Температуры адиабатической оболочки и ампулы с образцом, измеряемые соответственно при помощи термопреобразователей 6 и 8 (также с НСХ ХА(К)), поддерживаются одинаковыми за счет управления мощностью электрического нагревателя 4. Удельная теплоемкость образца определяется косвенно, по измеренному времени запаздывания температуры на верхней поверхности тепломера от температуры на его нижней поверхности, а также по известной массе образца и константам прибора [23]. Регулирование температур, регистрация и обработка экспериментальных данных осуществляются с использованием персонального компьютера 15, оснащенного многофункциональной платой сбора данных (ПСД) типа PCI-6221 фирмы National Instruments. Термоэлектрические преобразователи подключены к аналоговым входам ПСД через коробку холодных спаев (КХС) 12 и коннектор 14. В коробке 12 размещен интегральный датчик температуры 13 с цифровым выходным сигналом, подключенным к дискретному входу ПСД также через коннектор 14. По измеренной в КХС температуре вычисляется поправка на температуру холодных спаев преобразователей 6–9, а температура их рабочих спаев определяется программно (с учетом данной поправки) методом линейной интерполяции по мас-

сигну значения температуры и термо-э.д.с., соответствующих номинальной статической характеристике.

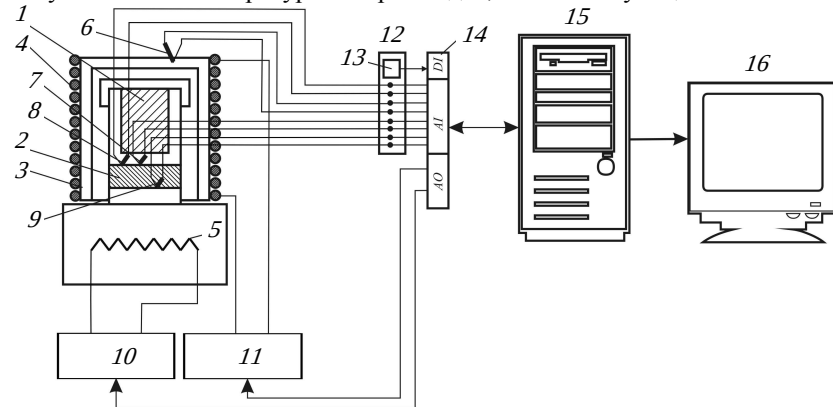


Рис. 5.23. Функциональная схема модернизированного измерителя теплоемкости ИТ-с-400

Регулирование темпа разогрева образца и температуры адиабатической оболочки осуществляется согласно ПИД-закону регулирования. Управляющие воздействия поступают на нагреватели 4 и 5 от аналоговых выходов платы сбора данных через усилители мощности 10 и 11 типа БУСТ. Уровень воздействий рассчитывается по программе в зависимости от значений температуры на нижней поверхности тепломера 2, а также от разности температур между ампулой (с образцом 1) и адиабатической оболочкой 3.

Автоматизация измерений позволила существенно упростить обработку экспериментальных данных, увеличить функциональные возможности прибора. Так, измерение теплоемкости материалов при помощи модернизированного измерителя ИТ-с-400 стало возможным проводить при гораздо меньших темпах разогрева образца (до 0,025 K/c). Кроме этого появилась возможность дистанционного проведения измерений в режиме удаленного доступа с использованием технологий National Instruments и каналов сети ИНТЕРНЕТ.

Теплоемкость УНМ "Таунит" определялась с применением ИТ-с-400 при скорости разогрева 0,1 K/c в интервале температур от 40 до 240 °C. В ходе экспериментального определения теплоемкости наблюдались тепловые эффекты (см. рис. 5.24), которые, очевидно, были вызваны фазовыми переходами компонентов материала. Первый тепловой эффект с поглощением тепла наблюдался при температурах 80...140 °C и в большей степени был характерен для материала, содержащего нанотрубки, очищенные от катализатора. Такие трубки могут за счет капиллярного эффекта адсорбировать в себя влагу из воздуха, которая затем испарялась при разогреве, что и вызывало данный тепловой эффект.

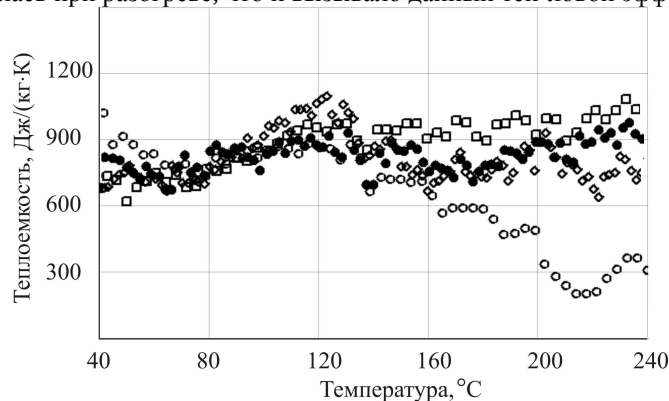


Рис. 5.24. Зависимость теплоемкости УНМ "Таунит" от температуры:
○ – с добавлениями меди; ◇ – первый эксперимент для очищенного материала;
□ – для неочищенного материала;
● – для очищенного материала после прогрева

Второй эффект с выделением тепла наблюдался при температурах 180...230 °C и был характерен для материала, содержащего медь. Очевидно, что причиной данного эффекта было окисление меди, содержащейся как в каналах нанотрубок, так и отдельно от них. Следует отметить, что ввиду небольшого количества порошка в ампуле прибора (до 0,5 г) и вследствие этого малого перепада температур на тепломере погрешность определения теплоемкости в данном случае оценивается в пределах 15...18 %.

Ниже приведен (рис. 5.25) пример температурной зависимости теплоемкости образца из модифицированного полиэтилена, содержащего 1 % УНМ "Таунит" (по массе).

Измерение теплопроводности осуществлялось с помощью модернизированного прибора ИТ-с-400, использующего метод монотонного разогрева (рис. 5.26). Измерительный блок прибора включает в себя нагреватель 1, тепловой поток от которого проходит через тепломер 2 и контактную пластину 3 в исследуемый образец 4 и далее в стержень 5. Охранный колпак 6 вместе с нагревателем 7 образует адиабатическую оболочку, предназначенную для предотвращения теплообмена образца с внешней средой. Температура оболочки в процессе эксперимента поддерживается равной температуре стержня 5 за счет изменения мощности нагревателя в зависимости от разности термо-э.д.с. преобразователей 8 и 9 (согласно ПИД-закону регулирования). Кроме этого, в эксперименте регистрируются температуры стержня 5,

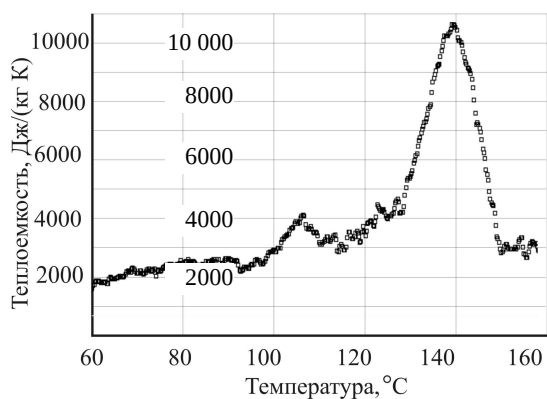


Рис. 5.25. Зависимость теплоемкости от температуры для модифицированного полимера СВМПЭ, содержащего 1 % УНМ "Таунит"

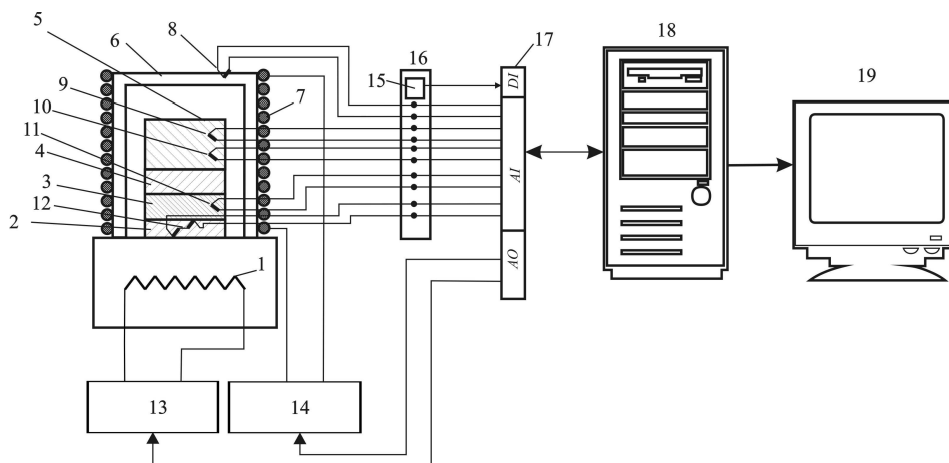


Рис. 5.26. Функциональная схема модернизированного прибора ИТ-λ-400

медной контактной пластины 3 и тепловой поток, измеряемые соответственно при помощи преобразователей 10, 11 и 12. Темп разогрева образца поддерживается постоянным и может регулироваться в пределах 0,02...0,1 К/с за счет управления мощностью нагревателя 1. Подключение и согласование измерительных преобразователей и усилителей мощности с персональным компьютером выполнены так же, как и в случае прибора ИТ-с-400.

С использованием модернизированного прибора ИТ-λ-400 были проведены исследования теплопроводности (рис. 5.27) насыпного слоя УНМ "Таунит", сверхвысокомолекулярного полиэтилена СВМПЭ, содержащего добавки указанного материала, а также без них.

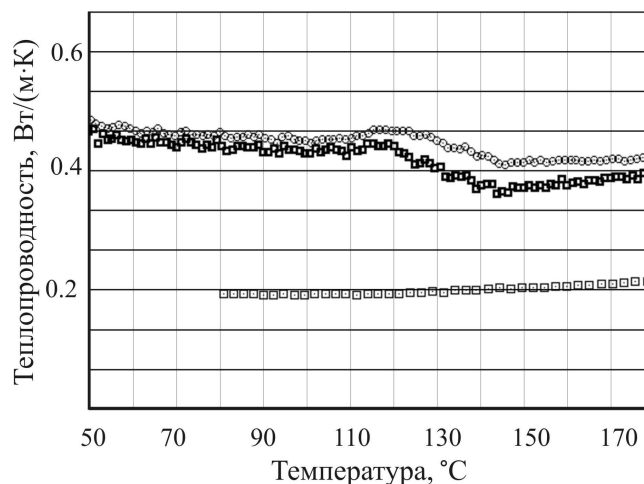


Рис. 5.27. Зависимость теплопроводности от температуры для:

- – насыпного слоя УНМ "Таунит"; □ – полиэтилена СВМПЭ;
- – полиэтилена СВМПЭ содержащего 1 % УНМ "Таунит"

Измерение реологических характеристик и теплопроводности жидких модифицированных УНМ "Таунит" материалов осуществлялось в измерительном устройстве ИУ-1, которое имеет конструкцию, подобную вискозиметру Куэтта, но предназначено не только для определения динамической вязкости или коэффициента консистенции растворов и расплавов полимерных материалов, но также их теплофизических характеристик в зависимости от скорости сдвига при течении в зазоре между коаксиальными цилиндрами, из которых только внешний имеет способность вращаться с заданной угловой скоростью.

Физическая модель измерительного устройства ИУ-1 упрощенно представлена на рис. 5.28.

Эта модель представляет собой два коаксиальных цилиндра: внутренний (составной) и наружный, в зазоре между которыми находится исследуемая жидкость 4. В сечении внутреннего цилиндра на подложке 1 размещен слой 2 электронагревателя и термопреобразователя сопротивления, отделенных от исследуемой жидкости защитным слоем 3. Наружный цилиндр приводится во вращение с постоянной угловой скоростью ω .

Слои внутреннего цилиндра имеют радиусы $R_1 \dots R_4$, а внешний радиус слоя исследуемой жидкости R_5 равен внутреннему радиусу наружного цилиндра.

В полости внутреннего цилиндра находится активно перемешиваемая жидкость 5 с постоянной температурой.

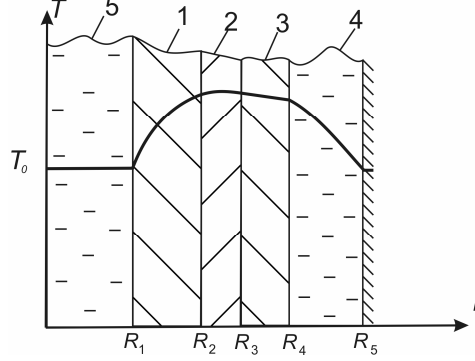


Рис. 5.28. Физическая модель измерительного устройства:

1 – слой подложки; 2 – слой электронагревателя и термопреобразователя сопротивления; 3 – защитный слой; 4 – слой исследуемой жидкости; 5 – теплоноситель

Уравнение движения жидкости в цилиндрических координатах (r, z, φ) в зазоре между вращающимися цилиндрами для рассматриваемого случая, когда осевая и радиальная составляющая скорости ω равны нулю, а центробежная сила на каждом радиусе r уравнивается радиальным градиентом давления, имеет вид:

$$\frac{d}{dr} r^2 \sigma_{\varphi r} = 0. \quad (5.1)$$

Уравнение энергии получено с учетом допущений, что тепловой поток q от нагревателя внутреннего цилиндра и скорость потока жидкости ω в зазоре между цилиндрами зависят только от r , т.е.:

$$c_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r q_r) + \sigma_{\varphi r} r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\omega_{\varphi}}{r} \right), \quad (5.2)$$

где c_p – объемная теплоемкость исследуемой жидкости, Дж/(м³·К); $\sigma_{\varphi r}$ – компонента тензора касательного напряжения в слое исследуемой жидкости, Па; τ – время, с.

В результате решения уравнения движения (5.1) с учетом того, что $\omega(R_4) = 0$, $\omega(R_5) = \Omega R_5$ (Ω – угловая скорость вращения внешнего цилиндра) и жидкость подчиняется степенному закону течения:

$$\sigma_{\varphi r} = m \left(\frac{d\omega_{\varphi}}{dr} \right)^n, \quad (5.3)$$

находится выражение, описывающее распределение окружных скоростей по радиусу $\omega_{\varphi}(r)$:

$$\omega_{\varphi}(r) = \frac{\Omega R_5 \left(r^{1-\frac{2}{n}} - R_4^{1-\frac{2}{n}} \right)}{R_5^{1-\frac{2}{n}} - R_4^{1-\frac{2}{n}}}, \quad (5.4)$$

где m – коэффициент консистенции; n – индекс течения исследуемой жидкости.

Подставляя выражение (5.3) в уравнение энергии (5.2), с учетом (5.4) получаем:

$$c_p \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r q_r) = \frac{m (\Omega R_5)^{n+1} \left(1 - \frac{2}{n} \right)^n \left[\frac{2}{n} r^{1-\frac{2}{n}} - R_4^{1-\frac{2}{n}} \right]}{r^3 \left(R_5^{1-\frac{2}{n}} - R_4^{1-\frac{2}{n}} \right)^{n+1}}. \quad (5.5)$$

В результате ориентации макромолекул жидкого полимерного материала в направлении скорости сдвиговой деформации в зазоре между коаксиальными цилиндрами измерительного устройства проекция вектора теплового потока q_r будет определяться следующим выражением:

$$q_r = -\lambda_{rr} \frac{\partial T(r)}{\partial r}.$$

Таким образом, получаем, что для стационарного варианта дифференциальные уравнения, описывающие распределение установившейся температуры T^* в слоях 1, 2, 3 и 4 измерительного устройства, имеют следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT_1^*(r)}{dr} \right) = 0, \quad R_1 < r < R_2; \\ \frac{\lambda_2}{c_2 \rho_2} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT_2^*(r)}{dr} \right) + \frac{Q_H}{V_H c_2 \rho_2} = 0, \quad R_2 < r < R_3; \\ \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT_3^*(r)}{dr} \right) = 0, \quad R_3 < r < R_4; \\ \frac{\lambda_{rr}}{c_x \rho_x} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT_4^*(r)}{dr} \right) + \frac{W(r)}{c_x \rho_x} = 0, \quad R_4 < r < R_5. \end{array} \right. \quad (5.6)$$

Граничные условия:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_1^*(R_1) = T_0 = 0; \\ T_i^*(R_{i+1}) = T_{i+1}^*(R_{i+1}); \\ \lambda_i \frac{dT_i^*(R_{i+1})}{dr} = \lambda_{i+1} \frac{dT_{i+1}^*(R_{i+1})}{dr}; \\ T_4^*(R_5) = 0; \quad i = 1, 2, 3. \end{array} \right. \quad (5.7)$$

Дополнительное условие:

$$T_3^* = \frac{2}{R_3^2 - R_2^2} \int_{R_2}^{R_3} T_2^*(r) r dr; \quad (5.8)$$

Здесь T_3^* – экспериментальная температура, К; $W(r) = \sigma_{r\phi}(r) \times \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\omega_\phi(r)}{r} \right) \right]$ – функция диссипативного источника тепла в слое исследуемой неньютоновской жидкости, Вт/м³; $c_x \rho_x$ – объемная теплоемкость исследуемой жидкости, Дж/(м³·К); $\omega_\phi(r)$ – скорость частички жидкости в направлении ϕ , м/с; Q_H – мощность электрического нагревателя внутреннего цилиндра, Вт; V_H – объем нагревателя, м³; $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – теплопроводность слоев внутреннего цилиндра, Вт/(м·К); $\lambda_{rr} = \lambda_4$ – теплопроводность слоя исследуемой жидкости в направлении, перпендикулярном скорости сдвига, Вт/(м·К).

Для неньютоновских жидкостей зависимость компоненты тензора напряжения $\sigma_{r\phi}$ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ имеет вид:

$$\sigma_{r\phi}(\gamma, r) = \eta_a(\gamma) \dot{\gamma}(r),$$

где $\eta_a(\gamma)$ – кажущаяся вязкость неньютоновской жидкости, Па·с;

$$\eta_a(\gamma) = m \gamma^{n-1}.$$

Общие решения исходных дифференциальных уравнений (5.6) имеют вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_1^*(r) = C_1 \ln r + C_2, \quad R_1 < r < R_2; \\ T_2^*(r) = -\frac{Q_H r^2}{4V_H \lambda_2} + C_3 \ln r + C_4, \quad R_2 < r < R_3; \\ T_3^*(r) = C_5 \ln r + C_6, \quad R_3 < r < R_4; \\ T_4^*(r) = \Phi(r, m, n) + C_7 \ln r + C_8; \quad R_4 < r < R_5, \end{array} \right. \quad (5.9)$$

где $\Phi(r, m, n)$ – функция источника тепла, возникающего за счет сил вязкого трения при сдвиговом течении в слое исследуемой жидкости; $C_1, \dots, C_8$ – постоянные коэффициенты.

Подстановкой общих решений (5.9) и дополнительного условия (5.8) в граничные условия (5.7) получаем систему уравнений, путем решения которой находят значение теплопроводности исследуемого материала.

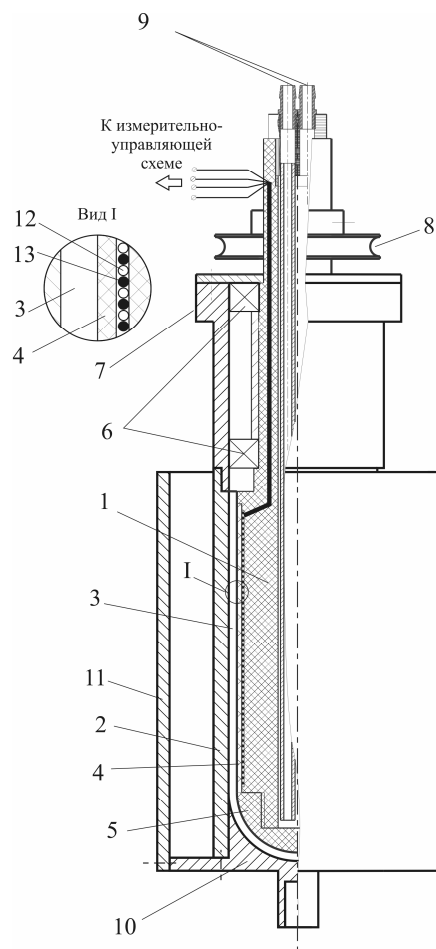


Рис. 5.29. Конструкция измерительного устройства:

1 – корпус внутреннего цилиндра; 2 – наружный цилиндр; 3 – исследуемая жидкость; 4 – защитная гильза; 5 – наконечник; 6 – подшипники; 7 – трубка;
8 – шкив; 9 – штуцеры; 10 – основание; 11 – оболочка водяной рубашки;
12 – обмотки нагревателя и термометра сопротивления

Конструкция измерительного устройства имеет вид, представленный на рис. 5.29. Данное устройство изготовлено по схеме ротационного вискозиметра Куэтта с коаксиальными цилиндрами и кроме измерения реологических характеристик жидких материалов позволяет определять зависимость теплофизических величин от скорости сдвига.

Внутренний цилиндр измерительного устройства состоит из корпуса 1, полусферического наконечника 5 и защитной гильзы 4. Корпус изготовлен из капролона и установлен при помощи подшипников 6 в стальной трубке 7, которая, в свою очередь, крепится к наружному цилиндру 2. Такая конструкция позволяет внешнему и внутреннему цилиндрам свободно вращаться относительно друг друга. Рабочая часть внешней поверхности внутреннего цилиндра имеет проточку глубиной 0,5 мм и высотой 120 мм, в которой виток к витку бифилярно уложены обмотки нагревателя 12 и термопреобразователя сопротивления 13 соответственно из константовой и медной проволоки. Сопротивление нагревателя равно 2200 Ом, а термопреобразователя 36,8 Ом при 20 °С. В зазоре между цилиндрами находится исследуемая жидкость 3. Для защиты от возможного агрессивного воздействия исследуемого материала обмотки защищены гильзой 4 из алюминия толщиной 2 мм. Высота внутреннего цилиндра составляет 260 мм. Зазор между обмотками 12, 13 и гильзой 4 заполнен теплопроводной пастой КПТ-8. Выводы от термопреобразователя и нагревателя проложены в специальном канале на внешней поверхности цилиндра, герметизированы эпоксидной смолой и подключены к разъемному соединению.

Наружный цилиндр 2 с внутренним диаметром 53 мм и толщиной 4 мм изготовлен из бронзы и имеет основание 10, предназначенное для крепления измерительного устройства на валу электропривода. Основание 10 имеет полусферическое углубление, которое необходимо для плавного перехода цилиндрической формы зазора между цилиндрами в полусферическую. К боковой поверхности основания 10 прикреплена цилиндрическая оболочка 11 из нержавеющей стали, образующая водяную рубашку.

Измерительная установка (ИУ) работает (рис. 5.30) под управлением персонального компьютера (ПК) 12, оснащенного платой сбора данных (ПСД). Программа управления ходом эксперимента разработана в среде графического программирования LabView 8.0. Через штуцеры 9 (рис. 5.29) в полость корпуса внутреннего цилиндра подводится теплоноситель из термостата, что обеспечивает задание на стенках полости граничных условий первого рода. Диаметр рабочей части полностью собранного внутреннего цилиндра составляет 51 мм, а внутренний диаметр наружного цилиндра равен 54 мм. Таким образом, зазор между цилиндрами составляет 1,5 мм. В процессе эксперимента происходит вращение наружного цилиндра при неподвижном внутреннем цилиндре. Это приводит к сдвиговому течению исследуемой жидкости в зазоре 3.

Полусферическая форма наконечника 5 внутреннего цилиндра позволяет уменьшить влияние нормальных напряжений, возникающих в сдвиговом потоке вязкоупругой исследуемой жидкости, что предотвращает ее "наползание" на внутренний цилиндр и попадание в подшипники 6.

Шкив 8 предназначен для крепления троса, который удерживает внутренний цилиндр от вращения. Измерение силы натяжения этого троса позволяет определить вращающий момент, действующий на внутренний цилиндр, и рассчитать механическое напряжение, возникающее в слое исследуемой жидкости за счет сдвигового течения.

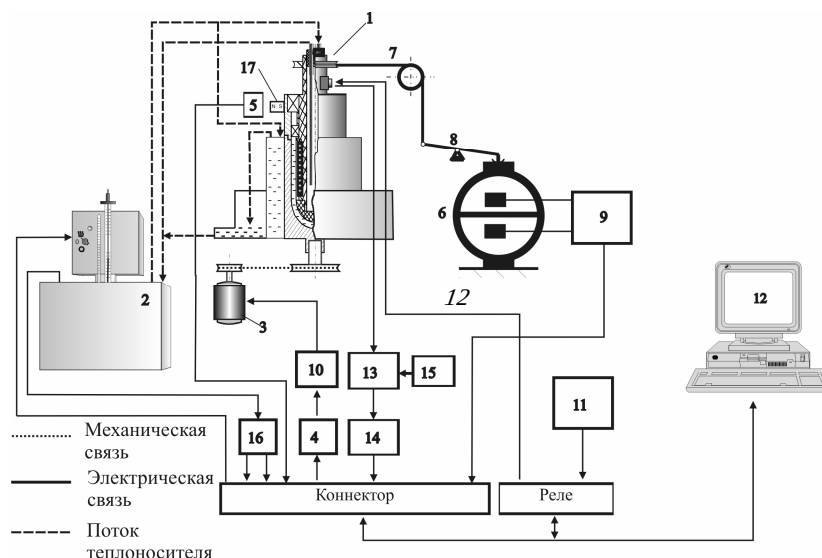


Рис. 5.30. Функциональная схема измерительной установки:

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

Привод внешнего цилиндра ИУ представляет собой (рис. 5.30) электродвигатель постоянного тока (ЭПТ) 3 с редуктором. Задание нужной скорости вращения производится оператором с персонального компьютера. Изменение угловой скорости вращения цилиндра осуществляется за счет изменения напряжения на якорной обмотке электродвигателя, подводимого через выпрямитель 10, усилитель мощности 4 и коннектор с аналогового выхода (АО) цифро-аналогового преобразователя платы сбора данных (ПСД).

На внешнем цилиндре измерительного устройства укреплен постоянный магнит 17, что позволяет контролировать частоту вращения цилиндра с помощью датчика Холла 5, выходной сигнал которого поступает на дискретный вход ПСД.

Теплопроводность исследуемой жидкости определяется по температурному отклику на тепловое воздействие постоянной мощности, выделяемой в нагревателе внутреннего цилиндра.

Напряжение на электрический нагреватель поступает от блока питания 11 через контакты реле, программно управляемого персональным компьютером через дискретные выходы платы сбора данных. Среднеинтегральная температура T^* в слое ИУ регистрируется с помощью медного термометра сопротивления, включенного по трехпроводной схеме в измерительный мост 13. Сигнал разбаланса мостовой схемы поступает через усилитель 14 SCМ7В30 (коэффициент передачи 1000, производство фирмы DATAFORTH) на аналоговый вход платы сбора данных. Для уравнивания мостовой схемы при различных температурах внутреннего цилиндра служит магазин сопротивлений 15 (Р-32), включенный в одно из плеч моста.

Жидкостный термостат 2 типа СЖМЛ-19/2,5-И1 используется для задания температурного режима и поддержания граничных условий первого рода в измерительном устройстве. Для этого теплоноситель из термостата прокачивается через полость во внутреннем цилиндре и водяную рубашку наружного цилиндра. В качестве теплоносителя можно использовать воду или синтетическое масло, если необходим нагрев исследуемой жидкости до температур выше 90 °С. Температура жидкости в термостате измеряется при помощи термоэлектрического преобразователя типа ТХК, подключенного через коробку холодных спаев 16 к аналоговому входу платы сбора данных. Температура холодных спаев измеряется при помощи интегрального термопреобразователя AD22100ST, выходной сигнал которого (напряжение) также поступает на аналоговый вход платы сбора данных и далее в компьютер, где и вводится поправка к измеренной термо-э.д.с. термопары.

Используемая в установке плата сбора данных PCI-6221 (производство National Instruments) имеет частоту дискретизации 250 кГц, 8 дифференциальных каналов 16-разрядного АЦП, 16 каналов дискретного входа-выхода, 2 канала ЦАП. Относительная погрешность измерения напряжения с помощью такой платы составляет менее 0,1 %.

С использованием измерительного устройства ИУ-1 проведены исследования влияния концентрации наночастиц (углеродных нанотрубок и нановолокон) на теплопроводность и реологические характеристики жидких полимерных материалов.

На рис. 5.31 показаны полученные зависимости теплопроводности от скорости сдвига при температуре 30 °С для 10 %-ного водного раствора полиоксиэтилена и синтетического каучука с различной концентрацией УНМ "Таунит".

Из графика на рис. 5.31 видно, что с увеличением скорости сдвига теплопроводность чистых полимерных материалов в направлении перпендикулярном сдвигу сначала несколько снижается, а затем начинает возрастать. Это может быть объяснено влиянием различных механизмов на теплоперенос в слое жидкости, которые при различных скоростях сдвига проявляют себя в разной мере.

С использованием измерительного устройства ИУ-1 были проведены также исследования по влиянию добавок наноструктурных элементов на зависимость реологических характеристик неотвержденной эпоксидной смолы (ТУ 2252-003-62417430-01) от скорости сдвига при различных температурах (табл. 5.2).

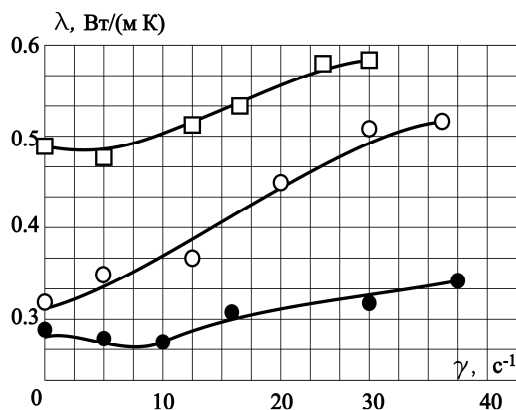


Рис. 5.31. Результаты экспериментального исследования зависимости теплопроводности от скорости сдвига 10 %-ного водного раствора полиоксипропилена (□), синтетического каучука (●), а также синтетического каучука, содержащего УНМ "Таунит" с концентрацией 0,2 г/мл (○)

5.2. Зависимость касательного напряжения σ от скорости сдвига γ эпоксидной смолы

$C_{\text{УНМ}} = 0$ г/мл				$C_{\text{УНМ}} = 0,12$ г/мл			
30 °С		40 °С		30 °С		40 °С	
γ , с ⁻¹	σ , Па	γ , с ⁻¹	σ , Па	γ , с ⁻¹	σ , Па	γ , с ⁻¹	σ , Па
0	0	0	0	0	0	0	0
5,2	6,26	6,7	3,73	5,3	24,3	5,1	11,3
13	18,4	10	6,1	11	44,26	12,5	27,3
22,6	35,2	15,8	11,3	23,2	73	20,3	42,4
29,1	44,8	24,4	16,0	26,2	86	25,3	52,1
33,8	55	32,5	22,0	33,4	103	30,1	59,5

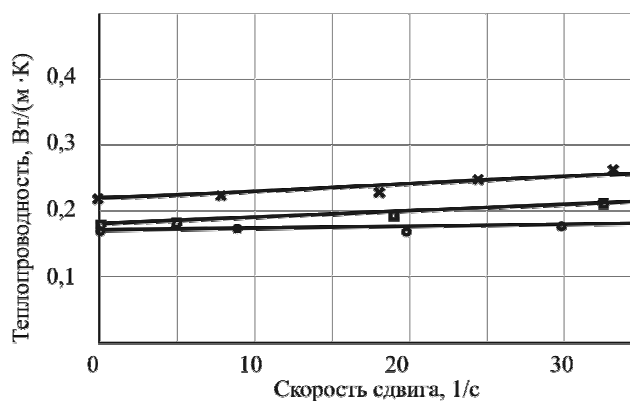


Рис. 5.32. Зависимость теплопроводности от скорости сдвига для суспензии, приготовленной из трансформаторного масла и УНМ "Таунит" при концентрациях последнего:
○ – 0 г/мл; □ – 0,04 г/мл; × – 0,12 г/мл

На рис. 5.32 показаны зависимости теплопроводности от скорости сдвига для суспензии, приготовленной на основе трансформаторного масла и УНМ "Таунит", при различных его концентрациях.

Как видно из рисунка, теплопроводность чистого масла с увеличением скорости сдвига остается практически постоянной, что говорит об отсутствии конвективного теплообмена в слое жидкости при вращении наружного цилиндра. С увеличением концентрации наблюдается рост теплопроводности суспензии как в неподвижном состоянии, так и при ее течении. При этом теплопроводность зависит также от скорости сдвига. Скорее всего, в этом случае определяется эффективная теплопроводность, так как при сдвиговом течении возможно появление вторичных течений, обусловленных вращением частиц твердого материала.

Обобщая вышеизложенное, можно сказать, что, несмотря на высокую теплопроводность отдельных углеродных нанотрубок, входящих в состав УНМ "Таунит", теплопроводность суспензий и композитов, полученных с его помощью повышается не столь значительно. Причиной этого может быть неравномерное распределение хаотично ориентированных углерод-

ных нанотрубок в полимерной матрице. Таким образом, задача создания методов распределения углеродных нанотрубок в полимерных материалах, обеспечивающих высокую теплопроводность получаемых композитов, в настоящее время остается актуальной.

Наличие углеродных нанотрубок в жидкости при ее сдвиговом течении вызывает более существенный рост теплопроводности, что может быть использовано при интенсификации процессов теплообмена в различных теплообменных аппаратах.

Литература к главе 5

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. Вайнштейн, Б.К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах / Б.К. Вайнштейн. – М. : АН СССР, 1963. – 372 с.
5. Определение размеров кристаллов в высококристаллическом ориентированном полиэтилене / Ю.А. Зубов, В.И. Селихова, В.С. Ширец, А.Н. Озерин // Высокомолекулярные соединения. – 1974. – Т. 16. – С. 1681 – 1688.
6. Мартынов, М.А. Рентгенография полимеров / М.А. Мартынов, К.А. Вылегжанина. – Л. : Химия, 1972. – 96 с.
7. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 401 – 438.
8. Кортюв, В.С. Экзоэмиссионный контроль поверхности деталей после обработки / В.С. Кортюв, А.И. Слесарев, В.В. Рогов. – Киев : Наук. думка, 1986. – 176 с.
9. 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.
10. 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.
11. 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. Tka-chev, V.L. Negrov // Technical physics letters. – 2006. – Vol. 32, N 3. – P. 199–200.
12. Определение размера частиц углеродных наноструктурированных материалов, полученных пиролизом пропан-бутановой смеси на металлическом катализаторе / А.И. Букатин, Ю.А. Ферапонтов, М.А. Ульянова, И.Н. Шубин, А.Г. Ткачев // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2007. – Т. 13, № 1А. – С. 94 – 100.
13. 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.
14. Меметов, Н.Р. Конструкция и методика расчета реактора для получения углеродных наноструктурных материалов в виброожигном слое : дис. ... канд. техн. наук : 05.02.13 / Н.Р. Меметов. – Тамбов, 2006. – 146 с.
15. Черемской, П.Г. Методы исследования пористости твердых тел / П.Г. Черемской. – М. : Энергоатомиздат, 1985. – 112 с.
16. Кадлец, О. Адсорбенты, их получение, свойства и применение / О. Кадлец, М.М. Дубинин. – Л. : Наука, 1985. – 158 с.
17. Ильинский, Г.А. Определение плотности минералов / Г.А. Ильинский. – Л. : Недра, 1975. – 190 с.
18. Кивилис, С.С. Плотномеры / С.С. Кивилис. – М. : Энергоиздат, 1980. – 279 с.
19. Пыль промышленная. Лабораторные методы исследования физико-химических свойств : копия отчета о НИР / СФ НИИОГАЗ ; ВНИИЦ. – Тамбов, 1986. – 134 с.
20. Технология катализаторов / под ред. И.П. Мухленова. – Л. : Химия, 1979. – 310 с.
21. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.Л. Калинин. – Л. : Химия, 1968. – 125 с.
22. Пономарев, С.В. Теоретические и практические аспекты теплофизических измерений : в 2 кн. / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. – Кн. 2. – 216 с.
23. Метод и измерительное устройство для исследования теплофизических характеристик жидких полимерных материалов при сдвиговом течении / С.В. Мищенко, С.В. Пономарев, А.Г. Дивин, Г.В. Мозгова, С.В. Ходилин // Вестник Тамбовского государственного технического университета, 2005. – Т. 11, № 1А. – С. 14 – 22.

Глава 6

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УНМ "ТАУНИТ"

6.1. 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_g) для аморфных полимеров или плавления (T_m) 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 "Таунит" с гранулированным АБС-сополимером проводили обработкой в шаровой мельнице, экструдированием, 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. 6.1) 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. 6.2.

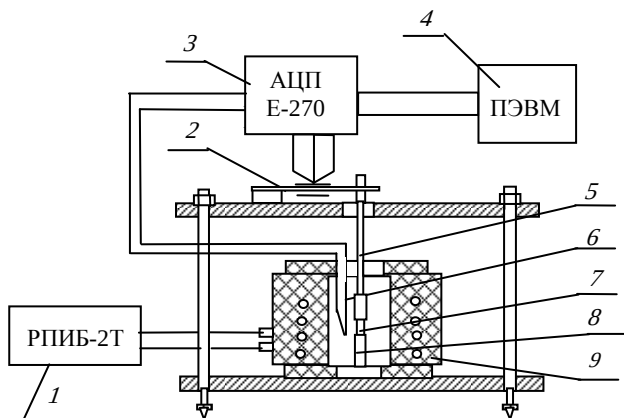
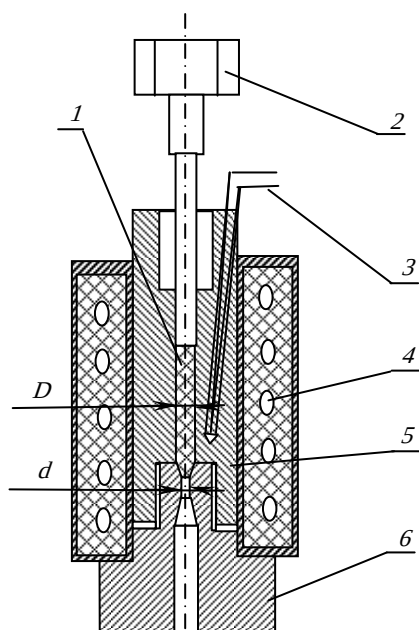


Рис. 6.1. Экспериментальная ячейка для прямого прессового выдавливания термопластов (малая ячейка):

1 – заготовка термопласта; 2 – пуансон; 3 – термопара; 4 – нагреватель; 5 – матрица; 6 – фильера; D – диаметр ячейки; d – диаметр капилляра фильеры

Рис. 6.2. Установка для определения внутренних ориентационных напряжений в полимерах:

1 – датчик температуры; 2 – упругий элемент с тензодатчиками; 3 – АЦП Е-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 Е-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 уп-

ругий элемент тарировали грузами известного веса. Напряжение, возникающее в образце при отжиге, определяли путем деления регистрируемого

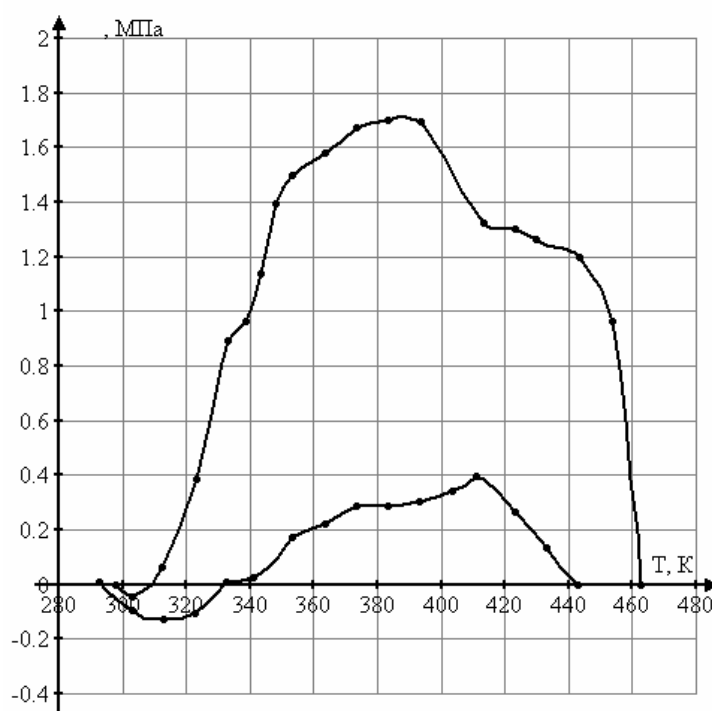


Рис. 6.3. Диаграммы изотермического нагрева образцов из АБС (1) и полимерной системы АБС + 0,3 мас. частей УНМ (2), экструдированных при $\lambda_{\text{экс}} = 2,07$ и температуре $T_{\text{экс}} = 295$ К: $T_{\text{гп}}$ – деформационная теплостойкость

усилия на площадь поперечного сечения образца. При каждом фиксированном значении температуры в камере, которую проверяли при помощи контролирующей термодпары θ , рассчитывали напряжение в образце и строили диаграмму изотермического нагрева $\sigma = f(T)$.

Полученные результаты, представленные на рис. 6.3, показывают, что введение даже малых (0,3 %) добавок УНМ "Таунит" способствует 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. 6.4, наблюдается существенный в 1,5 – 2 раза рост прочности в условиях среза при использовании СВМПЭ + УНМ-композиции при ТФЭ и повышенной температуре.

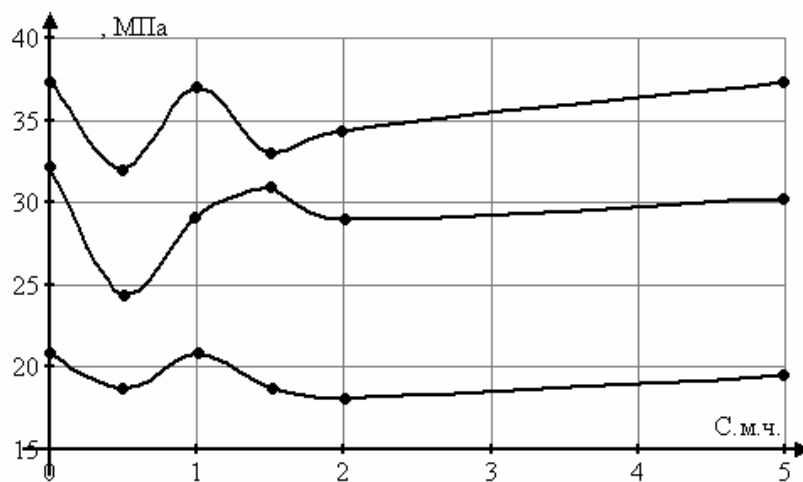


Рис. 6.4. Диаграмма изменения прочности в условиях среза $\tau_{ср}$ СВМПЭ + УНМ-композиции, полученной горячим прессованием (А) и ТФЭ при $\lambda_{экс} = 2,07$, $T_{экс} = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Б) и $T_{экс} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (В)

Рентгенографические исследования различных образцов сверхмолекулярного полиэтилена с различным процентным содержанием добавок УНМ "Таунит". Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – относительно новый полимерный материал, обладающий набором качественно новых свойств, обеспечиваемых его высокой молекулярной массой (от 1 до 20 млн. углеродных единиц). СВМПЭ, обладая коэффициентом трения, равным таковому для фторопласта и износостойкостью выше, чем у последнего, в настоящее время рассматривается большинством переработчиков пластмасс как один из основных конструкционных материалов для машиностроения. Однако в отличие от большинства пластикополимеров он обладает низкой текучестью, что существенно ограничивает технологические подходы к формированию изделий из него. Несмотря на это, возможность получения изделий и покрытий, обладающих уникальными свойствами прочности и износостойкости, заставляет искать новые подходы как к методам изготовления, что, в свою очередь, связано с изучением процессов структурообразования полимеров, так и методам создания композиционных материалов. В последнем случае актуальной представляется разработка научных основ взаимодействия макромолекул полимера с наноструктурным наполнителем, армирование его нановолокнами, реакционного взаимодействия в системе "полимер–наполнитель–подложка", а также методы оптимизации всех его эксплуатационных характеристик.

Исследования методом рентгеноструктурного анализа (РСА) образцов высокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с различным процентным содержанием УНМ "Таунит", полученного в рамках работы, выполненной в ТГТУ под руководством Г.С. Баронина, показали, что увеличение количества добавок в основном отражается на параметрах аморфной фазы СВМПЭ и в меньшей степени на кристаллической полимерной фазе, подобно тому как это происходило с введением добавок TiC и TiB_2 .

Изменения в кристаллической фазе СВМПЭ (рис. 6.5) отражаются в незначительном расширении кристаллической решетки на $\Delta d = 0,001\text{ нм}$, при этом полуширина кристаллических рефлексов практически не изменяется, что говорит о том, что размеры кристаллитов и параметры кристаллической составляющей полимера остаются практически неизменными.

С другой стороны, введение добавок в полимерную матрицу в большей степени отражается на изменении рентгеновских параметров аморфной фазовой компоненты. Угловое положение аморфного гало (рис. 6.6) показывает, что даже небольшой процент добавок увеличивает

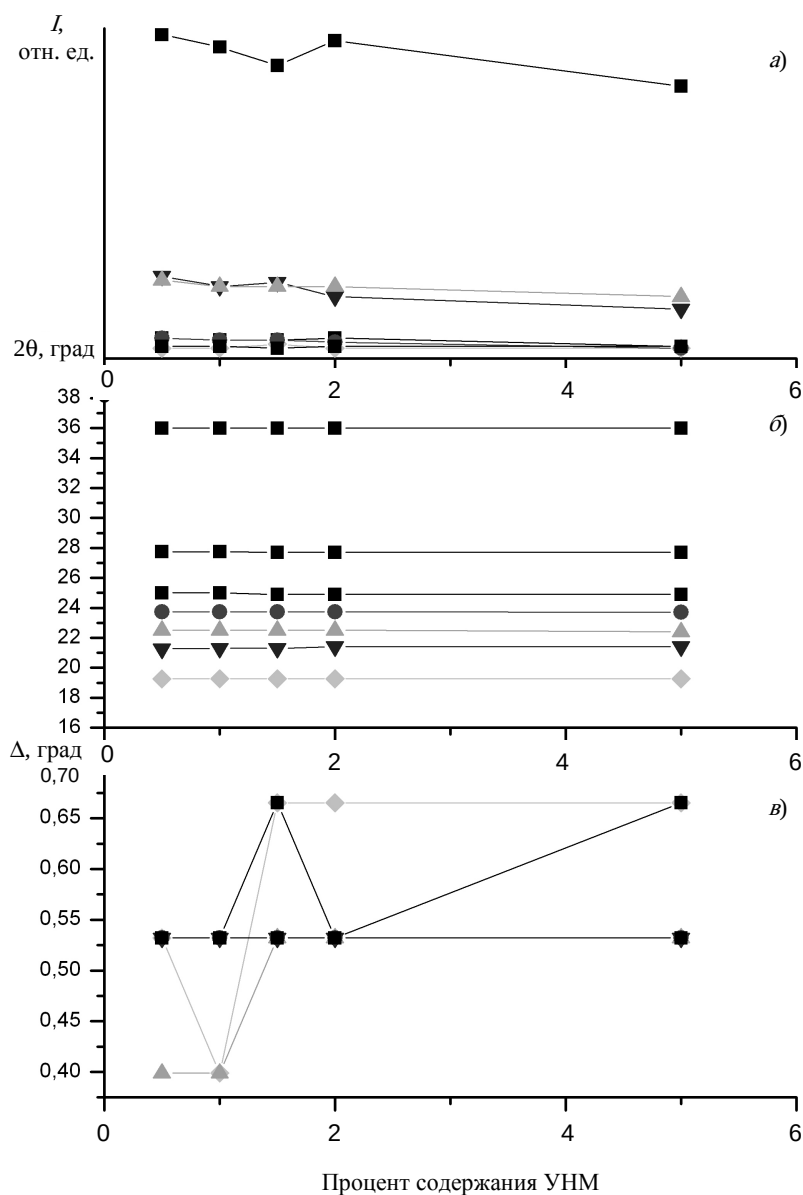


Рис. 6.5. Зависимости интенсивности (а), углового положения (б), полуширины (в) основных кристаллических максимумов от процентного содержания УНМ

ет среднее межмолекулярное расстояние в некристаллической фазе на 0,002 нм, что выше изменений в кристаллической фазе. При этом полуширина диффузного максимума также реагирует на введенные добавки УНМ. Введение добавок несколько увеличивает полуширину аморфного гало при малом процентном содержании УНМ компоненты (до ~ 2 %), что говорит о большем возрастании неоднородности аморфной фазы (степень упорядоченности аморфной компоненты уменьшается, что обусловлено непосредственным влиянием добавок).

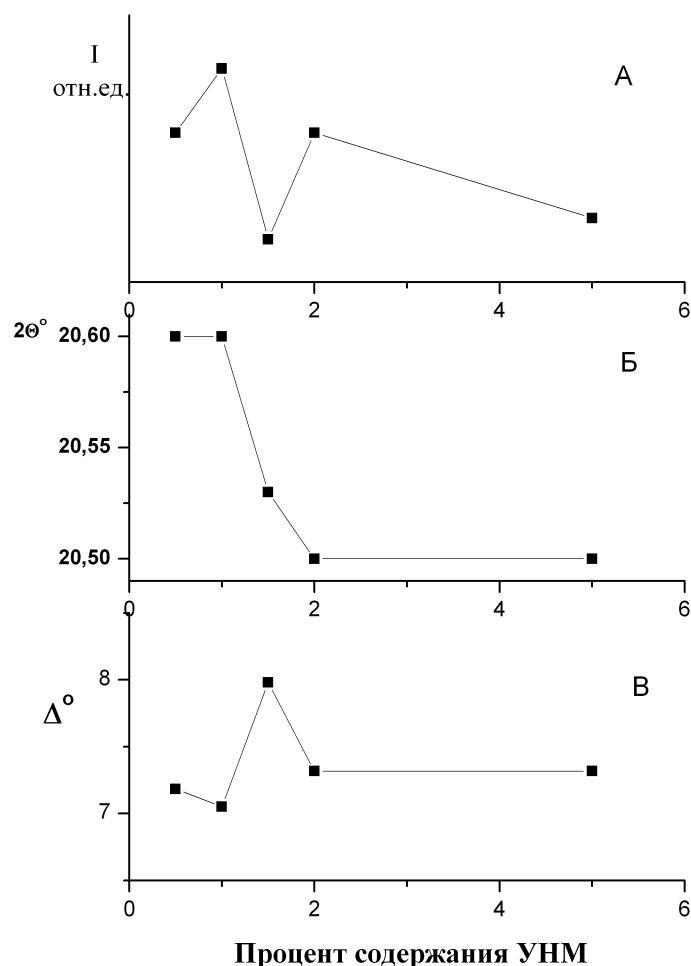


Рис. 6.6. Зависимости интенсивности (а), углового положения (б), полуширины (в) аморфного гало от процентного содержания УНМ

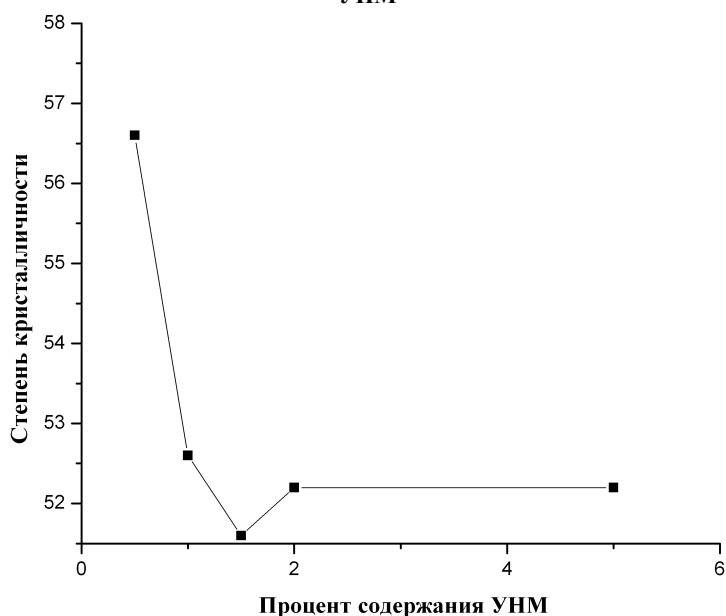


Рис. 6.7. Степень кристалличности исследуемых соединений

Оценка степени кристалличности исследуемых соединений показала, что при увеличении процентного содержания вносимых добавок происходит несущественное падение степени кристалличности (рис. 6.7) в общем на 4...5 %, причем влияние добавок ощущается, уже начиная с 0,5 % УНМ.

Таким образом, согласно данным РСА, как и в случае добавок TiC и TiB₂, наибольшие структурные изменения наблюдаются для образцов с содержанием добавок УНМ от 0,5 до 1,5...2 %. При этом кристаллическая фаза практически остается неизменной, тогда как в аморфной происходит уменьшение средних межмолекулярных расстояний с одновременным уменьшением степени упорядоченности. При этом происходит изменение степени кристалличности – доля аморфной фазы в полимерном материале увеличивается. Дальнейшее увеличение концентрации добавок не оказывает существенного влияния на

структурные параметры всего соединения. Несколько упорядочивается аморфная компонента, что может свидетельствовать о кластерном распределении в объеме вносимых добавок, начиная с ~2 %.

Аналогичные исследования проводились при введении УНМ в полимерную матрицу АБС. Исследовались как изотропные образцы высокомолекулярных соединений с добавками (1 м. ч.) УНМ, так и анизо-

6.1. Степень кристалличности исследуемых соединений

Номер образца	Название образца	Степень кристалличности, %
1	АБС – жидкофазный	52
2	АБС – 100 мм/мин	50
3	АБС – 5 мм/мин	50
4	АБС – жидкофазный + УНМ	52
5	АБС – 5 мм/мин + УНМ	46
6	АБС – 100 мм/мин + УНМ	51

тропные соединения с различной степенью ориентации, в сравнении с исходными аналогичными образцами исходного полимера АБС. Оценка степени кристалличности проводилась по стандартной методике. Определение степени кристалличности ориентированных образцов проводилось путем аппаратного интегрирования интенсивности рассеянных рентгеновских лучей на полимерных материалах, при этом погрешность измерения не превышала 5 %. Образцы 2, 3, 5, 6 были получены при продавливании через фильеру с разными скоростями продавливания. Результаты проведенных исследований отражены в табл. 6.1.

Сравнительный анализ образцов 1 – 3 показал, что наибольшая степень ориентации наблюдается для образца 2 (рис. 6.8), а для образцов 4 – 6 наибольшей степенью ориентации обладал образец 5. Степень кристалличности изменяется существенно. Таким образом, отмечается увеличение анизотропии при увеличении скорости продавливания через фильеру.

6.2. 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 "Таунит" – 3, 5, 10 % мас.;
- смешивание сухим методом в аппарате с вращающимся электромагнитным полем [3], время смешения – 20...30 с 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. 6.9) 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.

По результатам испытаний следует вывод, что введение нанотрубок в исходную фенилоновую матрицу повышает ее термостойкость (табл. 6.2) – наиболее значительно в случае 5 %-ного наполнения.

Определение термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) проводили на дилатометре 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. 6.10.

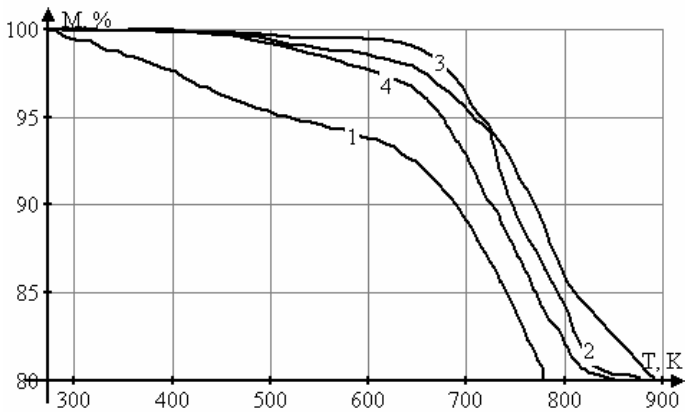


Рис. 6.9. ТГ-кривые фенилона С-2 (1) и нанокompозитов на его основе, содержащих 3 (2), 5 (3) и 10 мас. % УНМ "Таунит" (4)
Таблица 6.2

Материал	T_0	T_5	T_{10}	T_{20}
Невысушенный УНМ	323	493	788	863
Кондиционированные материалы				
УНМ	323	713	808	883
Фенилон С-2	313	521	681	781
Фенилон С-2 + 3 % УНМ	463	703	743	871
Фенилон С-2 + 5 % УНМ	483	708	763	883
Фенилон С-2 + 10 % УНМ	446	673	723	838

* П р и м е ч а н и е. T_0 , T_5 , T_{10} , T_{20} – температуры начала, 5, 10, 20 %-ной потери массы, К.

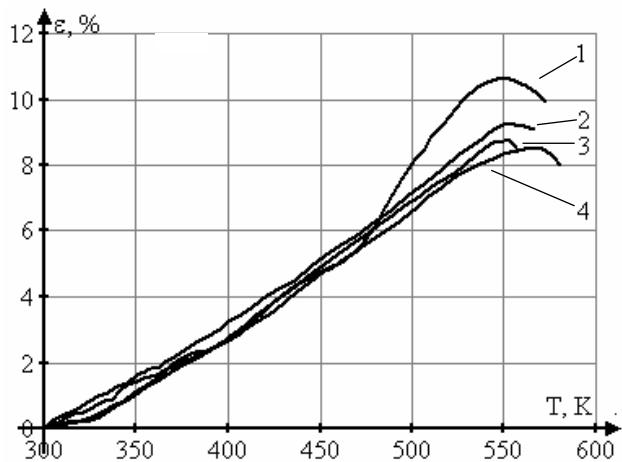


Рис. 6.10. Зависимости относительного удлинения ϵ от температуры T :
исходного фенилона С-2 (1) и нанокompозитов на его основе, содержащих 3 (2); 5 (3) и 10 (4) мас. % УНМ "Таунит"

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. % УНМ "Таунит", 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. 6.11, 6.12), что концентрационная зависимость свойств композитов проходит через максимум при содержании УНМ 5 %. При данном содержании УНМ "Таунит" прочность ПКМ превышает модуль упругости E чистого фенилона в 1,5, а предел текучести при сжатии $\sigma_{T, сж}$ – в 1,2 раза.

В то же время, как показали результаты исследований, ударная вязкость a_n нанокомпозитов снижается по сравнению с исходным фе-

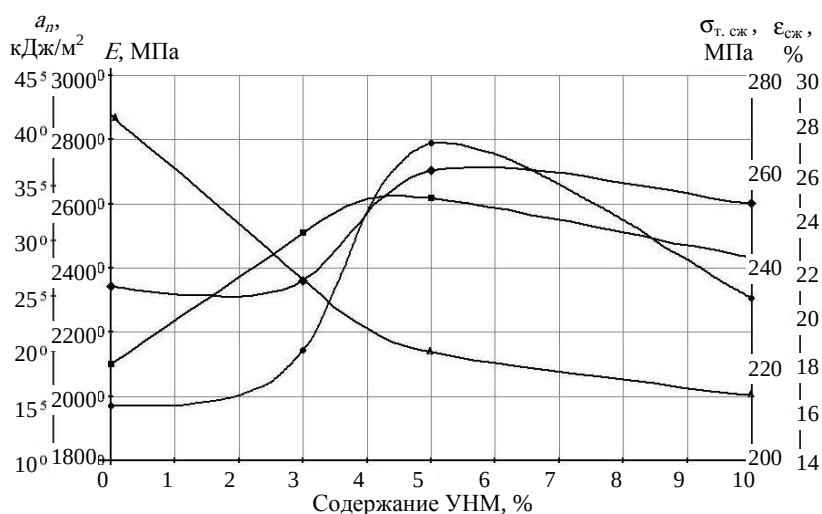


Рис. 6.11. Влияние содержания УНМ "Таунит":

■ – на ударную вязкость a_n ; ● – модуль упругости E ; ▲ – предел текучести σ_T ; ◆ – относительную деформацию при сжатии $\epsilon_{сж}$ композитов на основе фенилона С-2

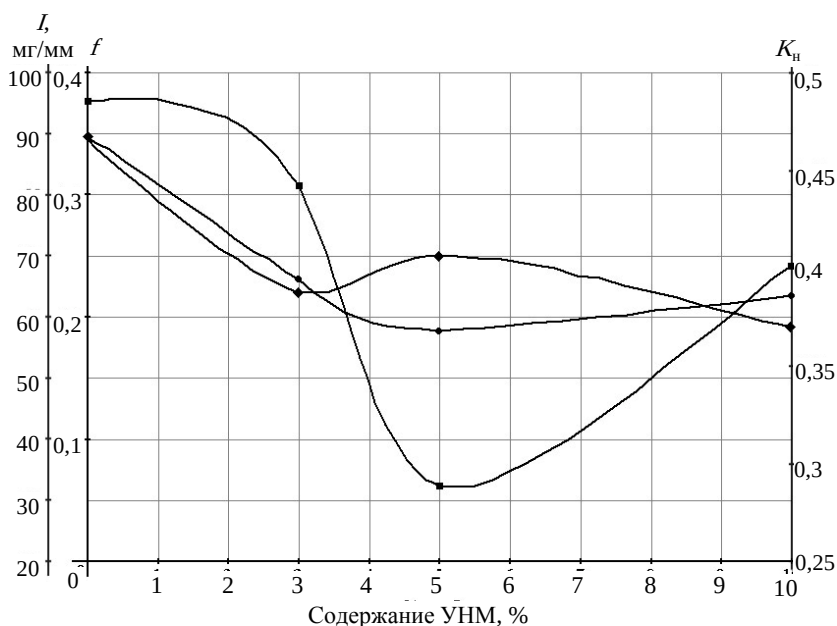


Рис. 6.12. Влияние содержания УНМ "Таунит":

● – на коэффициент трения f ; ■ – абразивную износостойкость K_n ; ◆ – весовой износ I композитов на основе фенилона С-2

нилоном, 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. % УНМ.

Таким образом, в результате данной работы предложена технология получения нанокompозитов состава: фенилон С-2 – УНМ "Таунит".

Установлено, что наполнение ароматического полиамида фенилон С-2 УНМ (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.

6.3. ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ АНТИФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ СКОРОСТИ СКОЛЬЖЕНИЯ 1 М/С

Материал	Износ, мкм/км, при удельной нагрузке, кгс/см ²		
	20	40	100
Фенилон + УНМ	0,51	1,5	3,24
Бронза ОЦС-555	13,6	510	Не работает
Баббит Б-83	3,4	64	Не работает

6.4. 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 УНМ	–	0,27
Углепластик на основе фенилона С-2	ТУ 0493679-21-86	0,35

Представляют интерес проведенный сравнительный анализ износостойкости полученного ПКМ, модифицированного УНМ "Таунит" с традиционно используемыми материалами узлов трения (табл. 6.3), а также результаты испытания этого материала в пальчиковом механизме зерноуборочного комбайна Дон-1500 (табл. 6.4).

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. 6.13 приведена диаграмма, иллюстрирующая значения коэффициента трения $f_{тр}$ с различными антифрикционными добавками.

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.

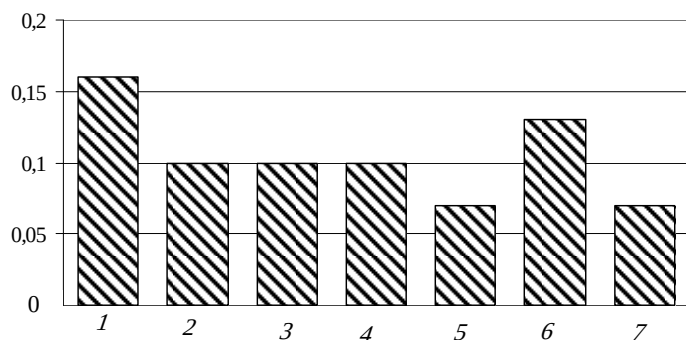


Рис. 6.13. Коэффициенты трения покрытий с добавками:

- 1 – металлокомплекс меди и основания Шиффа (подложка СтЗ);
 2 – квазикристалл $Al_{65}Cu_{23}F_{13}$ (подложка СтЗ); 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 – УНМ (подложка СтЗ)

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 выравнивание до $Ra = 1,27...1,7$ мкм их рабочей поверхности (начальное значение $Ra = 3,0$ мкм) в зоне трибоконтакта [8].

6.3. 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 УНМ, 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 УНМ "Таунит" достигается в смеси растворителей ацетон : спирт = 9 : 1 при температуре ≈ 50 °С и времени воздействия УЗ 10 мин.

Изготовленные таким образом образцы ($d = 10$ нм, $l = 40$ нм) с различным (до 6 % мас.) содержанием УНМ были испытаны на прочность по стандартной методике с целью установления необходимого количества модификатора (УНМ).

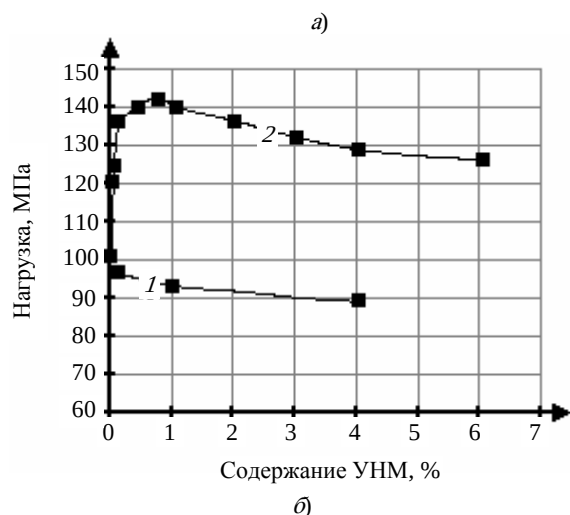
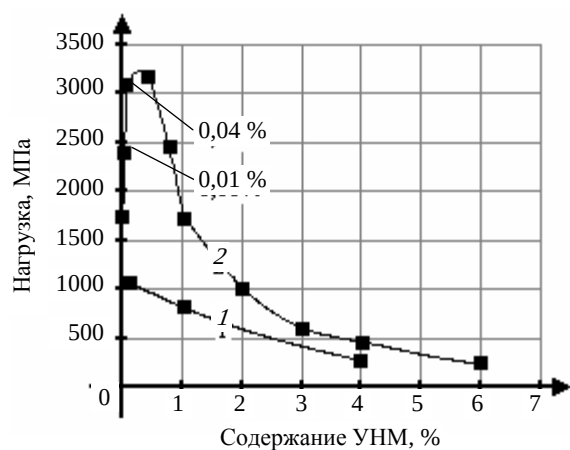


Рис. 6.14. Результаты испытания образцов:
 а – на сжатие; б – на изгиб; 1 – ЭД-20 + УНМ; 2 – ЭД-20 + УНМ + УЗ

На рис. 6.14 представлены результаты испытаний, из которых следует, что:

- создание композитов, модифицированных УНМ, требует их обязательного предварительного активирования (УЗ) в смеси с органическими растворителями;
- область оптимальных концентраций УНМ в композите лежит в диапазоне 0,4...0,8 % мас.;
- увеличение объема содержания УНМ 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 наномодификаторов.

Процесс отверждения изделий из полимерных композиционных материалов на основе термореактивных связующих сопровождается, как правило, экзотермической реакцией. Вследствие низкой теплопроводности композитов при отверждении возникает существенная неоднородность температурно-конверсионного поля, которая возрастает с увеличением толщины изделия. Это приводит к существенному перегреву внутренних слоев изделия, деструкции связующего и накоплению внутренних напряжений, вызывающих коробление готового изделия. Поэтому качество изделий из ПКМ во многом определяется оптимальностью процессов тепломассопереноса на стадии отверждения. Устранить указанные недостатки процесса и тем самым повысить качественные показатели изделий можно путем задания некоторого температурно-временного режима специального вида на поверхности изделия [9, 10].

Эмпирические методы выбора режимов отверждения ПКМ отработаны лишь на изделиях малой толщины и основаны на длительном и дорогостоящем экспериментальном подборе температурно-временного режима. Наиболее полно проблема выбора режимов отверждения изделий любой толщины, особенно толстостенных, может быть решена путем комплексного применения методов математического моделирования, идентификации, автоматизированного проектирования и оптимизации [9, 10].

Выбор режимов отверждения, основанный на математическом моделировании, предусматривает определение параметров, характеризующих этот процесс в условиях, близких к условиям получения изделий из композитов в технологическом процессе. Одними из основных параметров математической модели процесса отверждения являются свойства материала, т.е. теплофизические характеристики композита: объемная теплоемкость $C(T, \alpha, \beta)$, теплопроводность $\lambda(T, \alpha, \beta)$ в зависимости от температуры T , степени отверждения α и содержания связующего β , измеряемые как в отвержденном состоянии $C_{от}, \lambda_{от}$, так и в неотвержденном $C_{но}, \lambda_{но}$, характеризующем начало процесса отверждения, мощность тепловыделений $W(t)$, полный тепловой эффект Q_n , кинетические параметры, т.е. энергия активации процесса отверждения $E(\alpha)$ и кинетическая функция $\phi(\alpha)$, входящие в уравнение кинетики, а также реологические параметры: энергия активации $E_\eta(\alpha)$, эффективная вязкость $\eta(\alpha)$.

Определяемые в условиях, близких к технологическому процессу, свойства являются в некотором смысле эффективными, т.е. несут в себе неучтенные при математическом описании и моделировании факторы и эффекты. Это обстоятельство ограничивает использование стандартных методов и приборов, таких как ДСК, ДТА и других для исследования процесса отверждения композитов. Поэтому перспективными являются методы, устройства и измерительные системы, позволяющие при исследовании воспроизводить условия технологического процесса, т.е. наличие технологического давления, исследование наполненного композита вместо исследования чистой смолы и т.д. Эти требования связаны с наличием межфазных явлений, происходящих на границе раздела смолы и наполнителя, а также влиянием технологического давления на теплопроводность композита.

Проектирование процессов тепломассопереноса при отверждении композитов может начаться только после того, когда будут исследованы его физико-химические свойства, зависимость их от температуры, степени отверждения, кинетика химических реакций и другие параметры. Кроме того, во время проектирования часто требуется дополнительное проведение исследований для уточнения характеристик и параметров технологических процессов. В этих условиях четкая грань процессов проектирования и научных исследований стирается и актуальным становится использование для этой цели интегрированной исследовательской измерительной системы (ИИС). Такая система должна работать в некотором итерационном режиме при рассмотрении различных вариантов проекта и включать в себя подсистемы исследования и проектирования. Поэтому актуальным является разработка и построение интегрированной ИИС, объединяющей работу подсистем исследования и проектирования как средств достижения высокого уровня научных исследований, эффективности технологических процессов и типизации проектных решений.

Разработанная нами интегрированная ИИС процессов отверждения композитов представляет собой комплекс аппаратно-технических средств, математического, алгоритмического, программного, информационного и организационного обеспечения. Система позволяет осуществить идентификацию параметров математических моделей и выбор оптимальных температурно-временных режимов отверждения изделий из ПКМ [11].

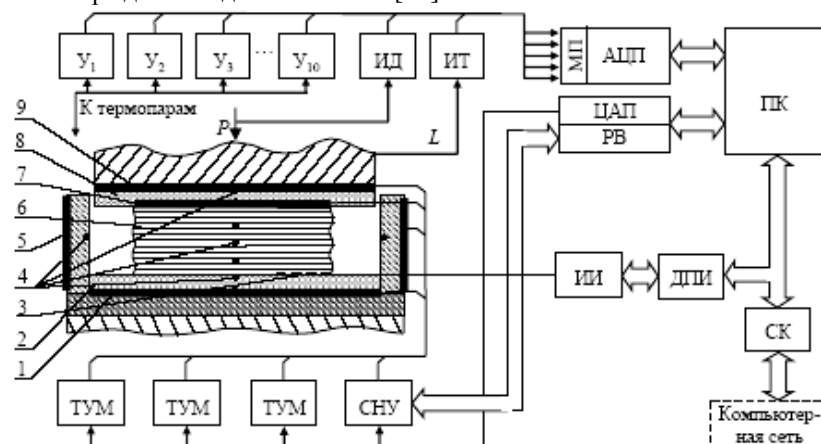


Рис. 6.15. Структурная схема ИИС исследования процесса отверждения ПКМ:

- 1 – нижний охранный нагреватель; 2 – подложка нижнего нагревателя;
- 3 – планарный емкостной первичный преобразователь;
- 4 – точки заделки термопар; 5 – боковой охранный нагреватель;
- 6 – исследуемый образец; 7 – основной нагреватель; 8 – подложка верхнего нагревателя; 9 – верхний охранный нагреватель;

АЦП – аналого-цифровой преобразователь; ДПИ – драйвер приборного интерфейса; ИД – измеритель давления; ИИ – измеритель иммитанса;

ИТ – измеритель толщины; МП – мультиплексор; ПК – персональный

компьютер; РВ – регистр выходной; СК – сетевая карта; СКУ – стабилизатор напряжения управляемый; ТУМ – тиристорный усилитель мощности;

У – усилитель постоянного тока; ЦАП – цифроаналоговый преобразователь

Аппаратно-техническое обеспечение интегрированной ИИС исследования процесса отверждения ПКМ построено на базе персонального компьютера, позволяющего автоматически проводить все опе-

рации, связанные с проведением экспериментов и расчетом свойств ПКМ. Оно включает в себя измерительное устройство, блок предварительного усиления, блок питания и персональный компьютер со встроенными адаптерами аналогового и дискретного ввода/вывода. Измерительное устройство, блоки усиления и питания являются специальной разработкой подсистемы исследования ИИС. Структура построения ИИС представлена на рис. 6.15.

Основой технического обеспечения ИИС является экспериментальное измерительное устройство, реализующее необходимые условия нагрева и отверждения исследуемых образцов. Измерительное устройство ИИС построено по принципу калориметра и реометра сжатия, имеющего возможность создания и измерения давления на образец при его нагреве и отверждении, а также измерения его толщины во времени, что позволило в одном эксперименте совместно с теплофизическими, кинетическими и диэлектрическими характеристиками определять и реологические характеристики связующего при продольном течении. Конструкция измерительного устройства позволяет проводить исследования в диапазоне температур от 20 до 270 °С под давлением на образец до 1 МПа.

Для реализации однонаправленного переноса тепла в исследуемом образце, а также поддержания адиабатических условий и специального температурного режима нагрева в измерительном устройстве предусмотрены основной и три охранных адиабатических нагревателя. Для их управления разработаны четыре цифровых автоматических ПИД-регулятора. Система предусматривает два режима нагрева исследуемого образца: с регулированием по плотности теплового потока q (граничное условие второго рода) и температуре T (граничное условие первого рода).

С помощью аппаратного и программного обеспечения ИИС в измерительном устройстве организуется нагрев исследуемого образца и измеряются во времени следующие величины: время t_j , напряжение нагревателя U_j , температура $T_{i,j}$ в 2...5 заданных точках i по толщине образца, толщина образца L_j , усилие, приложенное к образцу F_j , диэлектрическая проницаемость ϵ_j и фактор диэлектрических потерь образца $\text{tg}\delta_j$. В процессе эксперимента ИИС производит первичную обработку этой информации и записывает ее на жесткий диск, а также осуществляет тестирование и контроль работы системы. По окончании эксперимента производится расчет исследуемых характеристик.

Математическое обеспечение интегрированной ИИС процесса отверждения полимерных композиционных материалов представляет собой модели и методы, используемые для исследования теплофизических, кинетических и реологических характеристик материалов [12]. Основу математического обеспечения составляют: математические модели процесса отверждения, методы определения параметров математических моделей, метод определения диэлектрических характеристик, метод определения функций взаимосвязи кинетических и диэлектрических параметров исследуемого материала [13, 14]. Также в математическое обеспечение входит ряд вспомогательных методов: методы численного решения дифференциальных и интегральных уравнений, метод сглаживания экспериментальных данных сплайн-функциями и др. Математическое обеспечение служит основой для построения алгоритмического и программного обеспечения. Структура построения математического, алгоритмического, программно-информационного, метрологического и организационного обеспечения интегрированной ИИС представлена на рис. 6.16.

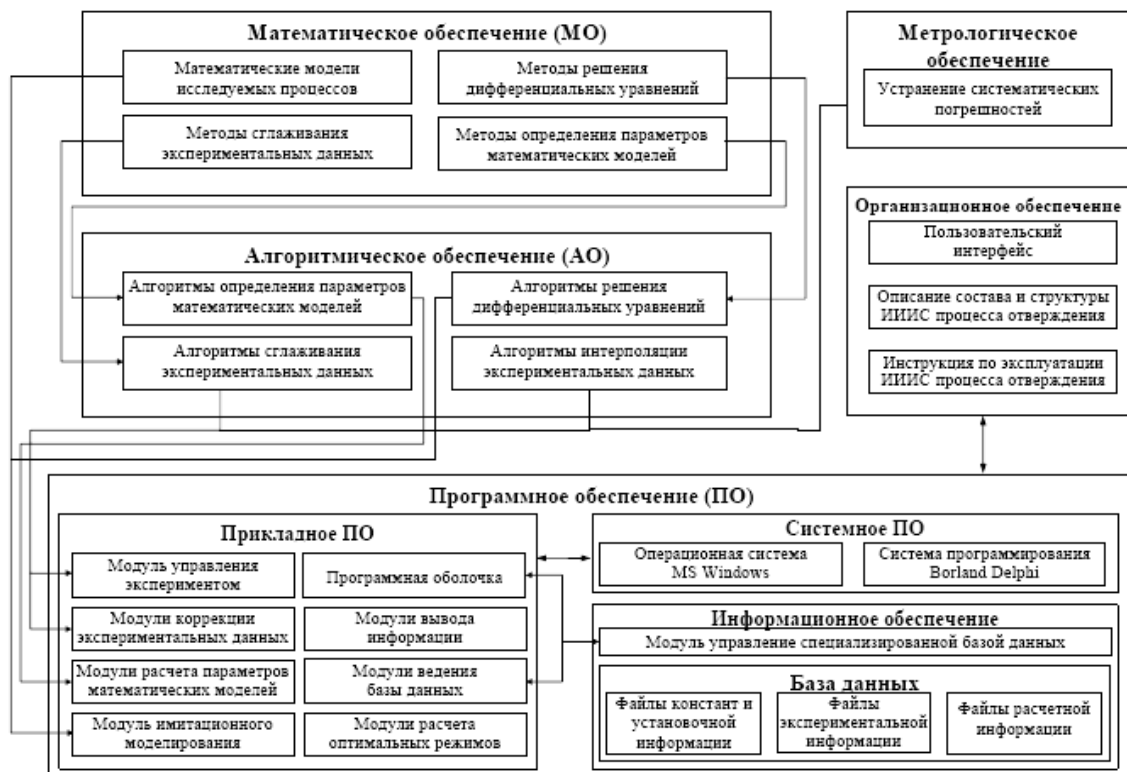


Рис. 6.16. Структура построения обеспечивающих подсистем интегрированной ИИС процесса отверждения ПКМ

Программное обеспечение ИИС процесса отверждения ПКМ состоит из двух основных частей: системного программного обеспечения (ПО) и прикладного ПО (рис. 6.16). Системное программное обеспечение включает в себя операционную систему MS Windows, управляющую работой ПЭВМ ИИС и систему или среду программирования Borland Delphi, с помощью которой разработано прикладное программное обеспечение [11].

Прикладное программное обеспечение представляет собой комплекс программных модулей, выполняющих операции над данными: получение, хранение и обработку. По комплексу решаемых задач все прикладное программное обеспечение подразделяется на следующие модули:

1) Программная оболочка – производит распределение данных от экспериментальных, расчетных модулей, модулей коррекции и вывода в модуль ведения базы данных и обратно путем осуществления необходимых запросов; передает управление описанным выше модулям в соответствии с алгоритмом функционирования и требованиями пользователя.

2) Модули управления экспериментом – служат для ввода исходной информации об эксперименте, управления проведением эксперимента, сбора экспериментальной информации и вывода ее в базу данных;

3) Модули расчета – решают задачи определения теплофизических, кинетических, реологических и диэлектрических характеристик на основе информации, полученной экспериментальными модулями, а также определяют функции взаимосвязи кинетических и диэлектрических характеристик и выполняют расчет оптимальных режимов отверждения изделий из композитов;

4) Вспомогательные модули – включают в себя модуль ведения базы данных, который получает информацию от управляющего модуля и сохраняет ее в базе данных, передает информацию из базы данных в управляющий модуль, модули коррекции экспериментальных данных предназначены для обеспечения расчета необходимых поправок и устранения систематических погрешностей исходных данных, модуль вывода информации, осуществляющий представление информации, получаемой от управляющего модуля в виде, удобном пользователю ИИС (таблицы или графики зависимостей).

Информационное обеспечение ИИС процесса отверждения ПКМ предназначено для хранения и передачи экспериментальной и расчетной информации между модулями системы. Оно реализовано в виде специализированной базы данных, которая физически является совокупностью файлов на жестком диске ПЭВМ. Для удобства поиска экспериментальная информация о ПКМ в базе данных объединена в обобщенные группы и подгруппы по признаку близости их рецептуры, структуры и свойств. База данных позволяет сопоставлять свойства при изменении содержания ингредиентов ПКМ и проследивать динамику их изменения. Это, в свою очередь, позволяет прогнозировать свойства при отсутствии данных о ПКМ по имеющимся в базе данных.

Организационное обеспечение ИИС процесса отверждения ПКМ предназначено для организации согласованной работы всех составных частей системы и обеспечения удобного интерфейса с пользователем. В организационное обеспечение также включено руководство пользователя ИИС процесса отверждения ПКМ и техническое описание структуры и функционирования ИИС.

Экспериментальное исследование и получение исходных данных для определения теплофизических, кинетических и реологических характеристик при отверждении ПКМ заключается в нагреве образца исследуемого материала в измерительном устройстве ИИС с измерением и регистрацией изменения во времени температуры, граничных тепловых потоков, толщины и давления. Объектом экспериментального исследования является специально приготовленный образец, представляющий собой пакет толщиной 5...20 мм, набранный из нескольких слоев препрега (волоконистого или тканого наполнителя, пропитанного термореактивным связующим) исследуемого материала, вырезанных в форме квадрата со стороной 100 мм. Толщина одного слоя препрега обычно лежит в диапазоне 0,1...2 мм. Укладка слоев препрега и ориентация волокон в образце производится аналогично промышленному изделию, т.е. сонаправленно, продольно-поперечно или диагонально-поперечно. Приготовленные таким образом образцы материалов используются для проведения исследований.

Исследования каждого образца проводятся в два этапа: отверждение, охлаждение и повторный нагрев. Во время первого этапа исследуются кинетика отверждения и эффективные теплофизические характеристики $C_w(t(T))$, $\lambda_w(t(T))$, включающие мощность тепловыделений $W(t)$. На втором этапе исследуются свойства отвержденного материала $C_{от}(t(T))$, $\lambda_{от}(t(T))$. Для исследования кинетических и реологических характеристик необходимо провести эксперименты по отверждению не менее двух образцов с различным темпом нагрева. Условия проведения эксперимента, т.е. напряжение основного нагревателя U и усилие на образец F выбираются так, чтобы воспроизвести технологические режимы и обеспечить минимальную погрешность искомых характеристик. Порядок проведения исследования и структура основной обработки экспериментальных данных в ИИС представлена на рис. 6.17.



Рис. 6.17. Структура обработки экспериментальных данных в ИИС

По экспериментальным данным монотонного нагрева с помощью ПО ИИС рассчитываются теплофизические характеристики (ТФХ): объемная теплоемкость $C(T, \square, \square_{и})$ и теплопроводность $\square(T, \square, \square_{и})$ – в зависимости от температуры T и степени отверждения $\square$, мощность тепловыделений $W(t)$, полный тепловой эффект $Q_{п}$, кинетические характеристики процесса отверждения: энергия активации $E(\square)$ и кинетическая функция $\phi(\square)$, а также реологические характеристики связующего: энергия активации вязкого течения $E_{\square}(\square)$, структурная вязкость $\tilde{\mu}(\beta)$, соответствующие коэффициенту содержания связующего в исследуемом препреге $\square_{и}$ [15].

Полученные в процессе эксперимента теплофизические, кинетические, реологические и диэлектрические характеристики ПКМ автоматически заносятся в базу данных интегрированной ИИС. Диэлектрические характеристики затем используются для вычисления корреляционной зависимости или функции взаимосвязи $\Psi(\beta)$ калориметрической и диэлектрической степени отверждения, необходимой для управления технологическим процессом производства изделий из ПКМ в реальном времени с помощью контроля степени отверждения [14]. Теплофизические, кинетические и реологические характеристики используются подсистемой проектирования для расчета оптимальных режимов отверждения изделий из ПКМ различной толщины.

Работа подсистемы проектирования интегрированной ИИС начинается с задания целей проектирования, т.е. выбора критериев оптимальности технологического процесса. Математическая постановка задачи оптимизации процесса отверждения композитов заключается в поиске температурно-временного режима $U(t, t_k)$, $U(t, Q^*)$, $U(t, \sigma) = \{T_0(t), T_L(t)\}$ на поверхностях $(0, L)$ симметрично нагреваемого изделия, доставляющего минимум некоторому критерию оптимальности $I_{t_k}, I_{Q^*}, I_{\sigma}$ при выполнении связей в виде математической модели соответствующего технологического процесса. В результате решения поставленной оптимизационной задачи определяются оптимальные граничные температурно-временные режимы отверждения изделий из ПКМ, при которых время отверждения t_k или энергозатраты Q^* или остаточные напряжения σ будут минимальны [16].

В основу алгоритма задачи поиска оптимальных режимов отверждения изделий из ПКМ различной толщины при горячем прессовании, вакуумном формовании и намотке на оправку положен специальный метод, базирующийся на поэтапной оптимизации каждой ступени нагрева. Метод предусматривает расчет на каждой ступени $i = 1, 2, \dots, k$ темпа нагрева $\tilde{K}_i$, температуры изотермической выдержки $\tilde{T}_i$ и их продолжительности t_i , удовлетворяющих ограничениям, наложенным на процесс отверждения. Алгоритм позволяет получать ступенчатые температурно-временные режимы отверждения композитов, наиболее обоснованные в химико-технологической практике, и является основой программно-математического обеспечения подсистемы проектирования интегрированной ИИС.

6.4. РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ

Одним из направлений в создании эффективных радиопоглощающих покрытий (РПП) является включение в полимерную диэлектрическую матрицу нанодисперсных 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 мОм·м, но при среднем размере частиц обычного графитового порошка около 1 мкм электрическое сопротивление одной частицы (между диаметрально противоположными точками) находится в пределах 2...3 Ом, а электрическое сопротивление одной нанотрубки диаметром, например, 60 нм и длиной 10 мкм [17] 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 напряженности электрического поля, 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...12 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 × 100 мм. Блок-схема измерительной установки показана на рис. 6.18.

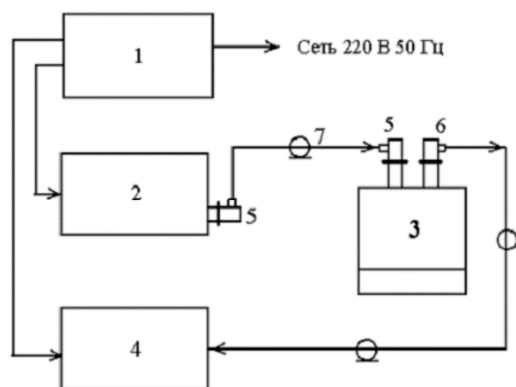


Рис. 6.18. Блок-схема установки для измерения коэффициента отражения:

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

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. 6.19.

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. 6.19, 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 "Таунит" 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 волно-

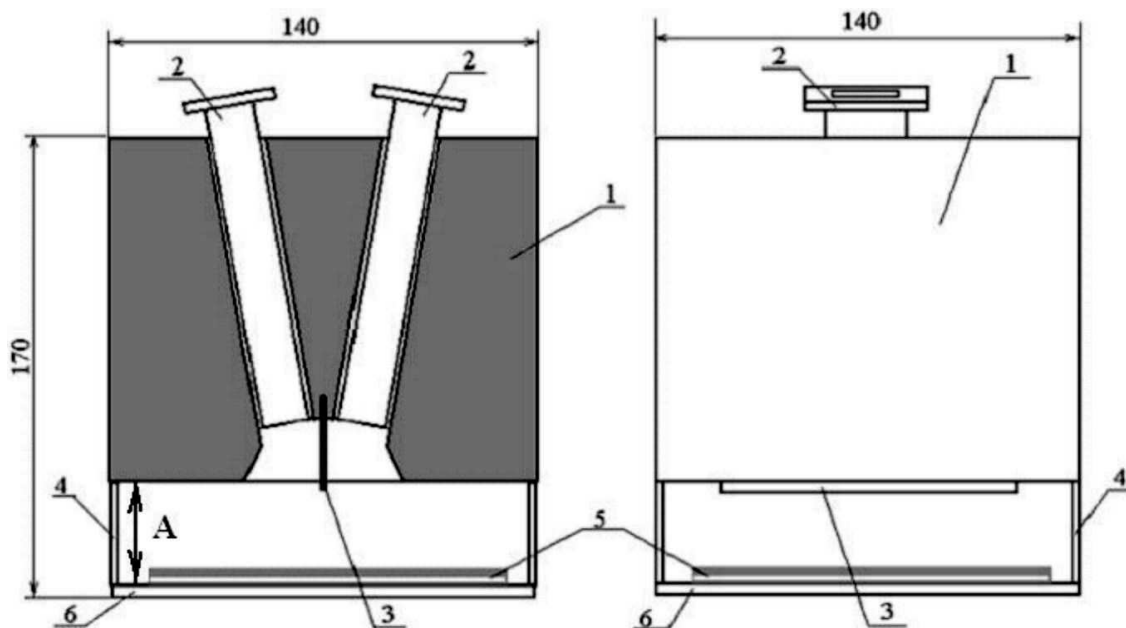


Рис. 6.19. Измерительная ячейка:

1 – корпус ячейки из РПП "Луч"; 2 – волноводы сечением 28×13 мм;
3 – разделительный экран; 4 – стойки; 5 – образец; 6 – опорная пластина

водов не находилось никаких предметов ближе одного метра. Изменяя высоту экрана 3 (рис. 6.19), 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 A (рис. 6.19) 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 $N_{изм}$. 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 "Таунит" (эпоксидная смола холодного отверждения ЭД-10) в волноводе измерительного тракта. Образцы с толщиной от 1,5 до 5 мм и содержанием УНМ 14 и 5 % изготавливались в формах из фторопласта.

Определялись диэлектрические характеристики – $\text{tg } \delta$ и ϵ (тангенс угла диэлектрических потерь и относительная диэлектрическая проницаемость). В табл. 6.5 приведены усредненные значения измеряемых величин.

Погрешность измерения ϵ и $\text{tg } \delta$ волноводным мостовым методом составила около $\pm 6 \%$ и $\pm 20 \%$, соответственно.

У ферритов, используемых для изготовления РПП для стен безэховых камер (например, покрытие типа "Дон"), $\text{tg } \delta$ не превышает 0,9...1,0 [18].

Основным объектом исследования РПП была выбрана композиция УНМ с лаком "Луксол". Технологические исследования – создание "монолитной" композиции полимер–УНМ "Таунит" – 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. 6.6.

Таблица 6.5

Содержание УНМ "Таунит", весовые %	14	5
Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ , %	6,8	4,76
Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$	2,3	1,6

Таблица 6.6

Толщина слоя РПП, мм	$K_{отр}$, отн. ед.	$K_{отр}$, дБ
0,3	0,3	–5,2
0,17	0,47	–3,3

Проводили сравнение радиотехнических характеристик РПП на основе УНМ "Таунит" с РПП типа "Луч". Этот материал представляет собой механическую смесь органических волокон (пакля) с аморфным графитом (газовая сажа), пропитанную органическим связующим. Удельное электрическое сопро-

тивление 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 "Таунит", 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.

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. 6.20 показаны образцы различных РПП.

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. 6.7.

Таблица 6.7

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

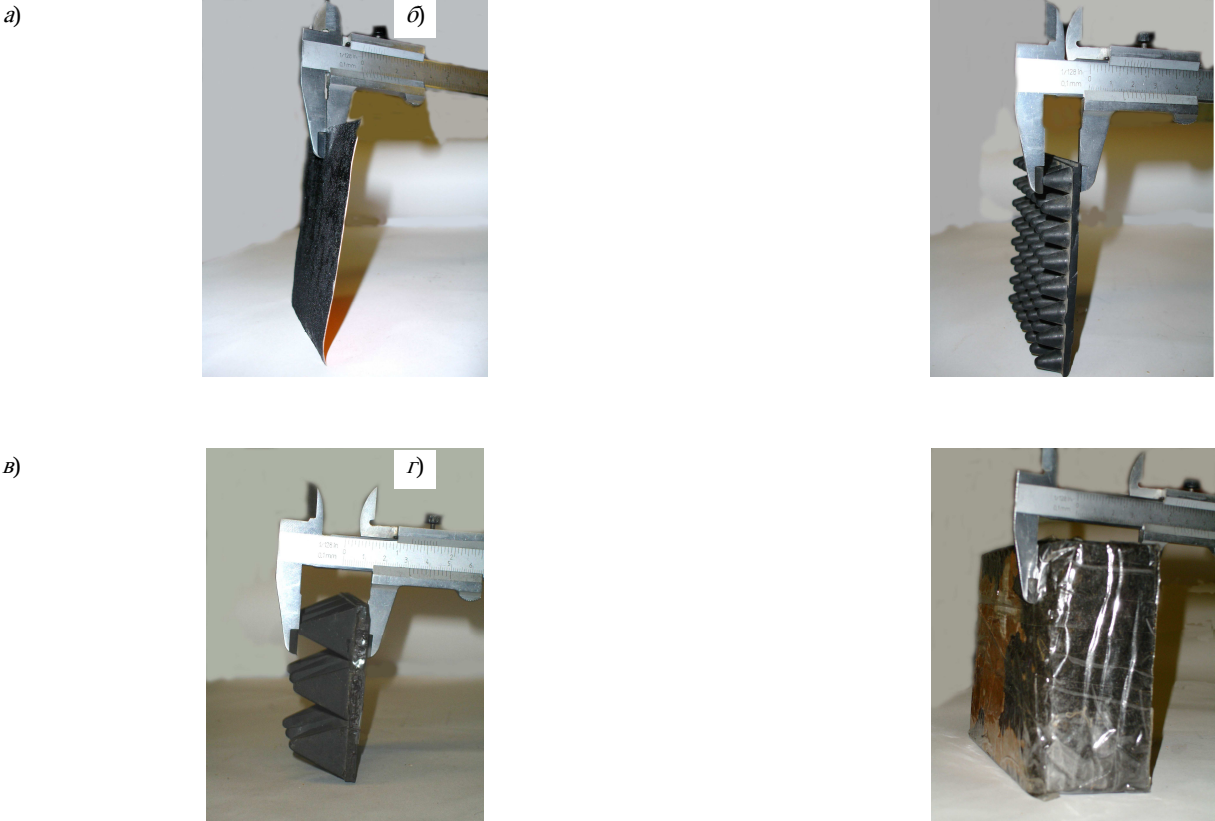


Рис. 6.20. Образцы используемых РПП:

- 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)

Как видно из табл. 6.7, коэффициент отражения РПП на основе УНМ "Таунит" близок к $K_{отр}$ известных РПП. Но если учесть результаты измерений РПП на основе УНМ (табл. 6.7), 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 "Таунит" может быть достаточно широкой.

6.5. НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Перспективы использования УНМ "Таунит" 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 высокой 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.

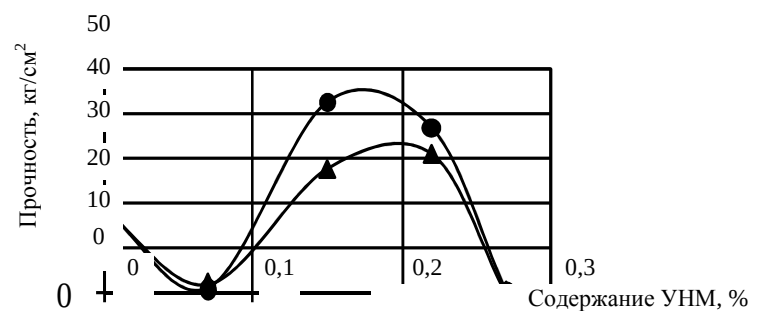
За последние годы в РФ проводятся исследования в этой области применения УНМ. Можно отметить работы по созданию модифицированных строительных материалов с использованием УНМ "Астролен" (НТЦ "Прикладные технологии", г. С.-Петербург") [19], исследования по созданию радиоационно-стойкого бетона с добавками природных фуллеренов, проводимые под руководством акад. П.Г. Комохова [20, 21], хорошие результаты получены при разработке технологии приготовления наномодифицированного безавтоклавного пенобетона [22].

Авторам указанных разработок удалось получить положительные результаты – повышение прочности, теплопроводности, морозоустойчивости, 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.

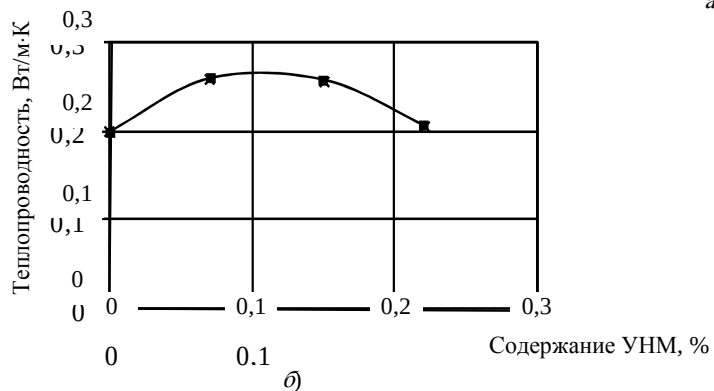
Нами проведены исследования по наномодифицированию различных строительных материалов с помощью УНМ "Таунит". При этом оценивались показатели прочности (на изгиб и сжатие), коэффициенты теплопроводности и водопоглощения, а также структурные изменения в материале, визуально наблюдаемые на микрофотографиях. 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, используемого в конкретной рецептуре строительного компонента.

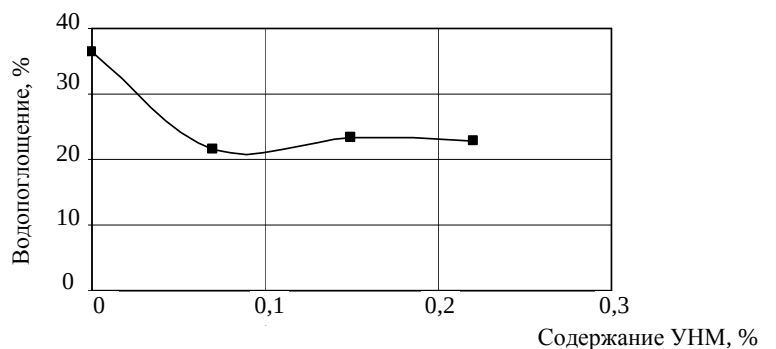
Установлено, что образцы модифицированного пенобетона имеют прочность в 1,5 – 2 раза превышающую прочность немодифицированных образцов (рис. 6.21, а). Значение коэффициента теплопроводности уве-



а)



б)



в)

Рис. 6.21. 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

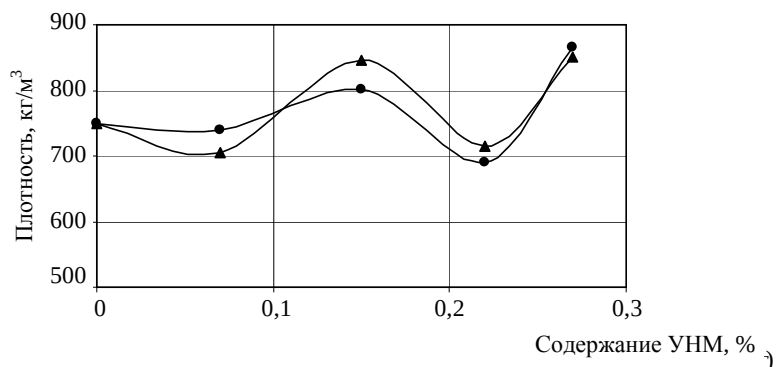


Рис. 6.21. Окончание

личивается в области малых концентраций углеродного наномодификатора и снижается при его концентрации более 0,2 % (рис. 6.21, б). Так- же наблюдалось снижение водопоглощения на 45...50 % (рис. 6.21, в) и увеличение плотности модифицированного пенобетона (рис. 6.21, г) за счет получения более плотной структуры композита.

Увеличение прочности модифицированных образцов пеностекла составило 120 % (рис. 6.22).

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.

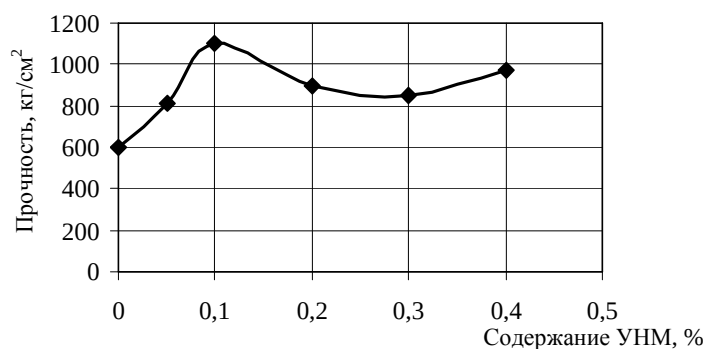


Рис. 6.22. Зависимость прочности пеностекла от конструкции УНМ, %

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.

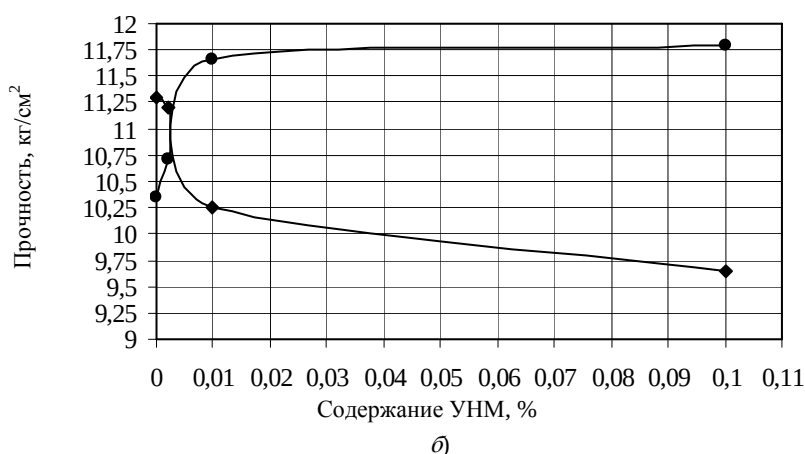
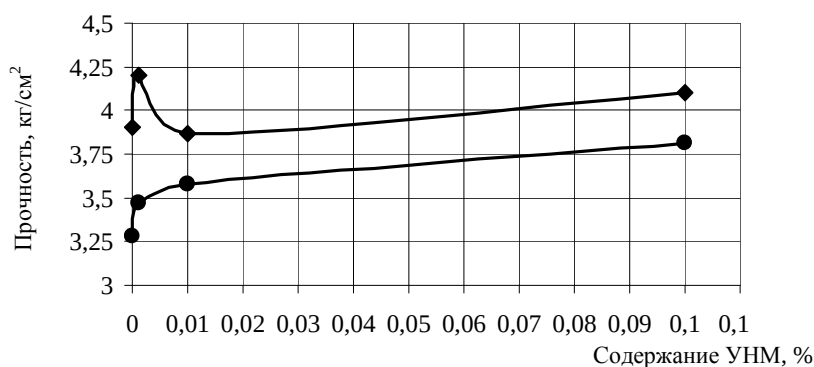


Рис. 6.23. Зависимость предела прочности модифицированного бетона:

а – на изгиб; б – на сжатие;

□ – обработка модификатора УЗ в растворе пластификатора С-3;

● – обработка модификатора УЗ

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. 6.23).

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.

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. 6.24).

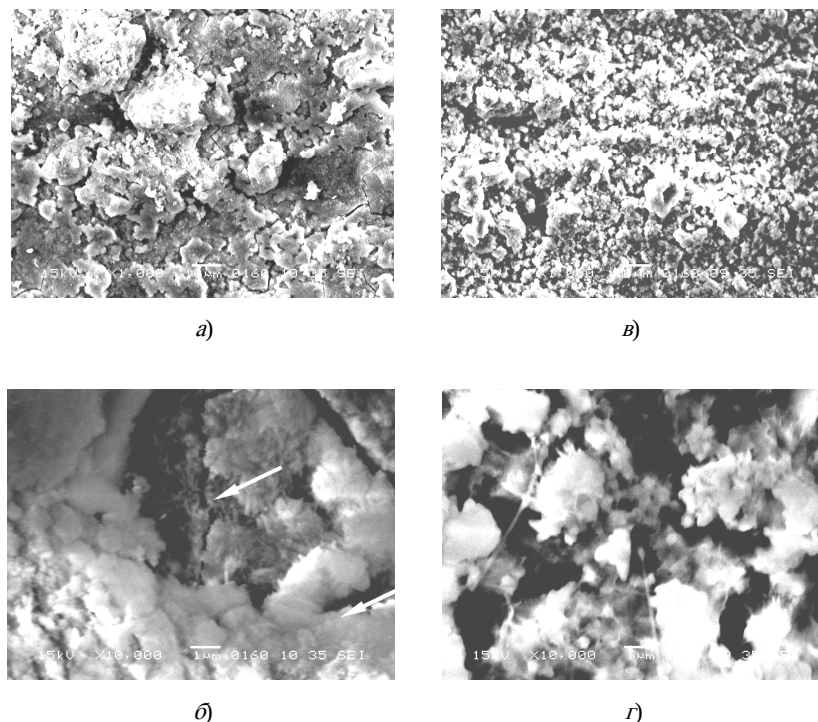


Рис. 6.24. Микрофотографии структуры бетона:
а, б – немодифицированный; *в, г* – модифицированный

По сравнению с исходными (рис. 6.24, *а, б*) модифицированные УНМ образцы (рис. 6.24, *в, г*) имеют более упорядоченную мелкозернистую структуру, а на фото с высоким увеличением ($\times 10\,000$) явно просматриваются отдельные фибрилянты наноуглеродного происхождения (стрелки на рис. 6.24, *г*).

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.

6.6. АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ ПРИСАДКИ

Одним из направлений создания новых антидетонационных присадок в моторные топлива является разработка комплексных составов с использованием наноструктурированных материалов.

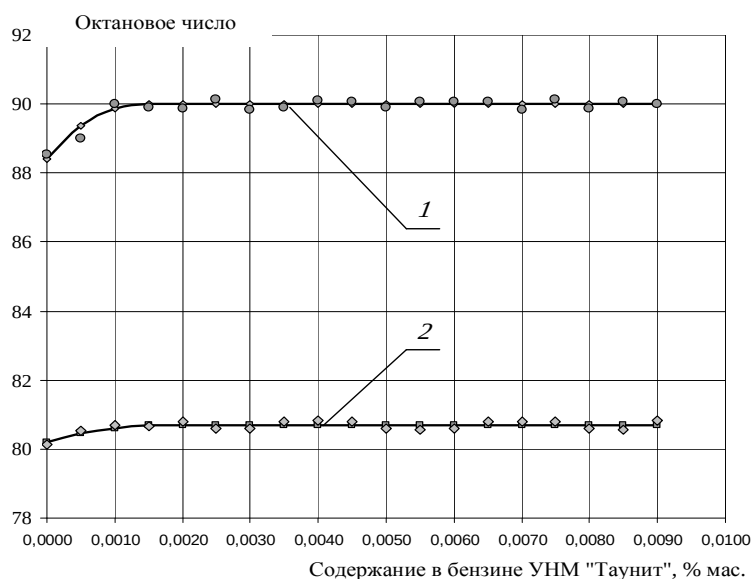


Рис. 6.25. Зависимость октанового числа бензина АИ-80 + 1 % N-метиланилина от содержания в нем УНМ "Таунит":

1 – изменение октанового числа по исследовательскому методу;

2 – изменение октанового числа по моторному методу

Использование добавки УНМ "Таунит" в N-метиланилин дало увеличение эффективности октаноповышающего воздействия N-мети-ланилина на 12...17 %.

Из представленных данных (рис. 6.25) видно, что увеличение содержания нанок углерода до 0,002 % мас. приводит к повышению октанового числа бензина. Дальнейшее повышение содержания УНМ не оказывает влияния на октановое число как по моторному, так и по исследовательскому методу.

Оценки октаноповышающего воздействия присадки N-метилани-лина, содержащей нанок углерод, в бензинах с различным октановым числом проводились стандартными методами, предусмотренными

Таблица 6.8

№	Наименование образца	Октановое число		Изменение октанового числа	
		по исследуемому методу	по моторному методу	по исследуемому методу	по моторному методу
1	Бензин АИ-92	92,0	83,5	—	—
2	Бензин АИ-92 + + 1,3 % N-метиланилина	94,0	85,0	2	1,5
3	Бензин АИ-92 + + 1,3 % N-метиланилина + + 0,002 % "Таунита"	94,4	85,3	2,4	1,8
4	Бензин АИ-80	80,5	76,8		
5	Бензин АИ-80 + + 1,3 % N-метиланилина	88,4	80,2	7,9	3,4
6	Бензин АИ-80 + + 1,3 % N-метиланилина ++ 0,002 % "Таунита"	90	80,7	9,5	3,9
7	Прямогонный бензин	71,8	70,8		

	А-70				
8	Бензин А-70 + + 1,3 % N-метиланилина	79,9	76,6	8,1	5,8
9	Бензин А-70 + + 1,3 % N-метиланилина ++ 0,002 % "Таунита"	81,2	77,8	9,4	7

ГОСТ 511 и ГОСТ 8226 соответственно для определений октановых чисел по моторному и исследовательскому методам, с использованием бензинов Регуляр-92 и Нормаль-80 Рязанского НПЗ и прямогонного А-70.

По результатам полученных данных (табл. 6.8) можно сделать следующие выводы: применение УНМ "Таунит" повышает эффективность октаноповышающего воздействия N-метиланилина в высокооктановых бензинах на 0,3...0,4 ед., бензинах марок А-76 и А-70 на 0,5...1,4 ед.

Эффект повышения антидетонационного воздействия наноуглерода можно объяснить координирующим воздействием нанотрубок углерода для углеводородных соединений легких фракций, которые наиболее реакционно-активны и формируют детонационные свойства бензинов. Собираясь в жидкокристаллические агрегаты на основе наноуглерода, такие соединения теряют свою реакционную способность и становятся более детонационно-устойчивыми.

6.7. ПРИСАДКИ К МОТОРНЫМ МАСЛАМ

Присадка к моторным маслам на основе наноуглерода обладает ярко выраженными ремонтно-восстановительными свойствами, усиливает моюще-диспергирующие свойства работающего масла, повышает антифрикционные свойства. Способствует повышению подвижности поршневых колец, нормализации работы гидрокомпенсаторов, улучшению теплоотвода и циркуляции масла в двигателе. Снижает токсичность отработавших газов двигателя. Но из-за процесса коагуляции наноуглерода в процессе работы двигателя образуются крупнодисперсные частицы графита, которые улавливаются системой очистки масла.

Для получения минерального масла, не уступающего по своим эксплуатационным характеристикам базовым синтетическим маслам разработана многофункциональная присадка на основе наноуглерода "Таунит", наноструктурированных металлов переменной валентности, оксидов и материалов IV – VIII групп периодической таблицы Менделеева, позволяющая заменить ряд присадок, каждая из которых выполняет лишь одну защитную функцию. Это важно, так как различные присадки могут взаимодействовать друг с другом в условиях высоких температур и механических нагрузок.

Оценку антифрикционных свойств новой присадки к маслам проводили на машине трения универсальной МТУ-1, позволяющей оценить коэффициент внешнего трения масла.

Было установлено, что при введении в минеральное индустриальное масло 0,5 % многофункциональной присадки на основе УНМ "Таунит" коэффициент трения снизился в 1,4 – 1,8 раза.

Оценку ремонтно-восстановительных свойств проводили на двигателе ВАЗ-2103 с пробегом 96 тыс. км, измерением компрессии в цилиндрах двигателя до и после введения присадки.

Установлено, что использование минерального масла с 0,5 % многофункциональной присадкой на основе УНМ "Таунит" повышает компрессионные свойства с 8,5...9,5 до 11...11,5.

Моющие свойства новой присадки оценивались визуальным осмотром деталей системы газораспределения двигателя ВАЗ-2103 до использования минерального масла с присадкой и после 1,5 тыс. км пробега автомобиля.

Установлено, что использование минерального масла с 0,5 % многофункциональной присадкой на основе УНМ "Таунит" полностью устраняет следы смолоотложения с элементов системы газораспределения.

6.8. 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.

Высокая удельная поверхность УНТ, возможность заполнения внутренней полости и способность обратимо сорбировать газы привели к росту числа работ, направленных на создание аккумуляторов H_2 и повышение их емкости [23, 24].

Интерес к использованию УНТ для хранения водорода возрос после опубликования первых экспериментальных данных [25], где говорится, что ОУНТ диаметром 1,2 нм при $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 40 кПа сорбируют H_2 в количестве 5...10 мас. % или 20 кг/м^3 . Данные являются экстраполяцией образца, содержащего 0,1 мас. % УНТ, на УНТ чистотой 99 %, и поэтому их трудно признать точными.

В работе [26] показано, что специально обработанные (отжиг 2 ч при 773 К) УНТ диаметром 1,85 нм могут хранить при комнатной температуре и давлении 10 МПа до 4,2 % 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 % 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 [27], показывают, что сорбционная емкость НТ по H_2 увеличивается с увеличением их диаметра. Так, сростки УНТ диаметром 0,4 нм способны сорбировать до 3,3 мас. % водорода, а диаметром 10 нм – до 21,3 мас. %. Необходимая для использования НТ как аккумуляторов H_2 в автомобильной промышленности емкость (6,5 мас. %) может быть достигнута уже при диаметре УНТ, равном 2,1 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 [28]. Следует отметить, что результаты этой работы вызвали определенные сомнения и пока не были подтверждены.

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 %) [17], 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 [17].

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 ($5,0 \pm 0,5\text{ кДж/моль}$); 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 [29], 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. %.

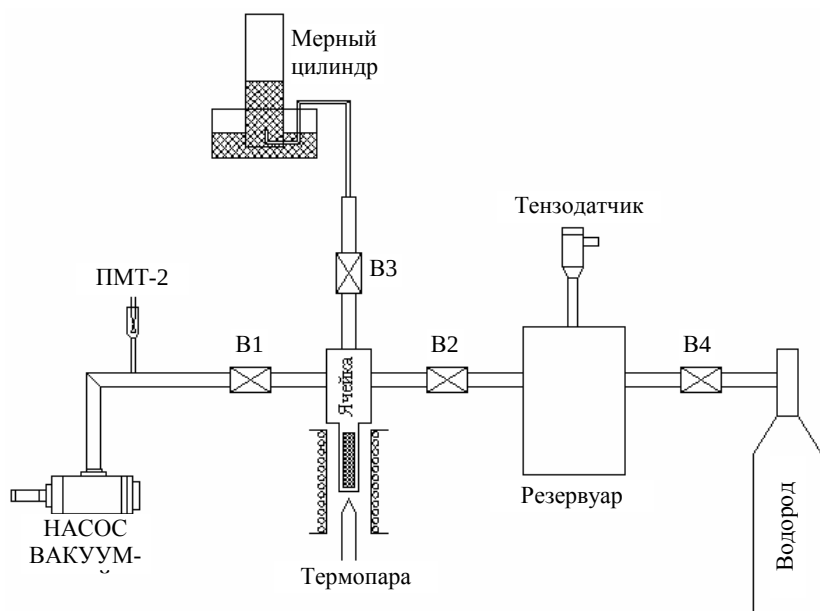


Рис. 6.26. Принципиальная схема установки для исследования адсорбции:
В1, В2, В3, В4 – газовые вентили; ПМТ-2 – термодатный вакуумметр

Измерения сорбционной емкости УНМ "Таунит" проводили на экспериментальной установке, принципиальная схема которой показана на рис. 6.26.

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 измеряли 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 , м³; $a = 0,02453$ Па·м⁶·моль⁻²; $b = 2,651 \cdot 10^{-5}$ м³·моль⁻¹; $R = 8,314$ Дж·моль⁻¹·К⁻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 $D \approx 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ (при $T \approx 300 \text{ К}$). Используя первый закон Фика, можно оценить количество водорода, которое диффундирует через площадку диаметром 0,1 м с линейным градиентом концентрации водорода $\approx 200 \text{ моль/м}^4$ 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 $\pm 0,5$ мас. % для давления насыщения порядка 0,1 МПа до $\pm 0,7$ 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 "русская матрешка", 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. Межслойное 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 , KNO_3 , $NiNO_3$; 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 $200 \text{ м}^2/\text{г}$), пиролитические МУНТ лучше сорбируют H_2 , чем активированный углерод с поверхностью $3000 \text{ м}^2/\text{г}$ [30]. Доказано [31], что емкость УНТ по H_2 может быть повышена путем закалывания насыщенных образцов.

Таким образом, создание аккумуляторов H_2 на базе МУНТ представляется вполне реальным уже в ближайшие годы.

6.9. НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ МЕМБРАНЫ

Для очистки жидкостей и, в особенности, питьевой воды широко применяются различные сорбенты и мембранные фильтры. Повышению эффективности использования этих материалов могут спо-

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 [32] описан способ получения градиентно-пористой структуры путем синтеза упорядоченного слоя волокнистого наноглерода на поверхности кремниевой мембраны. Толщина слоя УНМ из нановолокон ($d = 30 \dots 150$ нм) и нанотрубок ($d = 20 \dots 50$ нм) составила $0,1 \dots 0,4$ мкм, удельная поверхность ≈ 100 м² / г. Установлено существенное (в 4 раза) снижение поверхностного сопротивления пористой структуры и значительное увеличение удельной поверхности макро-пористой структуры кремниевой матрицы. Интересны результаты внедрения углеродных нановолокон ($d < 100$ нм) в полимерную структуру мембран PTMSP [33]. Внесение в материал мембраны менее 10 % УНВ увеличило газопроницаемость для углеводородов в 2 – 3 раза, значительно (в 3 раза) увеличилась селективность мембраны. По-видимому, 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 данный материал УНМ "Таунит". 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.

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 X18H15-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. 6.27.

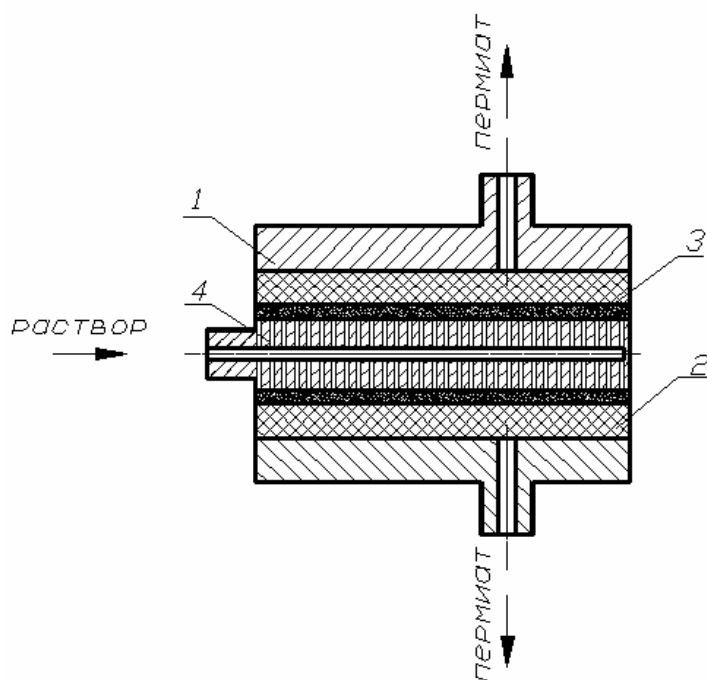
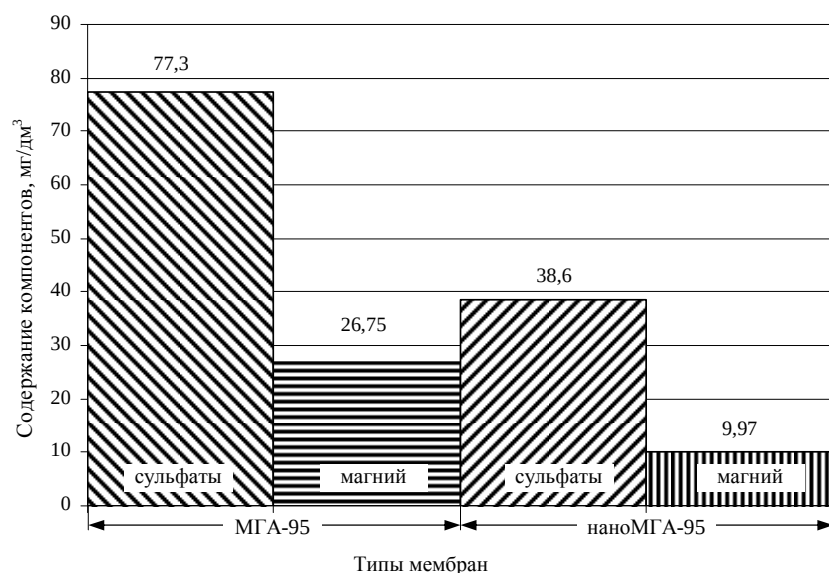
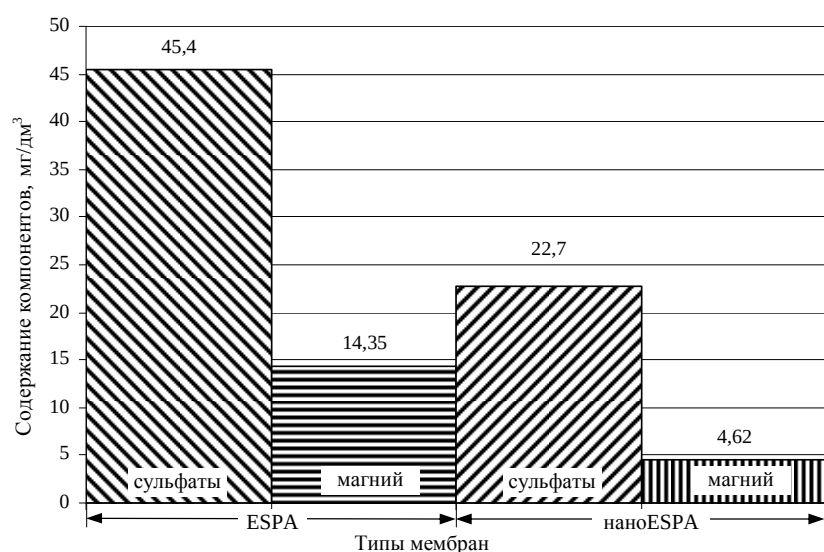


Рис. 6.27. Плоскокамерный экспериментальный модуль



а)



б)

РИС. 6.28. СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПЕРМЕАТЕ ДЛЯ СТАНДАРТНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕМБРАН:
А – МГА-95; Б – ESPA

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. 6.28).

Коэффициент задерживания для МГА-95 увеличился на 1,85 %, а для ESPA – на 1,1 % (рис. 6.29).

Таким образом, можно констатировать, что положительный эффект использования УНМ "Таунит" в качестве модификатора данных мембран очевиден, однако для применения в широкой практике требуются дополнительные, более детальные исследования, способные повысить искомый эффект.

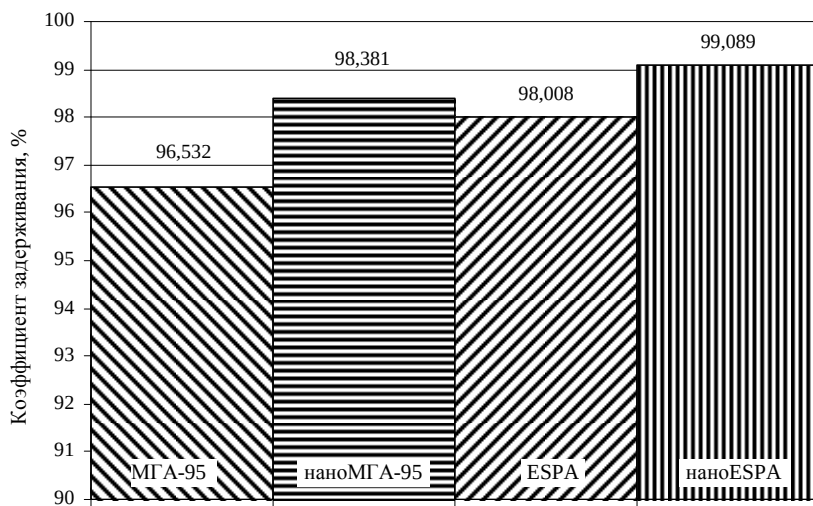


Рис. 6.29. Сравнительный анализ коэффициентов задерживания стандартных и модифицированных мембран

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 микрофильтрационных мембран.

Результаты некоторых испытаний приведены в табл. 6.9.

6.9. Влияние добавок УНМ "Таунит" 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, %		3, %						
															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 + 111,0	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, Ф и Т – 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.

Из таблицы видно, что добавка УНМ "Таунит" в концентрированные формовочные растворы для получения ультрафильтрационных 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 микрофильтрационных мембран добавка УНМ "Таунит" 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).

Добавка УНМ "Таунит" (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 УНМ "Таунит" (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 %-ным водным раствором кремнезоля показали, что добавка УНМ "Таунит" в мембраны незначительно влияет на их загрязняемость и селективность разделения по кремнезолю. Некоторое снижение производительности по фильтрату при добавке УНМ "Таунит" в ультра- и микрофильтрационные мембраны, по-видимому, объясняется экранированием частицами "Таунита" пор мембраны.

Из полученных данных следует полезность добавки УНМ "Таунит" в ультрафильтрационные полисульфоновые мембраны, особенно неармированные в виде плоских листов, для стабилизации их структуры, а также при получении крупнопористых микрофильтрационных мембран.

6.10. 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 нанокompозитов и приоров различного назначения.

Заполненные нанотрубки могут стать уникальными катализаторами и сорбентами [34]. Интеркалаты могут находиться в жидком, твердом и газообразном состоянии, причем заполнение может проводиться как непосредственно в процессе синтеза УНМ, так и обработкой после синтеза. Второй способ является более гибким и управляемым [17].

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 УНМ 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 [35].

В данной работе впервые представлены результаты по получению и исследованию методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) структуры УНМ "Таунит" с интеркалированными наночастицами меди.

Был предложен и реализован следующий подход к организации технологии интеркалирования.

Порошок УНМ смешивался 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 изготавливалась 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 УНМ). Отжиг смеси УНМ и ацетата меди производился в вакууме ($P = 10^{-2}$ мм рт. ст.) при 400 °C.

Структура и фазовый состав образцов УНМ, легированных медью, исследовались методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Образцы для электронной микроскопии приготавливались следующим образом. Cu и УНМ "Таунит" 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.

На рис. 6.30 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

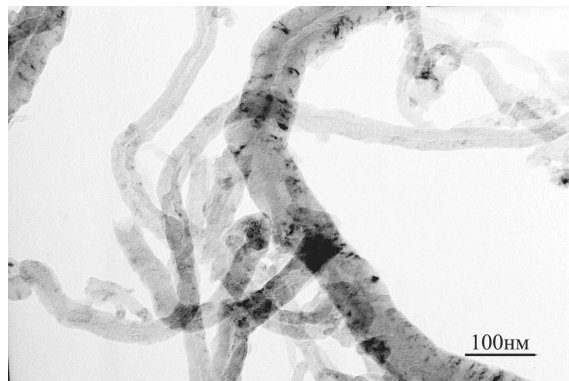
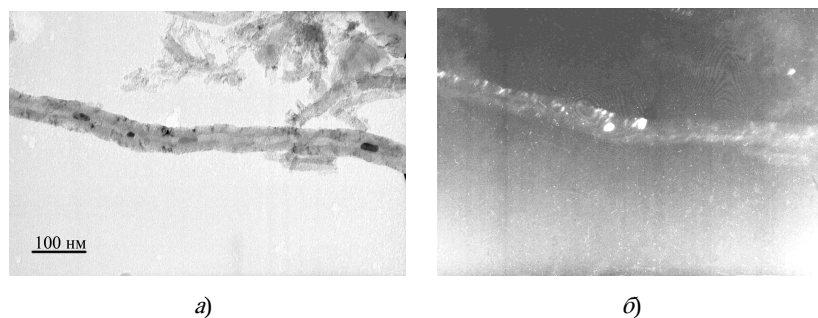


Рис. 6.30. Микроструктура образца УНТ после ИК-отжига

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 рефлексy, некоторые из них занимают положения, соответствующие отражениям частиц Cu.

Отдельные нанотрубки содержат включения внутри канала. Эти включения не заполняют канал полностью, а представляют собой отдельные частицы. На рис. 6.31 – 6.33 показаны примеры таких нанотрубок. Видно, что включения также выглядят более темными. Темнопольные изображения этих частиц получены в рефlekсах, соответствующих отражениям частиц Cu. Все это в совокупности приводит к заключению, что внутренние каналы нанотрубок содержат частицы меди.

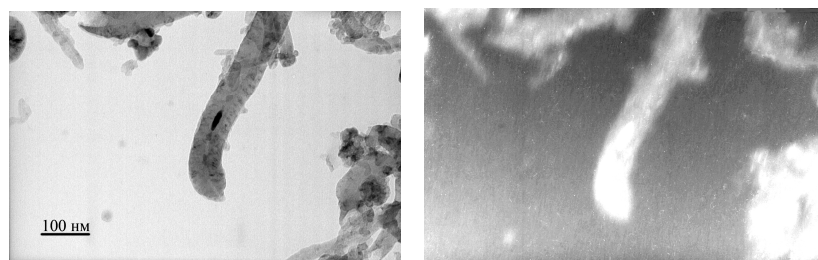


a)

б)

Рис. 6.31. Микроструктура УНМ, легированного частицами меди:

a – светлполюное изображение; *б* – темнопольное изображение



a)

б)

Рис. 6.32. Микроструктура УНМ, легированного частицами меди:
а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение

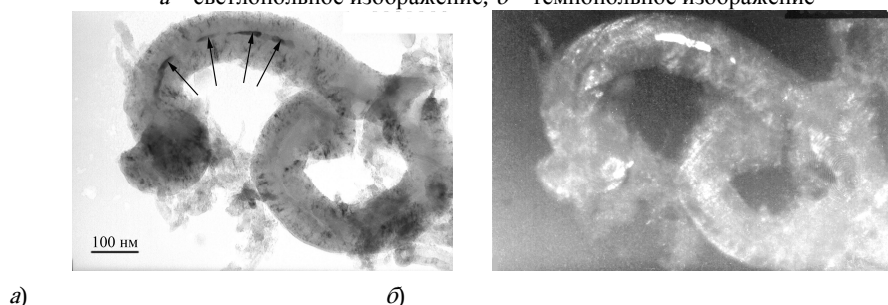


Рис. 6.33. Микроструктура УНМ, легированного частицами меди:
а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение

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 нано-трубки, как показано на рис. 6.33 (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. 6.31), не наблюдается.

Таким образом, впервые исследована реакционная способность в гетерогенной твердофазной системе $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ –УНМ 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 УНМ 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.

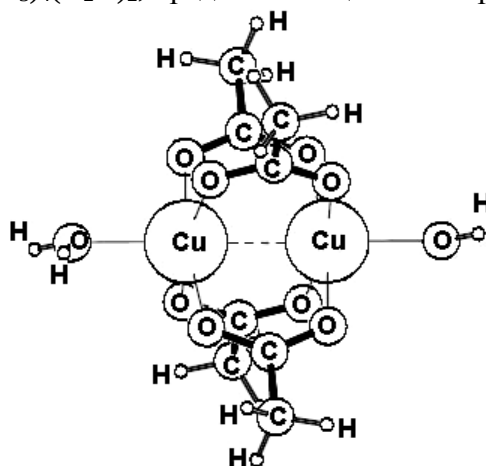
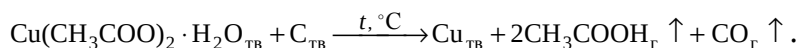


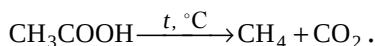
Рис. 6.34. Химическая структура кластера $\text{Cu}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$

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. 6.34) 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 [36].

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 УНМ можно сделать следующие 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

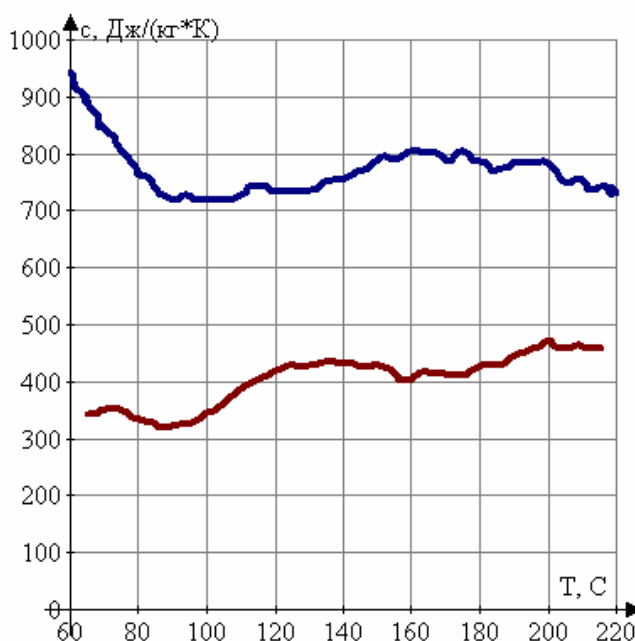


Рис. 6.35. Зависимость теплоемкости от температуры:
1 – Cu и УНМ; 2 – УНМ

в пользу первого предположения. Однако встречались и другие варианты (как на рис. 6.32), поэтому сделать выбор между этими двумя вариантами пока не представляется возможным.

Таким образом, на базе гетерофазной системы $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ –УНМ 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.

В настоящее время проводятся интенсивные исследования свойств полученного материала. В частности, установлен факт существенного (примерно в 2 раза) роста его теплоемкости (рис. 6.35).

6.11. ДРУГИЕ ПРИМЕНЕНИЯ УНМ "ТАУНИТ"

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 УНМ "Таунит", так как именно этот материал синтезирован на оборудовании и по технологии, разработанными авторами.

Среди "макронаправлений" следует выделить создание пряжи и тканей из УНМ с различным функциональным назначением [37]. Для этих целей УНМ синтезируют на специально подготовленной подложке и получают массив вертикально ориентированных трубок подобно полевой траве. Как показано авторами работы [38], такой массив весьма удобен для использования в стандартной технологии пряже-ния. 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 [39].

Результаты описанного выше исследования указывают на хорошие перспективы использования пряжи и текстильных изделий на основе УНМ "Таунит" 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 УНМ стала разработка процесса изготовления ткани. Обычный способ получения ткани из УНМ основан на использовании старинного опыта изготовления бумаги и включает в себя недельную процедуру фильтрации УНМ, диспергированного в воде, с последующей просушкой слоя, снятого с фильтра [40, 41]. Дальнейшее развитие этого подхода [42] привело к разработке высокопроизводительного способа изготовления широкого прочного прозрачного полотна из УНМ. 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. 6.36 фотография двумерной упрочненной структуры, изготовленной посредством взаимного наложения под углом 45° четырех слоев ткани из УНМ.

Сочетание высокой прозрачности и хорошей электропроводности с выдающимися прочностными качествами делает такое полотно перспективным материалом для использования в мониторах, видеомагнитофонах, солнечных батареях, твердотельных источниках света и других приборах.

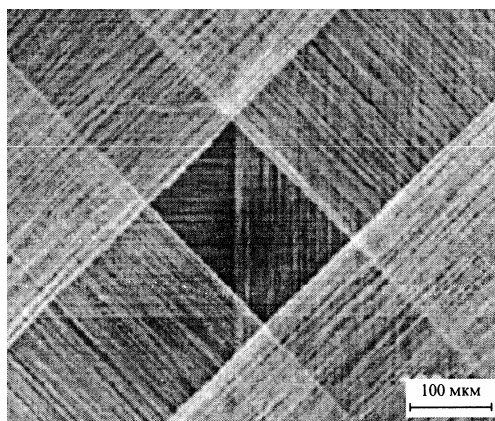


Рис. 6.36. Полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа фотография двумерной упрочненной структуры на основе УНТ [42]

Еще один подход к проблеме создания макроскопического материала на основе УНТ включает в себя использование эффекта их выстраивания под действием внешнего магнитного поля [43, 44].

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 [45].

Прочность и жесткость макроскопического материала, изготовленного из УНМ, оказываются ниже, чем соответствующие параметры, измеренные для индивидуальной нанотрубки. На эффект снижения прочности макроскопического материала на основе УНМ указывают, в частности, результаты измерений прочностных характеристик лент, полученных из МУНТ [46]. Подобные ленты длиной 10 см, толщиной 4...40 мкм и шириной 50...140 мкм были сформированы в результате обработки УНМ кислотой при 100 °С, как это описано в работе [47].

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 УНМ, 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 УНМ 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 УНМ, 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 УНМ 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 УНМ 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 [48], 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 [49], 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 мономерной и полидомонной 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 [50], 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 удастся диспергировать жгуты, содержащие нано-трубки. 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 нано-трубками может быть повышена в результате модификации метода получения композитного материала. С этой точки зрения заслуживает внимания подход, основанный на использовании расплава [51]. В этом случае в качестве исходного материала применяли композит поли-мер – 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 УНМ 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 [52, 53]. Как установлено в результате экспериментальных исследований [52], 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 УНМ в фотогальванических приборах может служить работа [54], в которой сообщается об изготовлении и исследовании оптических свойств композита на основе поли(*p*-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.

Широк 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 [55].

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, макроструктуре и расположении нанотрубок в КМ. Установлено, что нанотрубки являются центрами кристаллизации в полипропилене, и это нелинейно зависит от содержания нанотрубок, причем насыщение наблюдается при их небольшом содержании. По данным рамановской спектроскопии, кинетика кристаллизации пленок КМ влияет на расстояние между скоплениями нанотрубок [56].

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 [57].

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 [58].

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 [59].

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 [60].

Следует отметить, что рекордно высокий модуль упругости не изменяется при переходе от ОУНТ к МУНТ, поскольку определяется прочностью С–С-связей в отдельных слоях [61].

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 [62].

Как показали неэмпирические расчеты, УНТ деформируются упруго [63]. Экспериментальные исследования подтвердили возможность создания на их основе устройств, способных быть аккумуляторами механической энергии [64].

Благодаря большому отношению длины к диаметру, малому радиусу кривизны кончика, высокой электро- и теплопроводности, химической и термической устойчивости УНТ являются очень перспективным эмиссионным материалом [62, 65, 66]. Плотность тока эмиссии УНТ может достигать 10 мА/см² при низком отпирающем значении электрического поля (0,8 В/мкм) [67, 68]. ОНТ имеют более низкие отпирающие значения, чем многослойные, но последние характеризуются большим временем жизни [69].

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 [70]. Характеристиками эмиттеров являются пороговые значения напряженности поля E_0 (напряженность включения) и E_{thr} (рабочая напряженность), при которых достигаются значения плотности тока 10 мкА/см^2 и 10 мА/см^2 . Для пленок из МУНТ E_0 составляет $1...2 \text{ В/мкм}$, $E_{thr} - 1,5...5,0 \text{ В/мкм}$, хотя экспериментальные значения варьируют в более широких пределах. Достигнута плотность тока в 4 А/см^2 , что значительно выше величин, требуемых для создания приборов.

Производство полевого эмиттера с УНТ намного проще, чем, например, с вольфрамовыми или алмазными остриями; они могут изготавливаться простым и производительным методом трафаретной печати.

Схема полевого эмиттера с катодами из УНТ приведена на рис. 6.37. Оригинальная конструкция полевого эмиттера разработана в НИИФП (г. Зеленоград). Как видно из рис. 6.38, этот эмиттер плоский, причем УНТ выращиваются на катализаторе, слой которого задает диаметр трубок.

Японские специалисты фирмы ULVAC [71] в своих выводах относительно перспектив использования УНТ в полевых эмиттерах также заявляют о преимуществе МУНТ над ОУНТ.

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 [17].

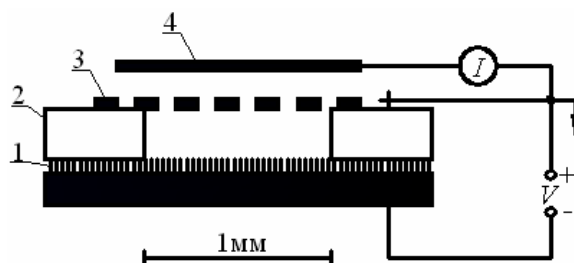


Рис. 6.37. Полевой эмиттер с углеродными нанотрубками:
1 – нанотрубки; 2 – изолирующий слой; 3 – управляющая сетка;
4 – экран с люминофором

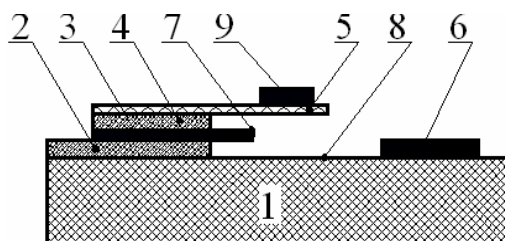


Рис. 6.38. Полевой эмиттер НИИФП:
1 – диэлектрическая подложка; 2, 4 – электропроводные слои;
3 – слой катализатора; 5 – диэлектрический слой; 6 – анод; 7 – углеродная нанотрубка; 8 – открытый торец; 9 – затвор для триодной структуры

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 нанотрубками 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 нано-трубок, 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 [72].

Имеются предложения по использованию материала УНТ в качестве электродов высокочувствительных электрохимических конденсаторов большой удельной мощности [73]. 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 $0,8 \text{ г/см}^3$ 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 $1,6 \cdot 10^2 \text{ Ом/с}$. Удельная емкость конденсатора при постоянном токе 104 Ф/г . Энергетические показатели таких конденсаторов весьма внушительны: удельная мощность прибора превышает 8 кВт/кг при удельном энергосодержании $1,5 \text{ кДж/кг}$. Таким образом, электрохимические конденсаторы на основе нанотрубок вполне могут конкурировать с лучшими коммерческими образцами аналогичного назначения [74].

Одно из первых направлений использования УНТ, основанное на их высоких механических характеристиках, связано с разработкой и созданием зондов и наконечников для атомных силовых микроскопов [75 – 78]. 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 [50, 79 – 82]. 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 сильной 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 [83, 84] 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°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 [83, 84] 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.

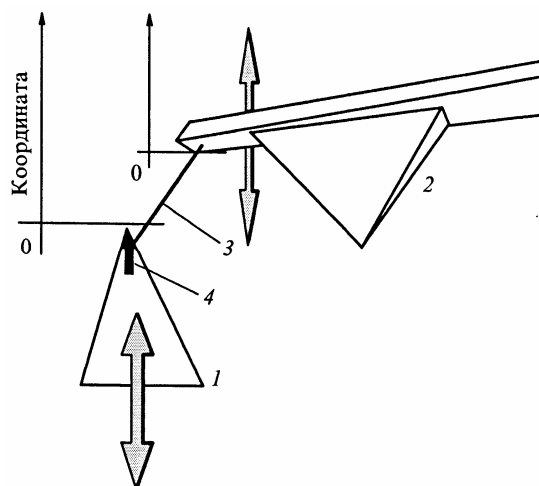


Рис. 6.39. Схематическое изображение измерительного устройства АСМ со щупом из многослойной УНТ [77]:

1 – кремниевый наконечник зонда; 2 – зонд из Si_3N_4 ;
3 – щуп из нанотрубки; 4 – контакт наконечника и щупа

Измерительное устройство атомного силового микроскопа, показанное схематически на рис. 6.39, содержит две независимые консоли, одна из которых, характеризуемая коэффициентом упругости 35 Н/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 Н/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. В этом случае имеется возможность управления параметрами процесса. Данная возможность реализована авторами работы [85], 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 взаимодействия этилена и водорода при 750 °С 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 °С, 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 [86].

Анализ ссылок на источники информации в последних обзорах и монографиях по вопросам углеродных нанотехнологий [65, 86 – 95] свидетельствуют, что более 95 % из них содержат ссылки на иностранные источники.

Ниже приводятся результаты работ по использованию УНТ российскими учеными.

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. [95].

Совместно с 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) [96].

В Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе и Институте высокомолекулярных соединений РАН создан композиционный материал на основе УНМ "Таунит" и полианилина [97] для применения в различных сферах электрокатализа.

Комплексные работы по созданию композиционных материалов конструкционного и функционального назначения, модифицированных УНТ проводятся в ЦНИИКТМ "Прометей" [98].

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 пластмасс, сенсоров для газов, красителей, радиопоглощающих покрытий [99].

Эффективный метод очистки УНТ термовакuumной обработкой создан под руководством Ю.М. Балакиенко в Научно-исследовательском институте вакуумной техники им. С.А. Векшинского. Он позволяет получить продукт с чистотой не менее 99,9 мас. % [100]. 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) [101].

Модифицированные УНТ строительные материалы успешно разрабатываются в Ижевском ГТУ под руководством В.И. Кодолова [102].

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 [103, 104].

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. 6.10 представлены электрохимические характеристики исследуемых катодных материалов.

Таблица 6.10

Система	Напряжение, В	Диапазон токов, мА/см ²	Масса катода, г	Разрядная емкость, мА·ч/г
Li + сульфид сурьмы (III) + 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 (III) + 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 (III) приводит к увеличению емкости в 5 – 10 раз и плотностей тока в несколько раз [105].

В настоящее время на ОАО "Сатурн" (г. Краснодар) проводятся исследования по получению промышленных образцов электродов.

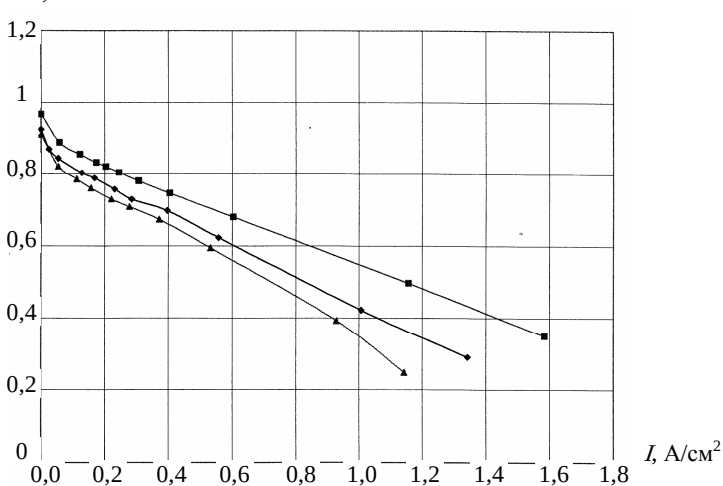
Одним из ключевых компонентов современных топливных элементов и электролизеров воды с твердополимерным электролитом являются электрокатализаторы, определяющие как эффективность, так и срок службы энергетической установки, так и во многом его стоимость.

Существенной проблемой при использовании различных физических и химических методов нанесения катализатора является обеспечение равномерного распределения частиц катализатора на поверхности наноструктурного порошкообразного носителя.

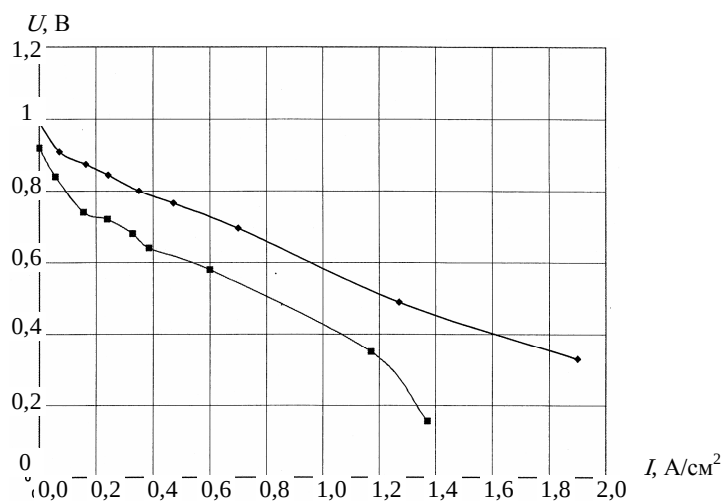
Были проведены эксперименты по исследованию возможности использования УНМ "Таунит" в качестве носителя платинового катализатора. В ходе экспериментов проводился комплексный анализ получаемых электрокатализаторов (химический и фазовый состав, размер и удельная поверхность каталитических частиц, их электрокаталитическая 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. 6.40), УНМ может удачно конкурировать с импортным носителем "Vulcan", а при исполь-



а)



б)

Рис. 6.40. Вольтамперная характеристика топливного элемента:

а – УНМ "Таунит": $\square$ – $P(\text{H}_2) = 0$, $P(\text{O}_2) = 0$; $\blacksquare$ – $P(\text{H}_2) = 2$ атм, $P(\text{O}_2) = 3$ атм; $\blacktriangle$ – $P(\text{H}_2) = 0$, $P(\text{воздух}) = 0$;
 б – сажа "Vulcan 10": $\square$ – $P(\text{H}_2) = 2$ атм, $P(\text{O}_2) = 3$ атм;
 $\blacksquare$ – $P(\text{H}_2) = 0$, $P(\text{воздух}) = 0$

зовании активированных образцов эффект применения может быть существенно повышен. Этому способствует и высокая термостабильность продукта, например, по сравнению с нанопористым углеродом

и МУНТ, полученными дуговыми методами. Потери массы при обжиге (+ 400 °С) в течение 3 часов приводят к потере начального веса всего на 8,9 %.

Электропроводные и экранирующие характеристики УНМ были исследованы [106, 107] 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. Сопротивление покрытий 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.

Полимерные композиты на основе угленаполненного полиамида-6 (УПА 6/15), полиэтилена низкого давления ПЭНД и УНМ "Таунит" были разработаны для получения материала конструкционного назначения [108].

Приведенные в табл. 6.11 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 нанотрубки.

Таблица 6.11

Показатель	УПА 6/15	УПА 6/15 + ПЭНД + + 0,5 % УНМ
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа, по ГОСТ 11262–80	90	86,7
Относительное удлинение, %, по ГОСТ 11262–80	–	9,7
Удельная ударная вязкость, кДж/м ² , по ГОСТ 4647–80	12	18,5
Допускаемая нагрузка, МПа	1	8
Коэффициент трения	0,44	0,2
Интенсивность износа	–	4 · 10 ^{–9}

Литература к главе 6

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 фенилона и углепластиков на его основе / А.И. Буря, Н.Т. Арламова, О.В. Холодильников, 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. Wu, H.T. Knowledge Based Control of Autoclave Curing of Composites / H.T. Wu, B. Joseph // SAMPE Journal. – 1990. – Vol. 26, N 6. – P. 39 – 54.
10. Балакирев, В.С. Автоматизированные производства изделий из композиционных материалов / В.С. Балакирев. – М. : Химия, 1990. – 240 с.
11. Мищенко, С.В. Программное и алгоритмическое обеспечение интегрированной информационно-измерительной системы исследования и проектирования процесса отверждения полимерных композитов / С.В. Мищенко, О.С. Дмитриев, А.О. Дмитриев, И.С. Касатов // Материалы Пятой Междунар. теплофиз. школы "Теплофизические измерения при контроле и управлении качеством". – Тамбов, 2004. – Ч. 2. – С. 20 – 22.
12. Математическое моделирование процесса отверждения изделий из полимерных композиционных материалов методом вакуумного автоклавного формования в технологическом пакете / О.С. Дмитриев, С.В. Мищенко, А.В. Шаповалов, В.Н. Кириллов // Вестник Тамбовского государственного технического университета, 2001. – Т. 7, № 1. – С. 7 – 19.
13. Дмитриев, А.О. Метод исследования параметров течения связующего при отверждении композитов / А.О. Дмитриев, С.В. Мищенко // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2005. – Т. 11, № 1А. – С. 53 – 61.

14. Мищенко, С.В. Исследование корреляции диэлектрической и калориметрической степени отверждения углепластиков / С.В. Мищенко, О.С. Дмитриев, А.О. Дмитриев // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2004. – Т. 10, № 1Б. – С. 195 – 200.
15. Особенности исследования теплофизических и кинетических характеристик углепластиков в процессе отверждения / О.С. Дмитриев, С.В. Мищенко, С.О. Дмитриев, А.С. Херрман, К. Хоффмейстер // Теплофизика в энергосбережении и управлении качеством : материалы Шестой международной теплофизической школы. – Тамбов, 2007. – Ч. I. – С. 58 – 61.
16. Метод расчета оптимальных режимов отверждения крупногабаритных толстостенных панелей из полимерных композитов / О.С. Дмитриев, С.В. Мищенко, А.О. Дмитриев, В.Н. Кириллов // Теория и практика технологий про-изводства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ). Корпоративные нано- и CALS-технологии в наукоемких отраслях промышленности : труды 4-й междунар. конф. – М. : Знание, 2006. – С. 507 – 512.
17. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены : учебное пособие / Э.Г. Раков. – М. : Логос, 2006. – 376 с.
18. Физические величины : справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
19. 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.
20. Комохов, П.Г. Нанотехнология радиационностойкого бетона / П.Г. Комохов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2006. – № 5(88). – С. 22–23.
21. 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. – М., 2006. – С. 8–9.
22. 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. – М., 2006. – С. 477 – 480.
23. Fischer, J.E. Carbon nanotubes: a nanostructured material for energy storage / J.E. Fischer // Chemical Innovation. – 2000. – Vol. 30. – P. 21.
24. 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.
25. 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.
26. 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.
27. Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174. – С. 1191.
28. 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.
29. Фенелонов, В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В.Б. Фенелонов. – Новосибирск : СО РАН, 2002. – 414 с.
30. 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. – 2003. – Vol. 5, N 1. – P. 19 – 28.
31. 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.
32. 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.
33. Effect of nanoparticles on gas sorption and transport in poly (1-trimethyl-silyl-1-propyne) / T. Merkel, H. Zhenjie, I. Pinau, D. Freeman, P. Meakin, A. Hill // Macromolecules. – 2003. – Vol. 36, N 18. – P. 6844 – 6855.
34. Monthieux, M. Filling single-wall carbon nanotubes // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 1809 – 1823.
35. Высокоселективный низкотемпературный нанокompозитный катализатор Cu/C реакции окисления метанола / В.В. Козлов, Л.В. Кожитов, В.В. Крапунин, Г.П. Карпачева, С.А. Павлов // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2006. – № 3. – С. 73 – 76.
36. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций / Б. Дельмон. – М. : Мир, 1972. – 554 с.
37. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А.В. Елецкий // Успехи химии. – 2007. – Т. 177, № 3. – С. 233 – 274.
38. Jiang, K. Nanotechnology: spinning continuous carbon nanotube yarns / K. Jiang, Q. Li, S. Fan // Nature. – 2002. – Vol. 419. – P. 801.
39. Liu, J. Fullerene Pipes / J. Liu et al. // Science. – 1998. – Vol. 280. – P. 1253.
40. 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.
41. Endo, M. Nanotechnology: "Buckypaper" from coaxial nanotubes / M. Endo et al. // Nature. – 2005. – Vol. 433. – P. 476.
42. Zhang, M. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets / M. Zhang // Science. – 2005. – Vol. 309. – P. 1215.
43. Fujiwara, S. Super Carbon / S. Fujiwara et al. // Proceedings of the 4-th IUMRS International conference in Asia. – 1997, sept. 16–17. – P. 73.
44. Boul, P.J. Reversible sidewall functionalization of buckytubes / P.J. Boul et al. // Chemical Physics Letters. – 1999. – Vol. 310. – P. 367.
45. Zhou, Z. Random networks of single-walled carbon nanotubes / Z. Zhou et al. // Physics Chemistry. – 2004. – Vol. B 108. – P. 10751.
46. Li, Y.-H. Mechanical and electrical properties of carbon nanotube ribbons / Y.-H. Li et al. // Chemical Physics Letters. – 2002. – Vol. 365. – P. 95.
47. Li, Y.-H. Self-organized ribbons of aligned carbon nanotubes / Y.-H. Li et al. // Chemical Material. – 2002. – Vol. 14. – P. 483.
48. 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.

49. Ahir, S.V. Infrared actuation in aligned polymer-nanotube composites / S.V. Ahir et al. // *Physics Review Letters*. – 2006.
50. 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.
51. Potschke, P. Electronic properties of synthetic nanostructures / P. Potschke et al. // *American Institute of Physics. Conference Proceedings*. – 2004. – Vol. 723. – P. 478.
52. 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.
53. 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.
54. Ago, H. Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices / H. Ago et al. // *Advanced Materials*. – 1999. – Vol. 11. – P. 1281.
55. 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.
56. 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.
57. 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.
58. Crystallation and dynamic mechanical behavior of double-C₆₀-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.
59. 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.
60. 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.
61. 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.
62. Раков, Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70. – С. 934.
63. 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.
64. 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.
65. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 2002. – Т. 172. – С. 401.
66. 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.
67. 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.
68. 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.
69. 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.
70. The influence of external factors on electron emission from thin film nanofilament carbon structures / L.A. Chernozatonskii, Yu.V. Gulyaev, Z.Ya. Kosakouskaya et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1995. – Vol. 233. – P. 63 – 68.
71. 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.
72. 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.
73. Sazonova, V. Mixing at 50 GHz using a single-walled carbon nanotube transistor / V. Sazonova et al. // *Nature*. – 2004. – Vol. 431. – P. 284 – 287.
74. 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.
75. Dai, H. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy / H. Dai et al. // *Nature*. – 1996. – Vol. 384. – P. 147.
76. 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.
77. Nakayama, Y. Nanoengineering of carbon nanotubes for nanotools / Y. Nakayama, S. Akita // *New Journal of Physics*. – 2003. – Vol. 5. – P. 128.
78. 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.
79. 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.
80. 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.
81. Lahiff, E. Electronic properties of synthetic nanostructures / E. Lahiff et al. // *American Institute of Physics. Conference Proceedings*. – 2004. – Vol. 723. – P. 544.
82. Ferrer-Anglada, N. Electronic properties of synthetic nanostructures / N. Ferrer-Anglada et al. // *American Institute of Physics. Conference Proceedings*. – 2004. – Vol. 723. – P. 591.

83. Wong, S.S. Covalently functionalized nanotubes as nanometre- sized pro-bes in chemistry and biology / S.S. Wong et al. // Nature. – 1999. – Vol. 394. – P. 52.
84. 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.
85. 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.
86. Дьячков, П.Н. Углеродные нанотрубки: старение, свойства, применения / П.Н. Дьячков. – М. : БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.
87. Бучаченко, А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века / А.Л. Бучаченко. // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 5. – С. 419–437.
88. Золотухин, И.К. Углеродные нанотрубки и нановолокна / И.К. Золотухин, Ю.Е. Калинин. – Воронеж : ВГУ, 2006. – 228 с.
89. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А.В. Елецкий // Успехи химии. – 2007. – Т. 177, № 3. – С. 233–274.
90. 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.
91. 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.
92. Раков, Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон / Э.Г. Раков // Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48, № 10. – С. 12–20.
93. Харрис, П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры / П. Харрис // Новые материалы XXI века. – М. : Техносфера, 2003. – 336 с.
94. Пул, Ч. Нанотехнология / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М. : Техносфера, 2005. – 336 с.
95. 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.
96. 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.
97. 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.
98. 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.
99. 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.
100. 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.
101. 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, B.A. Kulnitskiy // Nanotechnology. – 2006. – N 17. – P. 1862–1866.
102. 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.
103. Головин, Ю.И. Введение в нанотехнику / Ю.В. Головин. – М. : Машиностроение, 2007. – 496 с.
104. 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.
105. 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.
106. Мультистабильные состояния электрической проводимости полимерных композитов на основе углеродных нановолокон / Ю.Ф. Бирюлин, Д.С. Курдыбайло, В.В. Шаманин, Е.Н. Теруков, Г.П. Алексюк и др. // IX междунар. конф. "Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы". – Ульяновск : УлГУ, 2007. – С. 31.
107. 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. Теруков и др. // IX междунар. конф. "Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы". – Ульяновск : УлГУ, 2007. – С. 32.
108. 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.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

..... 3

Глава 1. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И НАНОВОЛОКНА

6

1.1. Строение фуллереноподобных наноструктур

6

1.2. Свойства углеродных наноматериалов (УНМ)	29
1.3. Способы получения УНМ	35
1.3.1. Дуговой способ	35
1.3.2. Лазерное испарение графита	40
1.3.3. Синтез УНМ из углеродсодержащих газов	42
1.4. Механизм роста углеродных наноструктур	54
Литература к главе 1	60
Глава 2. АППАРАТУРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ	73
2.1. Аппараты для газофазного химического осаждения ..	73
2.2. Реакторы с виброожиженным слоем катализатора	96
2.3. Аппараты для дугового синтеза УНМ	113
Литература к главе 2	124
Глава 3. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА "ТАУНИТ"	128
3.1. Определение состава катализаторов и методов их получения	128
3.1.1. Термический метод	128
3.1.2. Синтез катализатора в аппарате пульсирующего горения	136
3.1.3. Золь-гель метод	141
3.2. Методы повышения эффективности катализаторов ...	152
Литература к главе 3	160
Глава 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА И АППАРАТУРА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА УНМ "ТАУНИТ"	163

4.1. Технологическая схема синтеза УНМ методом газофазного химического осаждения	163
4.2. Емкостной реактор синтеза УНМ с неподвижным слоем катализатора	168
Литература к главе 4	183
Глава 5. СВОЙСТВА УНМ "ТАУНИТ" И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИМ МАТЕРИАЛОВ	186
5.1. Морфологический и структурный анализ	186
5.2. Эмиссионные свойства	198
5.3. Свойства фрактальных образований	200
5.4. Электропроводность	202
5.5. Пористость, дисперсность и сорбционная емкость	204
5.6. Зольность	212
5.7. Теплофизические характеристики	215
Литература к главе 5	230
Глава 6. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УНМ "ТАУНИТ"	232
6.1. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) с применением методов твердофазной экструзии (ТФЭ) ..	232
6.2. ПКМ на основе ароматического полиамида (фенилон С-2)	243
6.3. Конструкционные композиты на основе эпоксидно-диановых смол.....	250
6.4. Радиопоглощающие покрытия	261
6.5. Наномодифицированные материалы строительного назначения	267
6.6. Антидетонационные присадки	272
6.7. Присадки к моторным маслам	274

6.8. Адсорбенты водорода	275
6.9. Наномодифицированные мембраны	280
6.10. Функционализация УНМ "Таунит" интеркалированием медью	286
6.11. Другие применения УНМ "Таунит"	292
Литература к главе 6	309