

УДК 53.086

Многослойные углеродные нанотрубки и их применение

**М. М. Томишко, О. В. Демичева, А. М. Алексеев, А. Г. Томишко,
Л. Л. Клинова, О. Е. Фетисова**

Посвящается памяти М.М. Томишко и Л.Л. Клиновой

МАРИЯ МИХАЙЛОВНА ТОМИШКО — доктор химических наук. Работала в НИФХИ им. Л.Я.Карпова с 1981 года по 2007 год. С 2005 года возглавляла отдел и лабораторию новых материалов. В круг ее научных интересов входили катализ и механизм каталитических систем, электрофизические явления на границе раздела фаз газ-твердый катализатор, химия наночастиц, технологии получения углеродных нанотрубок и альтернативных источников энергии. Она автор 7 изобретений и более 100 статей. Ею была написана для энциклопедии глава «Низкотемпературная плазма».

ОЛЬГА ВАЛЕНТИНОВНА ДЕМИЧЕВА — кандидат физико-математических наук, заведующая лабораторией новых материалов ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: композиционные материалы и устройства на основе углеродных нанотрубок. E-mail ovdemich@yahoo.com

АРКАДИЙ МЕФОДЬЕВИЧ АЛЕКСЕЕВ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории новых материалов ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: термодинамический расчет химических процессов. E-mail alexeev@mail.ru

АЛЕКСАНДР ГЕОРГИЕВИЧ ТОМИШКО — главный инженер лаборатории новых материалов ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: теплофизические процессы в реакторах синтеза. E-mail tomishko@mail.ru

ЛИДИЯ ЛЬВОВНА КЛИНОВА — Работала в НИФХИ с 2003 года по 2007 год над созданием технологии получения углеродных нанотрубок каталитическим методом.

ОЛЬГА ЕВГЕНЬЕВНА ФЕТИСОВА — научный сотрудник лаборатории новых материалов ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: лакокрасочные покрытия. E-mail zelian@zelnets.ru

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова.

В лаборатории новых материалов НИФХИ им. Л.Я. Карпова, руководимой М.М.Томишко, разработан эксклюзивный низкотемпературный термокатализический метод синтеза углеродных многослойных нанотрубок [1]. Метод основан на пиролизе углеродсодержащих газов (метан, пропан, бутан, оксид и диоксид углерода). Достоинства этого метода заключаются в том, что пиролиз углеродсодержащих газов не требует столь высоких температур, какие необходимы для испарения графита, не связан с большими затратами энергии, может быть реализован при использовании дешевого углеводородного сырья в обычных химических аппаратах. Отличие данного метода синтеза многослойных углеродных нанотрубок от существующих методов заключается в выборе параметров процесса и в точных расчетах химических и теплофизических процессов.

В синтезе используется твердофазный никелевый катализатор, процесс происходит во всем объеме стационарного слоя катализатора при температурах, близких к 700 °С. Процесс образования углеродных нанотрубок может сопровождаться получением чистого водорода и особо чистой воды.

На основании оценки технико-экономических показателей химического процесса был создан лабораторный реактор синтеза углеродных многослойных нанотрубок с контролем расхода подвергаемого пиролизу газа и давления и с заданием температурного профиля.

Метод М.М.Томишко позволяет получать углеродные нанотрубки практически без примесей других форм углерода (более 98%-ной чистоты в пределах чувствительности методов анализа), что исключает стадии выделения и очистки и значительно снижает стоимость продукта (рис. 1). Никакими другими известными в настоящее время методами (электродуговым, CVD в кипящем слое, CVD на подложках и пр.) [2—4] нельзя получать углеродные многослойные нанотрубки такой высокой степени чистоты без стадии очистки (обработка кислотой при повышенных температурах, отжиг и т.п.) от других форм углерода. Созданный метод легко масштабируется.

Созданный метод легко масштабируется.

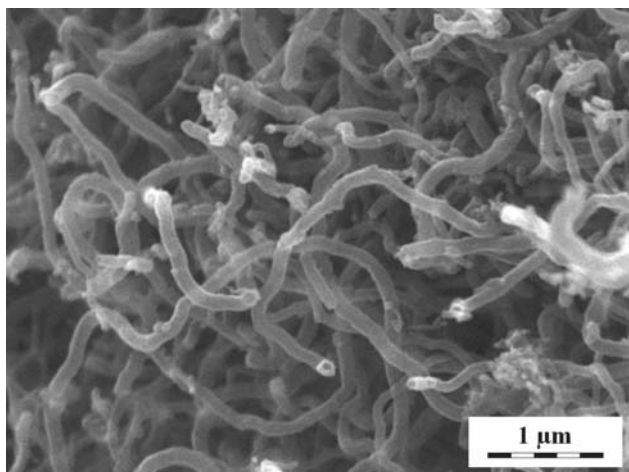


Рис. 1. Углеродные многослойные нанотрубки

В зависимости от условий проведения процесса диаметр углеродных многостенных нанотрубок составляет 20—200 нм, длина на несколько порядков превышает диаметр и составляет 3—7 мкм. Типичные размеры: диаметр нанотрубки 50—60 нм, толщина стенки 15—20 нм, диаметр внутренней полости 10—20 нм, удельная поверхность образцов 90—120 м²/г.

Полученные по методу М.М.Томишко многослойные углеродные нанотрубки содержат наночастицы никеля катализатора, включенные во внутреннее пространство. По оценкам методами ЭПР и просвечивающей электронной микроскопии размер интеркалированных в нанотрубки металлических кластеров составляет 10 нм [5]. Общее количество Ni во внутритрубном пространстве определялось по оригинальной методике [6] (сплавление нанотрубок с последующим растворением плава в кислотах и количественное определение никеля в растворе). Присутствие ферромагнитного металла во внутреннем пространстве нанотрубок существенным образом влияет на их свойства.

По магнитным свойствам получаемые нанотрубки относятся к магнитно-мягкому материалу с низкой остаточной намагниченностью. Для порошков исследованных углеродных многослойных нанотрубок удельная остаточная намагниченность лежит в пределах 0,1—1,0 СГСМ/г, коэрцитивная сила 10–35 Э, удельная намагниченность насыщения 0,2—2,2 ед. СГСМ/г.

Высокие значения коэрцитивной силы характерны для монодоменных нанокластеров никеля. Для шарообразных нанокластеров размером 10 нм и менее характерно суперпарамагнитное состояние. Однако, как показано экспериментально, в нанотрубках монодомены Ni размером менее 10 нм обладают ферромагнитными свойствами. Результаты исследования свидетельствуют о том, что намагниченность насыщения нанокластеров Ni по величине совпадает с намагниченностью насыщения никеля в макрообразцах. Графеновые слои, составляющие стенки нанотрубки, могут объединять наночастицы металла в единую систему за счет общей элек-

тронной системы. В магнитные свойства вносят вклад магнетизм как нанокластеров металла, так и графеновых стенок нанотрубок и синергические эффекты их взаимодействия с нанокластерами металла внутри нанотрубки. Исследование магнитных свойств углеродных многослойных нанотрубок, покрытых полианилином, [7, 8] подтвердили вывод о наличии обменного взаимодействия между углеродной нанотрубкой и интеркалированными нанокластерами металла.

Можно получать наноматериалы с различными ферро- и диамагнитными свойствами. Чтобы установить природу ферромагнетизма, исследовали магнитные свойства нанотрубок, очищенных от металла термовакuumным способом. Данные приведены на рис. 2. Углеродные нанотрубки, охлажденные после термовакuumной обработки, обладают диамагнитными свойствами. Это характерно для нанотрубок, которые не содержат металла [3]. Величина намагниченности нанотрубок зависит от условий обработки: после воздействия более высоких температур диамагнетизм увеличивается. Различие в магнитной восприимчивости образцов углеродных нанотрубок в зависимости от условий термовакuumной обработки можно объяснить наличием на фоне характерного для углерода диамагнетизма парамагнитной составляющей. В этом случае, по-видимому, нанотрубки не полностью очищаются от металла.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии показал некоторое количество металла в нанотрубках после термовакuumной обработки при температуре 1500 °С; в случае обработки при 1900 °С обнаруживаются следовые количества металла. По-видимому, после термовакuumирования при температуре 1500 °С и последующего охлаждения до комнатной температуры магнитное состояние нанокластеров никеля определяется тепловыми флуктуациями, при этом энергия тепловых флук-

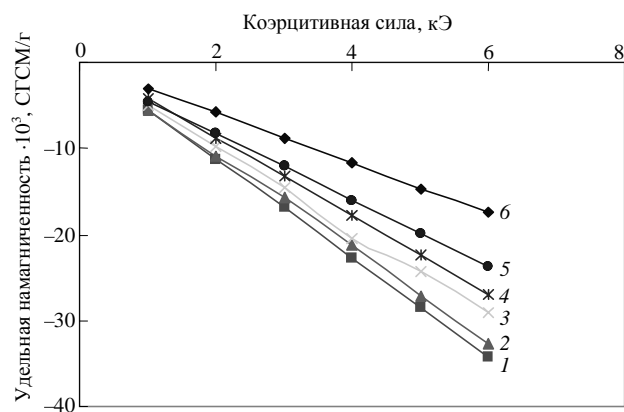


Рис. 2. Кривые намагничивания образцов углеродных нанотрубок, интеркалированных никелем после термовакuumной обработки.

1—6 — зависимости при различных режимах обработки, пример: 1500-60ф — обработка при 1500 °С в течение 60 мин в форвакууме. 1 — 1900-120ф, 2 — 1900-120ф, 3 — 1800-60ф, 4 — 1800-60ф, 5 — 1500-120ф, 6 — 1500-60ф

туаций превышает энергию анизотропии магнитных свойств. При дальнейшем повышении температуры при термообработке в вакууме происходит возгонка металлической составляющей, нанотрубки очищаются от металла и образцы становятся диамагнитными.

Необходимо отметить, что инертные углеродные нанотрубки являются естественной защитой магнитных нанокластеров от окисления и других внешних воздействий и способствуют сохранению уникальной структуры нанокластеров, фиксируя ее при термической обработке. Таким образом, можно моделировать структуру, магнитное состояние и другие магнитные параметры углеродных нанотрубок с интеркалированным металлом путем термовакуумной обработки, а также варьированием диаметра нанотрубок в процессе синтеза. С учетом монодисперсности нанокластеров и стабильности магнитного состояния металла углеродные трубки с интеркалированными металлами выделяют в особый класс магнитных материалов, которые эффективны в качестве магнитных сред, обеспечивающих высокую плотность записи информации.

Из-за малого размера нанокластеров возможно быстрое изменение их намагниченности во внешнем поле за счет вращения вектора магнитного момента отдельного нанокластера, тем самым снижаются потери на перемагничивание в материале в области высоких и сверхвысоких частот. Углеродные нанотрубки с различными интеркалированными металлами являются перспективными в качестве магнитной компоненты при создании композиционных материалов для радиотехнических изделий (антенны, трансформаторы, фильтры, резонансные контуры и пр.). Магнитные свойства могут быть также использованы для контроля процесса получения многослойных нанотрубок с заданными свойствами.

Электропроводность σ углеродных нанотрубок исследовали по методике, по которой величина σ определяется по диэлектрическим потерям прессованных матов из нанотрубок на частотах 3—30 ГГц. Электропроводность матов из нанотрубок, измеренная стандартным четырехэлектродным методом, в 2—10 раз меньше величины, полученной по диэлектрическим потерям [7, 9]. Это связано с тем, что контактное сопротивление между отдельными нанотрубками из-за их малого диаметра и высокой жесткости может составлять значительную величину, в несколько раз превышающую электрическое сопротивление самой нанотрубки.

Электропроводность и магнитные свойства углеродных нанотрубок зависят от условий их получения. Меняя условия синтеза, можно изменять величину электропроводности более чем на два порядка, от 8 до 1300 См/см. Магнитные и электрические свойства углеродных нанотрубок позволяют осуществлять их магнитную и электромагнитную сепарацию и управлять ориентацией нанотрубок в полимерной матрице, что открывает возможность создавать тот или иной материал в соответствии с поставленной задачей. Для обеспечения совместимости с матрицей углеродных многослойных нанотрубок проводится их химическая модификация.

Углеродные многослойные нанотрубки характеризуются очень высокой твердостью и коррозионной стойкостью (нерастворимы ни в царской водке, ни в концентрированных щелочных растворах). Их можно использовать для изготовления торцевых уплотнительных колец для компрессоров, перекачивающих агрессивные жидкости и газы.

Большая поверхность нанотрубок обеспечивает их высокую адсорбционную способность. Они эффективно поглощают сероводород, диоксид серы, меркаптаны, дисульфиды, диоксины, хлор, фтор, аммиак и др. Так, адсорбционная емкость по аммиаку составляет 10—16 см³/г.

Многослойные углеродные нанотрубки, получаемые по методу, разработанному в НИФХИ им. Л.Я.Карпова, могут быть использованы для создания высококачественных композиционных материалов и устройств различного назначения.

Получены устойчивые суспензии с заданной концентрацией многослойных углеродных трубок, которые могут служить в качестве магнитных жидкостей, для покрытия электродов, как наполнители в различного рода матрицах.

Разработан способ армирования углеродными нанотрубками нитей из синтетического волокна. Путем модифицирования сверхпрочного (прочность на разрыв $\sigma = 620$ кг/мм²) синтетического волокна «Русар-С» (ООО НПП «Термотекс») углеродными многослойными нанотрубками получен композиционный материал с улучшенными прочностными характеристиками. За счет модифицирования нанотрубками модуль Юнга волокна увеличился на 20% по сравнению с исходным материалом [10, 11]. Введение углеродных многослойных нанотрубок в полимеры позволяет улучшить их прочностные свойства. Так, при введении в полиэтилен высокой плотности всего лишь 1% углеродных многослойных трубок модуль упругости полученного композиционного материала возрастает в два раза.

С введением углеродных многослойных нанотрубок существенно меняются трибологические свойства материалов и фрикционных изделий из них. Так, коэффициент трения при контакте пластин модифицированного углеродными нанотрубками полиэтилена высокой плотности с вращающимся недеформируемым контртелом при высоких скоростях (0,87 и 1,74 м/с) уменьшается по сравнению с коэффициентом трения для исходного полимера на 80% [11].

Модифицирование материалов углеродными многослойными нанотрубками открывает новые области их применения. Например, материалы, включающие ориентированные углеродные нанотрубки, можно использовать в качестве торцевых и радиальных уплотнительных узлов, функционирующих в экстремальных условиях (сухое трение, высокие скорости (порядка 1,8 м/с) и температуры) [12].

Получено оптически прозрачное антистатическое лакокрасочное покрытие на основе эпоксидного связующего и многослойных углеродных нанотрубок.

В лаборатории новых материалов НИФХИ, руководимой М.М.Томишко, был разработан макетный образец наносенсора с углеродными многослойными нанотрубками в качестве чувствительного элемента для анализа многокомпонентных газовых смесей. Действие прибора основано на одновременной регистрации четырех электрофизических параметров [13]. Наносенсор позволяет определять концентрации не менее четырех газов в смеси, в частности: водород (0,001—1%), монооксид углерода (0,0001—1%), диоксид углерода (0,0001—1%), метан (0,001—1%). Время отклика сенсора менее 1 с, время восстановления работоспособности менее 60 с, погрешность измерений менее 50% (от нижнего предела измерений).

Разработаны методика и экспериментальная установка для изготовления зондовых датчиков для сканирующей туннельной, атомно-силовой и магнитной микроскопии, рабочий элемент которых представляет собой многослойную углеродную нанотрубку с заостренным концом, располагаемую соосно с зондом кантилевера [14, 15]. В отличие от существующих методов создания зондов с использованием углеродных нанотрубок, метод НИФХИ позволяет без существенных затрат изготавливать зонд с одной единственной нанотрубкой. Особенностью данного метода является оригинальный способ позиционирования нанотрубки на кончике зонда [14]. Получаемые иглы для сканирующего туннельного микроскопа обеспечивают высокое пространственное разрешение: 2—6 нм в плоскости поверхности образца и до 2 Å по вертикальной оси к поверхности образца. Методика изготовления игл характеризуется хорошей воспроизводимостью: менее чем у 10% игл встречаются такие дефекты, как асимметрия острия иглы и двойное острие у иглы. Иглы, модифицированные углеродными нанотрубками, устойчивы к силовому воздействию. При длительном сканировании качество изображений повышается.

Созданы также зондовые датчики для атомно-силового микроскопа [16], модифицированные углеродными многослойными нанотрубками. Их разрешающая способность ~3 Å по оси, перпендикулярной к поверхности объекта; рассчитанный по тестовым полоскам угол сходимости составляет 20°.

Для изготовления модифицированных углеродными нанотрубками игл для сканирующего туннельного микроскопа и модифицирования кантилеверов для атомно-силового микроскопа не требуется сложное и дорогое оборудование, процесс изготовления модифицированных зондов может быть легко механизирован и автоматизирован. На создание нескольких тысяч зондов идет около 1 г углеродных многослойных нанотрубок. На основе разработанной методики возможно создание нанопинцета и нанопипетки.

* * *

В настоящее время потребность в промышленном производстве многослойных углеродных нанотрубок ограничивается спросом и практическим отсутствием развитого

рынка их потребления в России. Между тем возможности их потенциального применения расширяются — от электроники и космической промышленности до медицины и строительной промышленности. Об этом свидетельствует и тот факт, что в последние годы наблюдается подлинный бум исследований фундаментальных особенностей поведения в различных условиях столь экзотических и многообещающих объектов [17—28].

ЛИТЕРАТУРА

1. Томишко М.М., Алексеев А.М., Томишко А.Г., Клинова Л.Л., Путилов А.В., Демичева О.В., Шклярова Е.И., Чмутин И.А., Балаклиенко Ю.М., Мармер Э.Н., Шило Д.В. Нанотехника, 2004, № 1, с. 10—15.
2. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003, 336 с.
3. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004, с.328.
4. Киселев Н.А., Жигалина О.М., Артемов В.В., Григорьев Ю.В. Нанотехнологии и наноматериалы, 2005, № 1, с. 37.
5. Томишко М.М., Демичева О.В., Чмутин И.А., Алексеев А.М., Клинова Л.Л. Матер. четвертой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 26—28 октября 2005 г., Москва, МГУ им. М.В.Ломоносова, с. 199.
6. Томишко М.М., Демичева О.В., Шклярова Е.И., Анцышклина Н.Д. Нанотехника, 2005, № 1, с. 4—8.
7. Kazantseva N.E., Stejskal J., Sapurina I., Vilčáková J., Tomishko M.M., Demicheva O.V., Saha P. The International Conference on Science and Material Mechanics at the Nanoscale, (NANOMEC-06), November 19—23, 2006, Bari, Italy, 155—156.
8. Konyushenko E.N., Kazantseva N.E., Stejskal J., Trchová M., Kovářová J., Sapurina I., Tomishko M. M., Demicheva O.V., Prokeš J. GMMM, 2008, v. 320, № 3+4, p. 231—240.
9. Томишко М.М., Демичева О.В., Шклярова Е.И., Чмутин И.А., Алексеев А.М., Клинова Л.Л. Матер. 7-ой Всерос. конф. «Физико-химия ультрадисперсных (нано-) систем», Ершово, Московская обл., 22—24 ноября 2005 г., с. 89.
10. Томишко М.М., Демичева О.В., Данилов В.Д., Жукова С.А., Клинова Л.Л., Алексеев А.М. Тез. докл. конференции «Нанотехнологии — производству-2006», 29—30 ноября 2006 г., Фрязино, с. 183—184.
11. Томишко М.М., Демичева О.В., Данилов В.Д., Покровский Е.М., Скородумов В.Ф. Научная сессия МИФИ-2007. Сб. науч. тр., 2007, т. 9, с. 195—197.
12. Томишко М.М., Демичева О.В., Алексеев А.М., Отараивили З.А., Томишко А.Г., Клинова Л.Л. Матер. XIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 23—28 сентября 2007, Москва.
13. Жукова С.А., Обижаев Д.Ю., Демичева О.В., Алексеев А.М., Клинова Л.Л., Томишко М.М. Нано- и микросистемная техника, 2007, № 4, с. 60—64.
14. Заявка на патент № 2006133011, 2006.
15. Томишко М.М., Алексеев А.М., Клинова Л.Л., Томишко А.Г., Демичева О.В., Чмутин И.А. Нанотехника, 2006, № 1, с. 15—17.
16. Демичева О.В., Мешков Г.Б., Сеницына О.В., Томишко А.Г., Яминский И.В. Российские нанотехнологии, 2008 (в печати).
17. Iijima S. Nature, 1991, № 354(7), p. 56—58.

18. *Thostenson Erik T., C.L., Tsu-Wei Chou* Composites Science and Technology, 2005, № 65, p. 491—516.
19. *Wong S.S., Joselevich E., Woolley A.T., Cheung C.L., Lieber C.M.* Nature, 1998, v. 394, p. 52.
20. *Киселев Н.А., Жигалина О.М., Артемов В.В., Григорьев Ю.В.* Нанотехнологии и наноматериалы, 2005, № 1, с. 37.
21. *Золотухин И.В., Калинин Ю.Е.* Природа, 2004, № 5, с. 26—34.
22. *Дьячков П.Н.* Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применение. М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2006, 293 с.
23. *Kin-Tak Lau, D.H.* Composites Part B: engineering, 2002, № 33, p. 263—277.
24. *Ami Eitan, K.J., Doug Dukes, Rodney Andrews, Linda S.* Chem. Mater., 2003, № 15, p. 3198—3201.
25. *Мэтьюз Ф., Ролингс Р.* Композитные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004, 408 с.
26. *Мионов В.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004, 144 с.
27. *Неволин В.К.* Зондовые нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера, 2005, 340 с.
28. *Мартинес-Дуарт Дж.М., Р.Дж.Мартин-Палма Р.Дж., Агулло-Рueda Ф.* Нанотехнологии для микро- и оптоэлектроники. М.: Техносфера, 2007, 368с.