

## ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2011 Е. А. Мотова, А. Н. Москвичев

Нижегородский филиал Учреждения Российской академии наук  
Института машиноведения им. А.А. Благонравова

Проведен аналитический обзор научных публикаций последних лет по способам получения наноуглеродных материалов. Показана перспективность метода синтеза химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений для получения фильтрующих материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок для очистки жидких и газообразных сред.

*Нанотрубочные материалы, однослойные и многослойные углеродные нанотрубки, методы синтеза, фильтры для очистки жидких сред.*

### Введение

В настоящее время 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), которые при диаметре от 1 до 50 нм и длине до нескольких микрон образуют новый класс квазиодномерных нанобъектов. УНТ бывают однослойными (ОУНТ) или многослойными (МУНТ). Характерный диаметр ОУНТ до 1,5 нм. УНТ обладают рядом уникальных свойств, обусловленных упорядоченной структурой их нанофрагментов: хорошая электропроводность и адсорбционные свойства, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов, диамагнитные характеристики, химическая и термическая стабильность, большая прочность при высоких значениях упругой деформации.

Материалы, созданные на основе УНТ, находят широкое применение в различных отраслях науки и техники, в том числе и для создания на их основе фильтрующих элементов для очистки газов и жидких сред. Цель данной работы заключалась в проведении анализа методов синтеза УНТ и выборе наиболее перспективного способа для изготовления фильтров для очистки воды на основе УНТ [1,2].

На сегодняшний день можно выделить три основополагающих метода, использующихся в технологии синтеза УНТ: метод термического разложения графита в дуговом разряде, метод химического осаждения из газовой фазы с использованием катализатора, метод лазерного испарения графита. Далее рассмотрим более подробно существующие технологические методы синтеза УНТ.

### Дуговой контактный разряд

Метод основан на образовании углеродных нанотрубок при термическом распылении графитового электрода в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере гелия [3].

На рис. 1 показана схема установки для получения фуллеренов. Распыление графита осуществляется при пропускании через электроды тока с частотой 60 Гц, величина тока от 100 до 200А, напряжение 10-20 В. Регулируя натяжение пружины, можно добиться, чтобы основная часть подводимой мощности выделялась в дуге, а не в графитовом стержне. Камера заполняется гелием с давлением 100 торр. Скорость испарения графита в установке может достигать 10 г/В. Поверхность медного кожуха охлаждается водой и на ней происходит осаждение продуктов испарения графита, т.е. сажи.

Порошок собирается с поверхности и заливается кипящим толуолом. Полученная темно-бурая жидкость выпаривается во вращающемся испарителе. Вес мелкодисперсного порошка составляет не более 10% от

веса исходной графитовой сажи, в нем содержится до 10% фуллеренов и нанотрубок.

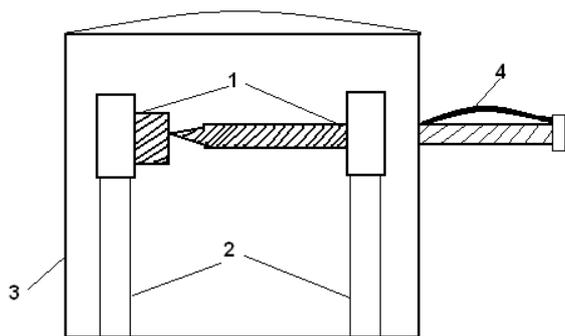


Рис. 1. Схема установки для получения фуллеренов и нанотрубок: 1- графитовые электроды; 2- охлаждаемая водой медная шина; 3- медный кожух; 4- пружины [3]

В 1993 году впервые авторами [4] с применением метода дугового разряда были синтезированы ОУНТ. Экспериментальная установка состояла из камеры, наполненной смесью метана и аргона, где происходила генерация электрической дуги. В центре камеры электроды располагались вертикально. Нижний электрод имел узкую и глубокую полость. Ток дуги составлял 200А, а напряжение между графитовыми электродами 20В. Полученные образцы представляли собой ОУНТ в виде тройников, собранных в связки. Диаметр нанотрубок менялся до 1,65 нм.

Полученные УНТ методом дугового контактного разряда требуют многостадийной очистки продуктов от сажевых включений и примесей, что вызывает осложнение технологического процесса и способствует его удорожанию.

### Лазерная абляция

Альтернативой выращивания нанотрубок в дуговом разряде является метод лазерной абляции или лазерное испарение графита. Метод был изобретен Ричардом Смалли и сотрудниками Rice University и основан на испарении графитовой мишени в высокотемпературном реакторе [5].

В данном методе синтезируются в основном ОУНТ при испарении смеси углерода и переходных металлов лазерным лучом из мишени, состоящей из сплава металла с графитом. Стоит отметить, что по сравнению с методом дугового разряда прямое испарение позволяет обеспечить более деталь-

ный контроль условий роста, проводить длительные операции и производить нанотрубки с большим выходом годных и лучшего качества.

Синтез углеродных нанотрубок из мишени при испарении смеси углеводородов и переходных металлов лазерным лучом проводят в нагретой до 1200° камере, наполненной аргоном при повышенном давлении [6]. Схема экспериментальной установки показана на рис. 2. Как правило, лазерный луч фокусируется в 6-7 мм пятно на металл-графитовой мишени, помещенной в камеру. Сажа, образующаяся при лазерном испарении, уносится потоком аргона из зоны высокой температуры и осаждается на охлаждаемый коллектор, находящийся на выходе из камеры.

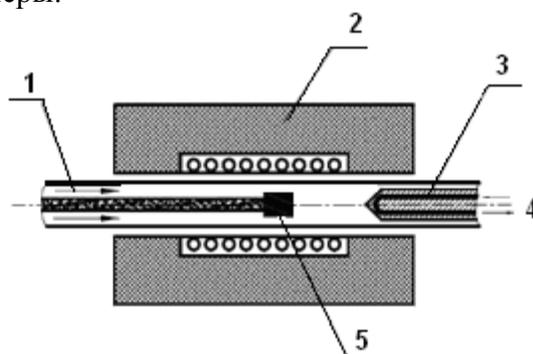


Рис. 2. Схема установки для производства УНТ способом лазерной абляции: 1 – инертный газ; 2 – печь; 3 – охлаждаемый медный коллектор; 4 – охлаждающая вода; 5 – графитовая мишень [6]

С целью увеличения эффективности процесса синтеза УНТ и повышения качества продукта авторы [7] провели оптимизацию метода лазерной абляции. На рис. 3 показана схема экспериментальной установки для лазерного синтеза УНТ.

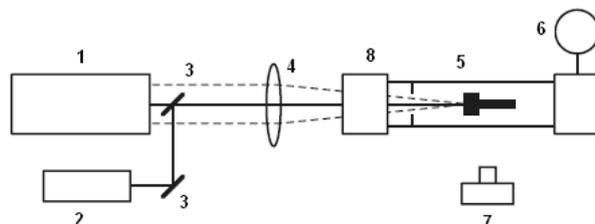


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для лазерного синтеза УНТ: 1 - CO<sub>2</sub> лазер, 2 - He-Ne лазер, 3 - зеркала, 4 - линза, 5 - реактор, 6 - углеродная мишень, 7 - оптический пирометр, 8 - диафрагма [7]

Излучение непрерывного газоразрядного CO<sub>2</sub> лазера мощностью 2 кВт проходило

через соляное окно внутрь кварцевой реакционной трубки с внутренним диаметром 7,1 см и длиной 51 см и концентрировалось на торцевой поверхности цилиндрической графитовой мишени.

Установлена связь между режимами испарения мишени под действием лазерного излучения и самоорганизующимся синтезом углеродных нанотрубок в расширяющемся потоке продуктов лазерной абляции графитовой мишени, содержащей катализатор. В результате проведенных исследований определена величина оптимальной интенсивности лазерного излучения при атмосферном давлении. Показано, что с увеличением мощности пучка растет его эффективность, а возможность осуществления процесса при атмосферном давлении упрощает реализацию синтеза углеродных однослойных нанотрубок. Оптимизация процесса позволила увеличить выход ОУНТ до 80%.

В рассматриваемом методе по сравнению с дуговым синтезом число параметров, определяющих производительность и морфологию УНТ, гораздо меньше. На наш взгляд, данный способ является более перспективным для реализации в промышленных масштабах получения УНТ. Вместе с тем применение лазерного синтеза предусматривает использование очень дорогого и сложного в эксплуатации оборудования, требует большого количества затрачиваемой энергии.

### Химическое осаждение из газовой (паровой) фазы

Метод химического осаждения из паровой фазы (Chemical vapor deposition CVD) заключается в разложении газообразного углеводорода при температуре 1100°C с образованием свободных атомов углерода и последующей их конденсацией на подложке с нанесенными на нее катализаторами.

Метод CVD имеет множество модификаций, отличающихся способом введения катализатора. Среди них следует выделить следующие методы: плазмохимического осаждения из газовой фазы (ПХО), каталитического пиролиза и химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений (Metal-organic chemical vapor deposition MOCVD).

### Метод плазмохимического осаждения из газовой фазы

В методе плазмохимического осаждения из газовой фазы газообразный источник углерода подвергают воздействию какого-либо высокоэнергетического источника излучения в целях расщепления молекул на реакционно-активный атомарный углерод. Далее углерод распыляют над разогретой подложкой со слоем катализатора (частиц металла - железа, кобальта или никеля). Нанотрубки растут на участках металлических катализаторов.

Авторами [8] разработана экспериментальная установка (рис. 4) синтеза УНТ в поле индуктора на металлическом катализаторе.

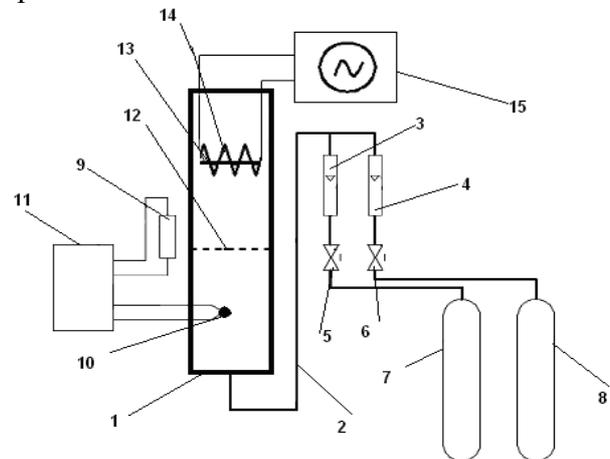


Рис. 4. Экспериментальная установка синтеза УНТ в поле индуктора [8]

Установка состоит из корпуса 1, изготовленного из нержавеющей стали. В корпус по трубопроводу 2 подается исходная смесь (на этапе пуска установки используется аргон, поступающий из баллона 7 через регулятор расхода 5 и расходомер 3; для рабочего режима используется углеводородная смесь, поступающая из баллона 8 через регулятор расхода 6 и расходомер 4). Резистивным нагревателем 9 через стенку корпуса происходит нагрев исходной смеси до температуры ниже начала пиролиза (~ 430 °C). Регистрация и контроль температуры осуществляется микропроцессорным регулятором 11 с подключенной к нему термопарой 10. Через газораспределительную решетку 12 исходная смесь подается в реакционную зону, в которой установлена керамическая подложка с расположенным на ней катализатором, помещенная в индуктор

14. Индуктор подключен к генератору переменного напряжения 15. Конфигурация и расположение индуктора выбирались таким образом, чтобы исключить индукционный нагрев металлических конструктивных элементов установки.

Полученные данным способом УНТ относятся к классу пакетированных многослойных углеродных нанотрубок диаметром 25...30 нм. Содержание аморфного углерода не превышало 5%.

### Получение УНТ методом каталитического пиролиза

Метод каталитического пиролиза различных углеродсодержащих соединений позволяет получать УНТ в больших количествах и дает возможность вести направленный синтез УНТ на катализаторах, регулярно нанесенных на различные подложки.

Авторами [9] разработана установка (рис. 5), позволяющая производить углеродные нанотрубки на катализаторах произвольной формы, при температуре нагрева реактора 1200°C и остаточном давлении в нем при работе насоса 1 кПа. В качестве катализатора взято железо в виде хлорида железа(III), салицилата железа(III) или пентакарбонила железа.



Рис. 5. Установка синтеза УНТ: 1-система подачи парогазовой смеси; 2-реактор; 3-блок управления и контроля; 4-система откачки

В установке, состоящей из реактора (рис. 6), электронного блока, форвакуумного насоса и системы подачи углеродсодержащей парогазовой смеси (ПГС), реализована возможность контроля температуры и давления. Основным рабочим органом, предназначенным для производства УНТ, является реактор, внутренняя поверхность которого изготовлена из кварцевой керамики с малой теплопроводностью, а внешняя стенка – из жаропрочной стали. Откачка реактора про-

изводится через клапан. Нагрев осуществляется с использованием муфельного нихромового нагревателя. Контроль температуры осуществляется термопарой. Напуск ПГС производится через натекаль.

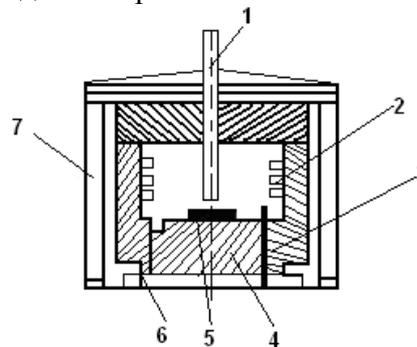


Рис. 6. Схема реактора: 1 - канал напуска ПГС, 2 - нагревательный элемент, 3 - термопара, 4 - рабочий столик, 5 - предметный столик, 6 - канал к насосу, 7 - теплоотвод

Электронный блок обеспечивает программирование режимов работы установки и позволяет задавать и контролировать температуру процесса, скорости нагрева и охлаждения, время отжига, давление в камере. Система подачи состоит из источника - колбы с углеродсодержащей жидкостью, соединенной с вентилем, регулирующим скорость подачи ПГС, и «водяной бани» для ее активации.

В методе каталитического пиролиза свойства УНТ отличаются от свойств наноструктур, полученных дуговым и абляционным способами. Как правило, они содержат большее количество дефектов, имеют широкий диапазон рассеяния диаметральных размеров и длины, большие межслоевые расстояния. Поэтому, несмотря на кажущуюся простоту организации пиролизных способов синтеза, они требуют тщательного подхода к выбору используемых параметров, изучению и оптимизации кинетических характеристик процесса.

### Метод химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений (МОСVD)

Получение наноструктур путем термического осаждения из смеси паров металлоорганических соединений (МОС) и органических веществ называется методом химического осаждения из паровой фазы МОС (metal-organic chemical vapor deposition, МОСVD). Метод МОСVD был

использован зарубежными учеными [10] для получения ориентированных структур из МУНТ в виде полых цилиндров, имеющих стенки из радиально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок. МOCVD-процессы также детально исследовались в Институте металлоорганической химии (ИМХ) им. Г.А. Разуваева РАН приме-

нительно к осаждению неорганических пленок и покрытий [11].

В настоящее время научным коллективом ИМХ РАН создана высокопроизводительная технология получения фуллеренов и МУНТ с применением метода МOCVD.

Таблица 1. Сравнение методов синтеза

Методы синтеза	Преимущества	Недостатки	Применение
Дуговой контактный разряд	Синтезированный продукт содержит до 80% углеродных наносвязок, состоящих из ОУНТ	УНТ требуют многостадийной очистки продукта от сажи	В качестве электродов для электролитических конденсаторов с большой удельной мощностью
Лазерная абляция	Возможность реализации синтеза УНТ в промышленных масштабах	Синтез требует больших энергетических затрат и сложного в эксплуатации оборудования	При производстве полевых транзисторов и диодов
Химическое осаждение из газовой (паровой) фазы:			
ПХО	Получают фуллереносодержащую сажу до 10 кг в час	Синтез требует больших энергетических затрат	При создании дисплеев
Каталитический пиролиз	УНТ получают в больших количествах	УНТ имеют дефекты	В виде композита [14]
МOCVD	Получают МУНТ в виде полых цилиндров	Нет промышленного производства УНТ	Фильтры для очистки жидких сред

Описание технологии и установки синтеза МOCVD приведено в работе [12]. В установке в качестве реактора применяется трубчатый кварцевый реактор проточного типа длиной 600 мм и внутренним диаметром 25 мм с двухступенчатой системой нагревательных печей. Синтез ведется в потоке аргона при атмосферном давлении.

Полученные цилиндры из радиально ориентированных МУНТ могут служить темплатами для создания наноструктурированных оксидов металлов, фильтрами для очистки жидких сред, газовых сенсоров и основой для нанесения на их поверхность катализаторов, которые перспективны для реакций газофазного синтеза.

На сегодняшний день совместно с коллективом ИМХ РАН проводятся научные исследования о возможности изготовления наноструктурированных матриц, содержащих ориентированные многостенные углеродные нанотрубки [13].

## Выводы

На основании проведенного анализа литературных данных можно сделать следующие выводы (табл. 1).

1. Наиболее приемлемым методом для наших научных исследований является метод МOCVD.

2. В результате использования МOCVD метода можно получать заготовки из МУНТ, которые являются основой для создания фильтров.

3. Полученные фильтрующие материалы могут использоваться в различных системах очистки воды.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке одного из авторов Мотовой Е.А. РФФИ (код проекта 10-08-01108-а).

## Библиографический список

1. Москвичев, А.Н. Методы создания ориентированных структур на основе нанотрубок [Текст] / А.Н. Москвичев, Е.А. Мотова // Прикладная механика и технологии маши-

ностроения: сб. науч. тр. №1(12) - Н.Новгород: Интелсервис, 2010. - С. 52 - 55.

2. Москвичев, А.Н. Предпосылки создания и разработки фильтров на основе нанотрубчатых углеродных материалов для очистки воды [Текст] / А.Н. Москвичев, Е.А. Мотова // Прикладная механика и технологии машиностроения: сб. науч. тр. №1(14) - Н.Новгород: Интелсервис, 2010. - С. 76 - 80.

3. Kratschmer, W. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C<sub>60</sub> molecule / W. Kratschmer, K. Fostiropoulos, D. Huffman // Chemical Physics Letters. - 1990. - V.170. - P.167-170.

4. Iijima, S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter / S. Iijima // Nature. - 1993. - V. 363. - P. 603-605.

5. 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, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi, and S. Iijima // Journal of Physical Chemistry. - 1999. - V. 103. - P. 6224-6229.

6. Guo, T. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization / P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley // Chemical Physics Letters. - 1995. - V. 243. - P. 49-54.

7. Козлов, Г.И. Синтез одностенных углеродных нанотрубок в расширяющемся парогазовом потоке продуктов лазерной абляции графита с катализатором [Текст] / Г.И. Козлов, И.Г. Ассовский // Журнал технической физики. - 2003. - Т. 73. - Вып. 11. - С.76-82.

8. Особенности синтеза углеродных наноматериалов в аппарате с индукционным нагревом катализатора [Текст] / С.В Мищен-

ко, А.В. Рухов, А.Г. Ткачев [и др.] // Вестн. ТГТУ. - 2008. - Т.14. - №4. - С. 820-824.

9. Симунин, М.М. Разработка и исследование технологических основ создания углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза этанола / М.М. Симунин // автореф. дис. ... канд. техн. наук (05.27.06) [Текст] Московский гос. институт электронной техники. - М.: 2009. - 26 с.

10. Srivastava, A. Carbon nanotube filters / A. Srivastava, O. N. Srivastava, S. Talapatra, R. Vajtai & P. M. Ajayan // Nature materials. - 2004. - V. 3. - P.610-614.

11. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений [Текст] / [ Б.Г. Грибов и др.]. - М.: Наука, 1981. - 322 с.

12. МOCVD – синтез и исследование эмиссионных свойств германийнаполненных углеродных нанотрубок [Текст] / А.А. Обьедков, А.А. Зайцев, Г.А. Домрачев [и др.] // Вестн. Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. - 2007. - №1. - С. 83-88.

13. Исследование свойств композиционных наноструктурированных матриц, содержащих сквозные ориентированные многостенные углеродные нанотрубки [Текст] / А.Н. Москвичев, А.А. Москвичев, В.Н. Перевезенцев [и др.] // Вестн. Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. - 2010. - №1(2). - С. 78-81.

14. Неволин, В. Получение углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза этанола из газовой фазы [Текст] / В. Неволин, М. Симунин // Наноиндустрия. - 2007. - № 3. - С.34-36.

## **EXPERIMENTAL METHODS OF CARBON-BASED STRUCTURES OF NANOTUBS MATERIALS**

© 2011 E. A. Motova, A. N. Moskvichev

A.A. Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute of Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod branch

An analytical review of the scientific publications of recent years on how to obtain nanocarbon materials. Shows perceptiveness method synthesis chemical deposition from metal-organic chemical vapor deposition for filter materials based on multiwall carbon nanotub for cleaning liquid and gaseous environments.

*Nanotubes materials, singlewallr and multiwall carbon nanotubes, methods of synthesis, filters for cleaning liquid environments.*

### Информация об авторах

**Мотова Елена Алексеевна**, кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник Нижегородского филиала Учреждения Российской академии наук Института машиноведения им. А.А.Благонравова (НФ ИМАШ РАН). E-mail: [motik-1@mail.ru](mailto:motik-1@mail.ru). Область научных интересов: наноуглеродные материалы, неразрушающий метод контроля.

**Москвичев Александр Николаевич**, кандидат технических наук, доцент, заведующий лабораторией Нижегородского филиала Учреждения Российской академии наук Института машиноведения им. А.А.Благонравова. E-mail: [amoskvichev@mts-nn.ru](mailto:amoskvichev@mts-nn.ru). Область научных интересов: наноуглеродные материалы.

**Motova Elena Alekseevna**, Candidate of technical Sciences, Associate Professor, Senior researcher of A.A. Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute of Russian Academy of Sciences. E-mail: [motik-1@mail.ru](mailto:motik-1@mail.ru). Area of research: nanocarbon materials, nondestructive testing.

**Moskvichev Aleksandr Nikolaevich**, Candidate of technical Sciences, Head of laboratory of A.A. Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute of Russian Academy of Sciences. E-mail: [amoskvichev@mts-nn.ru](mailto:amoskvichev@mts-nn.ru). Area of research: nanocarbon materials.