

ИННОВАЦИОННАЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА



Проект 1: инновационная среда университета в регионе и эффективное управление

Цель: развитие инноваций и инновационных образовательных программ на основе интеграции образования, науки и бизнеса для организации подготовки и переподготовки кадров по широкому спектру специальностей и направлений.

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Владимирский государственный университет

Э. П. СЫСОЕВ

НАНОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

В двух частях

Часть 2

Трубки, стержни, проволока

Владимир 2009

УДК 666.3(075.8)

ББК 35.42я73

С95

Рецензенты:

Заслуженный деятель науки РФ,
доктор технических наук, профессор
зав. кафедрой технологии машиностроения
Владимирского государственного университета
В. В. Морозов

Доктор технических наук, профессор
зав. кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров
Российского химико-технологического университета
им. Д. И. Менделеева
А. В. Беляков

Печатается по решению редакционного совета
Владимирского государственного университета

Сысоев, Э. П. Нанокерамические материалы : учеб. пособие.
С95 В 2 ч. Ч 2. Трубки, стержни, проволока / Э. П. Сысоев ; Владим. гос.
ун-т. – Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2009. – 86 с.
ISBN 978-5-89368-938-9

Данное пособие – составная часть теоретического курса «Нанокерамика» и логическое продолжение выпущенных в 2005 – 2007 гг. трех частей учебного пособия «Нанокерамика» и первой части учебного пособия «Нанокерамические материалы», вышедшей в 2008 г. В нем представлен обзор получения и исследования в мировой практике и в России свойств нанотрубок, наностержней и нанопроволок.

Подготовлено для студентов специальности 240304 – химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов всех форм обучения, а также для бакалавров, магистров, аспирантов и инженеров, работающих в области производства современных материалов.

Ил. 69. Табл. 5. Библиогр.: 60 назв.

УДК 666.3(075.8)

ББК 35.42я73

ISBN 978-5-89368-938-9

© Владимирский государственный
университет, 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ.....	13
1.1. Парофазовый способ получения многостенных углеродных нанотрубок с функциональными наночастицами SnO ₂	13
1.2. Получение и свойства композиционных материалов углеродные нанотрубки/TiN с повышенными электрическими и электрохимическими свойствами.....	15
1.3. Синтез углеродных нанотрубок на подложках стекла.....	19
1.4. Синтез композиционных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок с неорганическим покрытием.....	19
1.5. Каталитический синтез углеродных нанотрубок из газофазных продуктов пиролиза углеводородов.....	20
1.6. Получение углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом этилена.....	22
1.7. Синтез углеродных нанотрубок с использованием монолитного пористого оксида алюминия в качестве темплаты.....	23
1.8. Опыт получения и применения многостенных углеродных нанотрубок.....	23
1.9. Механизм образования углеродных нановолокон.....	25
1.10. Силанизированные углеродные нанотрубки и способ их изготовления.....	25
1.11. Образование одностенных углеродных нанотрубок из керамических частиц, полученных химическим осаждением паров спирта.....	26
1.12. Способ очистки одностенных углеродных нанотрубок.....	28
1.13. Керамика из Al ₂ O ₃ , армированная углеродными нанотрубками с очень высокими механическими, электрическими и термическими свойствами.....	29
1.14. Армирование матричного Al ₂ O ₃ многостенными углеродными нанотрубками.....	29

1.15.	Получение и микроструктура композиционного материала из Al_2O_3 , упрочненного углеродными нанотрубками.....	30
1.16.	Исследование композиционного материала из Si_3N_4 , армированного углеродными нанотрубками.....	31
1.17.	Получение композиционных материалов с матричным SiO_2 , армированного углеродными нанотрубками.....	32
1.18.	Трибологические характеристики многостенных углеродных нанотрубок с нанесенным на них композиционным покрытием Ni-P-C.....	32
1.19.	Композиционный материал из Al, армированный многостенными углеродными нанотрубками и синтезированный спеканием при горячем прессовании и литьем под давлением.....	32
1.20.	Эффективность защиты от электромагнитных помех композиционного материала из плавленого кварца, армированного многостенными углеродными нанотрубками.....	36
1.21.	Армирование кальций-фосфатного цемента биоминерализованными углеродными нанотрубками.....	36
1.22.	Химическая модификация одностенных углеродных нанотрубок как способ получения наноматериалов с заданными свойствами.....	38
1.23.	Функционализация углеродных нанотрубок – основа создания новых материалов с заданными свойствами.....	38
1.24.	Синтез одномерных кристаллов в каналах одностенных углеродных нанотрубок.....	39
1.25.	Адсорбция водорода на углеродных одностенных нанотрубках с позиции объемного заполнения микропор.....	40
1.26.	Формирование одномерных структур халькогенов (S, Se, Te) и сульфидов (CdS, PbS) во внутреннем канале одностенных углеродных нанотрубок.....	40
1.27.	Кристаллическая структура, состав и магнитные свойства многостенных углеродных нанотрубок.....	41
1.28.	Композиционные материалы гидроксиапатит – углеродные нанотрубки для биомедицинского использования.....	42

1.29.	Разработка гидроксиапатита, с повышенными механическими свойствами, за счет армирования углеродными волокнами.....	43
1.30.	Разработка композиционных материалов, содержащих углеродные нановолокна и нанотрубки.....	43
1.31.	Уплотнение при горячем прессовании нанокomпозиционных материалов углеродные нанотрубки – металл – алюмомагнезиальная шпинель.....	44
1.32.	Получение и трибологические свойства композиционных материалов SiC/короткие углеродные волокна.....	44
1.33.	Получение горячим прессованием композиционных материалов C/SiC с использованием различного содержания углеродных волокон в качестве армирующего элемента.....	45
1.34.	Термоэлектрические свойства углеродных нанотрубных структур.....	45
1.35.	Упрочнение матричного муллита многостенными углеродными нанотрубками.....	48
1.36.	Влияние размера частиц на биосовместимость углеродных наноматериалов.....	48
1.37.	Композиционные материалы с керамической матрицей углеродные нанотрубки/Si ₃ N ₄ , полученные процессом реакционного связывания.....	49
1.38.	Уплотнение композиционных материалов многостенными углеродными нанотрубками (MWNT)/TiN с повышенными термическими свойствами.....	51
1.39.	Упрочнение матричного муллита многостенными углеродными нанотрубками.....	51
1.40.	Многостенные углеродные нанотрубки с покрытием из nano-ZrO ₂ : характеристики наноструктуры, изучение цитотоксичности и выщелачивания.....	52
1.41.	Спекание и свойства композиционного материала с матричным MoSi ₂ , армированного углеродными нанотрубками.....	55

1.42. Электромеханические и термические свойства композиционного материала из Al_2O_3 , армированного многостенными углеродными нанотрубками.(MWNT).....	57
1.43. Влияние многостенных углеродных нанотрубок (MWCNT) на электрические и диэлектрические свойства керамики из ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3	59
1.44. Углеродные нанотрубки в керамических композиционных материалах.....	59
1.45. Новые композиционные материалы Si_3N_4 углеродные нанотрубки.....	60
1.46. Использование наноустройств для исследования синергизма между Cs и углеродными нанотрубками.....	60
1.47. Строение углеродных нанотрубок.....	60
2. НАНОВОЛОКНА, НАНОПРУТКИ И НАНОПРОВОЛОКА НА ОСНОВЕ ZnO	65
2.1. Синтез, свойства и применение.....	65
2.2. Применение цинксодержащих наноструктур.....	79
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	80
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	81
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	82

ВВЕДЕНИЕ

Обе части учебного пособия "Нанокристаллические материалы" – логическое продолжение учебного пособия "Нанокерамика", состоящего из трех частей, вышедших в 2005 – 2007 гг, в котором рассмотрены основные способы получения нанодисперсных частиц, их свойства и применение. Если в ч.1 пособия "Нанокристаллические материалы" освещались вопросы получения различного рода пленок и покрытий, то в данной части – вопросы, синтеза материалов, их свойств и применения нанотрубок, наностержней, нанопроволок, появившиеся в иностранной литературе в последнее десятилетие. Впервые концепция наноматериалов была сформулирована Г. Глейтером, он же ввел в научный обиход и сам термин [1]. Нанотрубки впервые были изобретены в Японии [2]. Их прочность на разрыв, по некоторым данным, почти в 100 раз превосходит прочность стали. Появление нанотрубок с такой прочностью стимулировало создание международного проекта "Космический лифт", находящегося в стадии разработки под эгидой NASA. Эти трубки обладают и чрезвычайной устойчивостью к проявлениям коррозии. В табл.1* приведены используемые в литературе обозначения наноразмерных объектов и их основные геометрические параметры. Главные направления исследований наноструктурированных оксидов в настоящее время – разработка методов их синтеза и изучение морфологии и физико-технических характеристик полученных продуктов. Основные сведения о способах синтеза и морфологии некоторых наноструктурированных керамических оксидов приведены в табл. 2**.

На сегодняшний день разработано большое количество методов и технологий синтеза нанотрубок, нановолокон и нанопроволок – электродуговой разряд, лазерно-термическая абляция, синтез в пламени, пиролиз углеводородов. Предпочтителен пиролитический способ синтеза нанотрубок

*Взята из [3].

**Там же.

из CO, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ на поверхности адсорбента с нанесенным катализатором или с летучим предшественником катализатора типа Fe(CO)₅. В последнем случае оба процесса протекают одновременно. Совокупность этих методов составляет технологию химического осаждения из газовой или паровой фазы на твердую подложку. Эта технология сегодня считается наиболее эффективной.

Современные методы получения наноразмерных форм простых и сложных оксидов можно подразделить на две основные группы: химические и темплатные [3]. При химическом синтезе происходит самопроизвольное образование наноструктур в результате взаимодействия исходных веществ в различных состояниях: водных или органических средах, в твердой или парогазовой фазе, в ходе термолиза солей и др. Темплатный метод заключается в формировании наноструктур на поверхности твердых веществ (органических и неорганических), задающих размеры и морфологию продукта. При этом роль темплаты, в частности, могут выполнять молекулы органических веществ, которые внедряясь в слоистую структуру оксида, позволяют изменять форму нанотрубок при их образовании. В этой группе методов эффективны также конденсация паров оксидов и электрохимическое осаждение.

Последние исследования в Великобритании необычных свойств углеродных нанотрубок (CNTs) [4] вызвали повышенный интерес к их фундаментальным характеристикам, что привело к широкому их использованию в различных отраслях, начиная с суперконденсаторов и кончая эмиссионными дисплеями. Одно из перспективных направлений использования CNTs – их применение в новых поколениях композиционных материалов. Самым последним достижением в промышленности является использование нанотрубок с термопластическими матрицами для антистатической диссипации материала, содержащего всего 3 – 5 масс. % нанотрубок в термопластичной матрице, особенно в автомобильной и электронной промышленности. Значительные усилия предпринимаются для использования необычных свойств нанотрубок (теплопроводность, термическая стабильность, износостойкость и др.) в макроскопических композиционных материалах. Некоторые виды нанотрубок обладают аксиальной жесткостью, подобно алмазу, и прочностью в 10 раз превышающей прочность любых известных материалов.

В Шанхайском институте керамики (Китай) [5] установили, что в настоящее время в мире различными технологиями производится большое количество CNTs с высокими характеристиками. Разработка передовых конструкционных композиционных материалов без использования CNTs просто невозможна. Совершенно необычные свойства CNTs, такие, как

прекрасная электропроводность, сверхвысокие электрохимические характеристики и механическая прочность, делают CNTs идеальными кандидатами для использования в различных видах композиционных материалов. Например, их введение в полимерные матрицы способствует получению очень низкой пороговой электрической перколяции и повышению электропроводности. Синтезированные горячим прессованием из порошков наноконпозиционные материалы CNTs – оксиды металлов являлись электропроводниками, благодаря перколяции нанотрубок. CNTs представляют собой новый тип углеродного материала. Его необычные свойства делают его самым перспективным армирующим материалом для получения современных CNTs-содержащих электродов и электропроводников, поскольку CNTs имеют низкое сопротивление, высокую стабильность, очень высокую удельную поверхность и увеличивают скорость переноса электронов в матрице в трех направлениях. CNTs значительно увеличивают электрические и электрохимические свойства фундаментально новых композиционных материалов CNTs-TiN, обладающих повышенной удельной поверхностью, электропроводностью и электрохимической проводимостью. При этом следует учитывать и некоторые недостатки CNTs. Например, CNTs химически инертны, а недостаточная прочность связи поверхности раздела ограничивает эффективную утилизацию CNTs в композиционных материалах. Кроме того, их нерастворимость и слабая диспергируемость в растворителях и матрицах сдерживают однородность диспергации нанотрубок в матрицах.

В работе [6] отметили, что с момента открытия CNTs привлекли к себе огромное внимание в качестве нового материала для исследования, поскольку эксперименты показали, что многостенные углеродные трубки (MWNTs) обладают исключительно высокими свойствами: величина модуля Юнга и прочности при растяжении варьируются в пределах 270 – 950 ГПа и 11–63 ГПа соответственно, что позволяет использовать их в качестве перспективного композиционного материала.

В Будапештском институте материаловедения (Венгрия) [7] определили, что углеродные нанотрубки обладают сверхвысокими механическими, термическими и электрическими свойствами, что позволяет повышать качество микро- и наноконпозиционных материалов на основе матричных полимеров и керамики, армированных углеродными нанотрубками. Использование углеродных нанотрубок (CNTs) в основном сдерживается слабой силой сцепления поверхности раздела с различными матрицами, особенно при спекании в процессе горячего изостатического прессования.

В Шанхайском институте керамики (Китай) [8] показали, что очень высокие механические свойства CNTs ($E \sim 1-1,8$ МПа) при низкой плотности ($\sim 2,0$ г/см³) позволили использовать их в качестве армирующего материала в процессе получения материалов с выдающимися характеристиками. Но CNTs, благодаря воздействию сил Ван-дер-Ваальса, агрегируются, что отрицательно сказывается на свойствах композиционных материалов, армированных CNTs, в связи с чем хорошая дисперсия CNTs в матрице – критическая проблема.

В работе [46] отмечено, что огромный интерес, проявляемый к углеродным нанотрубкам специалистами различных отраслей, объясняется удивительными свойствами этих материалов. Так, нанотрубки проявляют капиллярный эффект и способны втягивать в себя расплавленные металлы и другие жидкие вещества. Реализация этого свойства нанотрубок открывает перспективу создания проводящих и сверхпроводящих нитей диаметром в несколько нанометров, которые могут стать основой электронных устройств нанометрового масштаба. Замечательны электрические свойства нанотрубок, определяемые их хиральностью, т.е. углом ориентации графеновой плоскости относительно оси трубки. В зависимости от значения этого параметра углеродные наноструктурированные материалы (УНМ) могут быть, как и графит, полуметаллами, не имеющими запрещенной зоны, так и полупроводниками с запрещенной зоной 0,01 – 0,7 эВ. Стыковка двух нанотрубок с различной хиральностью представляет собой p – n-переход размером в несколько нанометров, что может быть использовано в качестве основы электронных устройств следующего поколения. Нанотрубки, в особенности многослойные, обладают высокими эмиссионными свойствами: плотность тока автоэлектронной эмиссии достигает при напряжении 500 В и обычной температуре – 0,1 А/см². Высокая механическая прочность в сочетании с хорошей электропроводностью позволяет использовать УНМ в качестве зондов и индикаторов в оптических приборах, а также для создания целой группы различных композиционных материалов, в том числе на полимерной и керамической основе. Обладая выраженными гидрофобными свойствами и хорошей сорбционной способностью, УНМ перспективны в качестве материалов фильтров и мембран. Эти вещества хорошо адсорбируют на своей поверхности различные металлы, в том числе Pt, что интересно для создания мембран топливных элементов. Имеются сведения об использовании УНМ в различных смазках в качестве антиоксидантов при производстве косметики, углеродных электродов литиевых батареек, модифицирующих добавок при получении специальных видов бетонов. С практической точки зрения использование уникальных антистатических, экранирующих и поглощающих СВЧ и радиоизлучение свойств УНМ (в основном многослойных) очень важно, так как УНМ могут поглощать и удерживать в боль-

ших (>6 об. %) объемах водород. Использование данных материалов может позволить перейти к низкотемпературным катодам, например, в бытовых телевизорах понизить напряжение до 500 В, вместо ~ 10 кВ в настоящий момент. Этот далеко не полный перечень возможных областей применения УНМ свидетельствует о безусловной перспективности материала и предопределяет задачу организации его производства в промышленных масштабах.

Таблица 1

Структурные типы наноразмерных объектов
и их геометрические параметры

Русский термин	Английский термин	Описание ^a
Нанотрубки	Nanotubes	Трубчатые структуры с внешним диаметром до 100 нм, $L < 1$ мкм
Нанопрутики	Nanorods	Квазиодномерные цилиндрические структуры, $D < 100$ нм, $L < 1$ мкм
Нанопроволока	Nanowire	То же, $D < 100$ нм, $L > 1$ мкм
Нановолокна	Nanofibers	Нити, $D \leq 50$ нм, $L > 1$ мкм
Наночастицы	Nanoparticles	Компактные частицы, $D < 10$ нм
Нанопорошок	Nanopowder	То же, $D < 100$ нм
Наноразмерные кристаллиты	Nanodots	Кристаллы размером до 100 нм
Наноусы	Nanowhiskers	Структуры в виде игл длиной несколько мкм и толщиной в основании < 100 нм
Наноленты	Nanoribbons	Структуры в виде плоских лент толщиной до 100 нм и шириной больше толщины
Наностолбики	Nanocolumns	Наноструктуры с $D \leq 100$ нм, $L > D$
Нанокабель	Nanocable	Структуры с морфологией коаксиального кабеля, $D \leq 100$ нм
Наномосты	Nanobridges	Структуры с морфологией, подобной конструкциям мостов, длиной десятки мкм и диаметром отдельных «деталей» до 100 нм
Наногвозди	Nanonails	Структуры в виде гвоздей, $D \leq 100$ нм
Нанороторы	4(6)-Fold nanorotors	Наноструктуры в виде ротора с 4 (6) лопастями, диаметр составляющих до 100 нм
Тетраэдрическая Т-наноструктура	Tetrapod nanostructure	Наноструктура из четырех нанопрутиков ($D \leq 100$ нм) с общим центром
Наноккомпозит	Nanocomposite	Материал из частиц различных веществ размерами до 100 нм

^a D — диаметр, L — длина.

Таблица 2

Основные методы синтеза и морфология наноструктурированных оксидов переходных металлов

Оксид	Метод синтеза	Морфология	Оксид	Метод синтеза	Морфология
TiO ₂	Химический	Трубки $D = 9-12$ нм	Co ₃ O ₄	Химический	Трубки $D = 200-400$ нм
	»	Прутики $D = (4-6)-(50-100)$ нм		Темплатный	Волокна
	»	Проволока $D = 20-200$ нм	CoFe ₂ O ₄	»	Проволока $D = 50$ нм
	»	Лента шириной 20–200 нм	NiO	»	Лента шириной 4 нм
	»	Иголки и усы $D = 5-8$ нм		»	Проволока $D = 4$ нм
	Темплатный	Трубки $D = 2-70$ нм	CuO	Химический	Прутики $D = 8$ нм
	»	Полые волокна $D = 20-50$ нм		Темплатный	Трубки $D = 20-90$ нм
	»	Прутики $D = 20-30$ нм		Электрохими- ческий	Волокна и усы $D = 2-10$ нм
	Электрохими- ческий	Трубки $D = 25-120$ нм	ZnO	Химический	Прутики $D = 5-300$ нм
		Проволока $D = 40$ нм		»	Трубки
H ₂ Ti ₃ O ₇	Химический	Прутики $D = 9$ нм		»	Хиральные пруттики $D = 500$ нм
K ₂ Ti ₈ O ₁₇	»	Ленты		Парогазовый	Проволока $D = 15-80$ нм
Na ₂ Ti ₄ O ₉	»	Ремни шириной 100–500 нм		»	Прутики $D = 15-45$ нм
SrTiO ₃	»	Трубки $D = 8-15$ нм		»	Усы $D = 50-500$ нм
BaTiO ₃		Прутики $D = 5-60$ нм		»	Ремни
Композит TiO ₂ /полипир- рол (полиани- лин)	»	Трубки $D = 90-130$ нм		»	«Мосты»
				»	«Гвозди»
				»	«Головастики»
TiO ₂ /SiO ₂	»	Трубки $D = 13$ нм		Парогазовый	Проволока $D = 30-200$ нм
Композит Au/TiO ₂	Темплатный	Проволока $D = 210$ нм		в комбинации с темплатным	
VO _x (C _n H _{2n+4} N) _y	Химический	Трубки $D = 15-150$ нм		Электрохими- ческий	Проволока $D = 50$ нм
VO _x	Темплатный	Трубки $D = 20-55$ нм			
V _{0.99} Mo _{0.01} O _{2.49} · (C ₁₆ H ₃₆ N) _{0.27}	Химический	Трубки $D = 30-100$ нм	Композит Zn/ZnO	Пиролиз	Кабель $D = 60$ нм
γ-LiV ₂ O ₅	»	Прутики $D = 30-40$ нм	Композит Ga/Ga ₂ O ₃ /ZnO	»	Кабель
NaV ₂ O ₅	»	Стержни	Y ₂ O ₃	Темплатный	Трубки
β-Na _x V ₂ O ₅	Конденсация паров	Проволока $D = 20-200$ нм	ZrO ₂	»	Трубки $D = 40-50$ нм
				»	Трубки $D = 1.3-5.9$ мкм
Na _{0.26} VO _x	Ионный обмен	Трубки $D = 60-100$ нм	Nb ₂ O ₅	»	Трубки $D = 1.3-5.9$ мкм
K _{0.27} VO _x	»	Трубки $D = 60-100$ нм	MoO ₃	Химический	Волокна $D = 20-280$ нм
Cu _{0.12} VO _x	»	Трубки $D = 60-100$ нм		Темплатный	Трубки $D = 50-300$ нм
Fe-VO _x	»	Трубки $D = 60-100$ нм	CdO	Электрохими- ческий	Проволока $D = 40-60$ нм
Mn _{0.1} VO _{2.5+δ} · ·n H ₂ O	»	Трубки $D = 60-100$ нм	Ta ₂ O ₅	Темплатный	Трубки
CrO ₃	Темплатный	Трубки	Sr _{0.8} Bi _{2.2} Ta ₂ O _{9+y}	»	Трубки $D < 2$ мкм
α-MnO ₂	»	Волокна	WO _x	Парогазовый	Иглы и усы $D = 50-500$ нм
α-Fe ₂ O ₃	Химический	Полые волокна $D = 4-10$ нм	WO _{2.9}	»	Прутики $D = 20$ нм
			WO ₃	Темплатный	Волокна $D = 20$ нм

1. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

1.1. Парофазовый способ получения многостенных углеродных нанотрубок с функциональными наночастицами SnO₂

В Шанхайском институте керамики (Китай) [8] парофазовым способом (VPT) получили многостенные углеродные нанотрубки (MWNTs) с нанесенными на них частицами SnO₂ для использования в качестве газовых сенсоров, прозрачных проводящих электродов, транзисторов и солнечных батарей. Исходные MWNTs диаметром 15 – 40 нм и длиной от 500 нм до 500 мкм получали разложением CH₄ при использовании N,N-диметилформамида (DMF) в качестве растворителя твердой фазы, и SnCl₄·5H₂O в качестве исходного материала. Полученные нанотрубки 3 ч нагревали с обратным холодильником в смеси концентрированных кислот (H₂SO₄/HNO₃=3) при 140 °С для окисления и удаления аморфного углерода и активации инертных стенок трубок к вытягиванию групп –COOH и –OH. В данной работе 0,2 г SnCl₄·5H₂O добавляли в 5 мл раствора DMF, в результате чего спустя 5 мин происходило образование 20 мг твердой фазы, в которую вводили 5 мл дистиллированной воды. Термообработку полученного VPT продукта проводили на установке (рис.1) 18 ч при 100 °С с многократной последующей промывкой в дистиллированной воде и в этаноле.

После центрифугирования полученный порошок 12 ч сушили при 60°С в вакууме. На рис.2 приведены результаты рентгеновской дифракции (XRD) синтезированных MWNTs. Все дифракционные пики соответствовали тетрагональной фазе SnO₂ со средним размером кристаллитов 2,6 нм.

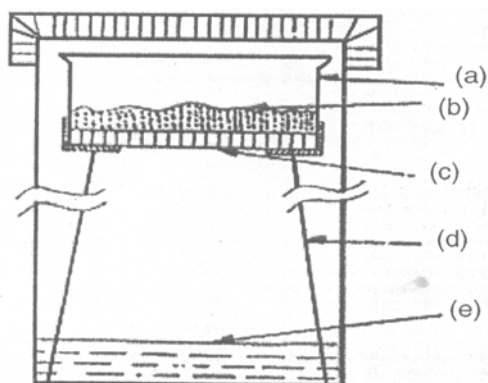


Рис. 1. Установка для парофазового способа получения MWNTs: а – контейнер; б – твердая фаза; с – подложка тефлоновая; д – держатель; е – жидкая фаза

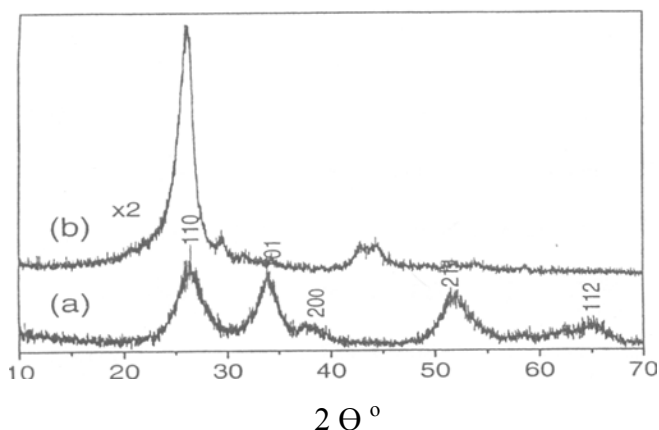


Рис. 2. Результаты XRD: а – MWNTs с SnO₂; б – MWNTs, обработанные кислотой

На рис.3 приведен внешний вид MWNTs с частицами SnO₂ по данным просвечивающей электронной микроскопии (TEM).

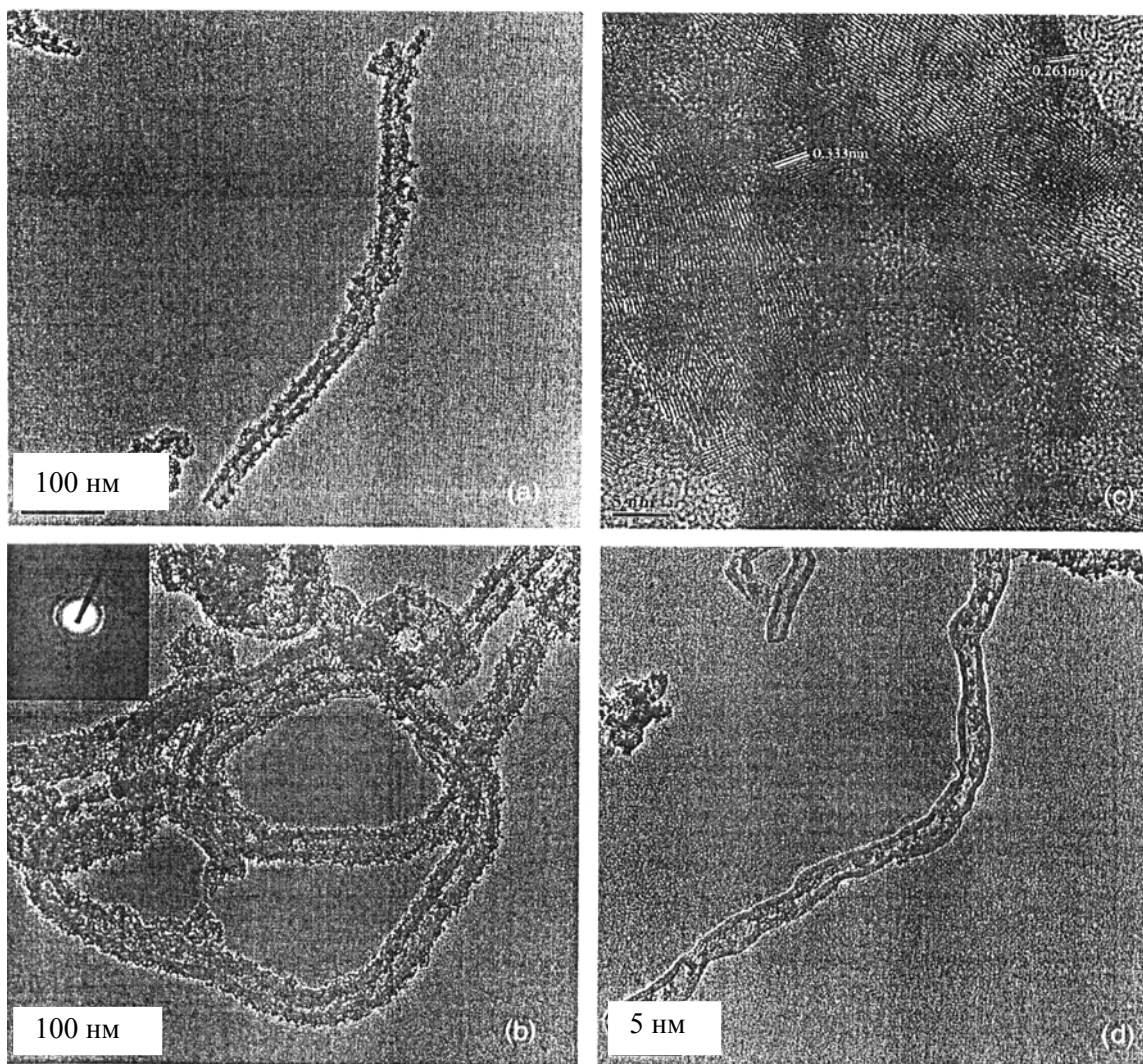


Рис. 3. Результаты TEM многостенных MWNTs: а, б – MWNTs с SnO₂ и соответствующая SAED; с – высокоразрешающая TEM композиционных MWNTs; д – MWNTs, наполненные частицами SnO₂

Из рис. 3 четко следует, что частицы SnO_2 располагались как снаружи, так и внутри нанотрубок. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) показаны на рис.4, из которого следует, что никаких пиков, кроме соответствующих Sn и O, не было обнаружено. На рис. 5, 6 показаны адсорбционные спектры и результаты термогравиметрии MWNTs с нанесенными на них покрытиями SnO_2 .

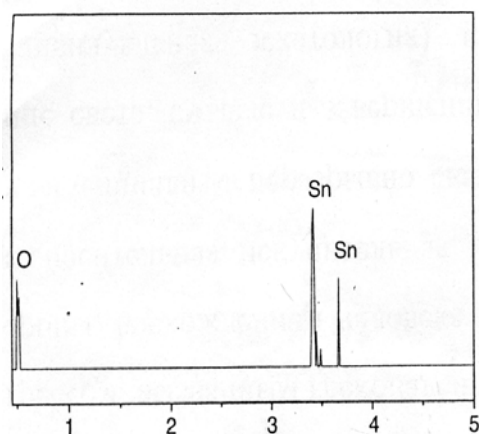


Рис. 4. Результаты EDS MWNTs, наполненных частицами SnO_2

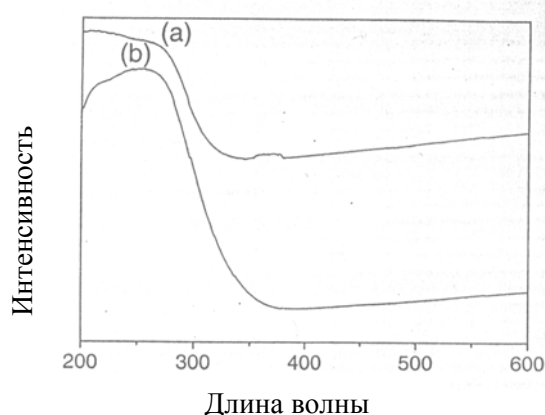


Рис. 5. Адсорбционные УФ-спектры: a – MWNTs, наполненных частицами SnO_2 ; b – наночастиц SnO_2 , полученных парофазовым способом

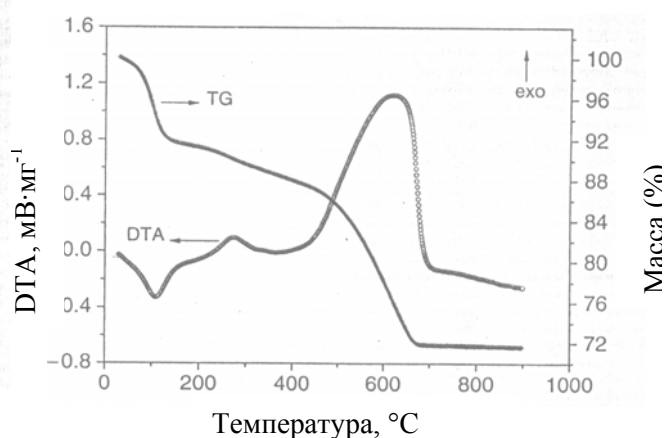


Рис. 6. Результаты DTA и TGA MWNTs, наполненных частицами SnO_2

1.2. Получение и свойства композиционных материалов углеродные нанотрубки/TiN с повышенными электрическими и электрохимическими свойствами

В Шанхайском институте керамики (Китай) [9] синтезировали и исследовали свойства новых композиционных материалов, состоящих из MWNTs и электропроводного TiN, обладающих повышенной удельной поверхностью, электропроводностью и удельным емкостным сопротивлением. MWNTs, полученные каталитическим разложением CH_4 , после промывки в азотной кислоте смешивали с TiCl_4 в соответствующих пропорциях и нагревали при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке NH_3 . Полученные порошки смешивали в шаровой мельнице до получения шликера с последующей его сушкой, дегидратацией в вакууме в течение 12 ч при $60\text{ }^\circ\text{C}$ и просевом через сито 200 меш.

На рис. 7, в табл. 3, рис. 8, 9 приведены результаты рентгеновской дифракции (XRD), свойства и данные просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМО) полученных композиционных материалах, а на рис. 10 результаты их электрических и электрохимических характеристик.

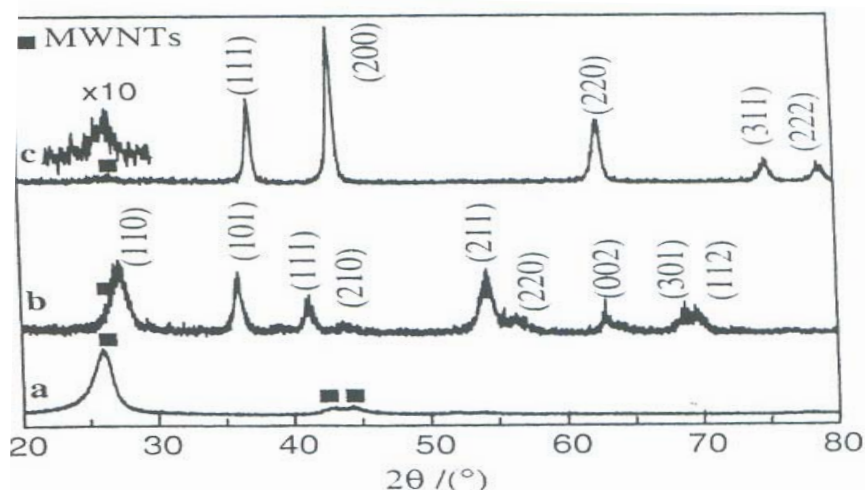


Рис. 7. Результаты XRD: *a* – CNTs; *b* – порошков CNT-TiO₂, полученных кислотной обработкой CNTs и TiCl₄; *c* – композиционного материала, полученного пятичасовым азотированием при 800 °С в среде NH₃ из порошков CNT-TiO₂

На кривой (*a*) пик при 26,06° соответствует характеристическому пику CNTs. Пики на кривой (*b*) соответствуют значениям рутила TiO₂. Характеристические пики CNTs при 26,06° перекрываются пиками рутила TiO₂ (110). После азотирования на кривой (*c*) пики соответствовали значениям TiN, а пик при 26,06° также соответствовал CNTs. Химический и элементный анализы количественно подтвердили образование композиционного материала CNT-TiN.

Таблица 3

Свойства исследованных материалов

Образец	TiN	CNT – TiN (0.5 масс.%)	CNT – TiN (1 масс.%)	CNT – TiN (3 масс.%)	CNT- – TiN (5 масс.%)
Содержание CNTs (об.%)	0	1,28	2,55	7,41	12,0
S _{ВЕТ} (м ² /г)	20,44	22,33	25,35	35,36	45,86
ΔS _{ВЕТ} / S _{ВЕТ} (TiN) %	0	9,25	24,0	73,0	124,0
d _{ВЕТ} (нм)	54	51	46	36	29
σ (S/см)	144	170	234	246	516
Относит.плотность (%)	51	50	50	49	49
C _w (F/г)	11,53	12,72	13,94	14,70	17,85
ΔC _w /C _w (TiN) (%)	0	10,3	20,9	27,5	54,8
C _v (F/см)	52,72	68,69	74,58	76,29	89,96
ΔC _v /C _v (TiN) (%)	0	9,52	18,9	21,6	43,4

Из табл.3 следует, что удельная поверхность композиционного материала возрастала с увеличением содержания CNT, что очень перспективно для электродов в электрохимических конденсаторах. Увеличение удельной поверхности композиционного материала обусловлено введением в TiN нанотрубок с высокой собственной удельной поверхностью и снижением размера диаметра частиц TiN в композиционном материале при увеличении содержания CNTs – TiN.

В результате трехчасовой обработки при 60 °С вокруг CNTs происходило образование мазеподобного покрытия, состоящего из наноразмерных частиц рутила TiO₂. Повышение температуры до 140 °С способствовало росту игольчатых наночастиц TiO₂, растущих на боковых стенках CNT. Диаметр и длина частиц TiO₂ составляли 4 – 6 нм и 80 – 100 нм, соответственно (см. рис.8).

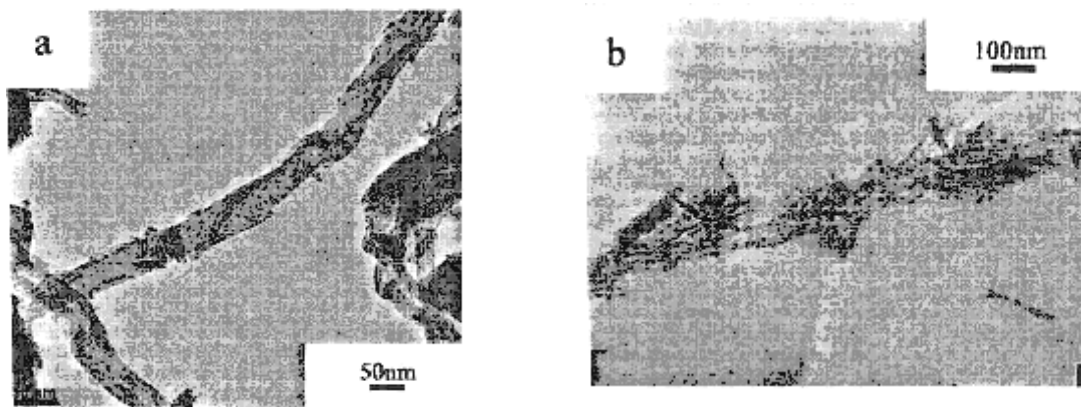


Рис. 8. Результаты ТЕМ порошков CNT – TiO₂ после трехчасовой реакции: а – при 60 °С; б – при 140 °С

После азотирования получили CNTs с прикрепленными к ним частицами TiO₂ и порошки CNTs с закрепленными на них частицами TiN, что и показано на рис. 9. Исследование состава прикрепленных наночастиц определяли энерго-дисперсивной спектроскопией (EDS). Типичные микрофотографии на рис. 9, а и 9, б четко показывают, что наночастицы TiN связаны друг с другом на поверхности CNTs в виде полос шириной ~ 5 – 10 нм и длиной ~ 10 – 80 нм. Спектры EDS (рис.9, с) показали, что эти частицы, закрепленные на нанотрубках, состоят из TiN, что подтверждается данными XRD. Изучение микроструктуры показало, что прикрепленные частицы TiN на поверхности CNTs расположены произвольно и неравномерно, с различной силой прочности прикреплены к стенкам и поверхности нанотрубок.

Исследование SEM поверхности композиционного материала CNTs – TiN показало, что CNTs диспергированы в матрице TiN и в основном располагались на границах зерен TiN, при этом части нанотрубок оставались

внутри зерен TiN, а некоторые CNTs действовали в качестве мостиков для соединения различных доменов матрицы. Эти результаты позволили понять причину повышенных электрических и электрохимических свойств новых композиционных материалов CNTs – TiN, представленных на рис.10.

На рис. 10 приведены сравнительные результаты вольт-амперных замеров TiN и композиционных материалов CNTs – TiN по сравнению со стандартным каломельным электродом в водном растворе 7,5М KOH. Из полученных на рис.10 зависимостей следует, что с увеличением содержания CNTs электропроводность композиционных материалов CNTs–TiN возрастала. В присутствии 5 масс. % (12 об. %) CNTs у композиционных материалов, по сравнению с чистым TiN, электропроводность возрастала ~ в 3,6 раза, с 144 до 516 См/см. Введение проводящего CNTs и повышенная дисперсия CNTs в матрице способствовали увеличению электропроводности. Циклический вольт-амперный анализ показал на последовательное увеличение удельной емкости с увеличением содержания CNTs, что обусловлено высокой удельной поверхностью, повышенной электропроводностью, сетчатой микроструктурой нанотрубок и фарадеевским псевдоемкостным сопротивлением. Композиционные материалы CNTs–TiN представляют собой новый класс электродных материалов с повышенными электрическими свойствами.

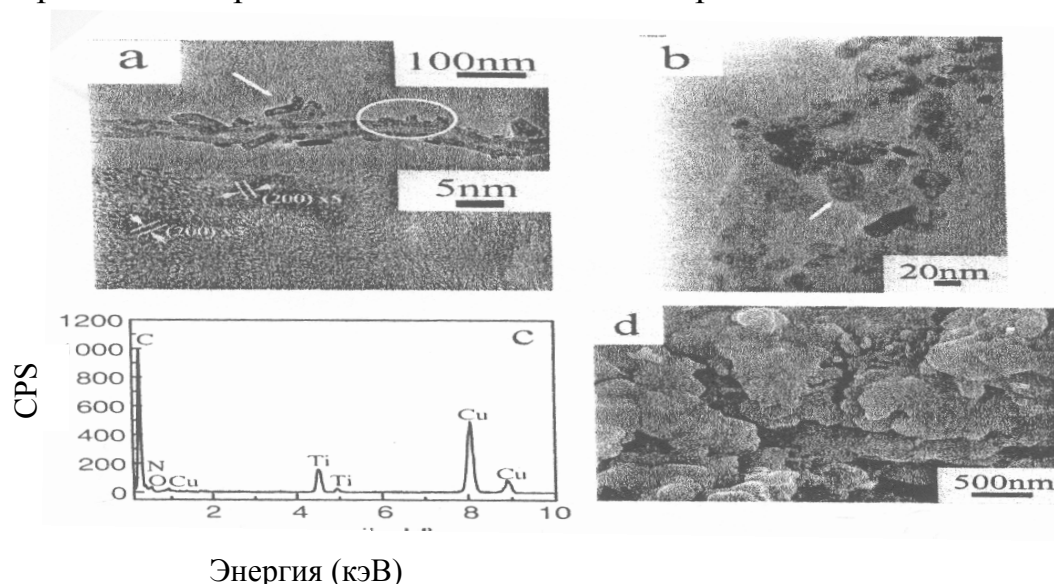
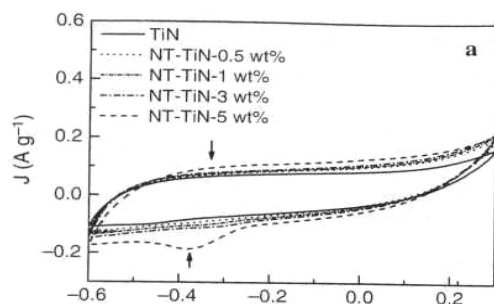
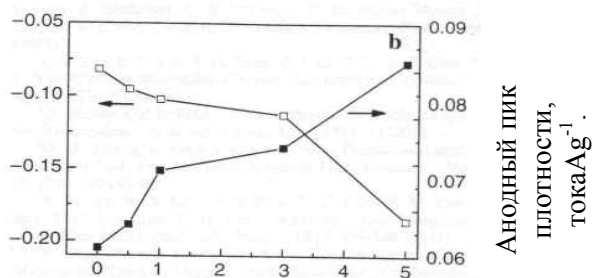


Рис. 9. Внешний вид CNTs с частицами TiN: a,b – результаты TEM и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (HRTEM) изображения композиционных материалов CNTs – TiN. Изображение (b) – увеличенное изображение участка, ограниченного эллипсом на рис.9, a, для лучшего изображения частиц TiN; c – спектры энерго-дисперсионной спектроскопии наночастиц на поверхности CNTs; d – результаты SEM спеченного композиционного материала CNT- TiN (5 масс.%), перспективные для производства электрохимических конденсаторов



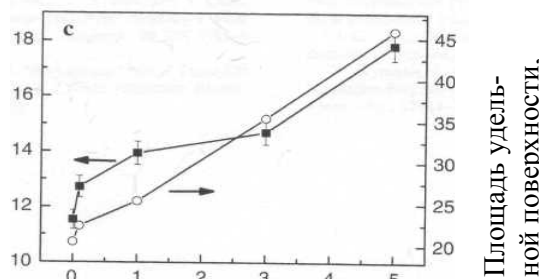
Катодный пик
плотности тока,
 9 A g^{-10}



Содержание CNTs,

Рис. 10. Сравнительные результаты вольт-амперных характеристик: а – циклическая вольтаммограмма TiN и CNTs – TiN с различным содержанием CNTs, выполненная при скорости сканирования 10 мВ/с в водном растворе 7,5М KOH; б – катодный и анодный токи циклической вольтамперметрии при -0,38В, полученные на электроде CNTs – TiN; в – удельное сопротивление и удельная поверхность композиционного электрода CNTs – TiN как функция содержания CNTs

Удельное сопротивление
 $\text{F}\sigma^{-1}$



Содержание CNTs, масс. %

Площадь удельной поверхности.

1.3. Синтез углеродных нанотрубок на подложках стекла

В работе [10] приведены сведения о выращивании углеродных нанотрубок (CNT) непосредственно на подложках стекла с нанесенной на стекло пленкой Zr – Fe химическим осаждением из паровой фазы. Пленка действовала не только, как катализатор, ускоряющий рост CNT, но и являлась темплатой. Содержание Zr в биометаллическом катализаторе Zr – Fe влияло на скорость получения CNT при высоком отношении длины трубок к их диаметру. По сравнению с ростом CNT на чистом катализаторе Fe композиционные пленки способствовали росту рассеянных и длинных нанотрубок. Эмиссионной техникой установили, что композиционные пленки обладали относительно низкой величиной напряжения ($3,2 \text{ В}\cdot\text{мкм}^{-1}$).

1.4. Синтез композиционных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок с неорганическим покрытием

Методом импрегнирования с использованием в качестве прекурсора органометаллических соединений получили и исследовали металлооксидные композиционные материалы на основе многостенных углеродных нанотрубок (MWNTs) [11]. В качестве неорганических источников сырья использовали изопророксид алюминия, тетраэтиловый ортосиликат и тетраэтилортосиликат, которые разлагались при гидролизе на поверхности

MWNTs. С помощью ТЕМ рассмотрели сравнительные результаты полученных композиционных материалов. Прямая техника импрегнирования (без растворителей) оказалась наиболее удобной для синтеза всех органо-металлических соединений и обеспечила однородность неорганического слоя на поверхности MWNTs.

1.5. Каталитический синтез углеродных нанотрубок из газофазных продуктов пиролиза углеводородов

В Тамбовском государственном университете (Россия) [26] создали опытно-промышленный реактор синтеза углеродных наноструктурированных материалов (УНМ) газофазным осаждением углерода в процессе каталитического пиролиза углеводородов для получения нанотрубок в промышленных объемах. На рис. 11 представлена схема реактора. Технологический цикл начинается продувкой реакционной зоны инертным газом до полного вытеснения воздуха и ее нагревом до температуры пиролиза (600 – 700 °С). Затем в зону реакции подается диспергированный катализатор определенной фракции, который при оседании на подложке формирует расчетный слой оптимальной толщины (<60 мкм). Последующие стадии процесса включают подачу углеродсодержащего сырья (~400 л/ч) и его пиролиз, сопровождаемый образованием на металлических частицах катализатора углеродных нанотрубок.

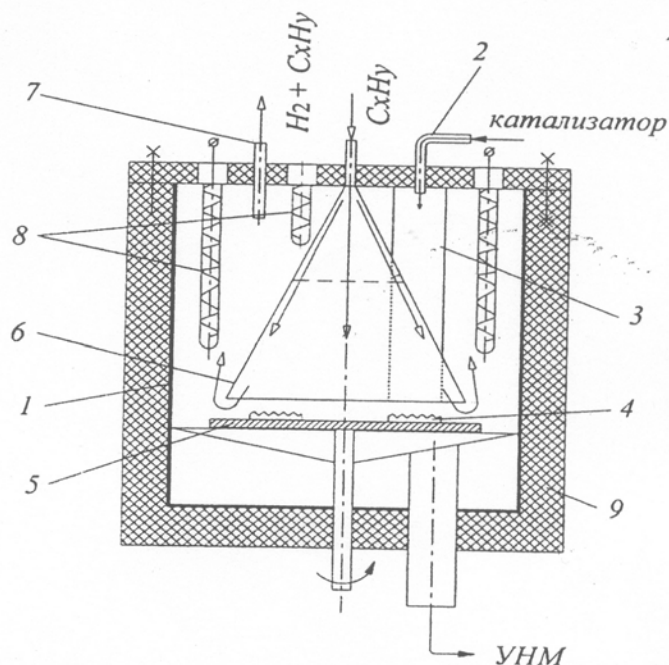


Рис. 11. Схема реактора для синтеза углеродных нанотрубок: 1 – корпус, 2 – распылитель катализатора, 3 – камера осаждения, 4 – катализатор, 5 – диск-подложка, 6 – газораспределитель, 7 – патрубок, 8 – нагреватели кварцевые, 9 – теплоизоляция

Время синтеза (10 – 40 мин) выбирается в зависимости от требуемой морфологии и качества нанопродукта. По окончании синтеза продукт удаляется с подложки механическим образом и накапливается в сборнике, продуваемым инертным газом. Затем цикл повторяется, и по окончании рабочей смены (6 – 8 циклов) УНМ выгружается из сборника. Микроструктура полученных УНМ, по данным просвечивающей электронной микроскопии, приведена на рис. 12, а в табл.4 – основные характеристики полученных УНМ (углеродных нанотрубок – УНТ).

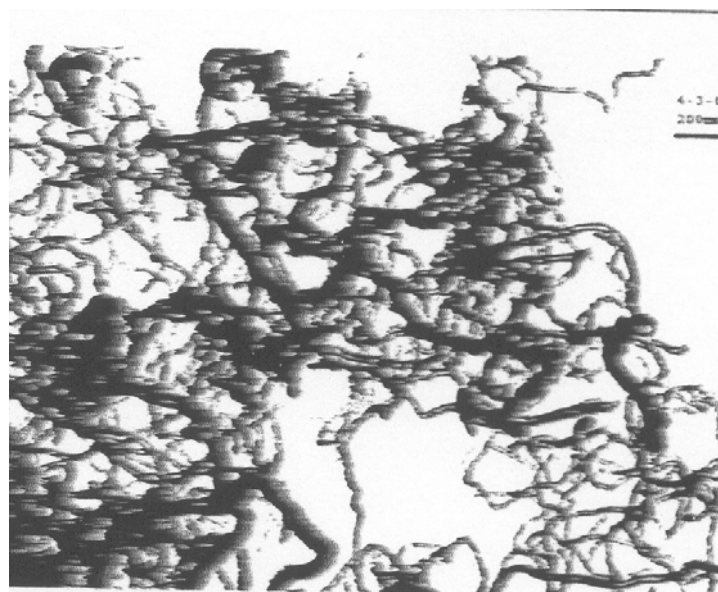


Рис.12. Микроструктура полученных УНМ, по данным просвечивающей электронной микроскопии

Таблица 4

Основные характеристики полученных УНТ

Характеристики	Значения
Наружный диаметр, нм	10 – 60
Внутренний диаметр, нм	10 – 20
Длина, мкм	2 и более
Общий объем примесей, %, в том числе аморфный углерод	до 1,5 0,3 – 0,5
Насыпная плотность, г/см ³	0,4 – 0,5
Удельная поверхность, м ² /г	120 и более
Термостабильность, °С	до 700
Средний объем пор, см ³ /г	0,22
Средний размер пор, Å	70

1.6. Получение углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом этилена

В институте проблем технологии микроэлектроники РАН (Россия) [29] для получения УНТ использовали способ, основанный на термохимическом разложении углеводородов на поверхности катализатора. Этот процесс зависит от большого числа параметров: природы и структуры подложки, природы исходного углеводорода, его концентрации, от физико-химических характеристик катализатора, температуры процесса, свойств используемых газов и скорости их подачи в реакционную зону. В качестве исходного углеводорода испытывали бензол, пропан и этилен. Испытания показали преимущества этилена. В качестве подложек исследовали сапфир, нитрид кремния, кремний и пористый кремний. Установили, что наиболее высокая степень однородности УНТ достигалась при использовании пористого кремния и только на нем УНТ отрастали перпендикулярно поверхности подложки. Пористый кремний получали электрохимическим травлением в особых условиях. На пористый кремний электронно-лучевым испарением наносили катализатор (железо) с толщиной слоя 5 нм. На рис.13 приведены результаты исследования ТЕМ полученных УНТ.

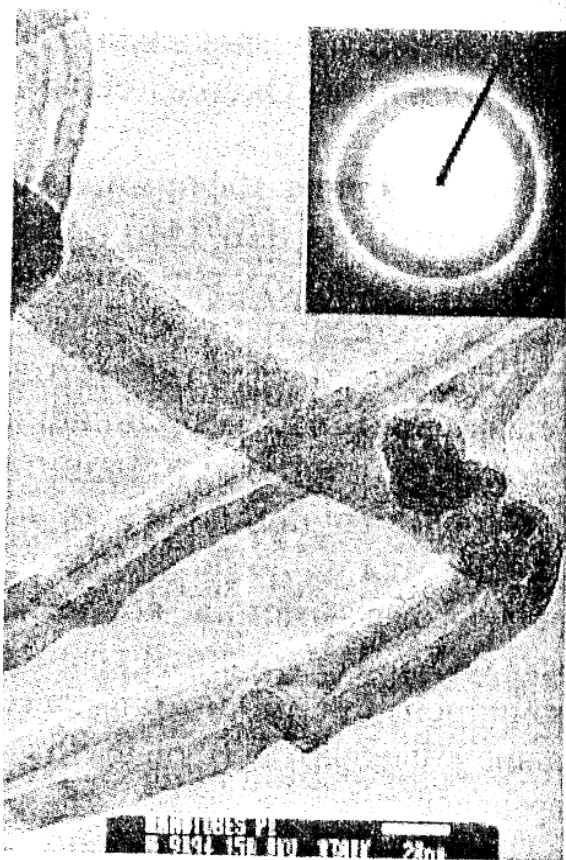


Рис.13. Результаты просвечивающей электронной микроскопии полученных УНТ

По результатам проведенных работ были выбраны оптимальные параметры процесса: температура – 700 °С, углеводород – этилен, скорость подачи этилена – 1 л/мин. На всех испытанных подложках наблюдали селективное осаждение УНТ только на участках, покрытых катализатором. УНТ имели поликристаллическую структуру. За 30 мин роста на подложке пористого кремния образовался слой УНТ толщиной около 8 мкм, состоящий из одинаково ориентированных (в основном – перпендикулярно подложке) многослойных УНТ, как правило, прямолинейной формы. Трубки имели средний наружный диаметр ~30 нм, а внутренний диаметр составлял ~7 нм. Привлечение методов нанотехнологии

и селективный рост УНТ позволили получать упорядоченные УНТ, а управление процессами роста и регулирования структуры открывает широкие возможности их применения в нанотехнологии.

1.7. Синтез углеродных нанотрубок с использованием монолитного пористого оксида алюминия в качестве темплаты

В институте физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина (Россия) [33] установили, что наноструктурные углеродные материалы представляют большой технологический интерес для использования в электронике, катализе и системах сохранения водорода. Пористый углерод, полученный с использованием темплатного метода, привлекает внимание исследователей благодаря своим превосходным характеристикам, таким как узкое распределение пор по размерам, высокая удельная поверхность и большой объем пор. В данной работе представлен способ получения монолитного, состоящего из нанотрубок, углеродного материала, полученного с использованием специально для этого синтезированного пеномонолитного пористого Al_2O_3 в качестве темплаты. Пеномонолитный Al_2O_3 с удельной поверхностью (по BET) $400 \text{ м}^2/\text{г}$ получили окислением пластинки из Al водяным паром. Пористый Al_2O_3 был импрегнирован сахарозой в качестве прекурсора углерода. После карбонизации в полученном композиционном материале Al_2O_3/C матрица из Al_2O_3 была химическим путем селективно растворена, а оставшийся углерод являлся репликой исходной темплаты из Al_2O_3 . Характеристики пористой структуры определяли из полученных изотерм адсорбции азота при 77 К и воды. Поверхность по BET составила $415 \text{ м}^2/\text{г}$, поверхность мезопор – $40 \text{ м}^2/\text{г}$. Полученный наноуглеродный материал представлял собой одностенные сросшиеся наноуглеродные трубки с диаметром $\sim 1 - 2 \text{ нм}$.

1.8. Опыт получения и применения многостенных углеродных нанотрубок

В ФГУП Научно-исследовательского физико-химического института им. Л. Я. Карпова (Россия) [34] разработали низкотемпературный каталитический способ получения нового композиционного материала – многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с нанокластерами металла внут-

ри. Способ основан на превращении углеродсодержащих газовых вбросов (метан, пропан, бутан, оксид и диоксид углерода) в новые композиционные материалы – нанотрубки. Процесс может сопровождаться получением чистого водорода и особо чистой воды. В зависимости от условий проведения процесса диаметр полых углеродных волокон составляет 20 – 300 нм при длине 1 – 7 мкм. Удельная поверхность образцов нового материала составила 90 – 120 м²/г. Провели успешные испытания по использованию полученных МУНТ для изготовления суспензии, используемой для покрытия предназначенных для разных целей электродов.

Разработанный материал характеризуется очень высокой твердостью и коррозионной стойкостью (не растворим в "царской водке" и в крепких щелочных растворах). Это позволяет использовать его в качестве материала, пригодного для создания торцевых уплотнительных колец для компрессоров при перекачке агрессивных жидкостей и газов. Проведены успешные испытания по применению МУНТ в матрицах фрикционных изделий, для изготовления токопроводящего катода при получении различных особо чистых продуктов. Большая поверхность разработанного материала обеспечивает его высокую адсорбционную способность. Адсорбция аммиака на нем осуществляется при 20 °С, а десорбция при 45 °С. Адсорбционная емкость по аммиаку составила 10 – 16 см³/г. Материал без дополнительной обработки пригоден для использования в качестве красящего вещества в ксерокопировании. Материал, спрессованный в виде таблеток, выдерживает давление до 100000 атм. и электрическое напряжение до 2000 вольт. Особенности технологии получения материала таковы, что он практически не содержит сажи, что исключает стадию очистки, из-за чего материал высококонкурентен на рынке наноматериалов. Материал не пылит, технология его получения позволяет получать любые разумные количества вещества. На основе разработанных нанотрубок научились создавать зонды длительного использования для зондовых микроскопов. Создан прототип наносенсора для анализа метана, водорода, аммиака и др. Успешно начаты работы по упрочнению полимеров и металлов с помощью МУНТ, а также работы по фильтрации (очистке) воздуха и воды от вредных примесей с помощью композиционного материала на основе синтезированных МУНТ.

1.9. Механизм образования углеродных нановолокон

В Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова (Россия) [35] провели исследования механизма образования углеродных нановолокон (УНВ) при диспропорционировании монооксида углерода и разложении углеводородов на железосодержащих поверхностях. Изучение влияния условий синтеза на характеристики УНВ показало, что их количество уменьшается при увеличении температуры синтеза и снижении концентрации в газе углеродообразующего компонента. Повышение расхода газа сопровождалось увеличением диаметра образующихся нановолокон. Степень графитизации углерода в волокнах зависела от условий синтеза: она возрастала при повышении температуры и снижении скорости образования волокна. Эти результаты позволили сформулировать следующие положения механизма образования УНВ:

- УНВ формируются из углерода, образующегося при разложении карбидов переходных металлов;
- при разложении карбидов переходных металлов выделяется аморфный углерод, который затем формирует кристаллическую решетку;
- волокно формируется из углерода, выделившегося на нескольких, компактно расположенных активных центрах;
- активными центрами, на которых происходит образование карбидов металла, являются дефекты кристаллической решетки катализатора, возникающие на границах его кристаллитов.

1.10. Силанизированные углеродные нанотрубки и способ их изготовления

В заявке 102004026576 (Германия) [44] предлагается способ получения углеродных нанотрубок с поверхностным диэлектрическим покрытием, стабильным при высокой температуре, предназначенных для изготовления композиционных материалов, сенсоров или полупроводниковых элементов в транзисторах. Способ отличается тем, что окисленные на воздухе при температуре 700 °С углеродные нанотрубки подвергались воздействию газообразных производных органосиланов с общими формулами $RSiX_3$, $RSiX_2$ или $RSiX$, где X – функциональные хлоридные, бромидные или алкоксидные группы, R – органический алкильный или арильный радикал.

1.11. Образование одностенных углеродных нанотрубок из керамических частиц, полученных химическим осаждением паров спирта

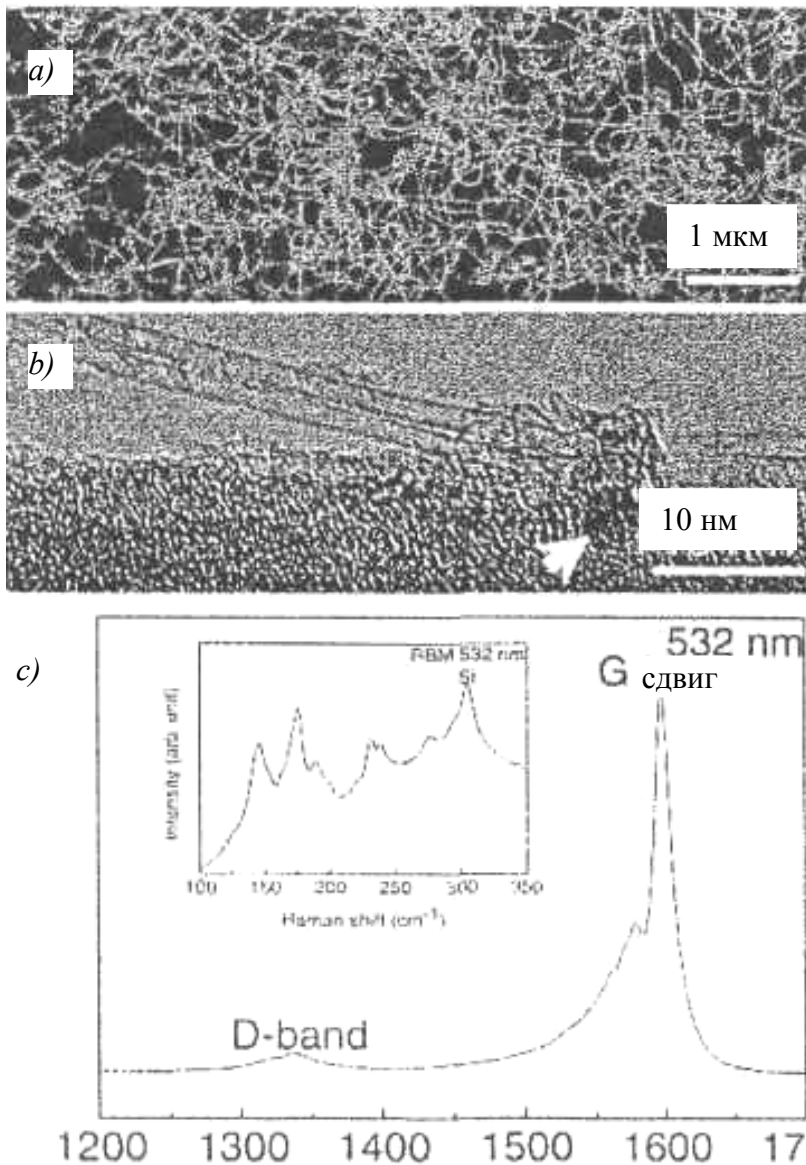


Рис.14. SWCNT, выращенные из Al_2O_3 ; а – SEM; б – HRTEM; в – спектроскопия комбинационного рассеяния света нанотрубок в (а). G-сдвиги получены от тангенциального движения атомов углерода в нанотрубке; D-сдвиги получены от дефектов нанотрубок или других углеродных материалов. На вставке показаны внешние виды сдвигов

В работе [53] [Япония] приводятся данные о получении одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) из частиц Al_2O_3 каталитическим химическим осаждением из паровой фазы (CVD), используя этанол в качестве источника углерода. 0,04 г порошка ацетата Al диспергировали в 25 мл раствора этанола и наносили на пластину Si слой SiO_2 толщиной 100 нм методом окунания. Подложку с прекурсором катализатора ацетата Al 30 мин нагревали на воздухе при 1223 К для окисления катализатора с переводом в частицы Al_2O_3 , после чего подложку с SiO_2 , покрытую частицами Al_2O_3 , медленно охлаждали при 1073 – 1123 К в

смеси Ar/H_2 . Рост SWCNT инициировался потоком пара этанола, подаваемого со скоростью $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ и смеси аргона с водородом со скоростью $10 \text{ см}^3/\text{мин}$. На рис.14 – 16 показаны результаты роста SWCNT по данным SEM, HRTEM, EDS. Из рис. 14, а видно, что наличие плотнорасположенных нанотрубок на поверхности подложки после CVD показывает, что Al_2O_3

служит эффективным катализатором роста нанотрубок. На рис.14, *b* видно, что все наблюдаемые нанотрубки представляют собой SWCNT и никаких многостенных CNT не было отмечено. На этом рисунке также видно, что на конце SWCNT находится (отмечено стрелкой) катализатор Al_2O_3 размером <3 нм. Это подразумевает, что частицы Al_2O_3 указанного размера способствуют эффективному росту SWCNT. Однако плотность SWCNT снижалась при повторении процесса окунания при получении катализатора. Из приведенных на рис.14, *c* спектров комбинационного рассеяния света следует, что острые и разветвленные G-сдвиги указывают на наличие SWCNT с диаметром 0,8 – 1,8 нм, а очень большое отношение площади пика (22,5) G-сдвига к D-сдвигу показывает, что SWCNT обладают высоким качеством.

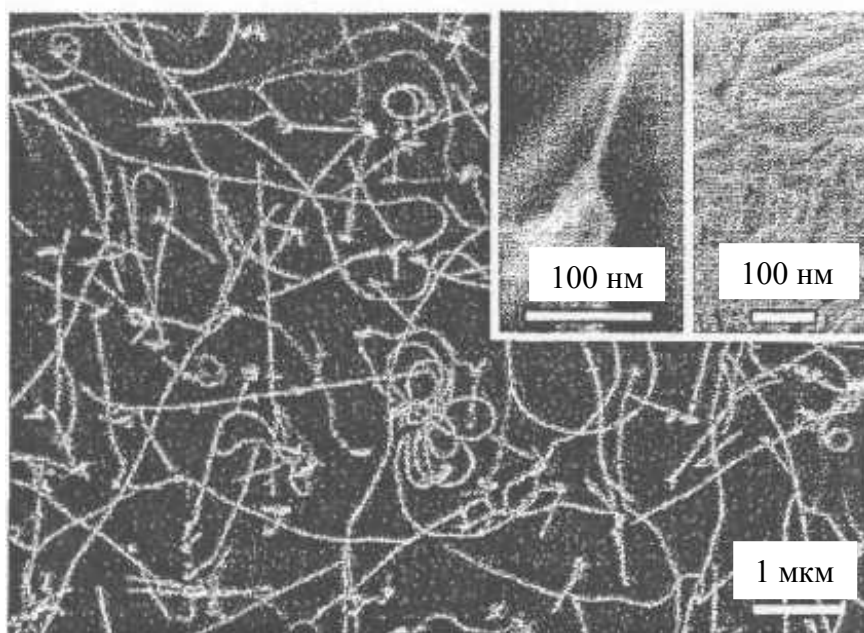


Рис.15. Результаты SEM SWCNT, выращенных на больших частицах

На рис.15 видно, что большое количество SWCNT выросло на больших частицах Al_2O_3 размером до сотен нанометров. Эти большие частицы имеют несимметричные формы и неровные поверхности (см. правую вставку на рис. 15). Эти частицы образовались при агломерировании мелких частиц Al_2O_3 . На некоторых из них установили наличие нановыступов, из которых затем шел рост SWCNT (см. левую вставку на рис.15). Очевидно, что морфология наночастиц Al_2O_3 отличается от морфологии металлических частиц катализаторов (Fe, Co, Ni), которые, как правило, обладали сферической или полусферической формой с гладкой поверхностью. Из рис.16 по данным рентгеновской спектроскопии следует, что никаких сле-

дов элементов Fe, Co или Ni не было обнаружено, т.е. рост SWCNT происходил только за счет наночастиц Al_2O_3 . Полученные результаты позволили понять химизм роли катализатора при росте SWCNT.

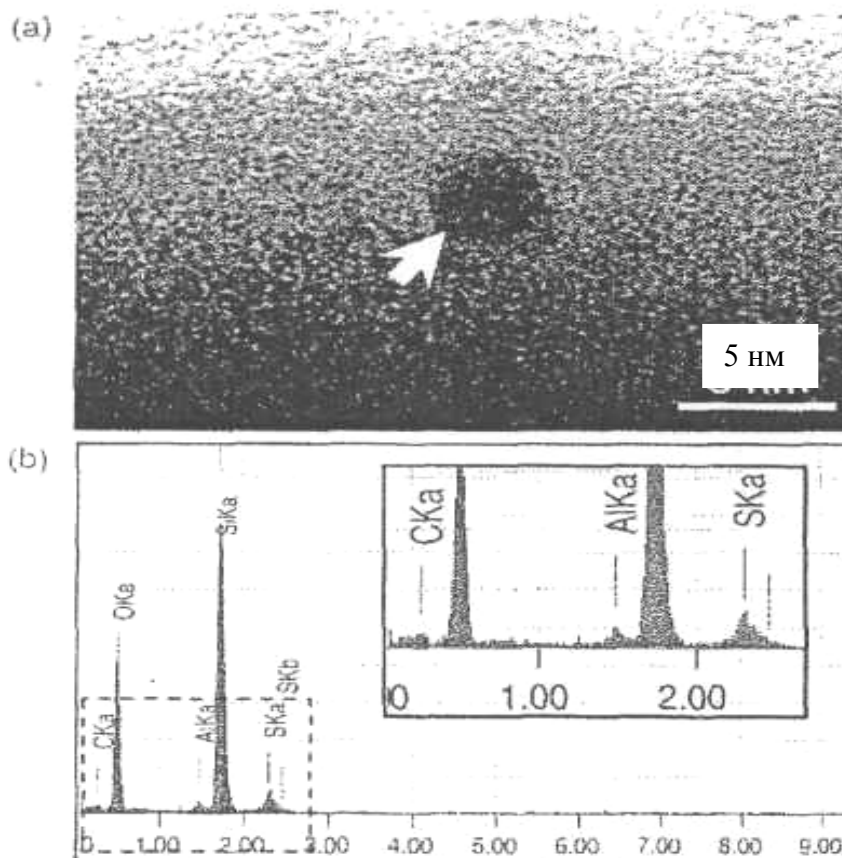


Рис.16. Пики отражения: *a* – данные HRTEM; *b* – спектры EDS наночастиц Al_2O_3 , которые показаны стрелкой в (*a*). Вставка является увеличением участка, отмеченного штриховой линией

1.12. Способ очистки одностенных углеродных нанотрубок

В работе [12] установили, что одностенные углеродные нанотрубки (SWNTs) обладают исключительно высокой прочностью, жесткостью и высокими тепло- и электропроводностью, что делает их прекрасными кандидатами для использования в качестве аэрокосмического материала. Однако одна из самых сложных проблем при работе с SWNTs, также как и при работе с MWNTs, – их очистка. Разработали простой способ очистки с контролем степени качества чистоты, заключающийся в окислительной термообработке с последующим нагревом кислотой при работе с обратным холодильником. Способ оказался дешевым и очень эффективным. Меха-

низм очистки заключался в окислении катализатора Fe и углерода, не входящего в состав SWNTs, и последующего их удаления с помощью кислоты. Сочетание термогравиметрического анализа с спектроскопией комбинационного рассеяния света позволило сократить время испытаний до нескольких минут, для чего требовалось всего несколько образцов.

1.13. Керамика из Al_2O_3 , армированная углеродными нанотрубками с очень высокими механическими, электрическими и термическими свойствами

В работе [13] отмечается, что очень высокие механические, термические и электрические свойства углеродных нанотрубок (CNT) обеспечили разработку передовых плотных конструкционных материалов с повышенными свойствами путем армирования Al_2O_3 одностенными углеродными нанотрубками (SWCNT). Нанокomпозиционные материалы из Al_2O_3 , армированные плотными SWCNT, получали методом спекания в плазме искрового разряда. SWCNT использовали также для превращения изоляционной нанокерамики в электропроводные композиционные материалы с необычными свойствами, например, с анизотропными термическими свойствами. Полученные многофункциональные композиционные материалы керамика/CNT с повышенными механическими и электрическими свойствами при одновременно анизотропных термических свойствах находят широкое применение в промышленности.

1.14. Армирование матричного Al_2O_3 многостенными углеродными нанотрубками

Коллоидный способ [14] использовали для однородного диспергирования многостенных углеродных нанотрубок (MWNT) в порошке Al_2O_3 . Горячим прессованием получили композиционные материалы $Al_2O_3/1$ масс. % MWNT. В процессе спекания образцов при $1450\text{ }^\circ\text{C}$ введение углеродного волокна приводило к увеличению на 10 % прочности при изгибе по сравнению с монолитным Al_2O_3 . Разлом нанотрубок и вытягивание MWNT на поверхность раздела – эффективные средства для передачи нагрузки от матричного Al_2O_3 к нанотрубкам, способствующие увеличению механической прочности.

1.15. Получение и микроструктура композиционного материала из Al_2O_3 , упрочненного углеродными нанотрубками

В Пекинском университете (Китай) [6] методом горячего прессования получили керамические композиционные материалы, состоящие из Al_2O_3 , армированного 12 об. % многостенных углеродных нанотрубок (MWNTs). Величина трещиностойкости у полученного материала составила $5,55 \pm 0,26 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, что в 1,8 раза выше, чем у керамики из чистого Al_2O_3 . Эксперименты показали, что покрытие углеродных нанотрубок (CNTs) додецилсульфатом натрия (SDS) способствовало эффективному изменению гидрофобности CNTs и повышению их диспергируемости в водных растворах, в связи с чем CNTs с нанесенными на них SDS способствовали гомогенному смешиванию с Al_2O_3 на микроуровне за счет гетерокоагуляции. Такой способ смешивания обычно повышал совместимость между CNTs и нанесенными на них SDS и способствовал гомогенному смешиванию с Al_2O_3 , что является важным для увеличения прочности поверхности раздела между ними.

На рис.17, 18, 19 приведена структура поверхности раздела между MWNTs и матричными зернами Al_2O_3 .

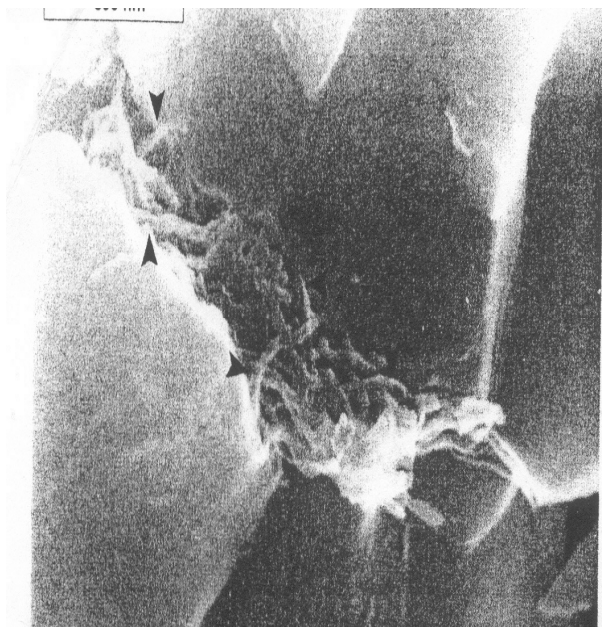


Рис.17. Поверхность раздела обозначена стрелками

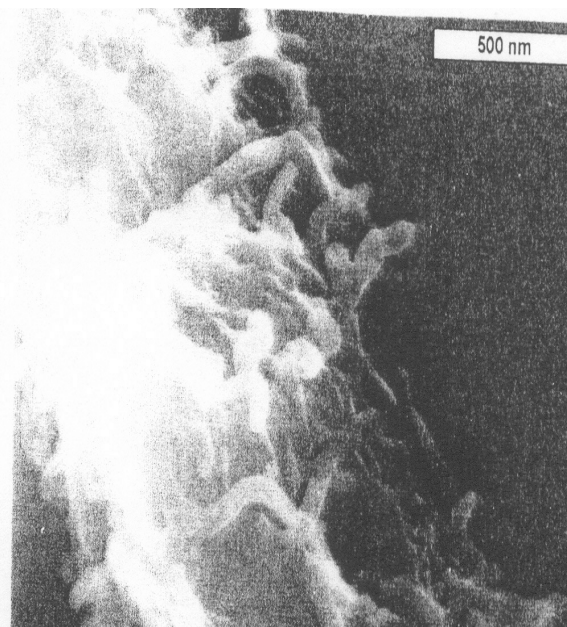


Рис.18. Поверхность раздела дана в увеличенном масштабе

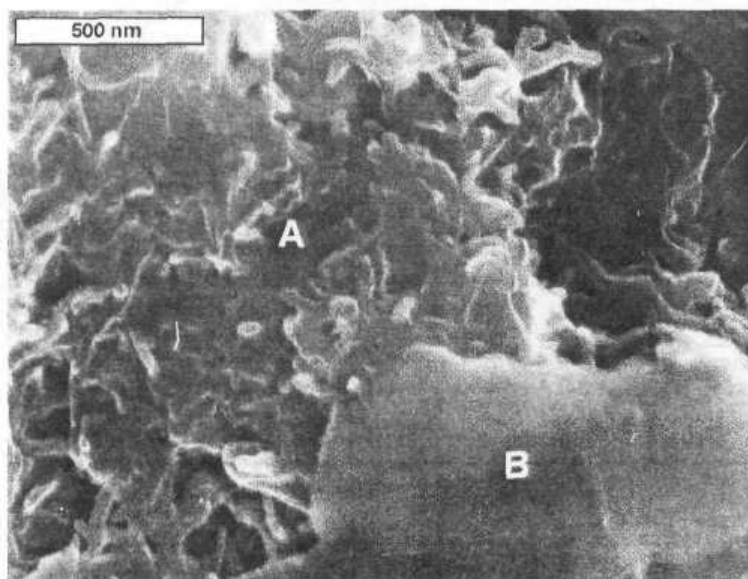


Рис.19. Структура поверхности раздела между MWNTs и матричными зернами Al_2O_3 ; хорошо выраженные поверхности раздела между MWNTs и композиционным соединением матричные углеродные нанотрубки/ Al_2O_3 (A) и зернами Al_2O_3 (B)

1.16. Исследование композиционного материала из Si_3N_4 , армированного углеродными нанотрубками

В Будапештском институте материаловедения (Венгрия) [7] установили, что использование углеродных нанотрубок (CNTs) для получения передовых композиционных материалов обусловлено сущностью связи между поверхностями разделов CNTs с различными матрицами. В работе предприняли попытку улучшить качество матричного Si_3N_4 путем введения многостенных углеродных нанотрубок (MWNTs). Исследовали свойства материалов при введении волокон из сажи, графита и углерода. Величины прочности при изгибе и модули упругости композиционного материала из Si_3N_4 с введенными MWNTs были значительно выше характеристик матриц при введении углерода, сажи и графита. Образцы Si_3N_4 без введения углерода показали, однако, более высокие значения свойств ввиду их повышенной плотности. При высоких давлениях и увеличении продолжительности спекания установили снижение в полученных образцах содержания Si и N и увеличение содержания кислорода.

1.17. Получение композиционных материалов с матричным SiO₂, армированным углеродными нанотрубками

Однородность диспергирования углеродных нанотрубок (CNTs) – одна из самых ключевых проблем получения композиционных материалов. В работе [15] исследовали влияние на диспергируемость трех видов диспергаторов, включая аммониевый цетилтриметил бромид (катионный C₁₆TMAВ), полиакриловую кислоту (анионная PAA) и неионную C₁₆EO [CH₃(CH₂)₁₄CH₂(OC₂H₅)₁₀OH]. Механизм диспергирования включал в себя эффекты статического электричества и пространственного отталкивания. Композиционные материалы CNTs/SiO₂ (5 об. %), содержащие и не содержащие C₁₆TMAВ, получали золь-гель способом. По сравнению с монокристаллическим кварцевым стеклом средняя прочность при изгибе и трещиностойкость образцов, полученных с C₁₆TMAВ, увеличилась на 88 % и 146 % соответственно, а свойства образцов, полученных без применения C₁₆TMAВ, увеличились только на 48 % и 118 % соответственно.

1.18. Трибологические характеристики многостенных углеродных нанотрубок с нанесенным на них композиционным покрытием Ni-P-C

Углеродные нанотрубки (CNTs) [16] обладают сверхпрочными механическими характеристиками, имеют необычную внутреннюю полую структуру и идеальны для получения прекрасных композиционных материалов. Методом трения при качении кольца по блоку исследовали трибологические свойства композиционных материалов CNTs/Ni – P – C, полученных техникой электролиза. Введение CNTs приводило к повышению твердости композиционных покрытий. Благодаря армированию и снижению трения трибологические характеристики композиционных покрытий CNTs/Ni – P – C значительно возрастали: они показали не только повышенную износостойкость, но и более низкий коэффициент трения по сравнению с покрытием SiC/Ni – P – C и графит/Ni – P. После 2 ч обработки при 400 °C износостойкость полученного композиционного покрытия CNTs/Ni – P – C возрастала за счет осаждения Ni₃P в матричном Ni.

1.19. Композиционный материал из Al, армированный многостенными углеродными нанотрубками и синтезированный спеканием при горячем прессовании и литьем под давлением

В Харбинском технологическом институте (Китай) [24] определили, что многостенные углеродные нанотрубки (MWNTs) обладают высокими

механическими свойствами и поэтому используются в качестве армирующего материала для полимеров, керамики и металлов. Спеканием при горячем прессовании и литьем под давлением синтезировали композиционные материалы из Al, армированного MWNTs. В композиционном материале MWNTs/Al, полученном спеканием при горячем прессовании, агломераты MWNTs распределялись вдоль порошка Al и обладали низкой прочностью связи с Al, а в композиционном материале, полученном литьем под давлением, агломераты MWNTs были равномерно распределены в объеме композиционного материала. Некоторое количество нанотрубок были хорошо сцеплены с матричным Al, а в области, примыкающей к нанотрубкам, было обнаружено несколько дислокаций, предполагающих наличие незначительных остаточных напряжений в композиционном материале MWNTs/Al, полученном литьем под давлением, являющихся доказательством, что механизм упрочнения наноразмерного композиционного материала MWNTs/Al может отличаться от механизма упрочнения за счет нитевидных кристаллов. На рис. 20 показана микроструктура полученных и очищенных MWNTs. Из рис. 20, *a* следует, что MWNTs существуют в виде макроагломератов размером в несколько сотен микрометров, образующихся за счет механического взаимодействия различного размера нанотрубок в процессе их получения. В микромасштабе, (рис. 20, *b*) нанотрубки образуют

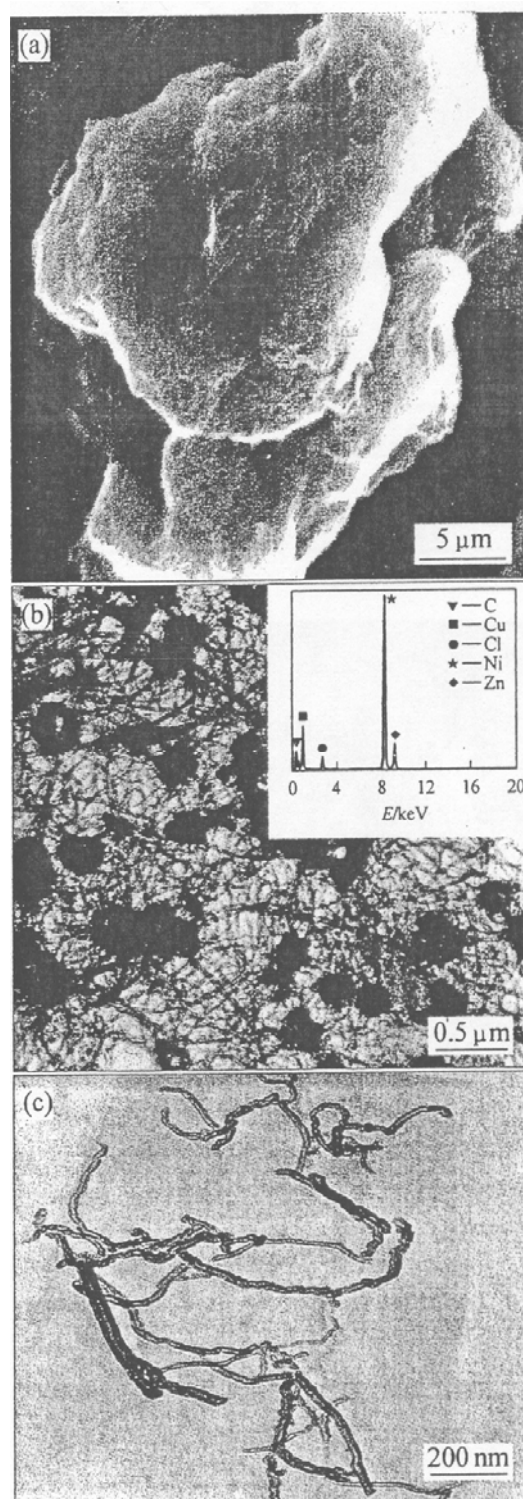


Рис. 20. Морфология и энерго-дисперсионная спектроскопия (EDS) полученных и очищенных MWNTs: *a* – агломераты в полученном MWNTs; *b* – кластеры в полученном MWNTs; *c* – очищенные MWNTs

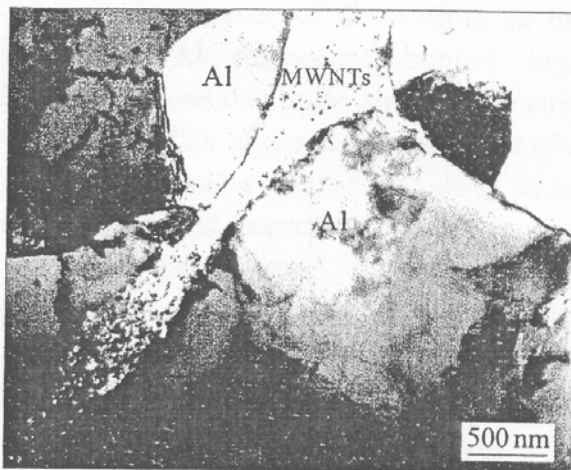


Рис.21. Изображение просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ) горячепрессованного композиционного материала

этом размер зерен матричного Al очень мелкий по сравнению с порошком Al. На рисунке видно наличие слоя MWNTs между частицами Al. На рис. 22, 23 представлены морфология разрушения и результаты спектроскопии горячепрессованных композиционных материалов и характер распределения MWNTs в композиционных материалах, полученных литьем под давлением.

микроагломераты в виде черных кластеров. Спектры EDS показали, что кластеры в основном содержат C, Si и Ni. После промывания полученных нанотрубок в концентрированных серной и азотной кислотах кластеры исчезали (рис. 20, с). На рис. 21 приведены результаты просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) горячепрессованных композиционных материалов. Из рисунка видно, что MWNTs распределены между частицами порошка Al, при этом размер зерен матричного Al очень мелкий по сравнению с порошком Al. На рисунке видно наличие слоя MWNTs между частицами Al. На рис. 22, 23 представлены морфология разрушения и результаты спектроскопии горячепрессованных композиционных материалов и характер распределения MWNTs в композиционных материалах, полученных литьем под давлением.

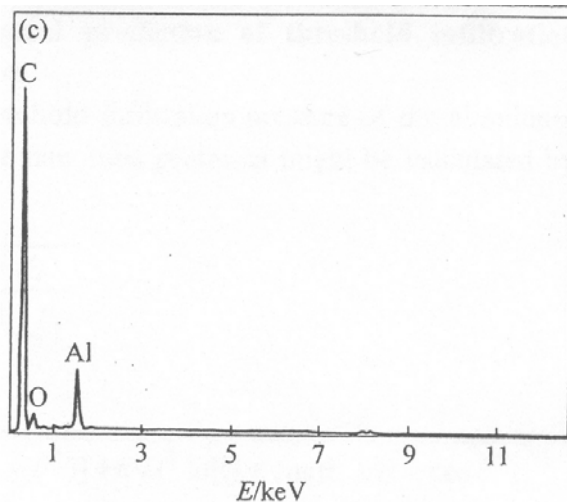
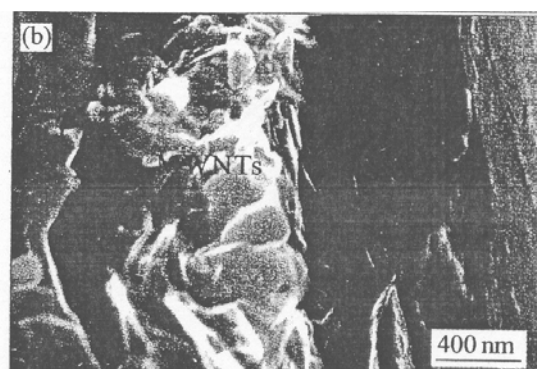
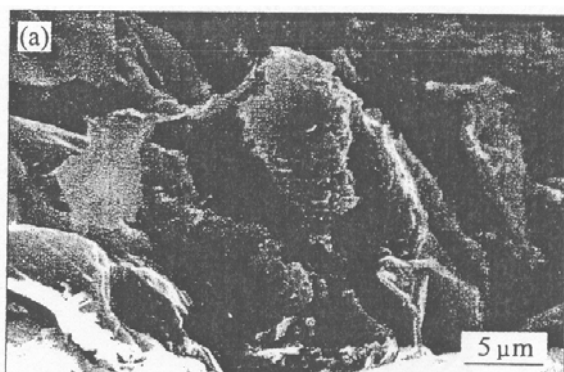


Рис.22. Морфология разрушения и EDS-анализ горячепрессованных композиционных материалов: а – агломераты MWNTs.; б – трещины вдоль агломератов MWNTs; с – EDS-анализ поверхности MWNTs

На рис.22 четко просматриваются агломераты MWNTs и трещины между агломератами и порошками Al, а также мостикообразование из нанотрубок углерода. EDS-анализ показывает присутствие углерода и Al на поверхностях агломератов MWNTs. Из рис. 23, *a* видно, что большое количество агломератов MWNTs не было инфильтровано Al, а на рис. 23, *b*

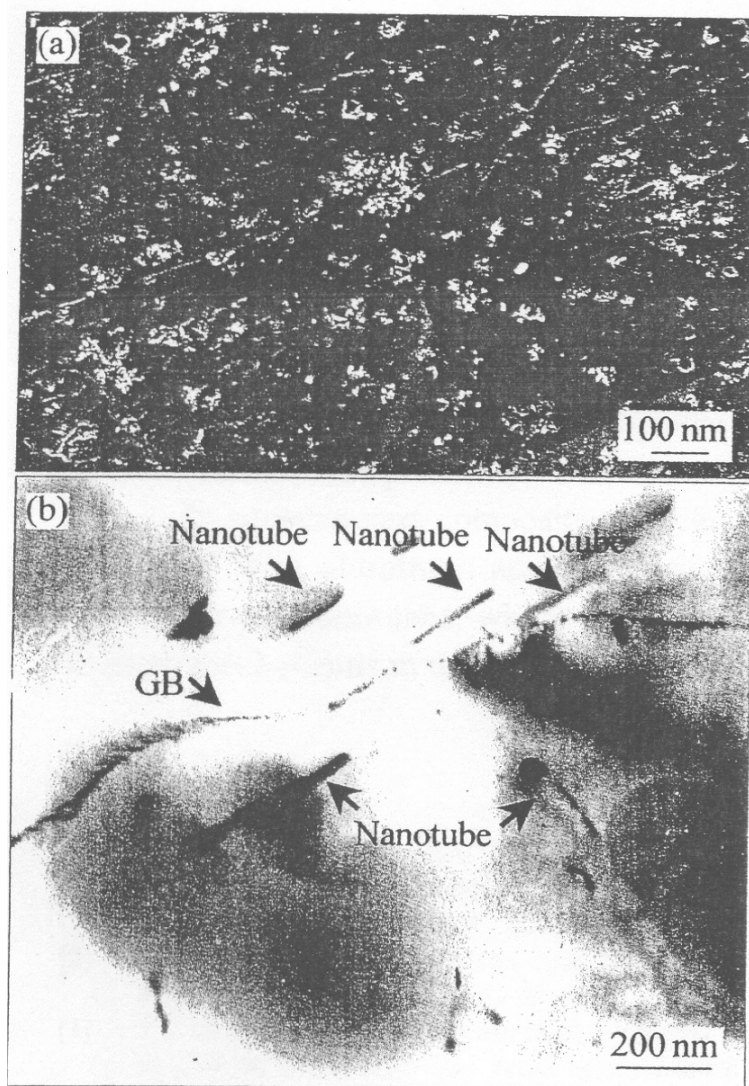


Рис. 23. Распределение MWNTs в композиционных материалах, полученных литьем под давлением: а – по результатам сканирующей электронной микроскопии; б – по результатам просвечивающей электронной микроскопии. (стрелки указывают на диспергированные нанотрубки)

показано, что несколько диспергированных нанотрубок обладают хорошими связями по поверхности раздела с зернами Al. На поверхности раздела отсутствовали даже микропоры. Кроме того, видно, что границы зерен взаимодействуют с MWNTs, подтверждая тем самым, что MWNTs могут пересекать

границы зерен Al в процессе отвердевания после инфильтрации. Поскольку количество дислокаций вокруг нанотрубок прямо связано с термическими остаточными напряжениями, можно сделать вывод, что отсутствие дислокаций в композиционных материалах MWNTs/Al вызывает небольшие остаточные напряжения, находящиеся в матричном Al вокруг нанотрубок.

1.20. Эффективность защиты от электромагнитных помех композиционного материала из плавленного кварца, армированного многостенными углеродными нанотрубками

В работе [25] в частотном интервале 26,5 – 40 ГГц исследована эффективность свойств электромагнитной защиты (EMI) композиционного материала из плавленного кварца, армированного MWNT. Результаты эксперимента показали, что эффективность защиты (SE) полученного композиционного материала чувствительна к величине объемной фракции MWNT и возрастала с увеличением содержания MWNT. Среднее значение величины EMI SE достигало 68 дБ у композиционного материала, состоящего из 10 об. % MWNT, показывая на возможность использования в промышленности при работе на установках, работающих на высоких частотах. При том же количестве наполнителя исследованный композиционный материал показал более высокие величины EMI SE по сравнению с композиционным материалом сажа/плавленный SiO₂, который легко насыщался при высоких частотах. Тем не менее, эксперименты подтвердили, что увеличение EMI SE композиционного материала MWNT/плавленный кварц способствовало увеличению удельной проводимости, приводящей к резкому повышению комплексной диэлектрической проницаемости при введении MWNT, проводящих электрический ток.

1.21. Армирование кальций-фосфатного цемента биоминерализованными углеродными нанотрубками

В Южно-китайском технологическом университете [27] биоминерализованные углеродные нанотрубки (CNT_s) получали выдержкой при замачивании карбоксил-содержащих CNT_s в модельной жидкости организма (SBF). После семидневной выдержки на внешних слоях стенок CNT_s происходило осаждение однородного слоя гидроксиапатита. Результаты показали, что при введении в кальций-фосфатный цемент (CPC) чистых CNT_s и

биоминерализованных в SBF CNT_s прочность при сжатии CPC возросла на 24 % и 120 %, соответственно. Прочность связи модифицированной поверхности раздела между биоминерализованной CNT_s и CPC значительно возросла при введении биоминерализованной CNT_s по сравнению с введением чистых углеродных трубок. На рис.24 и 25 приведены результаты TEM CNT_s после выдержки в SBF и результаты измерения прочности при сжатии.

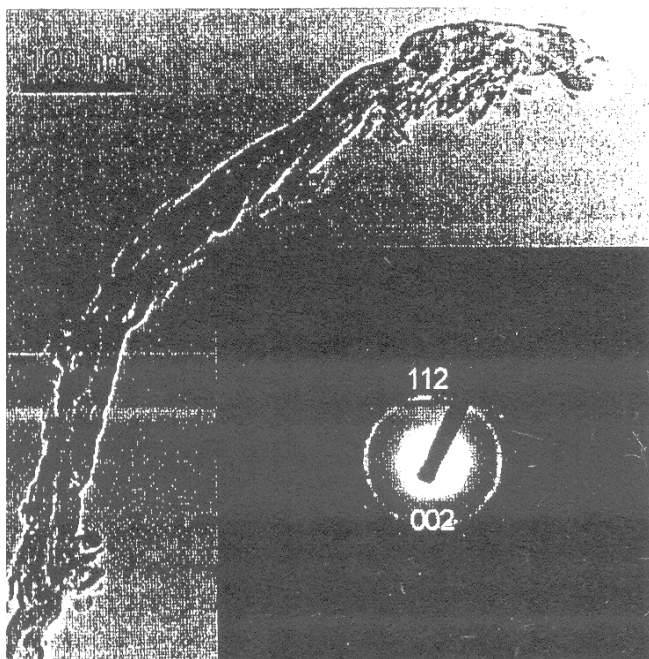


Рис.24. Результаты TEM CNT_s , выдержанных в течение 7 дней в SBF.

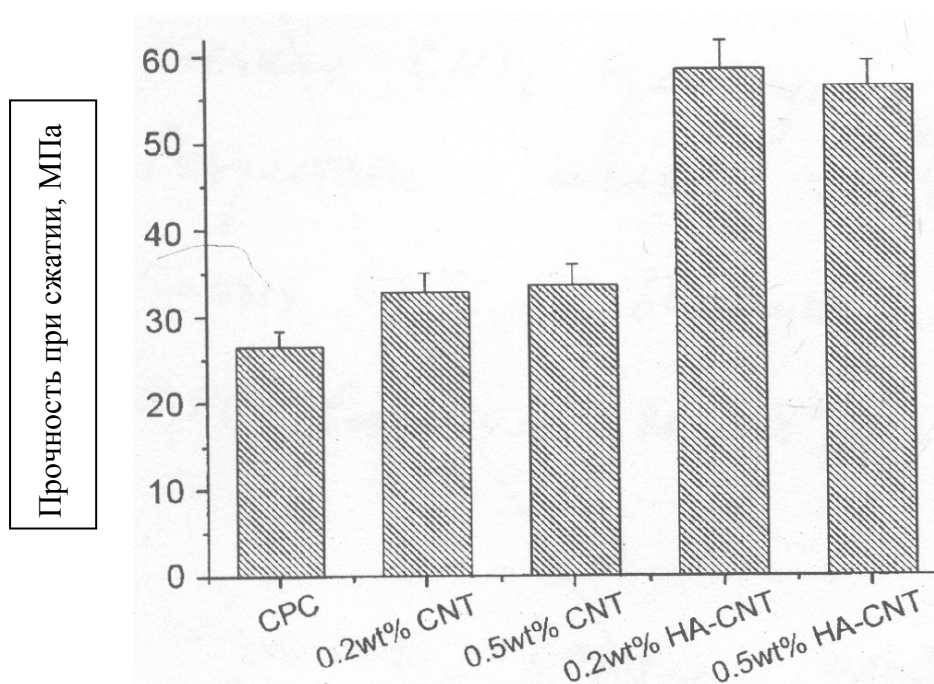


Рис.25. Прочность при сжатии CPC, модифицированного CNT_s и HA- CNT_s .

Как следует из рис.25, при введении 0,2 и 0,5 масс. % свежеполученных CNT_s прочность при сжатии цемента возросла ~ на 24 %. Введение биоминерализованных CNT_s (HA – CNT_s) резко повышало прочность при сжатии цемента.

1.22. Химическая модификация одностенных углеродных нанотрубок как способ получения наноматериалов с заданными свойствами

В институте проблем химической физики РАН (Россия) [28] установили, что углеродные нанотрубки – наноразмерный материал, обладающий уникальными физико-химико-механическими свойствами. На примере углеродных нанотрубок можно проследить четкую взаимосвязь пространственной структуры углеродного каркаса, электронной структуры и физико-химических свойств: нанотрубки могут быть одно-, двух- и многостенными, могут быть заполнены металлом или полупроводником с различной шириной запрещенной зоны, а в зависимости от диаметра и хиральности иметь различные химические свойства. Исходный материал нанотрубок представляет собой смесь различного строения нанотрубок, объединенных в пучки по 20 – 50 шт., что затрудняет их практическое использование. Поэтому стоит задача разработки методов разделения материала нанотрубок как на индивидуальные нанотрубки, так и по свойствам. Один из способов решения этой задачи – перевод материала нанотрубок в раствор с помощью химической функционализации с последующим их разделением известными способами. Представлены результаты изучения ковалентного взаимодействия однослойных углеродных нанотрубок с радикалами различной природы и нековалентного взаимодействия однослойных углеродных нанотрубок с амфифильными реагентами (ПАВ, каликсарены) и различного типа полимерами. Химическая модификация однослойных УНТ позволяет получать нанокпозиционные материалы на основе нанотрубок с новыми заданными свойствами. Проведенные исследования позволили разработать нанокпозиционные оптические материалы на основе однослойных углеродных нанотрубок и водорастворимых полимеров. Это пленки заданной толщины (5–100 мкм), оптически прозрачные в диапазоне 300 – 2000 нм, имеющие перспективы практического использования в виде принципиально новых нелинейно-оптических сред для применения их в качестве сверхбыстрых (пикосекундных и субпикосекундных) стабильных модуляторов световых потоков в лазерной физике и технике.

1.23. Функционализация углеродных нанотрубок – основа создания новых материалов с заданными свойствами

В МГУ им. М. В. Ломоносова (Россия) [30] установили, что важнейшая задача в разработке новых материалов с заданными свойствами на ос-

нове УНТ – определение степени функционализации трубок, т.е. количества карбоксильных групп, находящихся как на внешних, так и во внутренних полостях их поверхности. Эксперимент включал стадии синтеза допированных переходными металлами УНТ путем пиролиза инжескированных растворов металлоорганических прекурсоров в бензольно-этанольной смеси, очистки продуктов от примесей аморфизированных форм углерода и карбоксилирования многостенных УНТ обработкой в смеси минеральных кислот. Различные энергетические состояния металлических наночастиц позволили подобрать условия их селективного удаления из нанотрубок.

1.24. Синтез одномерных кристаллов в каналах одностенных углеродных нанотрубок

В МГУ им. М. В. Ломоносова (Россия) [31] показали, что одностенные УНТ вызывают огромный интерес исследователей во всем мире, благодаря уникальным электрическим свойствам нанотрубок, которые зависят от их диаметра и хиральности, а также от необычного механического поведения. Синтез композиционных материалов на основе одностенных УНТ путем их заполнения проводящими, оптическими или магнитными материалами позволяет создать новый класс наноразмерных материалов и наноструктур, служащих активными элементами электронных устройств и цепей. В работе исследовали контролируемый рост проводящих (CuI, AgI) и полупроводниковых нанокристаллов (CdS, PbS, Se, Te) в каналах УНТ диаметром 1 – 1,4 нм и их влияние на электронные свойства полученных одностенных УНТ, которые получали методом каталитического электродугового синтеза с последующей очисткой и окислением в потоке сухого воздуха при 500 °С в течение 30 мин. Внедрение различных соединений в каналы УНТ осуществляли капиллярным способом – пропиткой УНТ расплавами солей в вакууме (0,01 мбар) при температурах на 100 °С превышающих точку плавления соответствующей соли (AgI, Se, Te) с последующей медленной кристаллизацией наночастиц (до 0,02 °С/мин). Для заполнения одностенных УНТ частицами CdS или PbS использовали двухстадийный способ пропитки из расплава, состоящий в последовательной обработке открытых одностенных УНТ расплавом CdI₂ или PbI₂ в вакууме при 488 °С, а затем расплавом серы при 288 °С, в ходе которой происходила химическая реакция с образованием частиц CdS или PbS. Данные электронной микроскопии показали формирование одномерных нанокристаллов CuI, AgI, CdS, PbS, Se, Te в каналах одностенных УНТ с хорошо упо-

рядоченной структурой. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света показали, что внедренные во внутренний канал одностенных УНТ вещества оказывают непосредственное влияние на электронную структуру УНТ. Это проявилось в сдвиге характеристических RBM-и G-полос.

1.25. Адсорбция водорода на углеродных одностенных нанотрубках с позиции объемного заполнения микропор

В ООО "Нефтегазгеофизика", г. Тверь (Россия) [32] установили, что водород, как газ, позволяющий прекратить использование углеводородов в виде топлива и снизить вредное влияние на окружающую среду, привлекает все большее внимание ученых всего мира. Разработка систем его хранения необходима для создания аккумуляторов водорода в энергетических установках и, в частности, для работы ДВС. Однако при разработке аккумуляторов водорода возникает проблема использования его, так как он является газом с низкой энергией взаимодействия между молекулами. Увеличение адсорбируемости водорода возможно при использовании одностенных УНТ и углеродных нановолокон, при этом одностенные УНТ должны быть уложены пучком в триангулярной упаковке. Главный объем микропор образуется межтрубным пространством, а адсорбция водорода внутри одностенных УНТ была очень незначительной и в работе не учитывалась.

1.26. Формирование одномерных структур халькогенов (S, Se, Te) и сульфидов (CdS, PbS) во внутреннем канале одностенных углеродных нанотрубок

В МГУ им. М. В. Ломоносова (Россия) [36] определили, что нахождение внутри углеродных нанотрубок полости с диаметром от 0,5 нм делает возможным ее заполнение различными соединениями, что, с одной стороны, приводит к модификации структуры и, следовательно, изменению электронных и механических свойств самой углеродной трубки за счет образования нанокomпозиционного материала "соединение УНТ", а с другой стороны, к формированию квазиодномерных структур внедряемых соединений, свойства которых будут отличаться от свойств объемных соединений. Процессы интеркалирования в УНТ мало исследованы. В представленной работе исследовали возможность заполнения одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ), обладающих четко выраженной атомной

структурой, позволяющей в дальнейшем проводить корреляции между свойствами заполненных и незаполненных УНТ. Отработали методики интеркаляции в ОСНТ простых соединений, таких как S, Se, Te. Низкие температуры плавления халькогенов делают возможным заполнение ими ОСНТ из расплава в вакууме за счет капиллярного эффекта, для проявления которого с ОСНТ предварительно удалялись замыкающиеся сферы путем кратковременного отжига в потоке сухого воздуха. Последующее медленное охлаждение системы позволило добиться кристаллизации расплава во внутреннем канале ОСНТ. Внедрение CdS и PbS проводили через промежуточную стадию заполнения соответствующими иодидами, что связано с их низкой по сравнению с сульфидами температурой плавления, с последующим сульфидированием композиционных материалов ОСНТ в расплаве серы. Это оказалось первым примером проведения химической реакции во внутреннем канале предварительно полностью заполненных ОСНТ. Были получены образцы нанокomпозиционных материалов S @ ОСНТ, Se @ ОСНТ, Te @ ОСНТ, PbI₂ ОСНТ, CdI₂ @ ОСНТ, PbS @ ОСНТ и CdS @ ОСНТ, причем в случае последнего нанокomпозиционного материала удалось получить во внутренней полости ОСНТ хорошо закристаллизованный одномерный кристалл CdS. Заполнение ОСНТ и кристаллизация во внутреннем канале ОСНТ были доказаны методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

1.27. Кристаллическая структура, состав и магнитные свойства многостенных углеродных нанотрубок

В БГУИР (Белоруссия) [37] провели комплексное исследование кристаллической структуры, состава и удельной намагниченности многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Синтез проведен в режиме преимущественного роста МУНТ на подложках Si: концентрация ферроцена в p-ксилоле составляла 10 %, скорость инъекции смеси в зону реактора – 1 л/мин., температура – 870 °С, скорость потока аргона – 100 см³/мин, длительность процесса – 5 мин. При реализованных режимах синтеза на Si-подложках формировался массив вертикально ориентированных плотно упакованных углеродных нанотрубок. Такие же массивы по структуре и составу получали и на кварцевых стенках реактора для синтеза нанотру-

бок. Рентгеноструктурным анализом установили, что оба типа углеродных нанотрубок идентичны по составу и структуре (рис. 26).

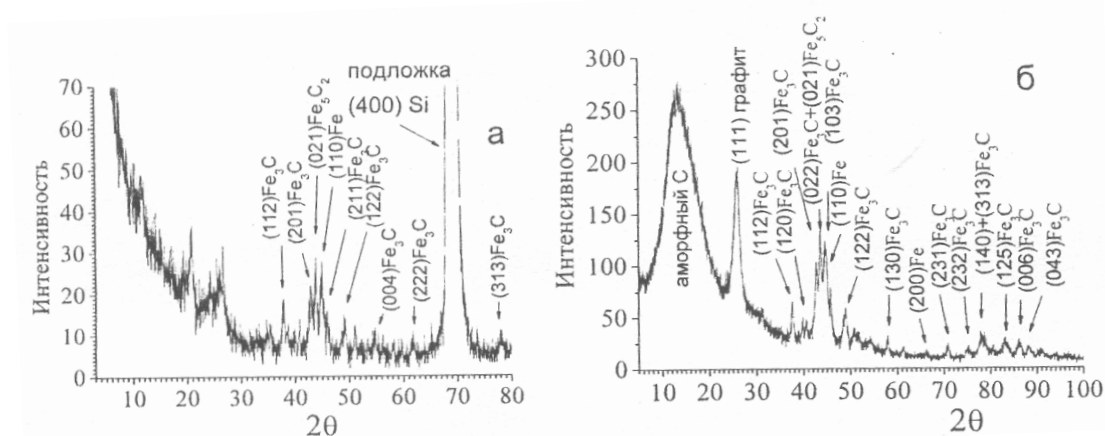


Рис.26. Рентгеновские дифрактограммы МУНТ: а – синтезированные на подложке Si; б – порошок со стенок реактора.

Разными методами определили соотношение выявленных входящих в композиционные материалы С – Fe₃C – Fe₅C₂ – Fe. Установили, что наночастицы Fe₃C, Fe₅C₂ и Fe наполнителя обладают достаточно большой дисперсностью размером 5–40 нм. Рентгеноструктурный анализ, замеры удельной намагниченности и результаты ЯМР показали, что Fe₃C составляет >90 % от всего наполнителя МУНТ. Параметры элементарной ячейки а, b и c Fe₃C в нанотрубках составили соответственно 0,452 нм, 0,508 нм и 0,672 нм. Измерения удельной намагниченности показали, что синтезированные углеродные нанотрубки с наполнением С – Fe₃C – Fe₅C₂ – Fe обладали обратимыми магнитными свойствами в диапазоне температур 78 К < T < 720 К. Определили эффективные магнитные поля на ядрах ⁵⁷Fe, входящих в состав компонентов наполнителя. Установили, что частицы железа в нанотрубках проявляют суперпарамагнитные свойства.

1.28. Композиционные материалы гидроксиапатит – углеродные нанотрубки для биомедицинского использования

В университете г. Кембриджа (Великобритания) [39] выяснили, что гидроксиапатит (НА) используют в клинических процессах в качестве заменителя костей и для их восстановления уже на протяжении более 25 лет. Однако недостаточная прочность при растяжении и трещиностойкость, по сравнению с натуральными костями, не позволяют использовать НА в костях, подвергающихся повышенным нагрузкам. Углеродные нанотрубки

(CNT_s) с высоким отношением длина/диаметр и с прекрасными механическими свойствами перспективны для упрочнения НА без снижения биоактивности и открывают тем самым новые возможности для клинического использования синтезированных композиционных материалов НА – CNT_s. В обзоре приведены сведения о технике и технологии синтеза НА – CNT_s, а также их недостатки, которые все еще остаются, несмотря на успешное внедрение в медицину этого материала.

1.29. Разработка гидроксиапатита с повышенными механическими свойствами за счет армирования углеродными волокнами

Для повышения трещиностойкости гидроксиапатита (НА) в качестве армирующего материала использовали углеродные нановолокна (CNF) [40]. Смесь порошков CNF/НА получали помолом в шаровой мельнице. Композиционные материалы CNF/НА спекали горячим прессованием при давлении 7,81 МПа и 15,6 МПа. Максимальная температура спекания составила 1200 °С. Механические свойства и физиологическую биосовместимость оценивали четырехточечным изгибом, индентацией и погружением образцов в модельную жидкость организма. Величина прочности композиционного материала НА/10 об. % CNF, спеченного при 15,6 МПа, составила 90 МПа, что соответствует прочности кости. Величина трещиностойкости композиционного материала CNF/НА была ~ в 1,6 раза выше, чем у НА. Равную с НА биоактивность получили в композиционных материалах CNF/НА.

1.30. Разработка композиционных материалов, содержащих углеродные нановолокна и нанотрубки

По сравнению с обычными армированными композиционными материалами, нанокомпозиционные материалы обеспечивают существенное увеличение значения модуля Юнга, термических и электрических свойств [41]. Исследовали микроструктуру, термические и электрические характеристики композиционного материала с полимерной матрицей, армированной наноструктурированным углеродом. Композиционные материалы синтезировали с углеродными нановолокнами и нанотрубками, полученными химическим осаждением из паровой фазы, в качестве армирующих материалов в полимерных матрицах. Количество наноармирующих материалов в различных матрицах составляло 1 – 5 масс. %. Исследовали проблемы,

связанные с диспергированием армирующего материала. Характер диспергирования нанозаполнителей в термопластиках, а также данные исследования микроструктуры и термической стабильности получили SEM, DTA – TG с EDX. Незначительное количество углеродных наполнителей, находящихся в системах с термопластичной матрицей, повышали термические, механические и электрические свойства композиционных материалов.

1.31. Уплотнение при горячем прессовании нанокomпозиционных материалов углеродные нанотрубки – металл – алюмомагнезиальная шпинель

При исследовании уплотнения при горячем прессовании композиционного материала с керамической матрицей, содержащей дисперсию в основном одностенных углеродных нанотрубок (CNT), 15 различных композиционных материалов CNT – Co/MgAl₂O₄, содержащих 1,2 – 16,7 об. % CNT, получали каталитическим химическим осаждением из паровой фазы [42]. Рост CNT с оксидным порошком позволил получить высокооднородное распределение CNT. Низкое содержание (до 5 об. %) CNT вызывало усадку (при температуре до 1100 °C), а повышенное содержание снижало свойства материала. При повышенных (1100 – 1300 °C) температурах CNT сдерживало усадку, и этот сдерживающий эффект возрастал с увеличением CNT. Предложили несколько объяснений, раскрывающих механические свойства CNT и их распределение (подобно перемычкам) внутри материала.

1.32. Получение и трибологические свойства композиционных материалов SiC/короткие углеродные волокна

В исследовательском институте передовых материалов (Япония) [42] композиционные материалы SiC/углеродное волокно получали введением 0 – 20 об. % коротких (3–5 мм) волокон с высоким содержанием графита в субмикронный порошок SiC и последующим часовым горячим прессованием при 2000 °C и давлении 40 МПа в среде аргона. Все образцы уплотняли до относительной плотности >98 %. Введение коротких углеродных волокон приводило к повышению трещиностойкости и одновременно к снижению прочности при изгибе, и этот эффект более заметно проявлялся с увеличением содержания волокон. Трибологические свойства материалов исследовали при скольжении блока по кольцу под нормальной нагрузкой 5 и 50 Н. Композиционные материалы SiC/углерод обладали хорошей износо-

стойкостью, но характеристики трения различались в зависимости от условий нагружения. При низких нагрузках вводимое волокно вызывало эффект смазки. При высоких нагрузках коэффициент трения композиционного материала был заметно ниже, чем монолитного SiC. При всех условиях синтезированный композиционный материал показал хорошую износостойкость.

1.33. Получение горячим прессованием композиционных материалов C/SiC с использованием различного содержания углеродных волокон в качестве армирующего элемента

В Шанхайском институте керамики (Китай) [43] однонаправленно армированные композиционные материалы C/SiC успешно синтезировали горячим прессованием при 1850 °С и 20 МПа, используя различные объемные фракции (28 – 55 об.%) волокон в качестве армирующего элемента. С увеличением объемной фракции волокна процесс уплотнения композиционных материалов значительно затруднялся и внутри пучка волокон оставались мелкие поры. Трещины как результат остаточных термических напряжений, обусловленных расхождением коэффициентов термического расширения матрицы и волокон, располагались в матрице. С увеличением содержания волокна механические свойства композиционного материала возрастали, и композиционный материал показывал некатастрофический характер разрушения за счет снижения остаточных термических напряжений и увеличения количества вытягиваемых волокон.

1.34. Термоэлектрические свойства углеродных нанотрубных структур

В работе [47] рассмотрены вопросы термоэлектрических свойств углеродных нанотрубных структур, сформированных в виде макроскопических матов и катодных покрытий. В совершенных (без дефектов) однослойных (ОУНТ) и многослойных (МУНТ) углеродных нанотрубках наблюдается баллистический перенос заряда вдоль трубки не только при низких, но даже при комнатной и более высоких температурах. Слабое электронфононное взаимодействие не препятствует переносу заряда на большие расстояния, равные длинам УНТ 0,5 – 2 мкм. Экспериментально обнаружили способность УНТ выдерживать сверхвысокую плотность тока, достигающую значений $10^9 - 10^{10}$ А/см², что почти на три порядка больше обычных значений плотности тока для высокопроводящих металлических материалов. К уникальному транспортному свойству УНТ относятся и гигантские значения холодной электронной эмиссии (в расчете на площадь

поперечного сечения УНТ), достигающие значения $1,5 \cdot 10^8$ А/см², что позволяет получать с катодов плотность токов $10 - 10^2$ А/см². Термоэлектрические явления для индивидуальных УНТ экспериментально пока не изучались. Это связано прежде всего с трудностями изготовления нанотермоэлемента и создания в нем теплового градиента по длине нанотрубки. Поэтому в настоящее время изучение термоэлектрических явлений осуществляется на гетерогенных структурах, состоящих из смеси различных видов пакетов ОУНТ, МУНТ и связок, скомпактированных в макроскопические маты-ковры (пластины размером $1 \times 2 \times 0,1$ мм). Приведены измерения термоЭДС (S) на образцах в виде матов, полученных из перепутанных связок однослойных УНТ, синтезированных при использовании иттриевого катализатора ($M - Y$), где $M = Mn, Cr, Co, Ni$; $M - 4$ ат. %, $Y - 1$ ат.%. На рис.27 представлены типичные значения S в области температур $10 < T < 400$ К (наличие $M - Y$ катализатора отмечено на кривых).

Результаты измерения термоЭДС оказались неожиданными: большая положительная величина $S(300K) \sim +(40 - 60)$ мкВ/К и сильная нелинейная температурная зависимость $dS/dT > 0$. Этот результат сильно контрастирует со значением $S(300K) = -4$ мкВ/К для монокристаллического графита, для которого наблюдается почти линейная температурная зависимость $S/(T)$.

Исследовали термоэлектрические свойства в углеродной нанотрубной структуре, полученную в плазме электрической дуги и состоявшую из связок многослойных нанотрубок диаметром $10 - 16$ нм. Размер диаметра связок составил $50 - 90$ нм. Пространство между связками было заполнено аморфным углеродом. Значения термоЭДС представлены на рис. 28.

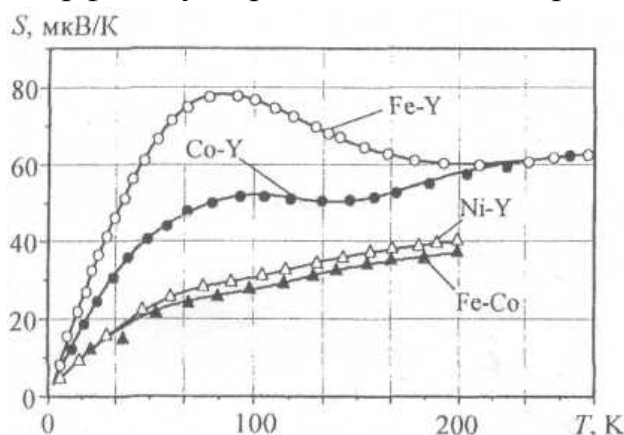


Рис.27. Температурная зависимость коэффициента Зеебека (S) для различных нанотрубных образцов коврового типа, полученных из нанотрубок, легированных указанными на кривых элементами

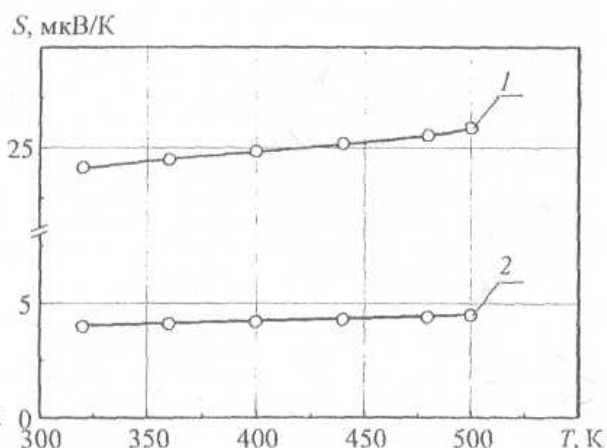


Рис.28. Температурная зависимость термоЭДС: 1 – нанотрубной структуры, 2 – монокристаллического графита

В диапазоне 300 – 500 К термоЭДС нанотрубной структуры пре-
высило значение термоЭДС монокристаллического графита в 7 – 8 раз.
Были высказаны идеи о том, что для повышения термоЭДС необходимо,
чтобы материал имел квантово-решеточную структуру и большие актив-
ные площади межфазных и межзеренных границ. Нанотрубная структу-
ра вполне подходит под это определение, так как состоит из многослой-
ных углеродных нанотрубок размером 10 – 15 нм, которые в свою оче-
редь сформированы в пакеты-связки диаметром 50 – 100 нм. Материал
пористый, плотность его составляет 77 % от плотности графита. Удель-
ная плотность внутренней поверхности нанотрубной структуры достига-
ла значений 120 – 130 м²/г.

ТермоЭДС углеродных наноструктур очень чувстви-
тельна к физической адсорбции молекул Н₂, О₂, N₂, NH₄, что по-
зволяет использовать нанотрубный материал в качестве датчиков молекулярных газо-
вых веществ. На рис.29 показаны значения S для образцов (матов) из однослойных угле-
родных нанотрубок в зависимости от давления Н₂ при 500 °С.

Коэффициент Зеебека отрицателен, что указывало на металличе-
скую проводимость нанотрубок, характерную для перколяционных элек-
трических систем. Данные рис. 29 (кривая 1) свидетельствуют о том, что
образцы быстро насыщались Н₂ до значений 0,5 масс.% Н₂, когда давле-
ние повышалось всего до 40 Торр. Затем при увеличении давления на-
блюдалось более слабое насыщение образцов молекулярным водородом.
ТермоЭДС (кривая 2) почти монотонно возрастала по мере повышения
давления водорода и изменялась в пределах от 48 до ~55 мкВ. Первона-
чальное резкое увеличение массы Н₂ в образцах связывается с адсорбцией
молекулярного водорода на внутренних и внешних продольных желоб-
ках, образованных при упаковке однослойных УНТ в связки. Расчетным
путем показали, что эти межтрубные каналы и поверхностные желобки
имеют наиболее высокие значения энергии адсорбции, равные 0,174 и

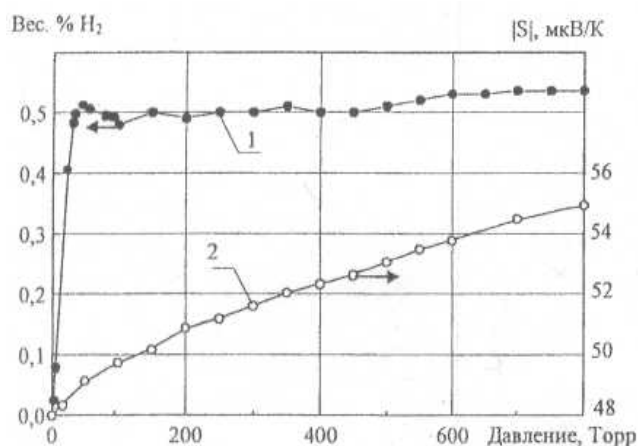


Рис.29. Зависимость весового содержания Н₂ от давления Н₂ в измерительной камере:
1 – в образцах (матах); 2 – величина термоЭДС

0,114 эВ, соответственно. Именно эти места в первую очередь заполнялись молекулами H_2 в нанотрубных матах при давлении H_2 до 40 Торр.

1.35. Упрочнение матричного муллита многостенными углеродными нанотрубками

В работе [48] приведены сведения о получении плотных композиционных материалов, состоящих из многостенных углеродных трубок (MWNT) и матричного муллита горячим спеканием под давлением исходных порошков $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и MWNT. В образцах, спеченных при 1600 °С, введение 5 об.% MWNT приводило к увеличению прочности при изгибе на 10 % и трещиностойкости на 78 %, соответственно, по сравнению с показателями монолитного муллита. По результатам исследования микроструктуры предложили механизм упрочнения. Разломанные нанотрубки и вытягивание MWNT на поверхность раздела способствовали передаче нагрузки от матричного муллита к нанотрубкам, приводя к увеличению механических свойств.

1.36. Влияние размера частиц на биосовместимость углеродных наноматериалов

В зависимости от способа и места использования (от медицины до электроники) вероятность устойчивости наноматериалов быстро возрастает [49]. Существует несколько способов исследования, когда устойчивость материалов играет важную роль: наиболее важные – дермальный контакт и ингаляция. При изучении дермальной токсичности кератиноцитов мышей исследовали влияние ячеистой структуры материалов на основе углерода с диаметром пор от микро – до наноразмеров. Исследованные углеродные материалы включали углеродные волокна (CF; диаметр 10 мкм), углеродные нановолокна (CNF, диаметр 100 нм), многостенные углеродные нанотрубки (MWNT; диаметр 10 нм) и одностенные нанотрубки (SWCNT; диаметр 1 нм). CF и CNF незначительно влияли на жизнедеятельность клеток, однако, MWCNT и SWCNT снижали срок жизнедеятельности до 48 ч с полной остановкой митохондриальной функции через 72 ч. После 24 ч выдержки клетки с MNCNT содержали в три раза больше реактивного кислорода, чем клетки с SWCNT. Результаты исследований подтвердили, что токсичность углеродного материала зависела от его размера и состава.

1.37. Композиционные материалы с керамической матрицей углеродные нанотрубки/ Si_3N_4 , полученные процессом реакционного связывания

В работе [50] приведены сведения о получении композиционных материалов углеродных нанотрубок (CNT)/ Si_3N_4 процессом реакционного связывания при 1550 °С. XRD, SEM и TEM исследовали фазовый состав, химическую совместимость, механические и электромагнитные свойства синтезированных композиционных материалов, которые в основном состояли из $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ со следами непрореагировавшего кремния. Между CNT и матричным Si_3N_4 установили наличие существования хорошей химической совместимости. У композиционного материала с 1,0 масс.% CNT величины прочности при изгибе, микротвердости (по Виккерсу) и трещиностойкости составили 280 МПа, 8,2 ГПа и $2,3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$, соответственно. Синтезированные композиционные материалы обнаружили микроволновое рассеяние при 8 – 12 ГГц (общепринятое обозначение X-полосы). Величина пика пропускания частот достигала 7 децибелл (при 10 ГГц), показывая тем самым, что композиционные материалы перспективны при исследовании электромагнитной адсорбции. На рис.30 приведен внешний вид CNT по данным TEM и HRTEM, на рис.31 – результаты XRD композиционного материала, полученного реакционным связыванием при 1550 °С.

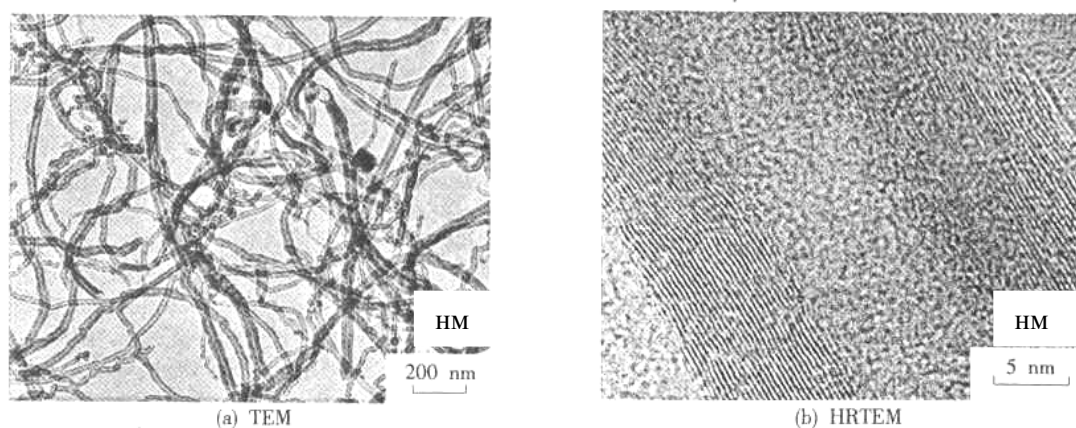


Рис.30. Микрофотографии углеродных нанотрубок (CNT): *a* – по данным TEM (просвечивающая электронная микроскопия); *b* – по данным HRTEM (высокорастворяющая просвечивающая электронная микроскопия)

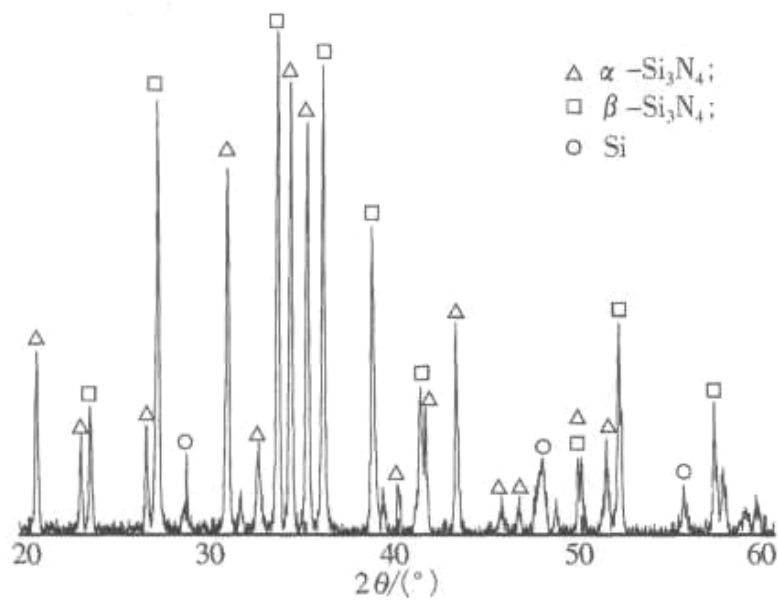


Рис.31. Результаты сканирующей электронной микроскопии (SEM) поверхности разрушения композиционного материала CNT/Si₃N₄, полученного реакционным связыванием при 1550 °С

На рис.32 и 33 приведены результаты исследований микроструктуры поверхности разрушения и данные микроволнового рассеяния реакционно-связанных композиционных материалов.

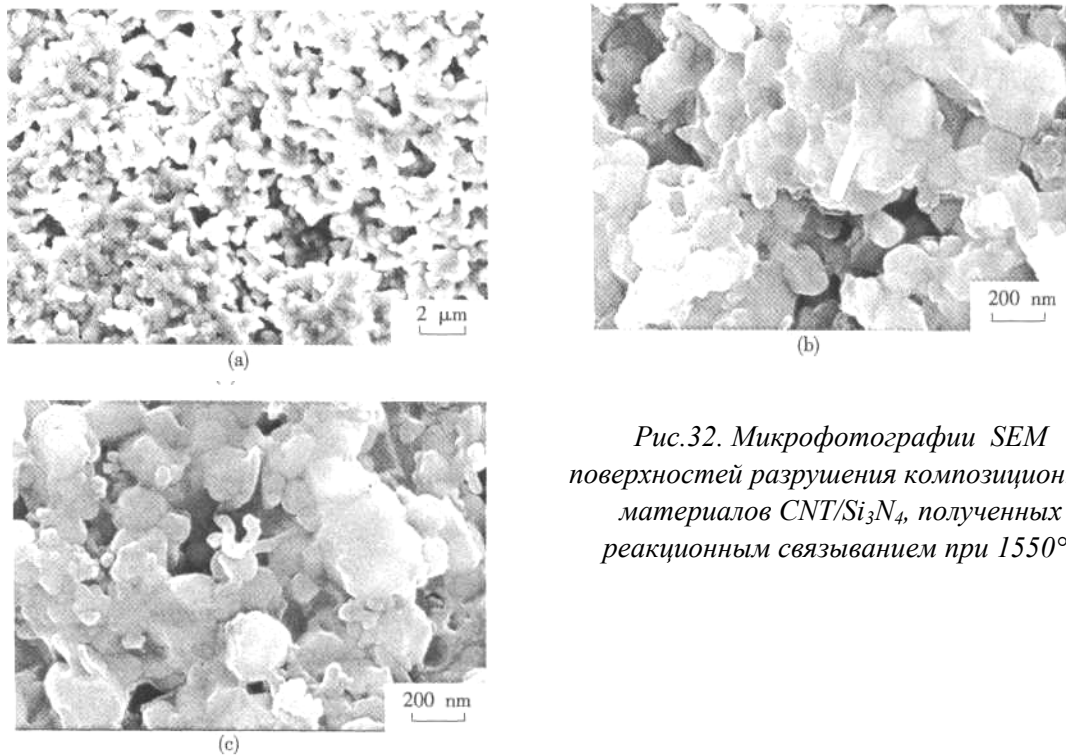


Рис.32. Микрофотографии SEM поверхностей разрушения композиционных материалов CNT/Si₃N₄, полученных реакционным связыванием при 1550°С

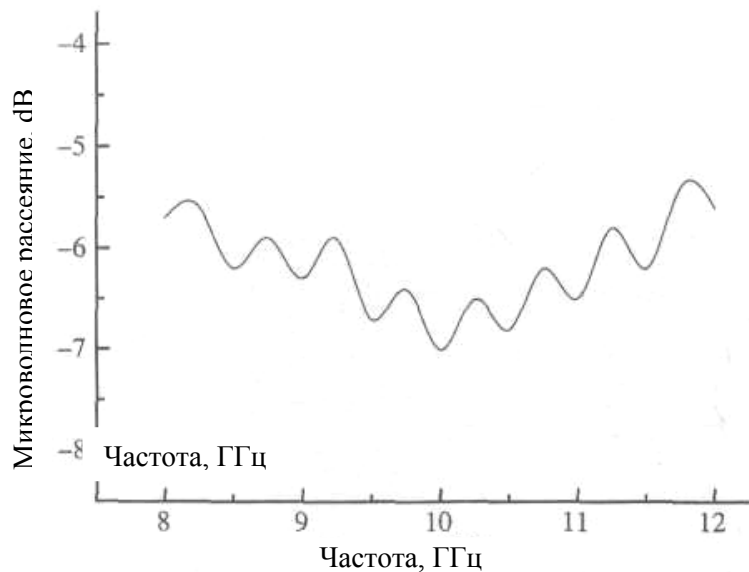


Рис.33. Микроволновое рассеяние реакционно-связанного композиционного материала CNT/Si_3N_4

1.38. Уплотнение композиционных материалов многостенными углеродными нанотрубками (MWNT)/TiN с повышенными термическими свойствами

В работе [51] описывается метод спекания в плазме искрового разряда плотных композиционных материалов MWNT/TiN с различным содержанием MWNT. Теплопроводность (K) материала возрастала с увеличением количества вводимых MWNT и температуры. При наличии 5 масс.% MWNT, при температуре 703 К величина (K) возрастала на 97 % по сравнению с величиной (K) TiN. Высокая теплопроводность MWNT, хорошие свойства поверхности раздела и гомогенная дисперсия MWNT – основные причины увеличения теплопроводности композиционного материала MWNT/TiN.

1.39. Упрочнение матричного муллита многостенными углеродными нанотрубками

Плотные композиционные материалы, состоящие из многостенных углеродных нанотрубок (MWNT) и матричного муллита, получали горячим спеканием под давлением исходных порошков Al_2O_3 , SiO_2 и MWNT [48]. В образцах, спеченных при 1600 °С, введение 5 об.% MWNT приводило к увеличению прочности при изгибе на 10 % и трещиностойкости на 78 %, соответственно, по сравнению с монолитным муллитом. Разломан-

ные нанотрубки и вытягивание MWNT на поверхности раздела способствовало передаче нагрузки от матричного муллита к нанотрубкам и увеличению механических свойств композиционных материалов.

1.40. Многостенные углеродные нанотрубки с покрытием из nano-ZrO₂: характеристики наноструктуры, изучение цитотоксичности и выщелачивания

В работе [52] представлено исследование многостенных углеродных нанотрубок MWNT с покрытием из наноразмерных частиц ZrO₂, полученных гидротермальным синтезом MWNT в водном растворе Zr(OH)₄ при 240 °С в автоклаве из нержавеющей стали, футерованном тефлоном. Полученные порошки сушили 12 ч при 70 °С. MWNT смешивали с промышленным nano-ZrO₂ и спекали до относительной плотности 90% с исследованием цитотоксического эффекта экстракта образцов. Экстракты получали смешиванием образцов в культуре в течение одной недели при 37 °С при одновременном замере величины pH. В полученных экстрактах определяли содержание ионов Ca, P, Fe, Zr и Y. На рис.34 – 36 приведены результаты исследования материалов методами FTIR, XRD и спектроскопией комбинационного рассеяния света (раман-спектроскопия).

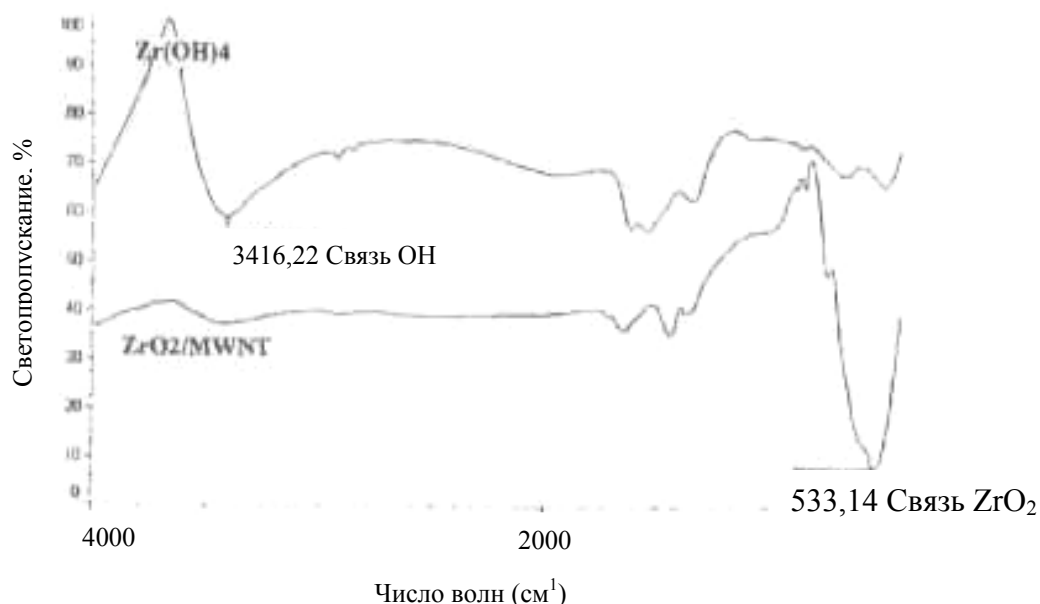


Рис.34. Спектры FTIR Zr(OH)₄ и ZrO₂, покрывающих MWNT

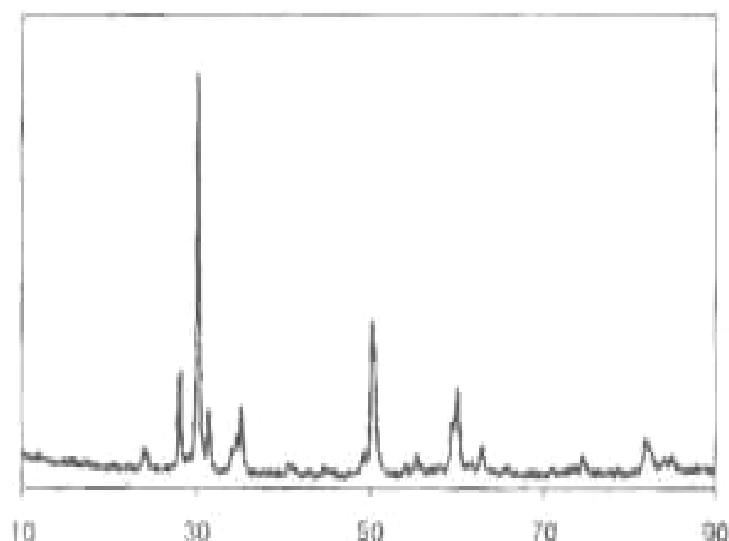


Рис.35. Результаты XRD ZrO_2 , покрывающего MWNT

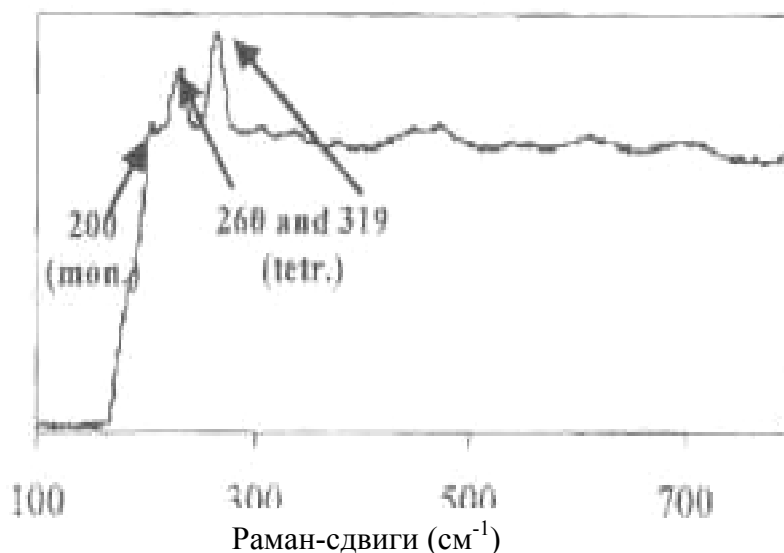


Рис.36. Раман-спектры ZrO_2 , покрывающего MWNT

Результаты FTIR показали, что произошла гидротермальная реакция, в результате которой получили ZrO_2 вместе с нанотрубками. Комбинированные результаты XRD и спектроскопии комбинационного рассеяния света показали, что ZrO_2 в продукте находился в тетрагональной модификации вместе с небольшим количеством моноклинной сингонии. На XRD-спектрах два пика по обе стороны самого интенсивного пика, соответствовали пикам моноклинной ZrO_2 и самый интенсивный пик соответствовал (101) рефлексии тетрагональной ZrO_2 или (111) рефлексии кубической ZrO_2 . Результаты атомно-силовой микроскопии показали, что средний размер зерен ZrO_2 составил 35 нм.

На рис.37 и 38 представлены спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и результаты TGA (термогравиметрического анализа).

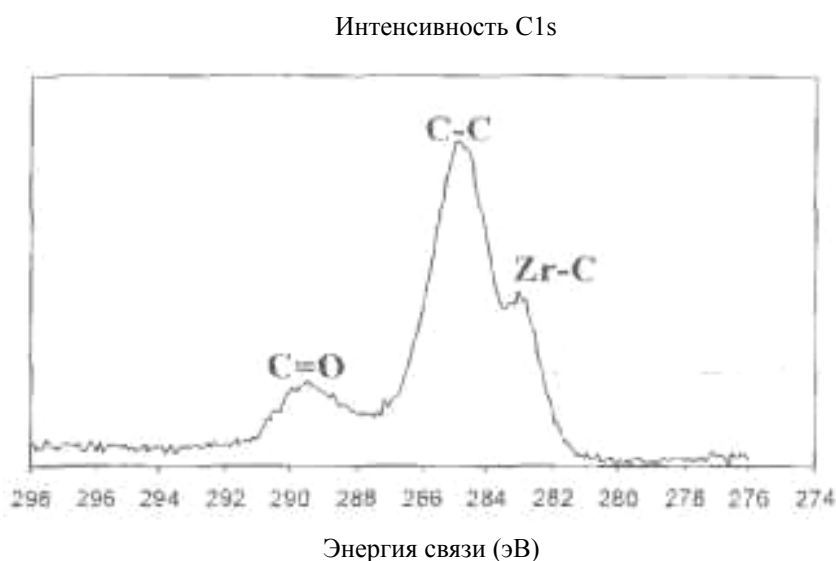


Рис.37. Результаты EELS (спектроскопии энергетических потерь электронов) ZrO_2 , покрывающего MWNT

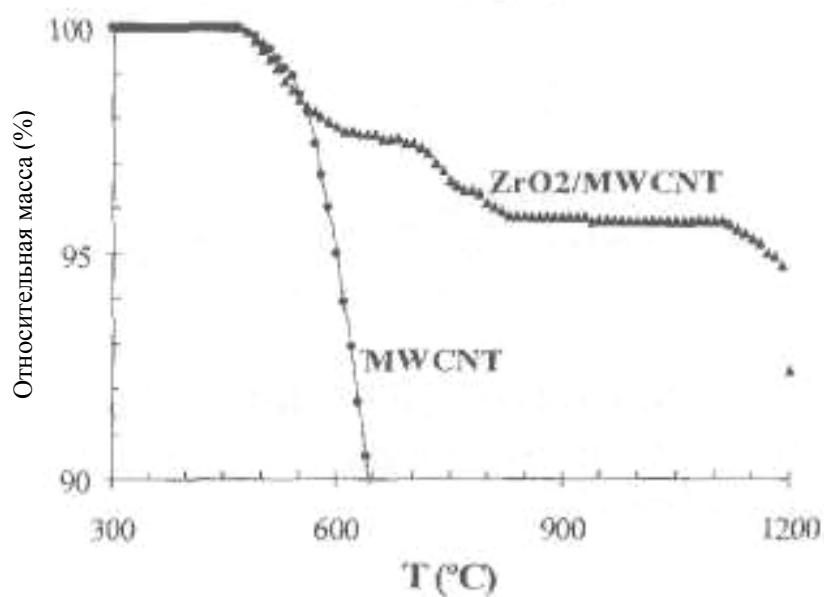


Рис.38. Термогравиметрический анализ ZrO_2 , покрывающего MWNT

Комбинированные спектры XSP и EELS показали, что Zr располагается на поверхности MWNT, образуя связи Zr – C, а спектры EELS показывают на наличие слабых пиков, соответствующих Zr на стенках. Ис-

следование биосовместимости показало, что в образцах MWNT с покрытием из нано-ZrO₂ не отмечено значительных изменений в pH, цитотоксичности и в выщелачивании.

1.41. Спекание и свойства композиционного материала с матричным MoSi₂, армированного углеродными нанотрубками

Углеродные нанотрубки (CNT) вводили в матричный MoSi₂ с целью получения композиционного материала CNT – MoSi₂ для проведения спекания в плазме искрового разряда [55]. В качестве диспергатора использовали C₁₂H₂₅SO₃Na (додекансульфонат натрия). Процесс подготовки дисперсии CNT в MoSi₂ приведен на рис.39.

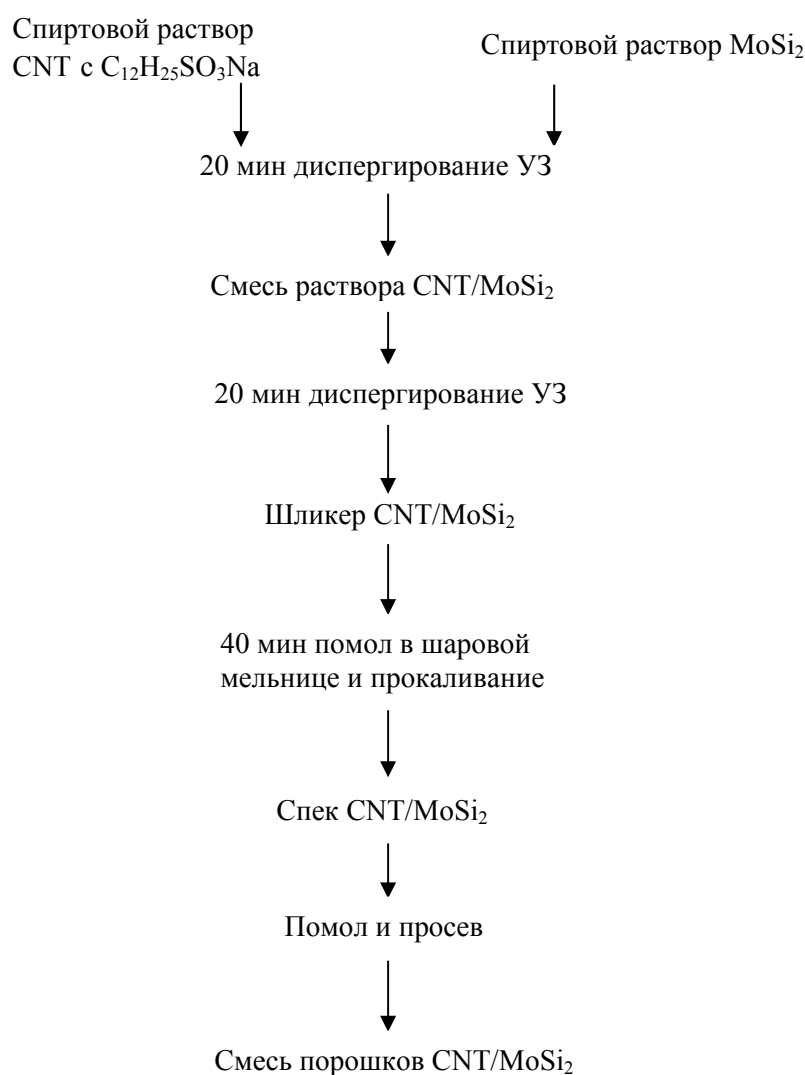


Рис.39. Процесс диспергирования CNT в MoSi₂

Композиционные материалы из матричного MoSi_2 , армированного CNT, получали 15 мин спеканием смеси порошков в плазме искрового разряда при 1200°C . Влияние содержания CNT на пористость показано на рис.40. Пористость образцов, армированных CNT, была всегда выше, чем у чистых образцов MoSi_2 , однако, пористость снижалась с увеличением содержания CNT в композиционном материале с добавкой CNT.

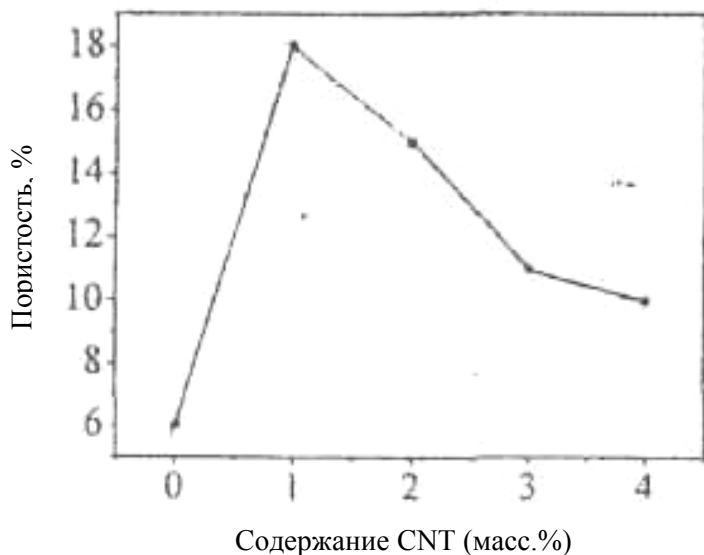


Рис.40. Зависимость пористости от содержания CNT в композиционном материале

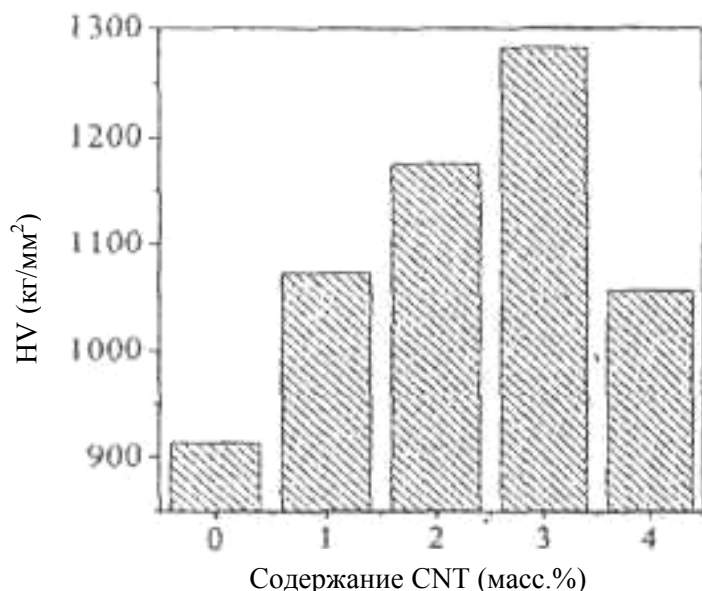


Рис.41. Зависимость микротвердости (HV) от содержания CNT в композиционном материале

С увеличением содержания CNT, если дисперсия была хорошей, поры заполнялись CNT, в связи с чем пористость снижалась. Влияние содержания CNT на микротвердость (по Виккерсу) приведена на рис.41.

С увеличением содержания CNT микротвердость вначале возрастала, а затем снижалась и достигала максимальной величины (1283 кгс/мм^2) при 3 масс.% CNT, что в 1,4 раза выше, чем у чистого образца. Плотность и эффект армирования волокном сильно возрастали при содержании CNT <3 масс.%.

Когда содержание CNT возрастало, срастание CNT способствовало снижению отношения длина/диаметр и разрушало волокно, что приводило к снижению микротвердости.

На рис.42 и 43 показана зависимость прочности при изгибе и трещиностойкости от содержания CNT.

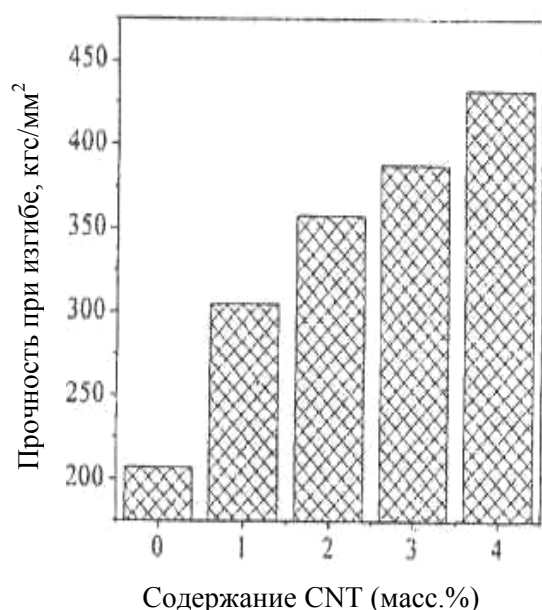


Рис.42. Влияние содержания CNT на прочность при изгибе

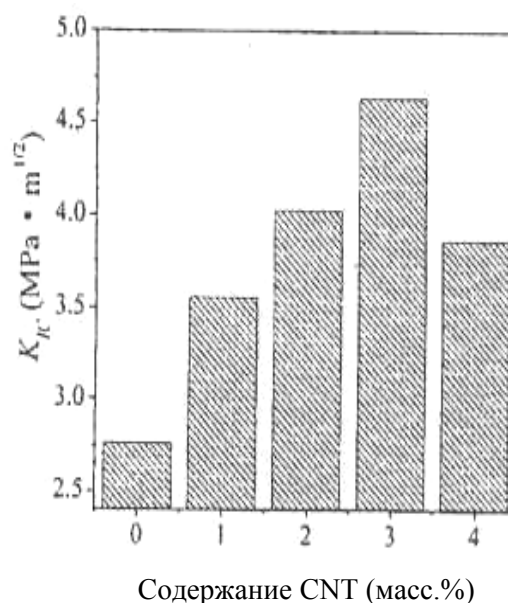


Рис.43. Влияние содержания CNT на трещиностойкость

CNT значительно увеличивали прочность при изгибе: с увеличением содержания CNT размер зерен снижался, что приводило к снижению пористости и увеличению прочности композиционного материала CNT – MoSi₂. Из рис.43 видно, что трещиностойкость резко возрастает с увеличением содержания CNT, при этом величина K_{1c} была в 1,5 раза выше, чем у чистого образца, когда в матричный MoSi₂ вводили 3 масс.% CNT.

1.42. Электромеханические и термические свойства композиционного материала из Al₂O₃, армированного многостенными углеродными нанотрубками (MWNT)

В Китайском университете Tsinghua [56] исследовали электромеханические и термические свойства композиционных материалов, армированных различным количеством многостенных углеродных нанотрубок. Исходный Al₂O₃ с помощью УЗ вначале смешивали в этаноле с 5 и 10 об.% MWNT с последующим влажным просевом, а затем 24 ч дополнительно смешивали в шаровой мельнице. После сушки смесь порошков спекали при 1450 °С в плазме искрового разряда (вакуум, графитовая форма) при давлении 50 МПа до получения относительной плотности ~98 %. В табл. 5 приведены электрические, механические и термические свойства композиционных материалов MWNT/ Al₂O₃.

Таблица 5

Электрические, механические и термические свойства композиционных материалов MWNT/Al₂O₃

Материал	Трещиностойкость (МПа·м ^{0,5})	Прочность при изгибе (МПа)	Электропроводность (См/м)	Теплопроводность при обычной температуре (Вт/м·К)
Al ₂ O ₃	3,20	340	1,79*10 ⁻¹²	31,16
5 об.%MWNT/ Al ₂ O ₃	4,44	419	1,285	30,01
10 об.% MWNT/ Al ₂ O ₃	3,90	396	5,000	24,03

Как видно из табл. 5, увеличение содержания MWNT приводило к резкому повышению электропроводности. SEM показала на гомогенность распределения MWNT в матрице, а связь MWNT с зернами Al₂O₃ создавала прочную перколяционную структуру на границах зерен, обеспечивая прохождение электрических зарядов через композиционный материал. Характер увеличения электропроводности с увеличением объемного процентного содержания MWNT резко отличался от поведения композиционных материалов с металлическим матричным CNT, когда электропроводность снижалась с увеличением содержания углеродных нанотрубок. Трещиностойкость и прочность при изгибе Al₂O₃ повышалась при введении 5 об.% MWNT,

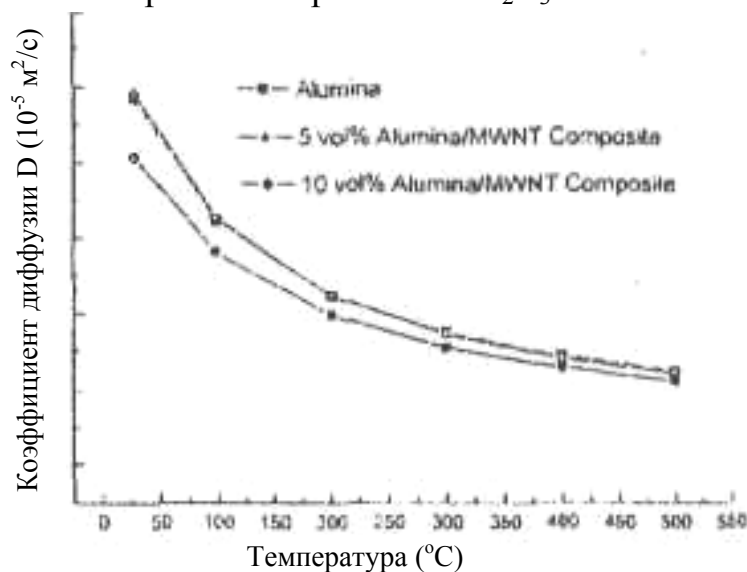


Рис.44. Температурная зависимость коэффициента диффузии D , измеренного вдоль толщины образца в форме диска в интервале 25 – 500 °С

но эти значения были ниже, чем при введении 10 об.% MWNT, что было обусловлено меньшей агломерацией CNT, ухудшающей механические свойства. Характер разрушения был межзеренным, при этом MWNT располагались в основном на межзеренных позициях. Хорошая связь между MWNT и зернами Al₂O₃ может быть одним из механизмов, повышающих механические свойства. Кроме

того, механизм упрочнения волокна за счет мостикообразования трещин и вытягивание MWNT дополнительно способствовали повышению механических характеристик композиционных материалов. Результаты замеров теплопроводности образцов при 25 – 500 °С приведены на рис.44, а при обычной температуре – в табл.5.

1.43. Влияние многостенных углеродных нанотрубок (MWCNT) на электрические и диэлектрические свойства керамики из ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3

В Китайском университете Tsinghua [57] спеканием в плазме искрового разряда получили композиционные материалы MWCNT/3 Y-TZP (тетрагональный поликристаллический ZrO_2 , стабилизированный 3 мол.% Y_2O_3) с различным содержанием MWCNT. Исследовали влияние MWCNT на электрические и диэлектрические свойства композиционного материала при обычной температуре. Установили, что проводимость на постоянном токе композиционного материала показывала типичные перколяционные характеристики с очень низким перколяционным порогом между 1 и 2 масс.% содержания MWCNT. Диэлектрическая проницаемость значительно возрастала, когда содержание MWCNT было близко к перколяционному порогу, что обусловлено диэлектрической релаксацией и эффектом поляризации пространственного заряда перколяционного эффекта.

1.44. Углеродные нанотрубки в керамических композиционных материалах

В Шанхайском институте керамики [Китай] установили, что эффективное использование углеродных нанотрубок (УНТ) сильно зависит от возможности равномерно диспергировать УНТ в матрице и от межповерхностного взаимодействия. Для модифицирования поверхности УНТ использовали ПАВ и кислотную обработку, после чего обработанные УНТ вводили в различные керамические матрицы, включая оксидную и нитридную керамику. Изготовление иммобилизованных керамических материалов наночастицами УНТ не только улучшало равномерное распределение УНТ в керамической матрице, но и упрочняло соединение двух фаз. Замеры механических свойств подтвердили повышение трещиностойкости композиционных материалов с УНТ. Введение 0,1% УНТ в Al_2O_3 увеличивало трещиностойкость в 1,6 раза, с 3,7 до 4,9 МПа·м^{0,5}. Трещиностойкость композиционного материала 1% УНТ/ $BaTiO_3$ (1,65 МПа·м^{0,5}) была в 2,4 раза выше, чем у чистого $BaTiO_3$ (0,68 МПа·м^{0,5}), а трещиностойкость композиционного УНТ/ TiN составила 3,81 МПа·м^{0,5}, что в 1,6 раза больше, чем у чистого (2,45 МПа·м^{0,5}).

1.45. Новые композиционные материалы Si₃N₄/углеродные нанотрубки

В институте технической физики и материаловедения Бухареста (Румыния) [59] горячим изостатическим прессованием получили композиционные материалы с матричным Si₃N₄, упрочненным углеродными нанотрубками. Процесс проводили, избегая повреждения нанотрубок при спекании. Этот способ обеспечил их сохранение даже в агрессивной среде при 1700 °С и давлении газа 20 МПа. Электронная микроскопия показала, что после обработки при низком и высоком давлениях углеродные нанотрубки имели хорошее сцепление с зернами Si₃N₄. Нанотрубки были не только локализованы на поверхности зерен, но в некоторых случаях были даже хорошо интегрированы с зернами Si₃N₄. Материалы с более высокой прочностью могут быть получены за счет увеличения давления азота.

1.46. Использование наноустройств для исследования синергизма между Cs и углеродными нанотрубками

В работе [60] приводится доказательство того, что углеродные нанотрубки (CNT) могут быть равномерно покрыты очень тонким слоем, даже монослоем, керамики SiCN, полученной из полимера, простым процессом пропитки поверхности CNT жидким прекурсором с последующим пиролизом. Керамическое покрытие связывает CNT друг с другом, что подавляет деформацию ползучести, которая имеет место без керамической связи. Исследовали влияние керамического покрытия на двух функциональных свойствах CNT – электролитическом сверхвысоком емкостном сопротивлении и электрохимико-механической активации. Результаты по эквивалентной поверхностной емкости углеродных пластин оказались неожиданными, так как керамическое покрытие увеличивало поверхностную емкость нанотрубчатых структур. Возбуждение, наводимое емкостными зарядами, также повышалось, хотя основное влияние покрытия – подавление сдвига возбуждения, наблюдаемого в несвязанных структурах CNT. Толщина покрытия SiCN на CNT составила примерно один монослой.

1.47. Строение углеродных нанотрубок

Нанотрубки и фуллерены [38] (новая форма углерода, открытая в 1985г., с молекулярной формулой C₆₀ или C₇₀ представляет собой замкну-

тую сферу, составленную из правильных пятиугольников и шестиугольников с атомами углерода в вершинах) можно назвать общим термином углеродные каркасные структуры, представляющие собой большие (а иногда гигантские) молекулы, состоящие исключительно из атомов углерода. Главная особенность этих молекул – это их форма: они выглядят как замкнутые, пустые внутри оболочки.

Не содержащая дефектов, одностенная углеродная нанотрубка представляет собой свернутую в виде цилиндра ленту с упаковкой атомов по типу графита (рис.45).

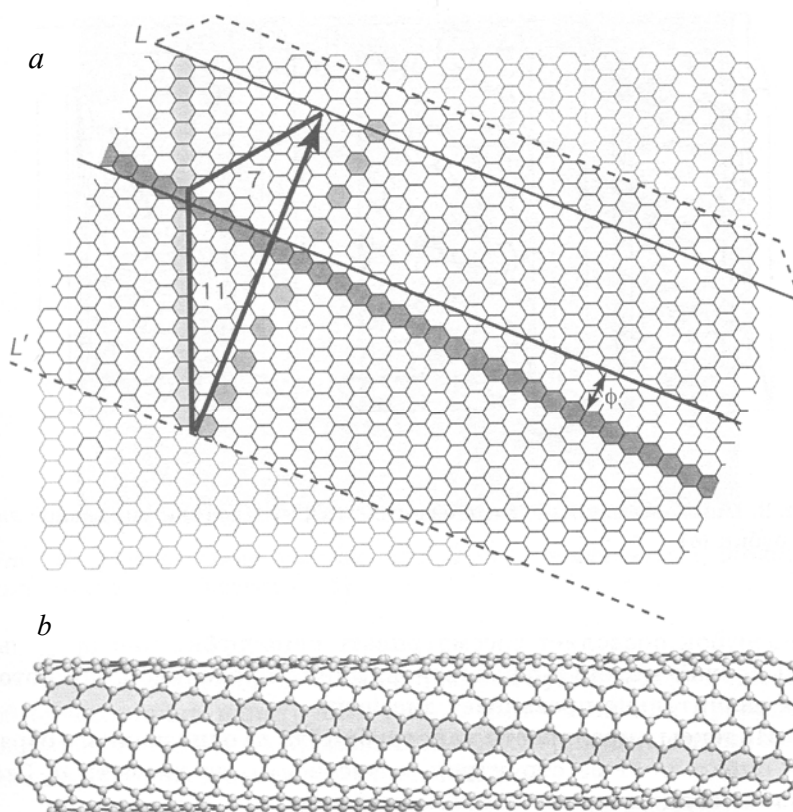


Рис.45. Структурная модель нанотрубки: а – графитовый слой и лента (11,7); б – нанотрубка (11,7). Кроме индексов (n, m), геометрию нанотрубки можно охарактеризовать длиной окружности цилиндра C и углом хиральности Φ . Если вектор C совпадает с вертикальной или наклонной "разрезанной" линией шестиугольников, получаются нехиральные трубки (n, 0) и (n, n)

Чтобы представить пространственное расположение атомов в идеальной однослойной нанотрубке, следует отложить на графитовом слое вектор $C=(na_1, ma_2)$, где a_1 и a_2 – базисные векторы, а n и m – целые числа. Через точки начала и конца этого вектора проводятся перпендикулярно ему две прямые – L и L^1 и вырезается из слоя бесконечная лента вдоль этих линий.

Лента сворачивается в цилиндр так, чтобы прямые L и L^1 совместились. У этого цилиндра L будет образующая, а длина окружности будет равна модулю вектора C . Таким образом, получается структурная модель нанотрубки (n, m) , не образующая швов при сворачивании.

В общем случае, нанотрубки обладают винтовой осью симметрии (тогда они хиральны). Нехиральными оказываются нанотрубки $(n, 0)$ и (n, n) , в которых углеродные шестиугольники ориентированы параллельно и перпендикулярно оси цилиндра, соответственно.

По внешнему виду поперечного среза нанотрубки $(n, 0)$ называют нанотрубками типа "зигзаг", а нанотрубки (n, n) нанотрубками типа "кресло" (рис. 46).

Нанотрубки бывают открытыми и закрытыми с одного или двух концов. В закрытых нанотрубках концы трубочек заканчиваются полусферическими "крышечками", составленными из шестиугольников и пятиугольников, напоминающих структуру половинки молекулы фуллерена. Наличие крышечек на концах нанотрубок позволяет рассматривать нанотрубки как предельный случай молекул фуллеренов, длина продольной оси которых значительно превышает диаметр.

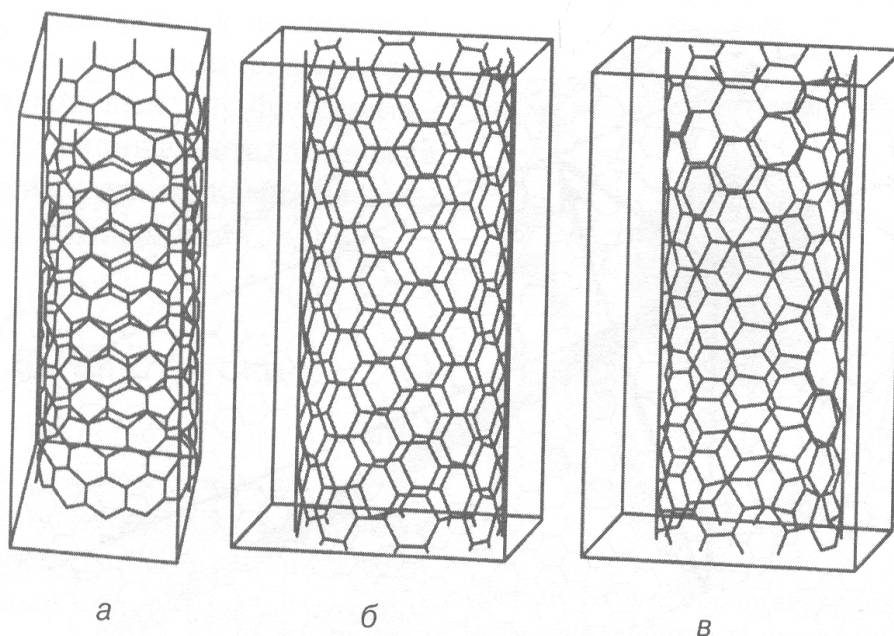


Рис. 46. Примеры нанотрубок типа: а – "зигзаг", б – "кресло", в – хиральной нанотрубки

Индексы хиральности нанотрубки (m, n) однозначным образом определяют ее структуру, в частности, ее диаметр d . Эта связь очевидна и имеет следующий вид:

$$d = d_0 \sqrt{3} / \pi \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m},$$

где $d_0=0,142$ нм – расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. До недавнего времени самой тонкой наблюдаемой была нанотрубка (4,0). Такая трубка получается внутри цилиндрических каналов кристаллов цеолитов. Но в 2004 г. удалось обнаружить нанотрубку (2,0) внутри другой нанотрубки.

Однослойные нанотрубки синтезируют разрядно-дуговым и лазерным способами, поэтому нанотрубки почти всегда кривые и обычно перепутаны друг с другом (рис.47). Тем не менее, здесь в основном говорится только об однослойных нанотрубках, поскольку на них проведены точные и воспроизводимые эксперименты, и они легче поддаются теоретическому описанию.

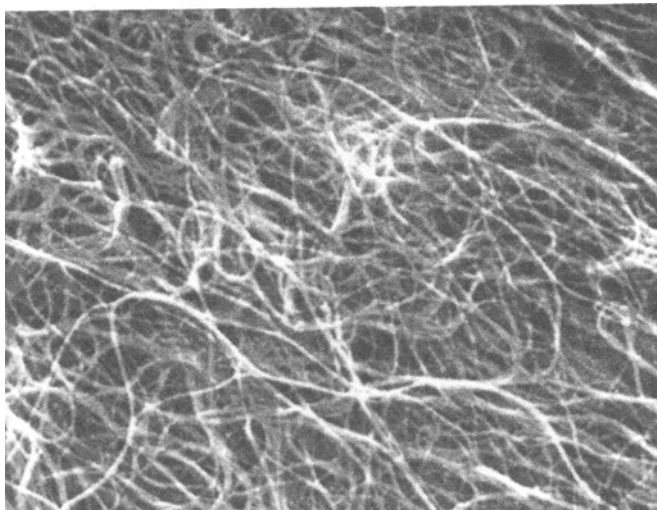


Рис.47. Изображение массива нанотрубок, полученное электронным микроскопом

Многослойные нанотрубки бывают типа трубки-матрешки и рулонные (рис.48). Матрешки составлены из нескольких вложенных друг в друга однослойных трубок. Рулонные нанотрубки – это рулоны из одного графитового листа графитовых слоев.

Многослойные нанотрубки гораздо крупнее однослойных; их можно увидеть в растровый электронный микроскоп, а индивидуальные

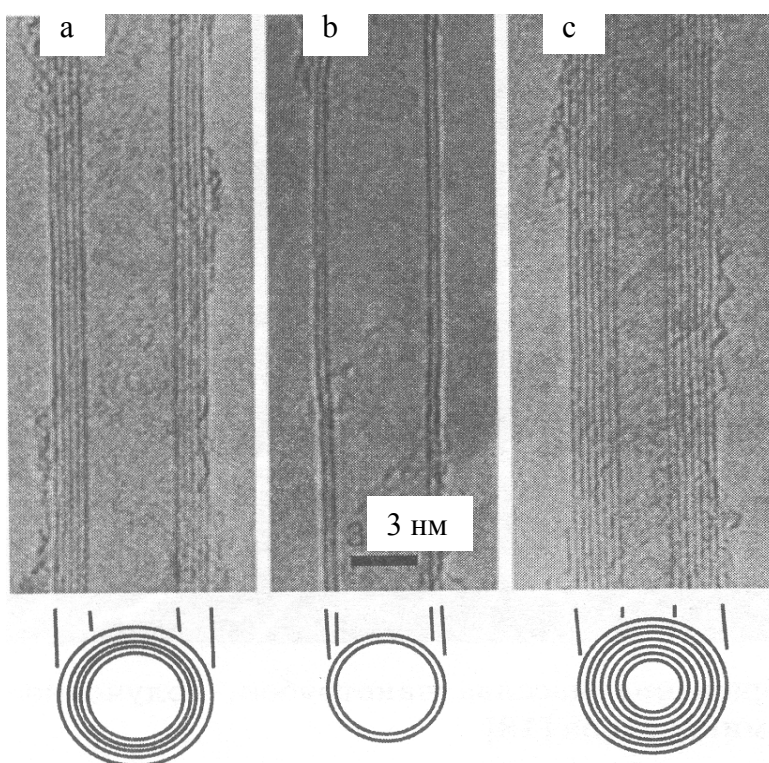


Рис.48. Изображение нанотрубок с помощью электронной микроскопии и модели их поперечного сечения: а – нанотрубки из пяти-, б – двух-, с – семи графитовых слоев

однослойные нанотрубки наблюдаются только в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения.

Различить матрешку и рулон крайне сложно, для этого надо получить четкое изображение поперечного сечения трубки. Наблюдают также спиральные нанотрубки. Среднее расстояние между соседними слоями в матрешках и рулонах такое же, как и в графите. По мере увеличения числа слоев все в большей степени проявляются отклонения от идеальной цилиндрической формы. В некоторых случаях внешняя оболочка приобретает форму многогранника. Иногда поверхностный слой представляет собой структуру с неупорядоченным расположением атомов углерода.

В других случаях на идеальной гексагональной сетке внешнего слоя нанотрубки образуются дефекты в виде пятиугольников и семиугольников, приводящие к нарушению цилиндрической формы. Наличие пятиугольника вызывает выпуклый, а семиугольника – вогнутый изгиб цилиндрической поверхности нанотрубки. Подобные дефекты и ведут к появлению изогнутых и спиралевидных нанотрубок.

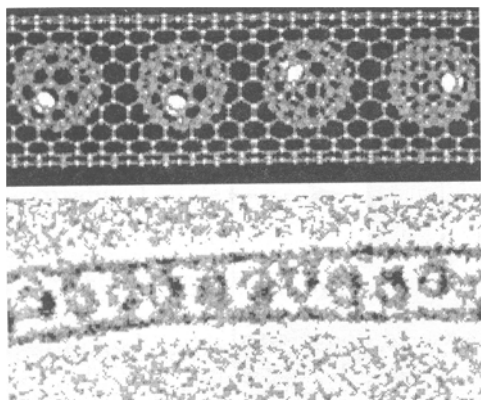


Рис.49. Структурная модель и изображение нанотрубки Gd @ C₆₀ @ WNT, полученное электронной микроскопией

Пустоты внутри нанотрубок, как и в случае фуллеренов, могут быть заполнены. Удалось даже поместить внутрь нанотрубки целую цепочку из фуллеренов с уже внедренными в них атомами гадолиния (Gd). На рис.49 схематично показана структура такой нанотрубки и приведен снимок, полученный электронной микроскопией.

Для таких соединений разработали специальные химические обозначения. Описанная выше структура записывается как Gd @ C₆₀ @ WNT, что обозначает Gd внутри C₆₀ однослойной нанотрубки (SWNT—single wall nanotube).

2. НАНОВОЛОКНА, НАНОПРУТКИ И НАНОПРОВОЛОКА НА ОСНОВЕ ZnO

2.1. Синтез, свойства и применение

Наноструктурированному ZnO уделяется большое внимание, поскольку материалы на его основе широко применяются в электронике, оптоэлектронике, оптике, солнечных батареях и сенсорах, а также служат фотокатализаторами [3]. В работе [17] показали, что ZnO в качестве функциональной керамики полупроводниковый, пьезоэлектрический и фотопроводящий материал с повышенной (60 мэВ) энергией возбуждения. 1D-ZnO – один из самых важных функциональных наноструктурированных оксидов с эмиссией практически в УФ-области. Этот материал обладает огромными перспективами при использовании в качестве варисторов, фотодетекторов, солнечных батареях.

В Китайском университете Tianjin [18] исследовали рост нанопрутков ZnO из химического раствора $Zn(NO_3)_2/NaOH$ на затравочных подложках, покрытых ZnO, при приложении электрического поля и одновременном добавлении полиэтиленгликоля (PEG) в раствор. Принцип процесса основан на гетерогенной нуклеации и последующем росте кристаллов в процессе пересыщения водного раствора. Электрическое поле способствовало повышению адсорбции ионов к подложке и понижению энергии нуклеации барьера за счет интенсивности заряда. На рис.50 и 51 приведены результаты исследования SEM роста прутков ZnO при различных условиях.

Нанопрутки, выращенные при напряжении $<1,1$ В, были ориентированы в перпендикулярном направлении и были представлены высокооднородными и плотноупакованными векторами, отличающимися от выращенных без приложения напряжения. Однако нанопрутки, выращенные при приложении напряжения $>1,1$ В, начинали вершинами соединяться друг с другом. На рис.51 представлен характер распределения длины и диаметра

нанопрутков. Четко виден у обоих параметров узкий интервал распределения, что говорит об однородной структуре нанопрутков. Одновременно определили, что средняя толщина пленок между прутками возрастала с 650 нм (без приложения напряжения) до 700 нм при напряжении 1,1 В. На рис.52 приведены результаты исследования нанопрутков методами XRD и ТЕМ.

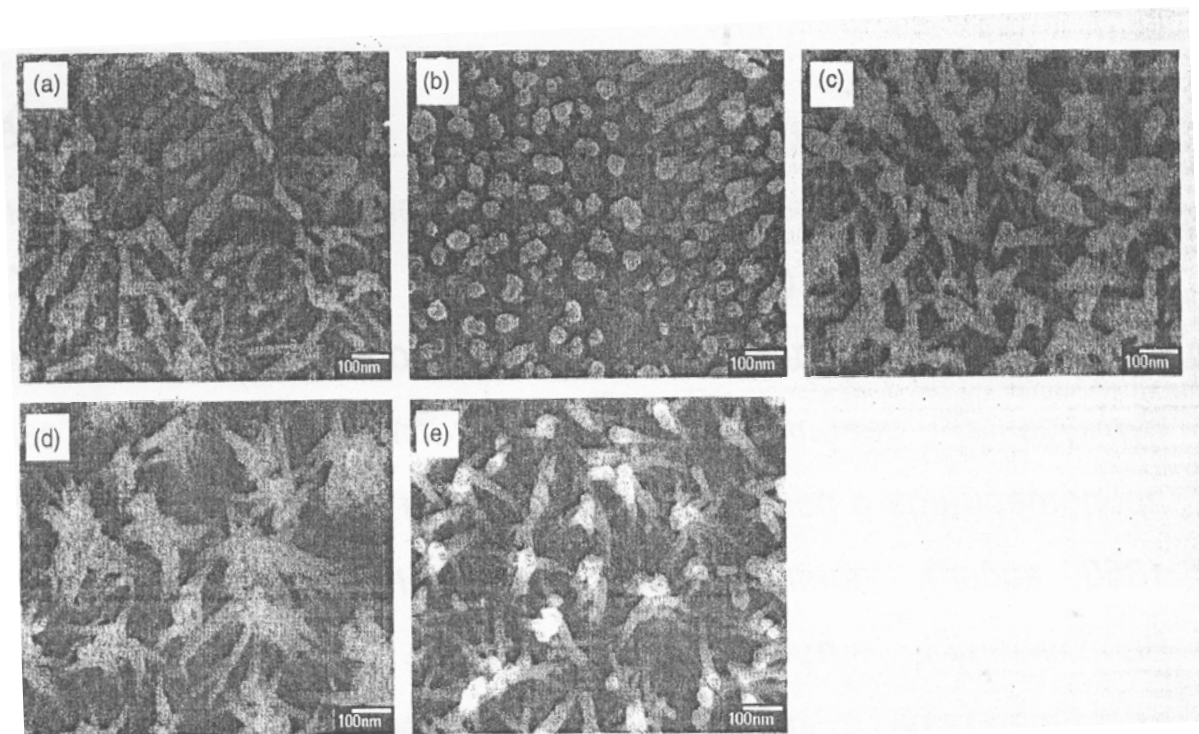


Рис. 50. Результаты исследования SEM роста нанопрутков ZnO из $10^{-3}M$ раствора при $70\text{ }^{\circ}C$:
 а – без приложения напряжения; б – при приложении 0,9В; с – при приложении 1,1В;
 д – при приложении 1,3В; е – при приложении 1,5В

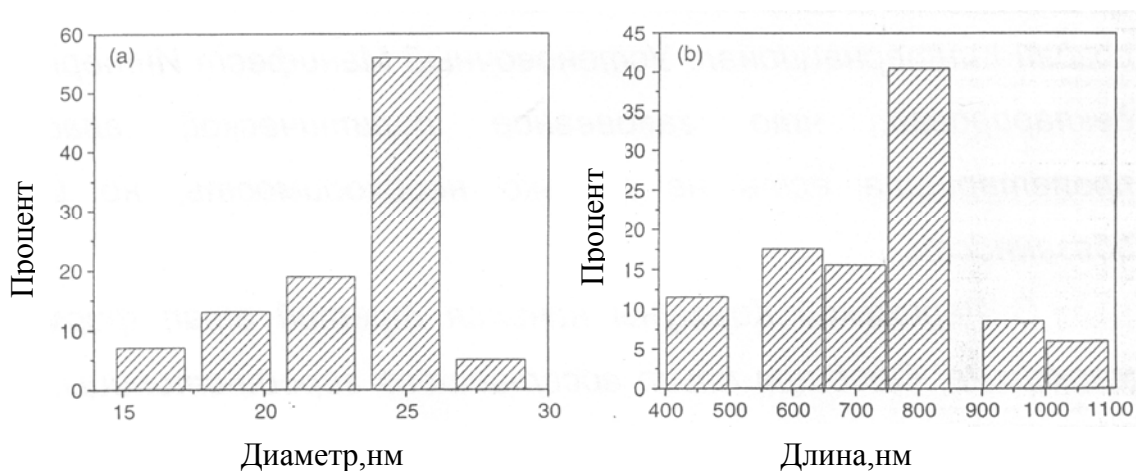


Рис. 51. Характер распределения диаметра (а) и длины (б) нанопрутков ZnO, выращенных при напряжении 1,3 В

Как видно из рис.52(A), все характеристические пики полученных нанопрутков соответствуют гексагональной фазе ZnO (структура вюрцита), за исключением проводящего слоя подложки. Структура кристаллов ZnO подтверждается результатами TEM и SAED (рис.52 (B)). Дифракционные данные говорят о монокристаллической природе нанопрутков, выращенных вдоль [001]-направления. На рис.53 – 55 приведены результаты SEM нанопрутков ZnO, полученных выращиванием при различных условиях.

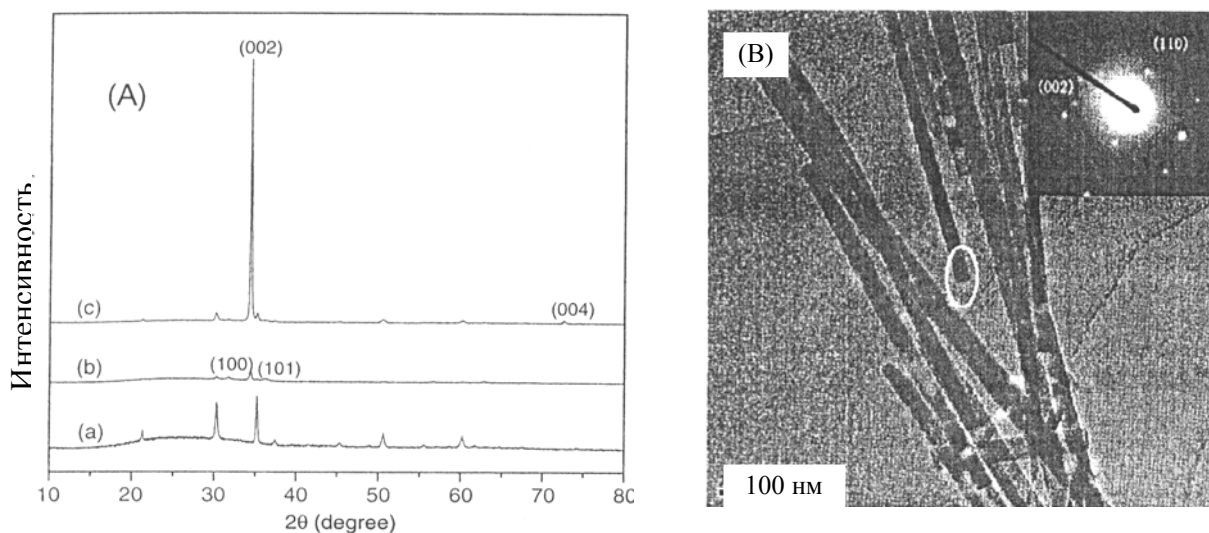


Рис.52. Структура нанопрутков ZnO: (A) – результаты XRD подложки ITO(a) и нанопрутков ZnO, выращенных без электрического поля (b) и при 1,3 В (c); (B) – результаты TEM нанопрутков ZnO, выращенных при приложении напряжения и результаты SAED (выделенная область)

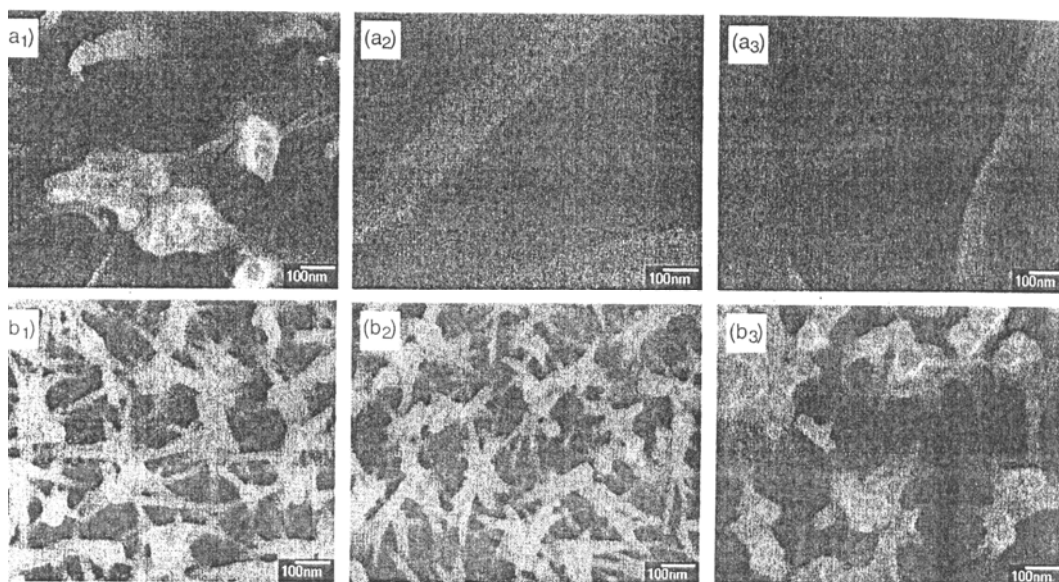


Рис.53. Результаты SEM нанопрутков, выращенных: а – без напряжения; б – при напряжении 1,3 В. Введенное количество PEG: (a₁), (b₁) – 1 г/50мл, (a₂), (b₂) – 2 г/50мл, (a₃), (b₃) – 4г/50мл (белая черта –100 нм)

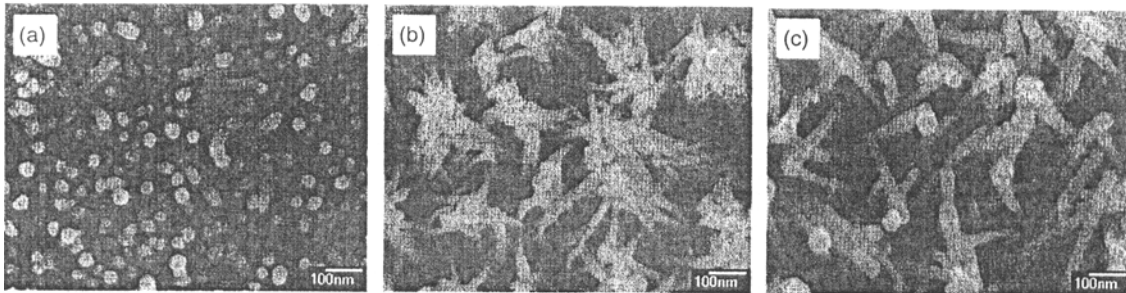


Рис.54. Результаты SEM нанопрутков, полученных из раствора $Zn(OH)_2$ при 1,3 В и 70 °С (белая черта – 100 нм): а – $10^{-4}M/0,025 M$; б – $10^{-3}M/0,1 M$; с – $10^{-2}M/1,6M$

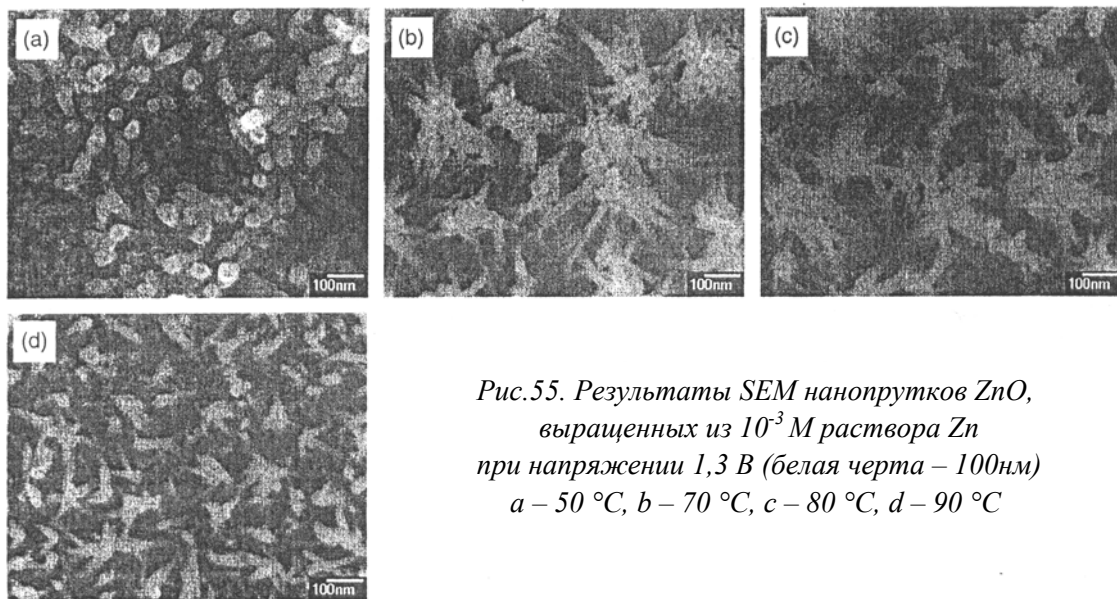


Рис.55. Результаты SEM нанопрутков ZnO, выращенных из $10^{-3} M$ раствора Zn при напряжении 1,3 В (белая черта – 100 нм) а – 50 °С, б – 70 °С, с – 80 °С, d – 90 °С

Как следует из рис. 53 а, введение PEG ослабляло рост нанопрутков ZnO, причем рост прутков не происходил, когда количество PEG достигало 2 г/50 мл и более. И наоборот, нанопрутки большой плотности появлялись на всей поверхности подложки при приложении напряжения, что говорит о положительной роли на рост прутков электрического поля. Но, тем не менее, когда количество PEG достигало 4 г/50 мл, рост нанопрутков ослабевал, несмотря на наличие электрического поля.

Из рис. 54 видно, что очень короткие нанопрутки на первоначальной стадии роста (рис. 54, а) обусловлены низкой концентрацией и, следовательно, высокой энергией активации. Обычный рост прутков происходил при увеличении концентрации ионов Zn^{2+} , при этом диаметр прутков увеличивался от 25 нм при $10^{-3} M$ до 50 нм при $10^{-2} M$.

Из рис. 55, а видно, что прутки, выращенные при 50 °С, – короткие. С увеличением температуры, рост нанопрутков увеличивался, но средний диаметр практически оставался без изменений. Это говорит о том, что скорость роста вдоль [001]-направления является более чувствительной к температуре по сравнению с ростом в направлениях [101] и [100].

В лаборатории новой керамики вышеуказанного института [17] ультра-тонкие волокна ZnO получали золь-гель способом с использованием техники электровытягивания, с применением поливинилацетата (PVA) и ацетата Zn в качестве прекурсоров. Водный раствор PVA получали растворением порошка в деионизированной воде при нагреве до 70 °С (при часовом тщательном перемешивании) с последующим добавлением в раствор ацетата Zn. После 5 ч выдержки получили вязкий гель ацетата Zn/PVA, который насосом закачивали в тонкий цилиндр из нержавеющей стали с внутренним отверстием, который находился под напряжением и был укреплен вертикально, как показано на рис. 56.

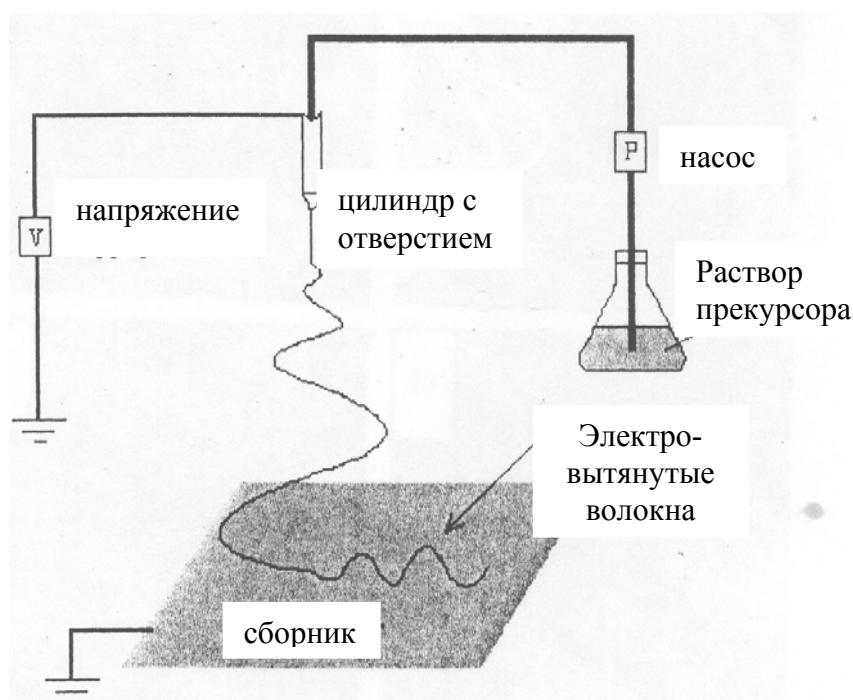


Рис.56. Схема установки для электровытягивания волокон

Фольга из Al выполняла роль второго электрода и сборника волокон. Расстояние от выпускного отверстия до сборника составляло 20 см. При приложении 20 кВ из отверстия вытекала жидкая струя, растворитель испарялся и заряженное волокно осаждалось на сборник. Полученные прекурсоры волокон 1ч сушили при 120 °С после чего 4,6,8 и 10 ч прокаливали при 500 °С на воздухе для получения нановолокон ZnO. На рис.57 и 58

приведены результаты SEM полученных волокон. Из рис.57 следует, что при принятых условиях с увеличением концентрации прекурсора ацетата Zn диаметр вытягиваемых волокон возрастал.

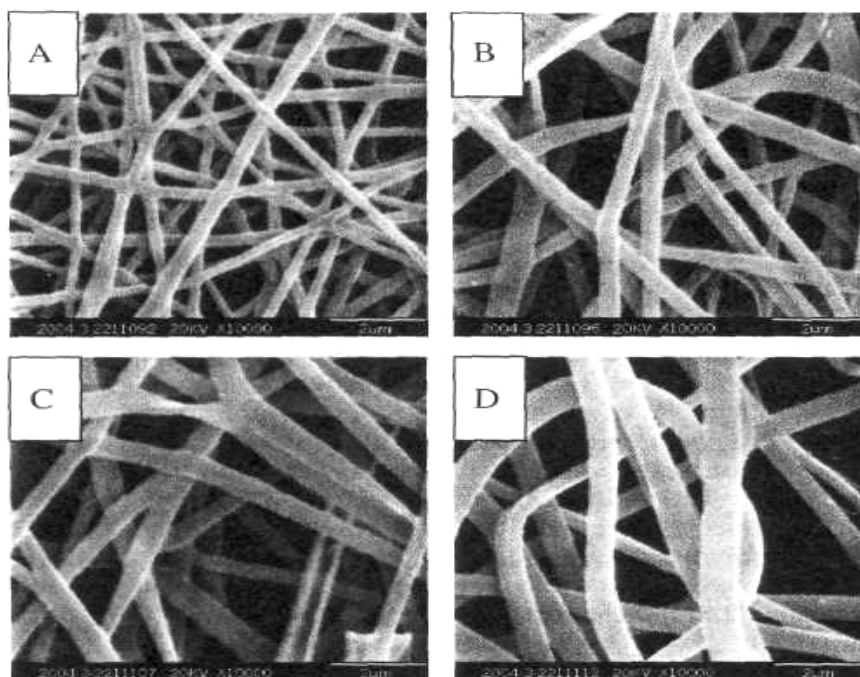


Рис.57. Результаты SEM прекурсоров волокон при различном содержании ацетата Zn: A – 0 масс. %; B – 25 масс. %; C – 50 масс. %; D – 57 масс. %

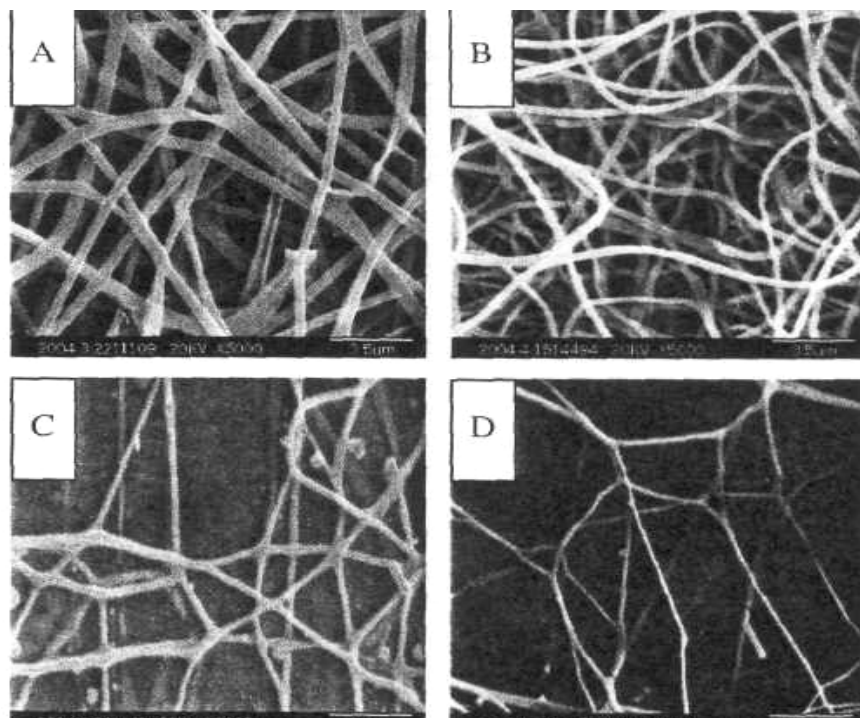


Рис.58. Результаты SEM волокон ZnO: A – композиционные волокна ацетат Zn/PVA с 50 масс. % ацетата Zn; B – прокаленных 6 ч при 500 °C; C – прокаленных 8 ч при 500 °C; D – прокаленных 10 ч при 500 °C

Из рис.58 следует, что прокаленные волокна имели гладкую поверхность и однородный диаметр по всей длине. После прокаливания диаметр волокон обычно снижался за счет разложения прекурсора. Увеличение времени прокаливания приводило к снижению диаметра волокон.

На рис. 59 и 60 приведены результаты исследования волокон ИК-спектроскопией с Фурье-преобразованием и XRD.

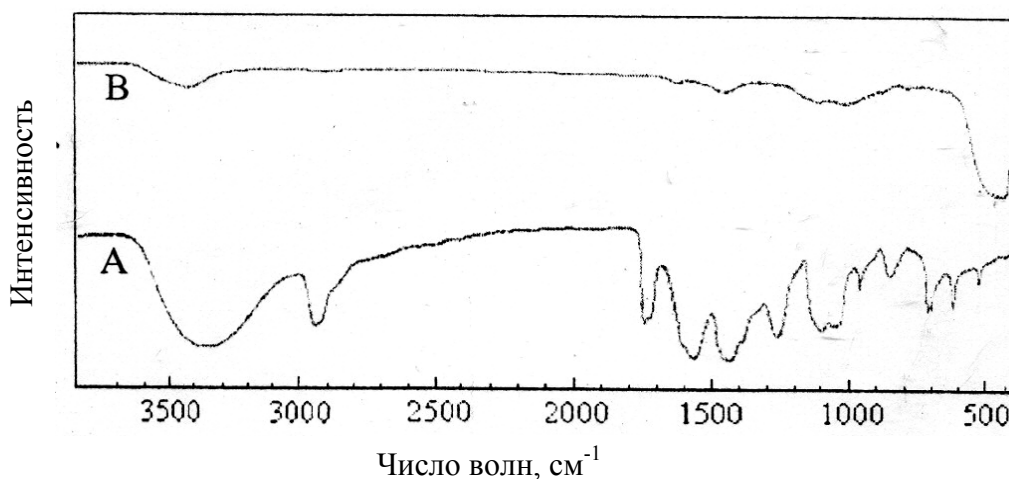


Рис.59. Результаты ИК-спектроскопии для: А – композиционных волокон ацетат Zn/поливиниловый спирт; В – волокон, прокаленных в течение 6 ч при 500 °С

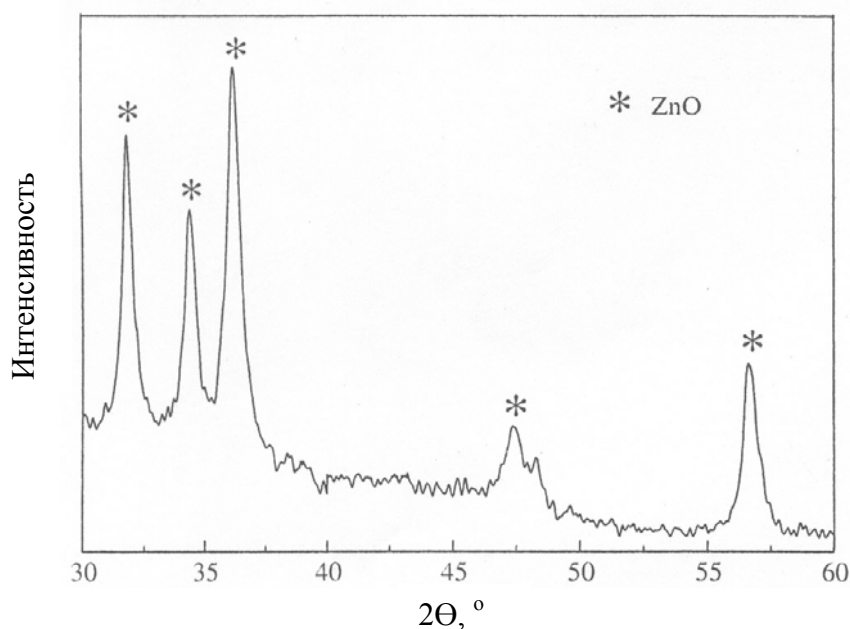


Рис.60. Результаты XRD для прекурсоров волокон ацетат Zn/ПВС после 6 ч прокаливания при 500 °С

По данным рис.59 следует, что большое количество пиков между 500 и 2000 см^{-1} обусловлены наличием частот PVA. После прокаливания все эти пики исчезали (кривая В), а вместо них, благодаря наличию ZnO, появлялся пик, соответствующий типу ZnO – O при 472 см^{-1} .

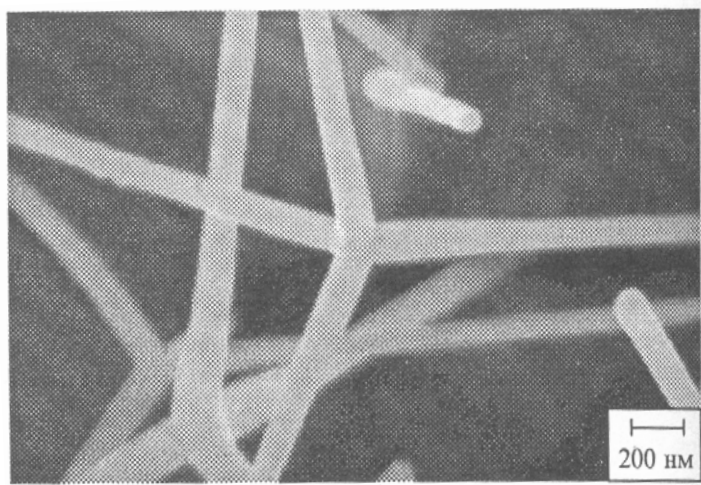


Рис.61. Изображение SEM сростка нанопрутков ZnO

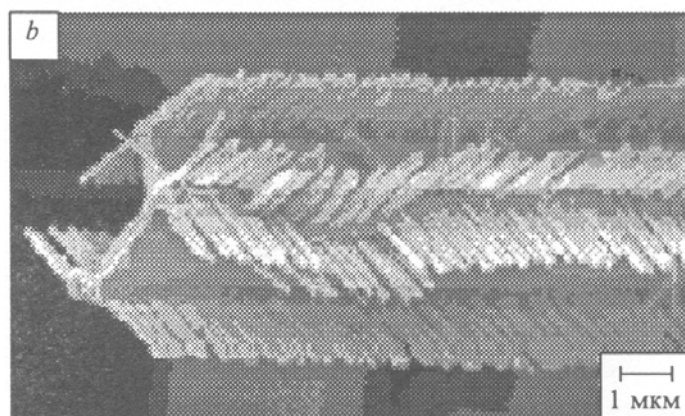
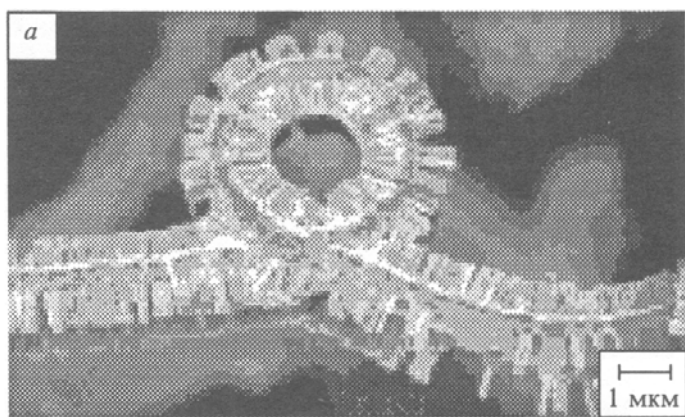


Рис.62. Изображение SEM "мостов" ZnO различных типов: a – закрученные, b – сдвоенные

Он состоит из "ремня" ZnO, по краям которого расположены нанопрутки диаметром 50 – 200 нм и длиной до 2 мкм.

появлялся пик, соответствующий типу ZnO – O при 472 см^{-1} . Спектры XRD на рис.60 говорят о наличии кристаллических фаз, появляющихся после 6 ч обработки при 500 °С и индексирующихся фазой цинкита ZnO.

Значительные успехи были достигнуты в синтезе наноструктурированного ZnO методом испарения металлического цинка и его соединений [19]. Нагревание цинковой пластины при 900°С давало наноструктуры ZnO с "тетраэдрической" морфологией (рис.61). Добавки оксидов или легкоплавких металлов при синтезе наноструктур из паров ZnO увеличивали скорость испарения и влияли на морфологию конечного продукта. Изменяя условия синтеза, можно получать наноразмерные "мосты" и "гвозди" из ZnO на подложке из графита, кремния и SrTiO₃. Типичный "мост" (рис.62) [20] имеет десятки микрометров в длину и до нескольких микрометров в высоту и ширину.

Каждый нанопруток гексагональной сингонии растет эпитаксиально вдоль направления $[0001]$ или $[000\bar{1}]$. Ряды нанопрутков параллельны направлению $[0110]$ "ремня", который образует кольцо в центре "моста" (рис.62, *a*). Два "ремня" могут соединяться вместе перпендикулярно друг другу (рис.62, *b*). Эпитаксиальный рост ZnO вдоль оси "с" в форме "гвоздей" наблюдали на подложке из графита (рис.63).

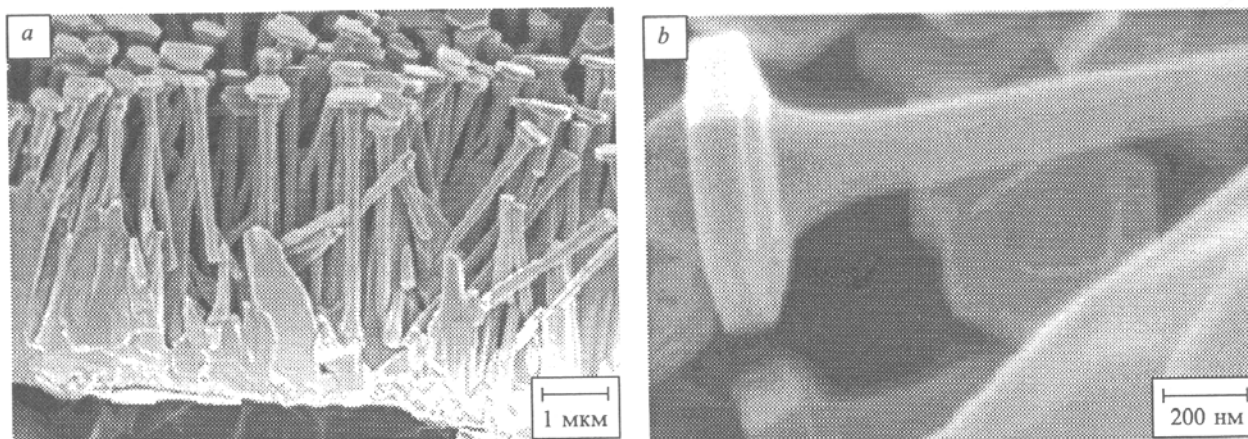


Рис.63. Изображение SEM "нагоздей"

Длина этих структур несколько микрометров, диаметр стержня 150 – 200 нм; гексагональная "шляпка" имеет диаметр ~ 1 мкм и толщину 50 – 100 нм.

Характерная особенность наноструктур ZnO, образующихся в присутствии легкоплавких элементов, – рост прикрепленных ответвлений различной формы [21]. Важную роль в этом играет поверхностная сегрегация легкоплавкого элемента, обогащающая им верхушки наноструктур. Трехмерная самоорганизующая наноразмерная гетероструктура на основе ZnO с добавками In или Sn образовывалась при конденсации из паровой фазы на графитовой подложке. Смесь ZnO, In_2O_3 (или SnO_2) и графита нагревали при 1000 °C и конденсировали при 850 °C, окисляя кислородом воздуха, в наноразмерные ленты ZnO, легированные In или Sn. In-содержащие гетероструктуры, по форме подобные гребню, имели сердцевину из нанопроволоки (диаметром 10 – 15 нм), вытянутой в направлении $[0110]$, ее грани $\pm[2110]$ были покрыты рядом перпендикулярно расположенных нанолент. При большом содержании In в исходной шихте наблюдали дополнительный рост нанопрутков ZnO длиной 100 – 3000 нм на обеих сторонах нанопроволоки (перпендикулярно

плоскости ленты), образующих прямой ряд. Таким образом, нанопрутки и наноленты росли эпитаксиально на сердцевине нанопроволоки. Дальнейшее увеличение содержания In в исходной шихте приводило к образованию наноструктур, подобных ротору с четырьмя или шестью лопастями (рис. 64).

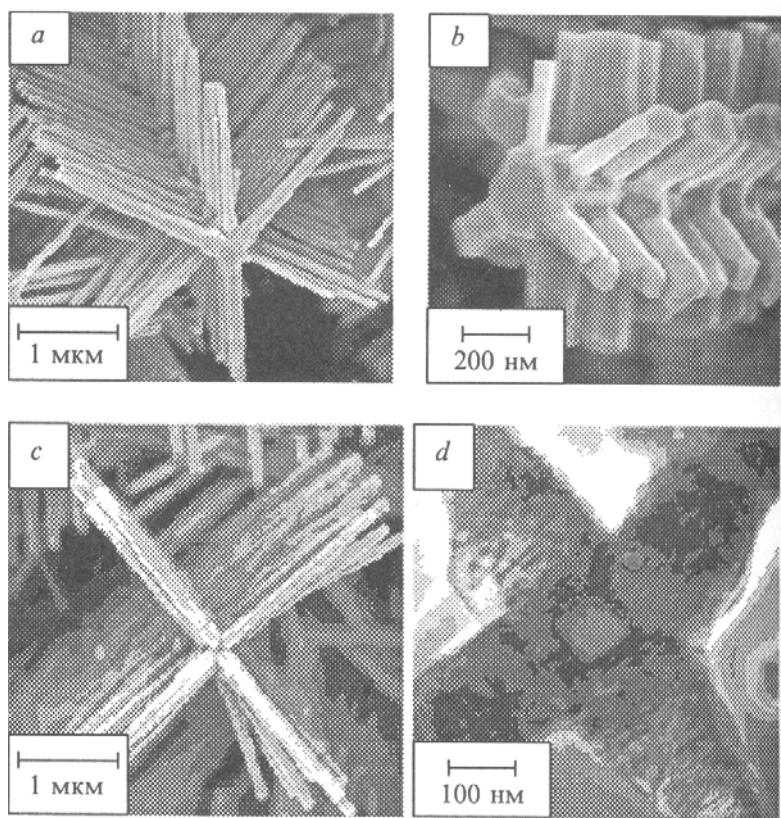


Рис. 64. Результаты изображений SEM (a и c) и TEM (b и d) нанороторов ZnO с шестью (a и b) и четырьмя (c и d) лопастями

Длина таких "роторов" по центральной оси составляет десятки микрометров, а длина нанопрутков, образующих лопасти, от 200 нм до нескольких микрометров. Концевые плоскости нанопрутков расположены упорядоченно в линию и имеют гексагональную форму. Сердцевина "роторов" состоит из In_2O_3 кубической сингонии с параметром $a=10,118 \text{ \AA}$. Если ее рост происходил вдоль $[001]$ -направления, получали четыре эквивалентные

плоскости (100), на которых росли нанопрутки ZnO, образуя "четырёхлопастной ротор". В случае, когда сердцевина In_2O_3 росла в $[111]$ -направлении, у наноротора появлялось шесть симметричных лопастей, соответствующих шести эквивалентным плоскостям (110).

Самоорганизующийся тип структурной конфигурации нанопроволоки и наноленты ZnO, соединенных встык, получили термическим испарением смеси ZnO и SnO₂ в массовом отношении 1: 1 при 1300 °C в потоке Ar [22]. Наноструктурированный ZnO получили в печи на верхней части алундовой трубки при 700 – 800 °C. Катализатором процесса служили частицы олова, восстановленные из SnO₂. Полученные образова-

ния по морфологии были подобны лиане: на осевой нанопроволоке ZnO диаметром ~ 30 нм были прикреплены нанолентами шары Sn (рис. 65).

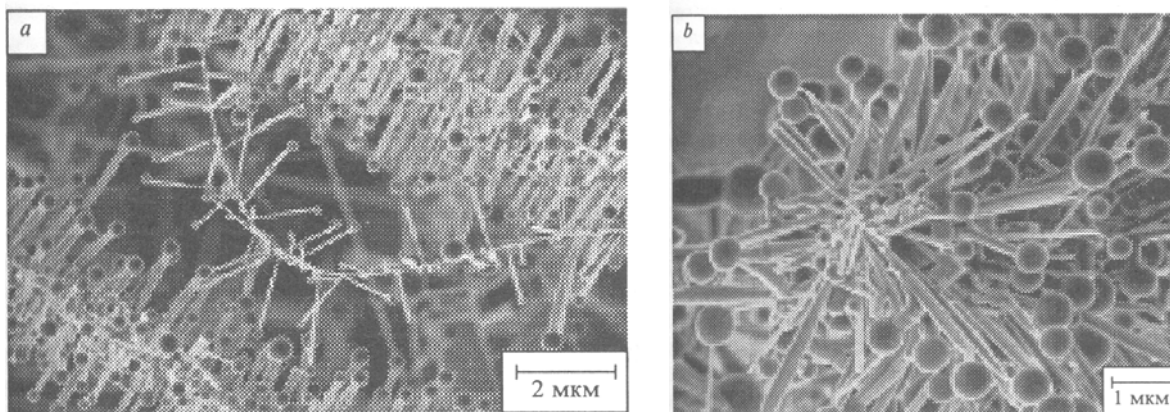


Рис.65. Результаты SEM изображения наноразмерных гетероструктур ZnO, по форме подобных „лиане“ (a) и „головастикам“ (b)

Соединения лент с осевой нанопроволокой имели размеры в несколько десятков нанометров, при ширине самих лент в 100 – 200 нм, расположенных вокруг осевой нанопроволоки \sim через каждые 60° . На первой стадии образования этой конфигурации происходил быстрый рост аксиальной нанопроволоки ZnO вдоль [0001]-направления под влиянием каталитического действия олова. Затем частицы расплава олова на поверхности нанопроволоки инициировали образование зародышей и эпитаксиальный рост нанолент. На этой более медленной стадии частицы олова на концах нанолент увеличивались с образованием структуры, похожей на головастика (рис.65, b). Рост нанолент ZnO вдоль шести симметрично расположенных направлений $\pm[1010]$, $\pm[0110]$ и $\pm[1100]$ давал шесть симметрично расположенных "головастиков" с углом между соседними $\sim 60^\circ$.

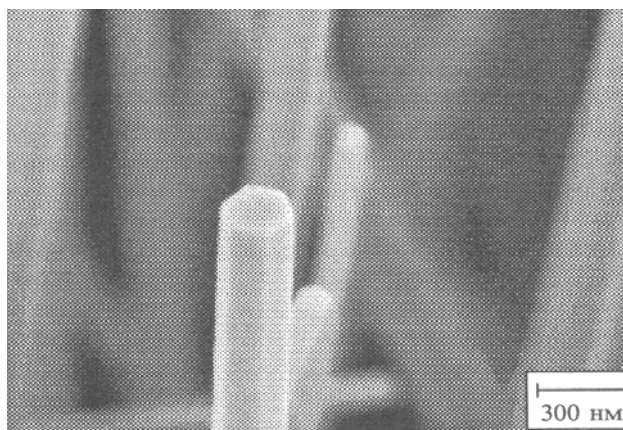


Рис.66. Результаты SEM изображения нанопроволоки ZnO, полученной на алюминиевой мембране

В работе [23] приведены результаты синтеза нанопроволоки с высокой степенью кристалличности на алюминиевой подложке в присутствии катализатора NiO. Металлический цинк испаряли при температуре 450 – 950 °C в среде Ar. Полученные образцы имели гексагональную структуру с диаметром 55 нм и длину до 2,6 мкм (рис.66).

При температуре роста 500 °С нанопроволока характеризовалась совершенной гексагональной морфологией. Все торцы нанопроволоки были хорошо сформированы и могли служить зеркальной плоскостью для лазерной матрицы.

В Южно-Корейском университете Dong-Eui [45] при окислении сплава Al-Zn-Si-Fe, расплавленного при температуре выше 1000 °С, наблюдали образование нанопроволочек ZnO со структурой вюрцита с параметрами решетки $c=0,520$ нм, $a=0,325$ нм. Регулирование размера нанопроволочек осуществляли путем изменения температуры окисления и количества Zn в расплаве. При содержании Zn в сплаве в количестве 5 масс.% диаметр нанопроволочек составил 50 нм.

В Шанхайском институте керамики [53] с использованием раствора синтезировали нанопрутки ZnO с добавкой переходного металла Co, обладающие при обычной температуре ферромагнетизмом. 0,05 молей $Zn(Ac)_2 \cdot 2 H_2O$ при различных мольных отношениях $Zn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ вводили в 100 мл абсолютного этанола; полученный раствор 30 мин перемешивали магнитной мешалкой при 273 К, после чего при этой же температуре в полученный раствор добавляли 50 мл раствора этанола 1M NaOH до получения розового осадка. На рис. 67 приведены результаты XRD ZnO с добавкой Co.

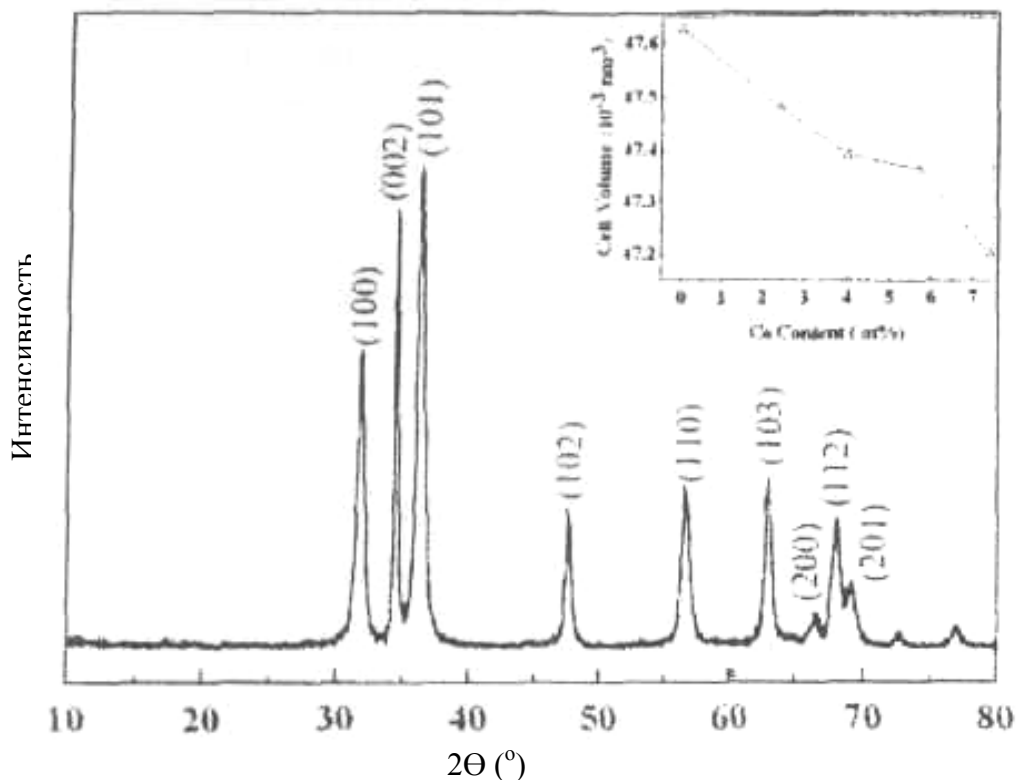


Рис.67. Результаты XRD ZnO с добавкой 7,4 ат.% Co; на вставке показана зависимость содержания Co на объем ячейки

Все видимые пики соответствовали только структуре вюрцита, и никаких пиков CoO и других фаз не было установлено. Из вставки на рис. 67 следует, что с увеличением содержания Co объем решетки ZnO снижался, подтверждая тем самым, что радиус Co^{2+} (0,058 нм) меньше, чем радиус Zn^{2+} (0,060 нм) в их тетраэдрических координациях.

На рис.68 приведены результаты исследования ZnO ТЕМ (а) и высокоразрешающей ТЕМ (б). Рис.68, а показывает, что синтезированный продукт состоит полностью из однородных нанопроволок (диаметр 11 – 16 нм, длина 50 – 150 нм) с выходом 89 %. На рис.68, б показаны дифракционные полосы, подтверждающие монокристаллическую природу нанопрутков. Расстояние между соседними полосами составило 0,26 нм соответствующего (001)-плоскости вюрцита ZnO . HRTEM подтвердила, что в основном направление роста нанопрутков происходило параллельно $[001]$ – кристаллографическому направлению с-оси. Условия синтеза оказывали значительное влияние на морфологию получаемого продукта, а значит и на его свойства, что хорошо видно на рис.69.

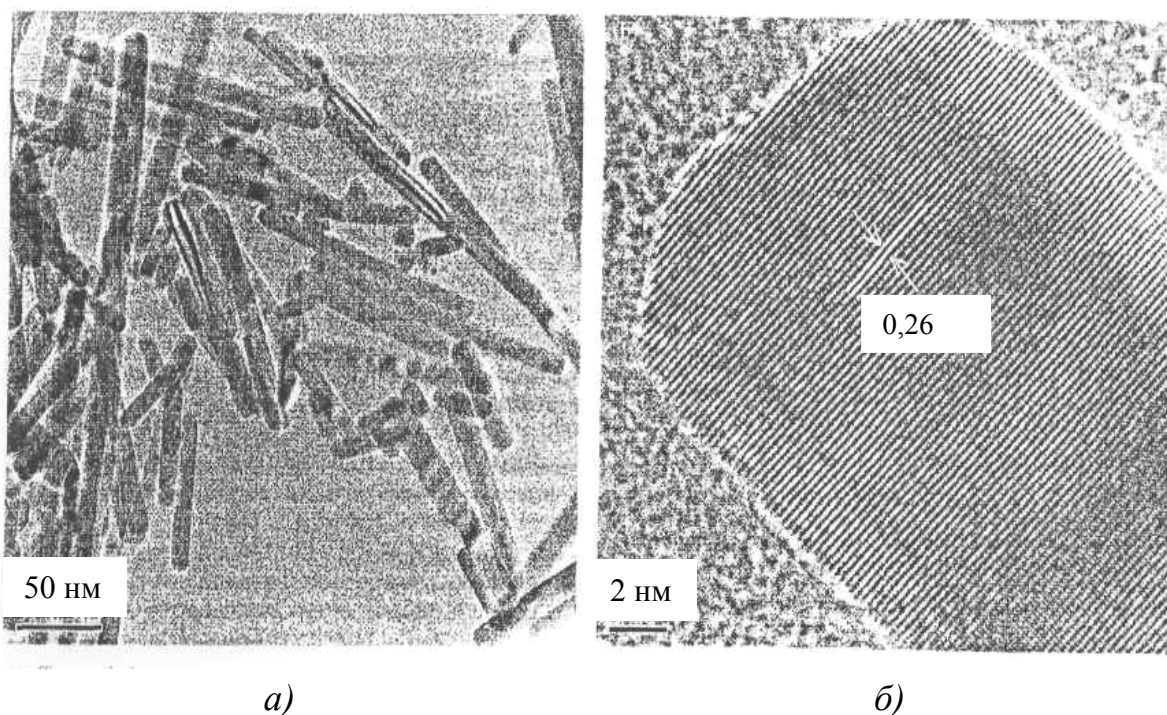


Рис.68. Результаты исследования ZnO : а – ТЕМ; б – HRTEM

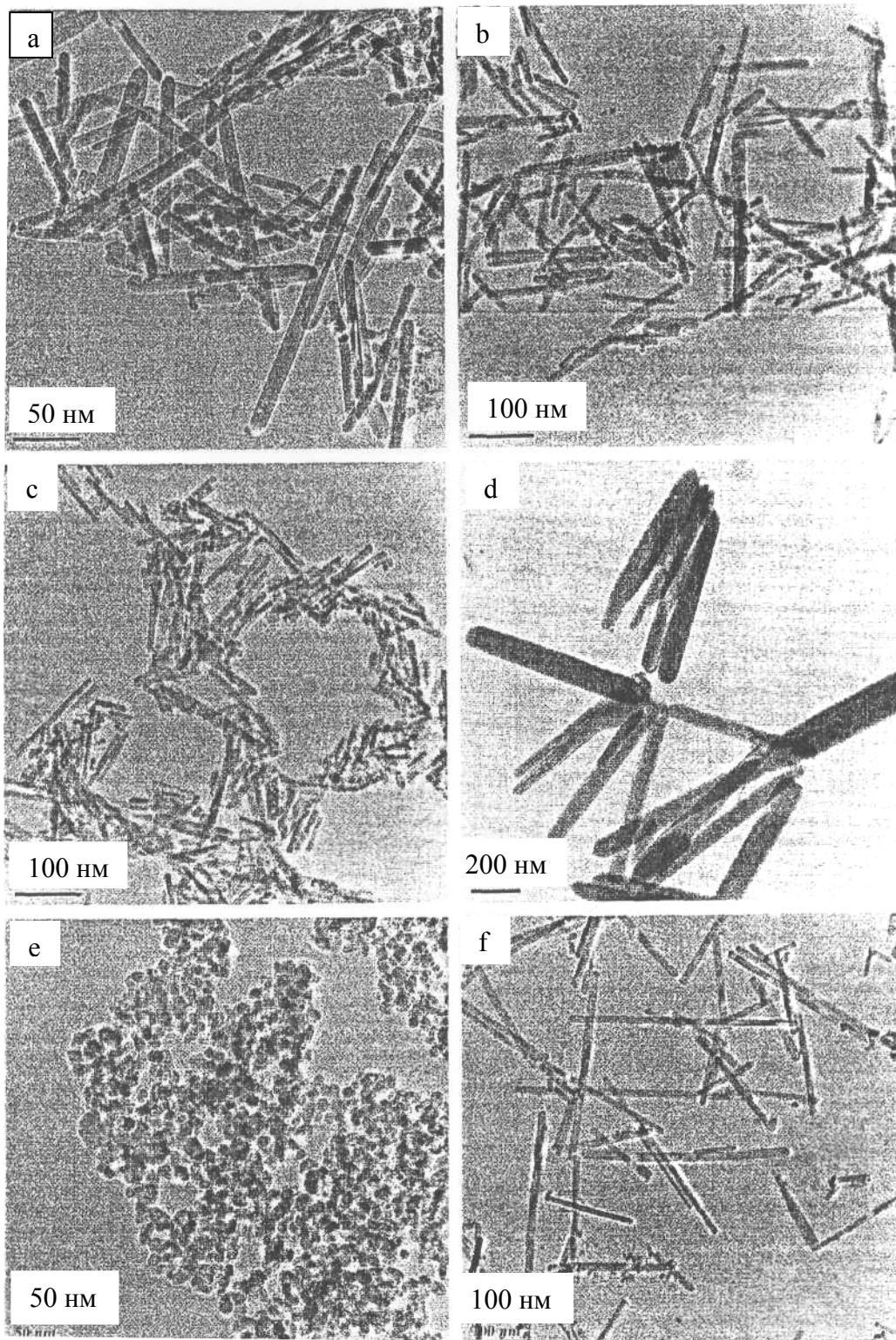


Рис.69. Результаты ТЕМ при различных условиях синтеза: а – добавка Со 5,7 ат. % (время роста 2 ч); б – добавка Со 4 ат. % (время роста 5ч); с – добавка Со 2,4 ат. % (с добавкой ПАВ $C_{20}H_{37}NaO_7S$); д – добавка Со 9,1 ат. % (время синтеза 10ч в чистой воде при 473 К); е – добавка Со 5,7 ат. % с использованием метанола; ф – добавка Со 5,7 ат. % с использованием прекурсоров $Zn(NO_3)_2$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

2.2. Применение цинксодержащих наноструктур

В практическом применении цинксодержащих структур достигнут значительный прогресс [3]. Хорошо закристаллизованную нанопроволоку ZnO предлагают использовать в плоских дисплеях. Плотность тока эмиссии материала достигала 1 мА/см^2 при напряженности электрического поля 11 В/мкм , что обеспечивает достаточную яркость полевого излучателя на его основе. Напряжение начала свечения такой проволоки равно 6 В/мкм при плотности тока $0,1 \text{ мкА/см}^2$. Для наноразмерных "игл" ZnO с диаметром вершин в несколько нанометров достигнута плотность эмиссионного поля $2,4 \text{ А/см}^2$ при напряженности электрического поля 7 В/мкм . Очень стабильная эмиссионная плотность тока и низкое поле включения делают этот материал одним из наиболее перспективных для полевых эмиссионных дисплеев.

Большая чувствительность нанопроволоки ZnO диаметром 60 нм к УФ-излучению позволяет использовать ее в оптических переключающих устройствах. Высокое оптическое качество демонстрируют образцы нанопрутков ZnO, синтезированные из цинкорганической паровой фазы без катализатора. В качестве оптического материала представляют интерес и нанопрутки ZnO с "колпачком" из поливинилпирролидона. Люминесценция такого нанокпозиционного материала наблюдается при температурах $< 50 \text{ К}$.

Наноразмерный полевой транзистор был создан на основе наноремней ZnO толщиной $10 - 30 \text{ нм}$ с электродами из золота. При пороговом напряжении входа 15 отношение тока включения к току выключения составило ~ 100 , при максимуме проводимости $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$. Нанопроволока ZnO представляет интерес как материал частотных преобразователей в оптических цепях и логических компонентов в наноразмерных оптоэлектронных устройствах.

Рассмотрели методику приготовления и электронные свойства наноразмерного устройства $\text{Au(MEA)/(ZnO/PSS)}_{19}\text{ZnO/Ag}$ (MEA-меркаптоэтиламин, PSS-поли-4-стиролсульфонат натрия), способного выпрямлять электрический ток. Одиночные наноремни ZnO могут использоваться как резонаторы, механический резонанс которых индуцируется переменным электрическим полем.

Нанокпозиционный материал Rh-ZnO/C – НТ предложили в качестве высокоактивного катализатора синтеза метанола (выход MeOH в рас-

чете на катализатор 411,4 мг/г·ч., селективность равна 96,7% при 250 °С). Активность этого материала выше, чем известного катализатора Cu-ZnO/Al₂O₃ (для последнего выход MeOH 213,6 мг/г·ч.). Многослойная структура носителя С – НТ способствовала быстрому транспорту и связыванию протонов и электронов. Нанопроволока ZnO с большой удельной поверхностью имеет важное значение для фотокатализа. Композиционный материал акриловая кислота – наночастицы ZnO, полученный ультразвуковым перемешиванием тетраэдрических и обычных наночастиц ZnO в растворе с ПАВ, обладал антистатическими и антибактериальными свойствами.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что представляют собой углеродные нанотрубки?
2. Сущность парофазового способа получения многостенных углеродных нанотрубок?
3. Каким образом синтезируются углеродные нанотрубки на подложках стекла?
4. Каким образом осуществляется каталитический синтез углеродных нанотрубок из газофазных продуктов пиролиза углеводородов?
5. Как происходит синтез углеродных трубок каталитическим пиролизом этилена?
6. В чем заключается механизм образования углеродных нанотрубок?
7. Способ получения многостенных углеродных нанотрубок?
8. Как получить силанизированные углеродные нанотрубки?
9. Способы очистки одностенных углеродных нанотрубок?
10. Как происходит армирование матричного Al₂O₃?
11. Что такое химическая модификация одностенных углеродных нанотрубок?
12. Каким образом происходит синтез кристаллов в каналах углеродных нанотрубок?
13. В чем заключается разработка композиционных материалов, содержащих углеродные волокна и нанотрубки?
14. Специфика термоэлектрических свойств структур из нанотрубок?
15. Способ упрочнения матричного муллита углеродными нанотрубками?

16. Влияние углеродных нанотрубок на свойства керамических композиционных систем?
17. Специфика строения углеродных нанотрубок.
18. Получение золь-гель способом с использованием техники электровытягивания ультра-тонких волокон ZnO?
19. Как синтезировать наноструктурированный ZnO методом испарения металлического цинка и его соединений?
20. В чем заключается особенность наноструктур ZnO, образующихся в присутствии легкоплавких элементов?
21. Каким образом получается самоорганизующийся тип структурной конфигурации нанопроволоки и наноленты ZnO?
22. Способы получения нанопрутков ZnO.
23. Где используются цинксодержащие наноструктуры?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В первой части данного учебного пособия были рассмотрены вопросы получения различными способами наноразмерных пленок, покрытий и мембран, а также свойства и специфика их использования.

Во второй части освещены вопросы классификации, строения, синтеза, свойств и использования углеродных и на основе ZnO нановолокон, нанопрутков и нанопроволок по результатам перевода с английского языка научно-технической литературы, опубликованной за рубежом и в России за последнее время.

Переводы с английского языка, компьютерный набор и сканирование рисунков выполнил автор пособия.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский, Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р.А. Андриевский // Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2002. – Т. XLVI – № 5. – 50 – 55.
2. Сергеев, В. Нанотехнологии – предвестники новой научно-технической революции // В. Сергеев, В. Трамбовецкий // Строительная газета. – 2006. – 3 ноября. – с. 10.
3. Захарова, Г.С. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металлов: синтез и моделирование / Г.С. Захарова // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 7. – С. 651 – 685.
4. Shaffer Milo, Kinloch Ian. Department of Chemistry. Imperial College London, South Kensington. London SW7 2AZ, UK, Composites Sc. and Technology. – 2004. – Vol. 64(154) – P. 2281 – 2282.
5. Jiang Lindin and Gao Lian, State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China, J. Am. Ceram. Soc. – 2006. – Vol. 89(1). – P. 156 – 161.
6. Fan Jimpeng at all, Department of Mechanical Engineering.. Tsinghua University, Beijing 100084, China/. J. Am. Ceram. Soc. – 2006. – Vol. 89(2). – P. 750 – 753.
7. Balazsi Cs. at all., Ceramics and Refractory Metals Laboratory, Research Institute for Technical and Materials Science. Budapest. Hungary, HTCNC – 5, Seattle, Wash. [Электронный ресурс]. – 2004.
8. Fan Wugang at all, State Key Lab. of High Performance and Superfine Microstructure, Shanghai of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China, J. Am. Ceram. Soc. – 2006. – Vol. 89(8). – P. 2671 – 2673.
9. Jiang Lingin and Gao Lian, State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050, China, J, Am. Ceram. Soc. – 2006. – Vol. 89(1). – P. 156 – 161.
10. Lei Huang at all, Nanotechnology. [Электронный ресурс]. – 2004. – Vol. 15(5).
11. Forro L at all, Acta mater. – 2003. – Vol. 51(5). – P. 1447 – 1452.
12. Strong K. L. at all, Carbon. – 2003. – Vol. 41(8). – P. 1477 – 1488.
13. Zhan Guo-Dong and Mukherjee. Int. J. Appl. Ceram. Technol. [Электронный ресурс]. – 2004. – Vol. 1(2). – P. 161.

14. Sun Jing at all, *Ceram. Int.*, [Электронный ресурс]. – 2005. – Vol. 31(6b). – P. 893 – 896.
15. Ning Jinwei at all, The State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Structure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, China, *Ceram. Int.* [Электронный ресурс]. – 2004. – Vol.30(1) – P.63 – 67.
16. Chen W. X. at all, *Mater. Lett.* – 2003. – Vol.57(7). – P. 1256 – 1260.
17. Wu Hui and Pan Wei, State Key Laboratory of New Ceramic and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China, *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – Vol.89(2). – P. – 699 – 701.
18. Zhao Juan at all, Key Laboratory for Advanced Ceramics and Machining-Technology of Ministry of Education, Tianjin University, *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – Vol.89(8). – P. 2654 – 2659.
19. Wan Q. at all, *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol.83. – P. 2253.
20. Lao J. Y. at all, *Nanolett.* – 2003. – Vol.2. – P.235.
21. Wen at all, *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – Vol.37(2). – P.717.
22. Gao P. and Wang Z. J, *J. Phys. Chem.* – 2003. – Vol.106(12). – P.653.
23. Lyu S. C. at all, *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – Vol.36(3). – P. 134.
24. Zhang Xue-xi at all, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2006. – Vol.16. – P. 1465 – 1469.
25. Xiang Changshu at all, *Ceram. Int.* [Электронный ресурс]. – 2007. – Vol. 33(7) – P. 1293 – 1297.
26. Ткачев? А. Г. Каталитический синтез углеродных нанотрубок из газофазных продуктов пиролиза углеводородов / А.Г. Ткачев и др. // *Российские нанотехнологии: статьи.* – 2007. – Т.2. – № 7, 8. – С.100 – 108.
27. Wang Xiupeng at all, *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2007. – Vol. 90(3). – P. 962 – 964.
28. Лобач, А.С. Химическая модификация одностенных углеродных нанотрубок, как способ получения наноматериалов с заданными свойствами / А.С. Лобач // 18-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – М., 2007. – С. 365.
29. Михайлов, Г.М. Получение углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом этилена/Г.М.Михайлов [и др.] // 18-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – М., 2007. – С.396.
30. Савилов, С.В. Функционализация углеродных нанотрубок – основа создания новых материалов с заданными свойствами / С.В. Савилов [и др.] // 18-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – М., 2007. – С.494.

31. Чернышева, М.В. Синтез одномерных кристаллов в каналах одностенных углеродных нанотрубок / М.В.Чернышева [и др.] // 18-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – М., 2007. – С.601.
32. Яковлев, В.Ю. Адсорбция водорода на углеродных одностенных нанотрубках с позиции объемного заполнения микропор / В.Ю. Яковлев, А.А. Фомкин // 18-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – М., – С. 637.
33. Красильникова, О.К. Синтез углеродных нанотрубок с использованием монолитного пористого оксида алюминия в качестве темплаты / О.К. Красильникова [и др.] // 18-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – М., 2007. – С. 335.
34. Томишко, М.М. Опыт получения и применения многостенных углеродных нанотрубок / М.М. Томишко [и др.] // 18-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – М., 2007. – С. 555.
35. Пешнев, Б.В. Механизм образования углеродных нановолокон / Б.В.Пешнев [и др.] // 18-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – М., 2007. – С. 450.
36. Вербицкий, Н.И. Формирование одномерных структур халькогенов (S, Se, N) и сульфидов (CdS, PbS) во внутреннем канале одностенных углеродных нанотрубок / Н.И.Вербицкий [и др.] // 18-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – М., 2007. – С. 161.
37. Лабунов, В.А. Кристаллическая структура, состав и магнитные свойства многостенных углеродных нанотрубок / В.А. Лабунов [и др.] // 18-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – М., 2007. – С. 357.
38. Дьячков, П.Н. Углеродные нанотрубки (строение, свойства, применение) / П.Н.Дьячков. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. – С. 14 – 19.
39. White Ashley and Best S.M. Int. J. Appl. Technol.– 2007.– Vol . 4(1).P. 1 – 13.
40. Kobayashi S. and Kawai W., Composites. A. [Электронный ресурс]. – 2007. – Vol. 1(38). – P. 114 – 123.
41. Manocha L. M. at all. J. Nanosci. and Nanotechnol. [Электронный ресурс]. – 2007. – Vol. 7(6). – P. 1845 – 1850.
42. Hyuda Hideki at all., J. Ceram. Soc. Jap. – 2006. – Vol. 114 (1328). – P. 323 – 326.
43. Yusheng at all., J. Amer. Ceram. Soc. – 2006. – Vol.89. – № 14. – P. 1447 – 1449.
44. Заявка 102004026576 Германия, МПК⁷ С 01 В 31/00, Р 01 L 29/78. Infineon Technologies A G.

45. Geun-Hyoung Lee at all., J. Electroceram. – 2004. – Vol. 13. – № 1 – 3. – P. 201 – 207.
46. Ткачев, А.Г. Углеродный наноматериал «Таунит» – структура, свойства, производство и применение / А.Г. Ткачев // Перспективные материалы. – 2007. – № 3. – С. 5 – 9.
47. Золотухин, И.В. Термоэлектрические свойства углеродных нанотрубных структур / И.В. Золотухин [и др.] // Перспективные материалы. – 2004. – № 5. – С. 23 – 27.
48. Wang Jing at all., Ceram. Int. [Электронный ресурс]. – 2007. – Vol. 33. – № 5. – P. 719 – 722.
49. Grabinski Christin at all, Carbon. [Электронный ресурс]. – 2007. – Vol. 45. – № 14. – P. 2828 – 2835.
50. Lio Xuejian at all, J. Chin. Ceram. Soc. – 2006. – Vol. 34. – № 2. – P. 133 – 136.
51. Jiang Lindin and Gao Lian, Ceram. Int. [Электронный ресурс]. – 2008. – Vol. 34. – № 1. – P. 231 – 235.
52. Garmendia N. at all, 20 Inter. Simpos. on Ceramic in Medicine «Bioceramics», Nantes. – 2007. – P. 2. – Oct. 24 – 26.
53. Chu Dewei at all, J. Amer. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 90(7). – P. 2269 – 2272.
54. Liu Huaping at all, Applied Physics Express. – 2008. – Vol. 1, 014001/1 – 014001/3.
55. Yingjie Qiao at all, Key Engineering Mater. – 2008. – P. 958 – 960.
56. Ahmad Faleem at all, Key Engineering Mater. – 2008. – P. 701 – 703.
57. Sui-Lin Shi and Ji Liang, J. Amer. Ceram. Soc. – 2006. – Vol. 89(11). – P. 3533 – 3535.
58. J. Electroceram. – 2006. – Vol. 1. – P. 51 – 55.
59. Balazsi Cs. at all, Powder Met. Progress. – 2006. – Vol. 2. – P. 80 – 87.
60. Shah S. R. and Raj R. J, J. Eur. Ceram. Soc. – 2005. – Vol 25(2). – P. 3, 243 – 249.

Учебное издание

СЫСОЕВ Эдуард Павлович

НАНОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Часть 2

Трубки, стержни, проволока

Подписано в печать 03.03.09.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 5,11. Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета.

600000, Владимир, ул. Горького, 87.