

Нанотехнологии и наноматериалы

Макеева Т.Г., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Хавкин А.Я., доктор технических наук, директор научного центра Нанотехнологического общества России

Егоров Ю.М., ведущий научный сотрудник Машиностроительного конструкторского бюро «Горизонт»

Чернов М.С., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник

Демьянков С.С., старший преподаватель

(Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова)

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНО ТРУБОК

Изложены свойства углеродных нанотрубок на основе структурно-энергетического подхода. Получены данные по активности, размерному интервалу, температуре начала экзотермического эффекта, конфигурации и интервала температур, по поглощению электромагнитной энергии (частоте 2450 МГц). Установлена микротекстура углеродных нанотрубок и ее взаимосвязь с диэлектрическими потерями.

Ключевые слова: *углеродные нанотрубки, свойства, дисперсность, активность, структура, интервал термостабильности, диэлектрические потери.*

FEATURES OF PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES

The article deals with the properties of the carbon nanotubes. Structural and power approach is the basis for an assessment of properties of carbon nanotubes. Data on activity, dimensional interval, temperature of the beginning of exothermic effect, configuration and interval of temperatures, on absorption of electromagnetic energy are obtained (at a frequency of 2450 MHz). The microtexture of carbon nanotubes and its interrelation with dielectric losses is established.

Keywords: *carbon nanotubes, properties, dispersion, activity, structure, heat stability interval, dielectric losses.*

В последнее десятилетие наиболее популярным типом наноматериалов являются углеродные нанотрубки (УНТ), которые привлекают внимание представителей различных научных направлений. Исследования углеродных нанотрубок представляют серьезный интерес, как фундаментальный, так и прикладной. Фундаментальный интерес к этому объекту объясняется, главным образом, широким диапазоном изменения его физико-химических свойств в зависимости от хиральности, а также необычной структурой. Практическое применение зависит от способов дешевого получения углеродных нанотрубок в больших количествах. Возможности прикладного использования, как правило, ограничены высокой стоимостью УНТ.

В настоящее время появилась возможность получения относительно дешевых УНТ в промышленных масштабах за счет пиролизического метода, что позволяет расширить область их применения в различных областях и делает их перспективным материалом, в том числе в качестве армирующих добавок для широкого спектра композитных материалов [1, 2]. Влияние УНТ на структурообразование композитных материалов существенным образом зависит от свойств наноструктур [3, 4]. Особые свойства углеродных нанотрубок обусловлены их электронной структурой. В связи с этим изучение свойств углеродных нанотрубок разной структуры является актуальной задачей.

Методика исследований включала экспериментальное изучение свойств углеродных трубок при помощи лазерного анализатора ANALYSETTE 22 MicroTecplus (Демьянков С.С.), инфракрасной спектроскопии, термического анализа на приборе «Дериватограф» (Коптева-Дворникова М.В.), электронного микроскопа «Hitachi S-800» (Чернов М.С.), а также проведения анализа строения и свойств углеродных трубок (Макеева Т.Г., Хавкин А.Я). Данные по диэлектрическим свойствам УНТ получены экспериментальным путем на приборах – диэлькометрах на частотах 2450 МГц с применением техники измерения методом стоячих волн (Егоров Ю.М., Макеева Т.Г.). Методика, приборы и программное обеспечение разработаны Егоровым Ю.М. [5]. Для исследования были выбраны многослойные и однослойные углеродные нанотрубки.

Влияние углеродных наноструктур определяется как свойствами самих углеродных структур, так и составом и свойствами компонентов композита. Поверхность частиц УНТ гидрофобна и наночастицы УНТ находятся в агрегированном состоянии из-за сил электростатического притяжения. Структура и электронное состояние нанотрубок способствуют структурированию композита. Управление характером смачивания, т.е. адсорбционными силами в композиционных смесях с ультрадисперсными углеродными добавками разной структуры, позволяет создать основы управления характером анизотропного строения матричного компонента композита с целью управления поглощением электромагнитной энергии и повышения долговечности композита.

Для характеристики углеродных нано трубок были использованы характеристики: активность, модальный интервала, коэффициент неоднородности, величина поверхностной энергии, температура начала экзотермического эффекта и конфигурация и интервал температур, структура углеродных нанотрубок, а также данные по поглощению электромагнитной энергии (на частоте 2450 МГц). При оценке активности наноструктур необходимо учитывать однородность фракционного состава. Анализ размеров частиц был проведен с помощью лазерного анализатора (рис. 1-3).

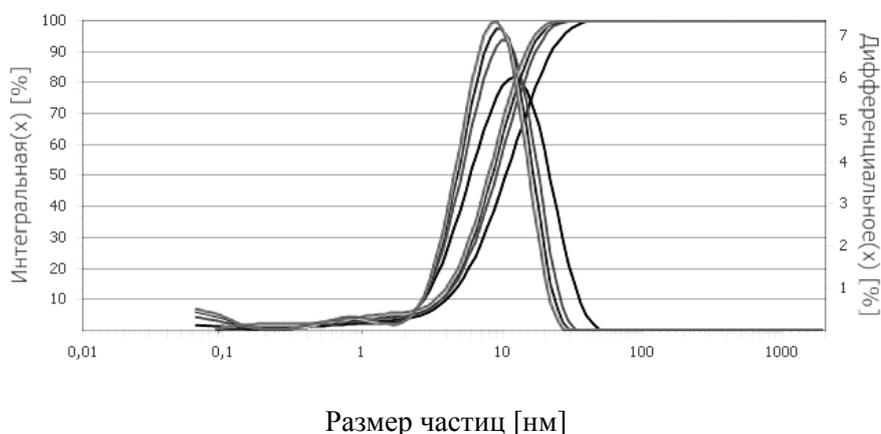


Рис. 1. Диаграмма распределения по размерам однослойных углеродных НТ в органической среде (Демьянков С.С.)

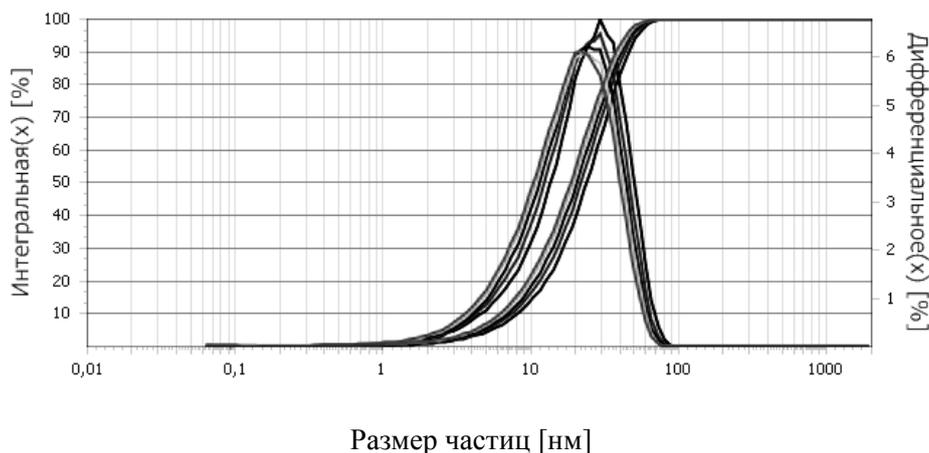


Рис. 2. Диаграмма распределения по размерам многослойных углеродных НТ в органической среде (Демьянков С.С.)

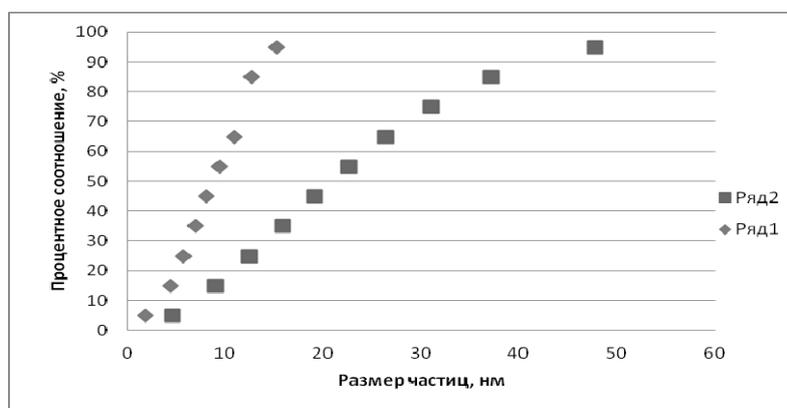


Рис. 3. Сравнительные данные распределения по размерам углеродных наноструктур в органической среде: ряд 1 – однослойные углеродные трубки; ряд 2 – многослойные углеродные трубки

Как видно из рис. 1-3 однослойные углеродные трубки являются более дисперсными, чем многослойные. Удельная поверхность многослойных углеродных трубок может составлять от 120-130 м²/г [1] до 170-180 м²/г [7].

Модальный интервал, характеризующий крупность УНТ, для многослойных трубок составляет 29,14 нм, а однослойных – 11,74 нм. Для многослойных трубок величина $\text{span} (d_{90}-d_{10})/d_{50}$ равна 1,59, $D[4,3] = 25,8$ нм, а для однослойных трубок величина $\text{span} (d_{90}-d_{10})/d_{50}$ равна 1,75, $D[4,3] = 12,0$ нм. Более разнородными являются многослойные трубки. Коэффициент неоднородности (по Хайзену) $K_n = d_{60}/d_{10}$ составляет 2,93, а однослойных – 2,47. Коэффициент отсортированности (по Фадееву П.И.) $K_{\text{оф}} = d_{90}/d_{10}$ составляет соответственно для многослойных трубок 5,3, для однослойных трубок – 3,5. Наиболее агрегированными в естественном состоянии являются однослойные трубки.

Экспериментальная оценка активности углеродных нано трубок проведена по изменению интенсивности и полуширины полос в ИК спектрах. На рис. 4 и 5 приведены данные по изменению интенсивности полос в ИК-спектрах порошка многослойной и однослойной углеродной трубки. Полуширина полос в ИК спектрах изученных углеродных нано трубок оди-

накова, а интенсивность полос в области волновых чисел $1300-1600\text{ см}^{-1}$ отличается друг от друга.

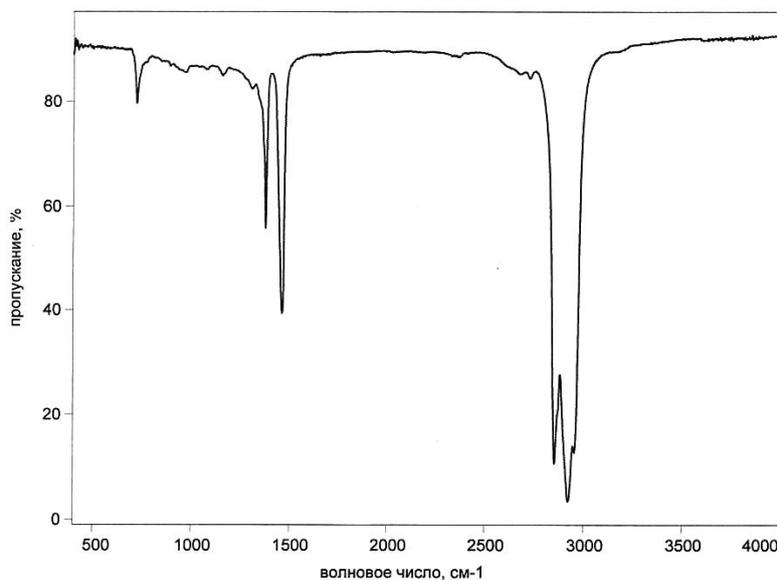


Рис. 4. Изменение интенсивности полос в ИК-спектрах порошка многослойной углеродной трубки.

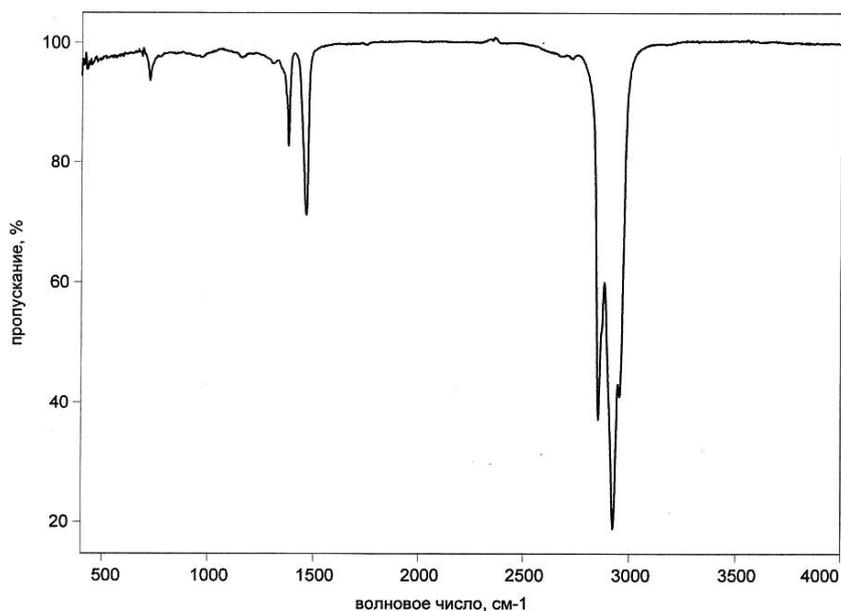


Рис. 5. Изменение интенсивности полос в ИК-спектрах порошка однослойной углеродной трубки

Поскольку передача энергии в среде происходит за счет колебаний нано структур [3], то значительное увеличение интенсивности полос в ИК спектрах в области волновых чисел $1300-1600\text{ см}^{-1}$ соответствует интервалам близким по значениям волновым числам самих нано структур. Как видно из рис. 4 и 5, интенсивность полос в ИК спектрах в области волновых чисел $\approx 1330\text{ см}^{-1}$ и $\approx 1590\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют известным D и G -полосам, присутствующим графиту [6], многослойных углеродных трубок превышает таковую однослойных НТ.

Это может свидетельствовать о том, что многослойные НТ являются более активными, чем однослойные. Анализ ИК–спектров углеродных НТ на частоте 1730 см^{-1} , соответствующий продольному колебанию $\text{C}=\text{O}$, позволяет сделать вывод о незначительном содержании кислородных групп. Указанная особенность выражена заметно сильнее у однослойных НТ, что свидетельствует о более высоком содержании кислородных групп.

При характеристике структур изученных углеродных нанотрубок существенное значение имеет описание строения и взаимоотношения с частицами.

На рис. 6 и 7 приведены электронные снимки многостенной углеродной трубки при разных увеличениях. Как видно из рисунков, многостенные углеродные трубки имеют волокнистое строение. УНТ этого типа кристаллизуются в виде волокон толщиной $0,03\text{--}0,1\text{ мкм}$ и длиной значительно превышающей толщину $\approx 5\text{ мкм}$. Оси отдельных нанотрубок расположены хаотично, а кратчайшее расстояние между ними составляет $\sim 0,03\text{ мкм}$. УНТ образуют агрегаты в виде пучков разного размера от 5 мкм до $2,5\text{ мкм}$. Агрегаты образованы за счет ван-дер-ваальсовых сил. Как видно из рис. 6 и 7, состав многослойных углеродных трубок однороден, других модификаций углерода фуллеренов, наночастиц и аморфного углерода не обнаружено.

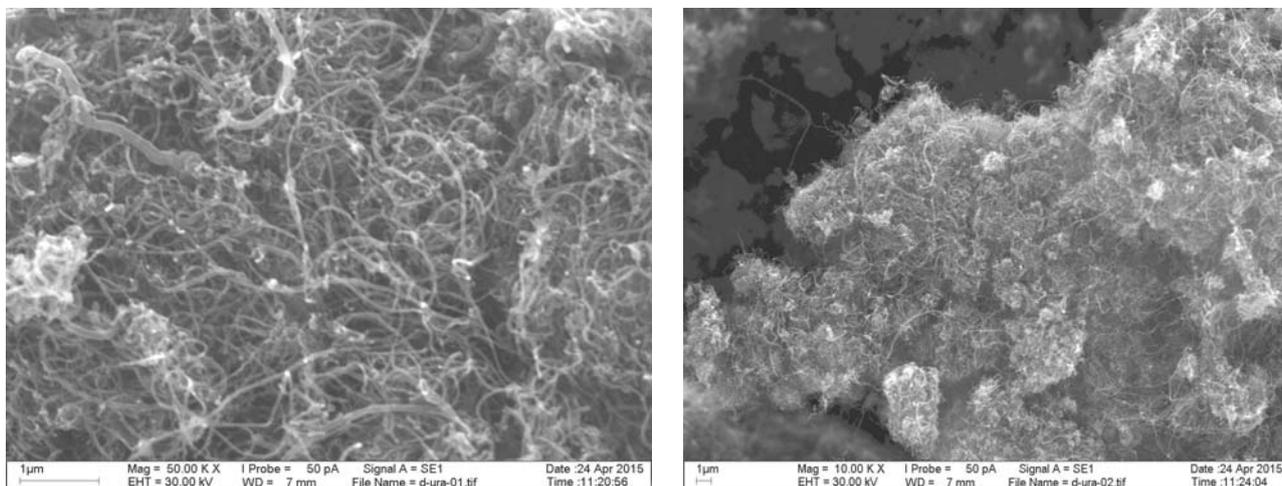


Рис. 6. Спутанно-волокнистая беспорядочная микротекстура многостенной углеродной нанотрубки. Увеличение: 1 – 50.00 К X; 2 – 10.00 К X. (Фото Чернова М.С.)

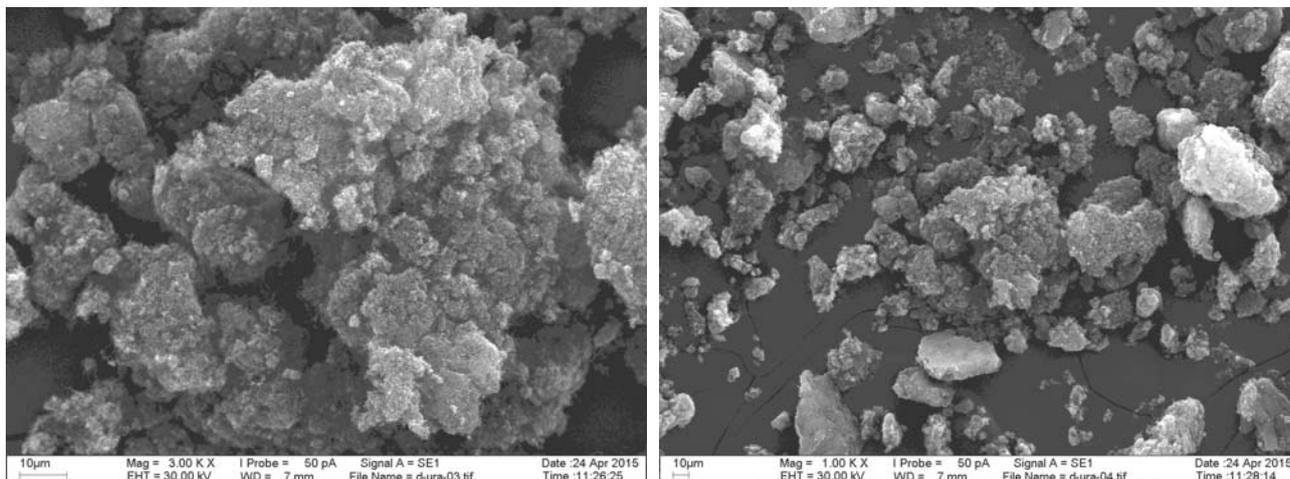


Рис. 7. Морфологический тип многостенной углеродной нанотрубки. Увеличение: 1 – 3.00 К X; 2 – 1.00 К X. (Фото Чернова М.С.)

На рис. 8 и 9 приведены электронные снимки однослойной углеродной трубки при разных увеличениях. Как видно из рисунков морфологический тип однослойных трубок отличается от такового многослойных. УНТ этого типа кристаллизуются в сферической форме размером $\approx 0,01$ мкм. Отдельные наночастицы плотноупакованы, упорядочены. УНТ образуют агрегаты за счет ван-дер-ваальсовых сил в виде листообразных частиц разного размера от 2 мкм до 120 мкм. Микротекстуры углеродных НТ как и глинистых грунтов по ориентации структурных элементов НТ в естественном состоянии можно охарактеризовать как неупорядоченные. Среди изученных УНТ можно выделить следующие разновидности микротекстур НТ: для многослойной углеродной трубки – спутанно-волоконистая, неупорядоченная и для однослойной углеродной трубки – псевдоглобулярная, упорядоченная.

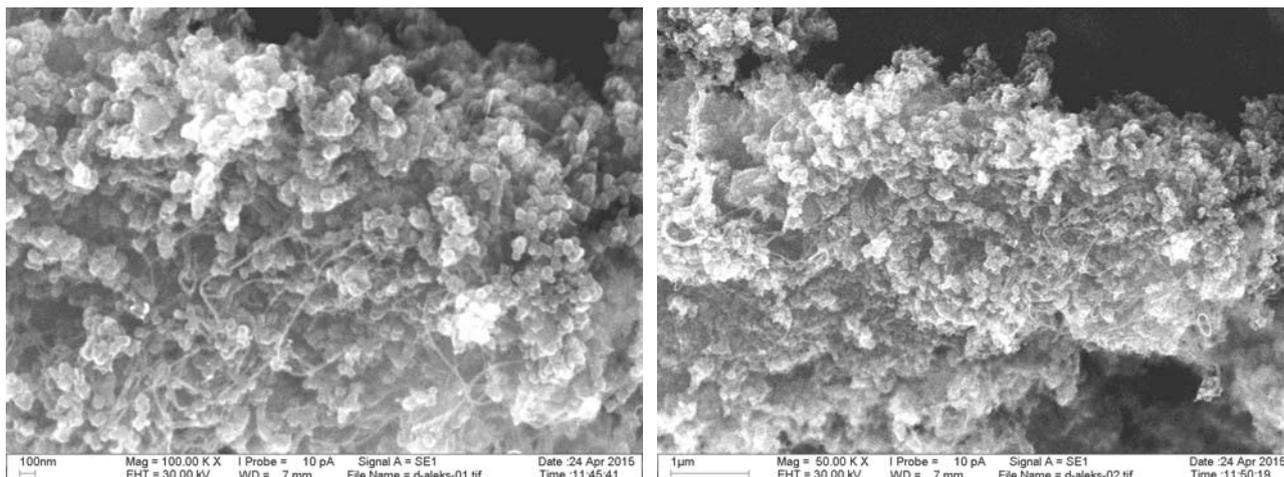


Рис. 8. Псевдоглобулярная беспорядочная микротекстура однослойной углеродной нанотрубки. Увеличение: 1 – 100.00 К X; 2 – 50.00 К X. (Фото Чернова М.С.)

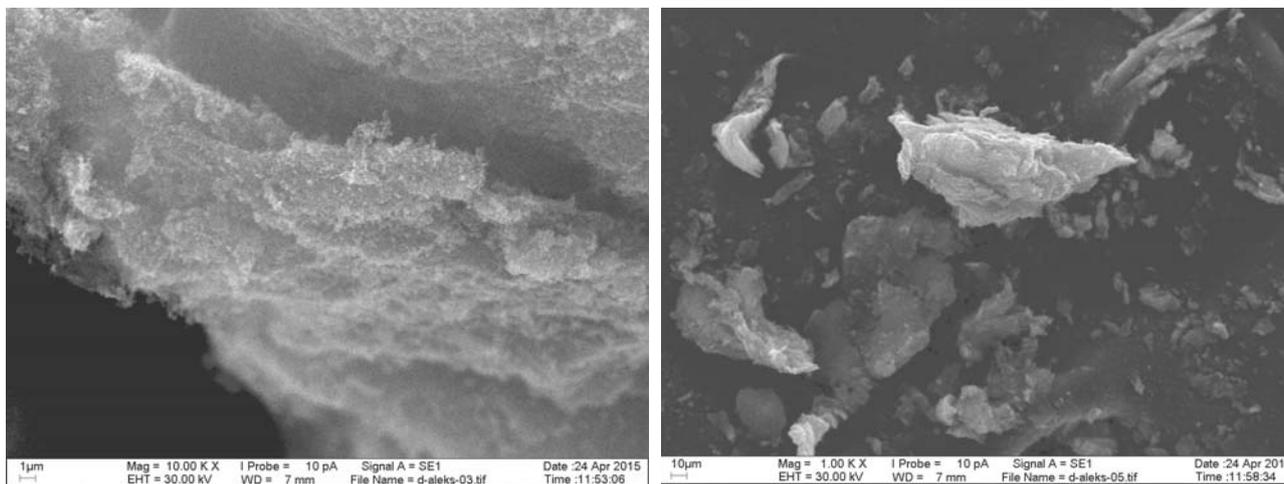


Рис. 9. Морфологические типы однослойной углеродной нанотрубки. Увеличение: 1 – 10.00 К X; 2 – 1.00 К X. (Фото Чернова М.С.)

Углеродные НТ обладают высокими показателями диэлектрических свойств (табл. 1). Диэлектрические свойства дисперсных систем позволяют контролировать изменение структуры и энергию связи в углеродных НТ [4, 5, 8]. Углеродные НТ со спутано-волоконистой, неупорядоченной структурой обладают более высокими значениями диэлектрических потерь по сравнению с углеродными НТ со псевдоглобулярной, упорядоченной микроструктурой.

Диэлектрические свойства углеродных НТ

№	Состав	Диэлектрические свойства			
		$\epsilon'_{изм}$	$\epsilon''_{изм}$	ϵ'_0	ϵ''_0
1	Многослойные трубки	2,95	1,51	145	110
2	Однослойные трубки	2,95	1,26	159	101

При изучении УНТ методом термического анализа были установлены температуры начала экзотермического эффекта, конфигурация и интервал температур. Термостабильность углеродных НТ существенным образом зависит от структуры. У разных структурных разновидностей УНТ температура начала выгорания различна. Наименее дисперсные многослойные углеродные НТ обладают более высокой термической стабильностью: температура начала экзотермического эффекта составляет 530°C , а у однослойных трубок 290°C . Интервал температур выгорания у многослойных углеродных трубок составляет $(530-845)^{\circ}\text{C}$, а у однослойных – $(290-680)^{\circ}\text{C}$. Характерной особенностью многослойных углеродных НТ является отображение на термограмме тройного экзотермического эффекта при температуре 630°C , 785°C и 845°C . У однослойных углеродных НТ более дисперсных и однородных наблюдается сглаженный раздвоенный экзотермический эффект при температуре 460°C и 605°C .

Таким образом, изучены свойства многослойных и однослойных углеродных нано трубок разной электронной структуры. Одниковые по составу нанотрубки обладают разными свойствами. Экспериментальная оценка активности УНТ проведена по активности, наноразмерному интервалу, коэффициенту неоднородности, поверхностной энергии, температуры начала экзотермического эффекта и конфигурация и интервал температур, микроструктуры, диэлектрическим потерям на частоте 2450 МПа. Установлено, что однослойные углеродные нанотрубки являются более дисперсными и агрегированными, чем многослойные. При этом многослойные нанотрубки более разнородны. Более активными являются многослойные по сравнению с однослойными углеродными нанотрубками. Установлены температуры начала экзотермического эффекта, конфигурация и интервал температур разных структур углеродных НТ. Термостабильность УНТ существенным образом зависит от структуры. Микротекстура многослойных УНТ спутанно-волоконистая, неупорядоченная, а однослойных УНТ – псевдоглобулярная, упорядоченная. Установлена микротекстура углеродных нанотрубок и ее взаимосвязь с диэлектрическими потерями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Модификация матрицы строительного композита функционализированными углеродными нанотрубками / Кондаков А.И., Михалева З.А., Ткачев А.Г., Попов А.И, Горский С.Ю. // Нанотехнологии в строительстве, 2014, т. 6, № 4, с. 31–44.
2. Физико-механические свойства композитных бетонов, модифицированных углеродными нанотрубками / Бурмистров И.Н., Ильиных И.А., Мазов И.Н., Кузнецов Д.В., Юдинцева Т.И., Кусков К.В. // Современные проблемы науки и образования, 2013, № 5, URL: www.science-education.ru/111-10261.
3. Кодолов В.И., Тринеева В.В. О влиянии состава, размеров и формы наноструктур на их активность // Материалы III Международной конференции «Наноявления при разработке месторождений углеводородного сырья: от наноминералогии и нанохимии к нанотехнологиям», Москва, 30-31 октября 2012, М., Нефть и газ, с.293-298.
4. Хавкин А.Я. Наноявления и нанотехнологии в добыче нефти и газа // М.-Ижевск, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», ИИКИ, 2010, 692 с.
5. Макеева Т.Г., Егоров Ю.М. Диэлектрические свойства композитных материалов на основе цемента разного генезиса // Естественные и технические науки, 2013, № 6, с. 64-72.

6. *Елецкий А.В., Искандерова И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н.* Графен: методы получения и теплофизические свойства // *Успехи физических наук*, 2011, т.181, № 3, с.233-268.
7. *Углеродные нанотрубки- основа материала будущего / Томишко М.М., Алексеев А.М., Томишко А.Г., Клинова Л.Л. и др.* // *Труды Международной научно-практической конференции*, М., Концерн «Наноиндустрия», Янус-К, 2004, с. 260.
8. *Контроль однородности распределения наночастиц в полимерной матрице / Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Дубникова И.Л., Кузнецов С.П., Рахимкулов А.Д., Гарин Б.М.* // *Труды Международной научно-практической конференции, «Нанотехнологии–производство-2007»*, М., Концерн «Наноиндустрия», Янус-К, 2004, с. 230-234.