

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

Институт естественных и точных наук

Факультет «Химический»

Кафедра «Экология и химическая технология»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, к.х.н, доцент кафедры
материаловедения и физикохимии
материалов


_____ А.В. Сенин
21 июня 2017 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н.


_____ В.В. Авдин
23 июня 2017 г.

Синтез углеродных нанотрубок на поверхности
углеродного волокна

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–18.04.01.2017.766.03.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, доцент
кафедры, к.х.н.


_____ Т.В. Варламова
22 июня 2017 г.

Автор работы,
студент группы ЕТ-243


_____ А.О. Мальцева
23 июня 2017 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,
к.х.н.


_____ К.Р. Смолякова
23 июня 2017 г.

Челябинск 2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)
Институт естественных и точных наук
Факультет «Химический»
Кафедра «Экология и химическая технология»
Направление 18.04.01 «Химическая технология»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.

 В.В. Авдин

23 апреля 2017 г.

ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу студентки

Мальцевой Анастасии Олеговны

Группа ЕТ-243

1 Тема работы

«Синтез углеродных нанотрубок на поверхности углеродного волокна»

утверждена приказом по университету от «23» апреля 2017г. №835.

2 Срок сдачи студентом законченной работы 20 июня 2017 г.

3 Исходные данные к работе

Монографии, справочная и периодическая литература по свойствам, применению и технологиях получения углеродных волокон и углеродных нанотрубок, углерод-углеродных композиционных материалов, методов их исследования.

4 Содержание расчетно-пояснительной записки (перечень подлежащих разработке вопросов)

1) обзор данных о свойствах, применении и технологиях получения углеродных волокон и углеродных нанотрубок; цели и задачи исследования с учетом выводов, полученных из обзора литературных данных;

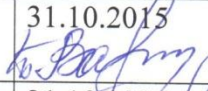

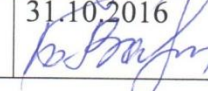
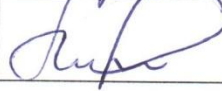
2) основная часть: объект, предмет и методы исследования, экспериментальная часть, анализ и обсуждение полученных результатов; выводы; заключение.

5 Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей, плакатов, слайдов презентации):

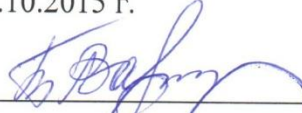
презентация магистерской работы в Power Point, включает в себя титульный слайд; актуальность; цели и задачи выпускной квалификационной работы; объекты и методы исследования; основные результаты исследования; выводы и заключение.

Всего 15-20 листов

6 Консультанты по работе, с указанием относящихся к ним разделов работы



Раздел	Консультант	Дата, подпись	
		Задание выдал (консультант)	Задание принял (студент)
Литературный обзор	Варламова Т.В.	31.10.2015 	
Основная часть	Варламова Т.В.	31.10.2016 	

7 Дата выдачи задания 31.10.2015 г.

Руководитель _____  /Т.В. Варламова/

Задание принял к исполнению _____  /А.О. Мальцева/

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Наименование этапов выпускной квалификационной работы	Срок выполнения этапов работы	Отметка о выполнении (отметка руководителя)
Литературный обзор	31.10.2015-31.01.2016	
Основная часть	31.10.2016-31.05.2017	

Заведующий кафедрой _____  /В.В. Авдин/

Руководитель работы _____  /Т.В. Варламова/

Студент _____  /А.О. Мальцева/

АННОТАЦИЯ

Мальцева А.О. Синтез углеродных нанотрубок на поверхности углеродного волокна. – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-243, 2017. – 51 с., 20 ил., 5 табл., библиогр. список – 27 наим.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, углеродное волокно, композитные материалы, катализаторы, растровая электронная микроскопия.

Объект исследования: углеродные нанотрубки (УНТ), синтезированные на поверхности углеродных волокон.

Цель работы – получение углеродных волокон, модифицированных углеродными нанотрубками для повышения прочности углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ).

Задачи: выполнить обзор данных о свойствах, применении и технологиях получения углеродных волокон и углеродных нанотрубок; разработать методику синтеза образцов УНТ на поверхности углеродного волокна пиролизом ацетиленом; исследовать влияние концентрации, количества наносимых слоев катализатора и времени синтеза на параметры и выход УНТ методом электронной растровой микроскопии; изучить физико-механические свойства углеродных волокон, модифицированных углеродными нанотрубками.

В ходе работы выполнен литературный обзор по свойствам, применению и технологиям получения углеродных волокон и углеродных нанотрубок; подготовлены образцы волокон на основе различных концентраций катализатора; в трубчатой печи синтезированы образцы углеродного материала путем пиролиза ацетиленом, контактирующего со слоем катализатора на поверхности материала с различным временем синтеза; полученные материалы исследованы методом электронной растровой микроскопии и проведены испытания их физико-механических свойств.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ.....	9
1.1 Характеристика углеродных волокон.....	9
1.2 Области применения углеродных волокон.....	11
1.3 Метод получения углеродных волокон.....	12
1.4 Характеристика углеродных нанотрубок.....	14
1.5 Свойства углеродных нанотрубок.....	16
1.6 Области применения углеродных нанотрубок	17
1.7 Методы получения углеродных нанотрубок.....	19
1.7.1 Метод плазменно-дугового осаждения.....	20
1.7.2 Лазерная абляция.....	22
1.7.3 Пиролитическое газофазное осаждение.....	23
1.7.3.1 Сущность метода.....	23
1.7.3.2 Катализаторы.....	25
1.8 Основные направления повышения конструкционных характеристик углерод-углеродных композиционных материалов.....	26
2 МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	29
2.1 Объекты исследования.....	29
2.2 Методы получения катализаторов и углеродных нанотрубок.....	30
2.2.1 Метод формирования каталитических пленок на волокне.....	30
2.2.2 Получение углеродных нанотрубок пиролизом ацетилена.....	30
2.3 Методы исследования.....	33
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	38
4 ВЫВОДЫ.....	48
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	49
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	50

ВВЕДЕНИЕ

Создание эффективных и высокоэкономичных конструкционных материалов является одной из основных задач современного материаловедения. Наилучшим образом эта задача решается на пути создания композиционных материалов, в которых совместная работа разнородных составляющих дает эффект, равносильный получению нового материала, свойства которого качественно и количественно отличаются от свойств каждого из компонентов.

Одним из таких перспективных композиционных материалов являются композиты, в которых в качестве армирующего наполнителя используются различные наноструктуры. Среди них особое место занимают углеродные нанотрубки (УНТ).

УНТ принадлежат к наиболее перспективным материалам нашего времени и все шире применяются в различных отраслях технологии и техники. Это связано с уникальным сочетанием механических, электрических, магнитных и оптических свойств, проявляемых нанотрубками: сверхпроводимость, высокая устойчивость к механическим нагрузкам, высокая эмиссионная способность и т.д.

В настоящее время появляется все больше данных о влиянии нанотрубок на механические свойства композиционных материалов, полученных на их основе. Работы по созданию и исследованию свойств таких композиционных материалов будут проводиться более широко, если будет налажено массовое производство дешевых бездефектных нанотрубок.

Существует много экспериментальных методик получения УНТ. Но в связи с недостаточной изученностью закономерностей выращивания углеродных нанотрубок их стоимость достаточно высока.

Создание углеродного волокна с добавлением углеродных нанотрубок позволит многократно повысить конструкционные характеристики конструкционных материалов.

Научно-исследовательская работа посвящена исследованию влияния выращивания углеродных нанотрубок на поверхности углеродного волокна на физико-химические свойства композитов, изготовленных из этого волокна.

Цель работы – получение углеродных волокон, модифицированных углеродными нанотрубками для повышения прочности УУКМ.

Для достижения поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи.

- 1 Выполнить обзор данных о свойствах, применении и технологиях получения углеродных волокон и углеродных нанотрубок.
- 2 Разработать методику синтеза образцов УНТ на поверхности углеродного волокна пиролизом ацетилена.
- 3 Исследовать влияние концентрации, количества наносимых слоев катализатора и времени синтеза на параметры и выход УНТ методом электронной растровой микроскопии.
- 4 Изучить физико-механические свойства углеродных волокон, модифицированных углеродными нанотрубками.

1 ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

1.1 Характеристика углеродных волокон

Интерес к углеродным волокнам (УВ) обусловлен тем, что они обладают уникальным комплексом свойств: высоким модулем упругости, специфическими тепло-, электрофизическими и сорбционными свойствами[1]. По своей удельной прочности УВ в качестве армирующего материала успешно конкурируют с другими типами волокон, применяющимися при создании композиционных материалов.

Техника получения волокнообразующего углерода путем прокаливания хлопчатобумажной нити известна еще со времен изобретения лампы накаливания. В 1880 г. Т. Эдисон запатентовал получение и применение УВ в качестве нитей накаливания в электрических лампах. В течение последующих 20 лет он же предложил получать УВ из различных природных волокон. Однако систематические исследования по созданию УВ начались сравнительно недавно.

В ряду всех конструкционных материалов углеродные композиционные материалы отличаются чрезвычайно высокими удельными характеристиками, что обусловлено уникальными свойствами армирующих элементов – углеродных волокон. На рис. 1 показана взаимосвязь удельной прочности и удельного модуля упругости для различных материалов; величины показателей УВ значительно превышают величины всех известных материалов.

Авторами работ [2-4] обосновано, что в качестве армирующего агента композитов предпочтительно использование углеродных волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН). Они удовлетворяют требованиям к волокнам, предназначенным для переработки в углеродные материалы: не плавятся при карбонизации, дают высокий выход углеродного волокна с высокими физико-механическими показателями.

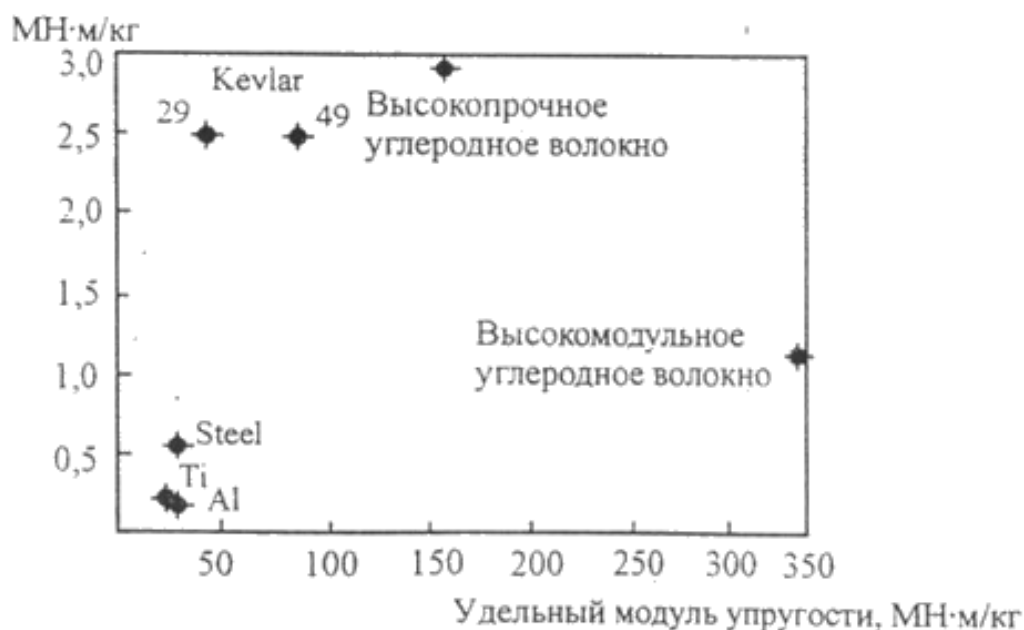


Рисунок 1.1 – Упруго-прочностные свойства конструкционных материалов

УВ имеют диаметр 6-10 мкм, это тоньше человеческого волоса [4]. УВ представляют собой практически химически чистое вещество: на 99,9% состоят из одного элемента – углерода. В этом заключается их отличие от традиционных конструкционных материалов (например, стали и алюминия), которые всегда содержат модифицирующие примеси других химических элементов.

УВ имеют низкий коэффициент трения, высокую электропроводность и отрицательный коэффициент термического расширения (вдоль волокон). Они нестойки к окислению в воздушной среде. При контакте с водными растворами кислот и щелочей происходит электрохимическое окисление УВ. Однако, за исключением поверхностного окисления, УВ обладают высокой химической стойкостью к воздействию кислот и щелочей. По удельным показателям углеродные волокна превосходят все жаростойкие волокна [5]. Предел прочности высокомодульных УВ составляет 2,5- 3,5 ГПа, а модуль упругости равен 200-700 ГПа. Также известно [6], что УВ на основе ПАН обладают сорбционными свойствами.

На основе углеродных волокон делают самый теплостойкий углерод-углеродный композит (УУКМ), в котором матрицей, склеивающей углеродные

волокна, служит практически чистый углерод. Волокна располагаются хаотически, одно-, двух- и трехнаправленно, принципиальные схемы расположения волокон в УУКМ представлены на рисунке 2.

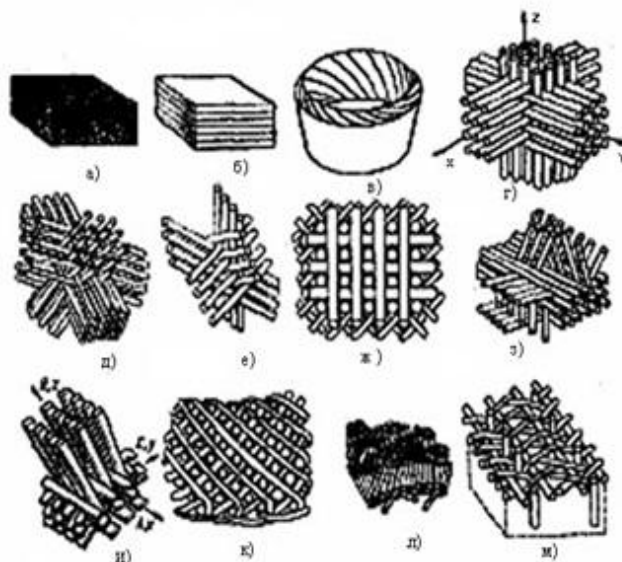


Рисунок 1.2 – Расположение волокон в УУКМ

1.2 Области применения углеродных волокон

УВ применяются в основном в качестве армирующих элементов композиционных материалов с различными типами матриц – терморезистивными и термопластичными полимерами, керамическими, металлическими, углеродными и т.д.

Композиционные материалы (КМ) - это материалы, состоящие из двух или более компонентов (армирующих составляющих и связующей их матрицы) и обладающие специфическими свойствами, отличными от суммарных свойств этих компонентов. В углеродных композиционных материалах (УКМ) наполнителем являются углеродные волокна. УКМ используются в различных отраслях промышленности [7].

Ракетная техника, космонавтика, авиастроение, ядерная энергетика, химическое машиностроение, автотранспорт, судостроение, электроника и многие

другие отрасли промышленности нуждаются в материалах, обладающих высокой прочностью, жаростойкостью, жаропрочностью и термостойкостью (хорошим сопротивлением распространению трещин), малой плотностью, регулируемые в широких пределах показателями тепло- и электропроводности, специальными оптическими и магнитными характеристиками и др. Многие из существующих промышленных материалов уже не могут удовлетворить эти запросы.

Материал с комплексом таких характеристик можно получить лишь на основе композиций.

1.3 Методы получения углеродных волокон

УВ получают путем высокотемпературных превращений без доступа воздуха (процесс пиролиза) из полимерных волокон – предшественников (прекурсоров), дающих наибольший выход углеродного остатка при пиролизе. Их структурно-химические особенности полностью определяют применяемую технологию. Такими предшественниками могут быть волокна из полиакрилонитрила, обычный и жидкокристаллический (мезофазный) пеки, искусственный шелк, гидратцеллюлозы, фенол-формальдегидные смолы и др. [1]. В зависимости от природы прекурсора и режимов производства получают УВ с различными свойствами.

В производственном процессе прежде всего изготавливают исходные волокна, которые затем нагревают в воздушной среде до температуры 200–300 С (после этого они становятся черными). Этот процесс для ПАН-волокон называется окислением (стабилизацией на воздухе), а для пековых волокон – обработкой для придания неплавкости. В ходе этого процесса происходит частичное окисление материала. Затем окисленные волокна подвергают высокотемпературному прогреву, процесс которого в зависимости от режима может привести к карбонизации или графитизации волокон; данный процесс проводят в среде азота при температуре 1000-1500°С (оптимально 1200-1400°С для получения УВ

волокна с высокими прочностью и удлинением). Высокомодульные УВ получают при более высокой температуре – около 2500°C.

В процессе окисления происходит изменение физико-химических свойств волокна. Прочность и удлинение уменьшаются; происходит усадка волокна по длине на 13 – 20%, диаметр его уменьшается на 45%. Плотность волокна возрастает, а также из-за наличия химически связанного кислорода повышается гигроскопичность [2].

Производственный процесс заканчивается поверхностной обработкой, во время которой поверхность волокон модифицируется строго контролируемым химическим окислением, что улучшает адгезию к полимерам, используемым при создании композиционных материалов.

На последней стадии поверхность волокон подвергают аппретированию или шлихтованию.

Окисление в воздушной среде придает волокнам огнестойкость за счет частичного дегидрирования, межмолекулярного сшивания и других процессов. При этом повышается стойкость волокон к плавлению при нагревании и сдерживается чрезмерное удаление атомов углерода.

В процессе карбонизации по мере роста температуры происходит газификация и удаление всех атомов органического полимера, за исключением атомов углерода. Образовавшиеся УВ состоят из полициклических ароматических фрагментов, имеющих плоскую шестичленную сотовую структуру.

Волокна имеют разнообразную форму поперечного среза: круглую, бобовидную, фасолеподобную, изрезанную и др. УВ из гидратцеллюлозного волокна имеет звездообразный поперечный срез (рис. 1.3, а), а ПАН-волокна, сформованные с применением водно-органических осадительных ванн, имеют бобовидную или фасолеподобный поперечный срез (рис. 1.3, в [8]). Строго круглую поперечную форму среза имеют УВ из нефтяного пека (рис. 1.3, б), так как исходное волокно формовалось из расплавленного пека через фильеры с круглым отверстием.

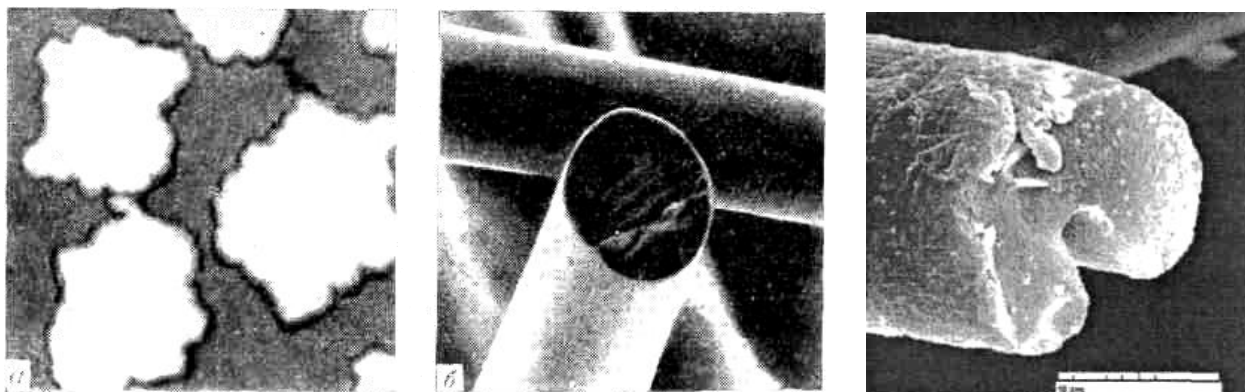


Рисунок 1.3 – Поперечные срезы углеродных волокон:

а – на основе вискозного корда; б – из нефтяного пека; в – волокно на основе ПАН

Примесные частицы сильно влияют на прочность при растяжении УВ. Поэтому на всех этапах производства следует предотвращать возможность образования неорганических примесных включений, появление и развитие пор и других дефектов[5].

1.4 Характеристика углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки – это разновидность углеродных наноструктур, представляющие собой протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена.

«Правильная» нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость моноатомной толщины, то есть бесшовную поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода [9] (рис. 1.4).

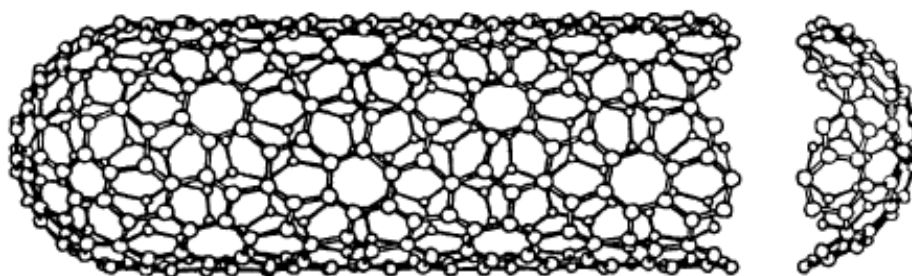


Рисунок 1.4 – Идеализированная модель углеродной нанотрубки

Тип строения и структура нанотрубки влияет на ее химические, электронные и механические свойства.

Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет очень важную структурную характеристику нанотрубки, которая получила название хиральности. Хиральность характеризуется двумя целыми числами (n, m) , которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. По значению параметров (n, m) различают (рис. 1.5):

- хиральные нанотрубки;
- «кресло» или «зубчатые» (armchair) $n=m$;
- зигзагообразные (zigzag) $m=0$ или $n=0$ [4].

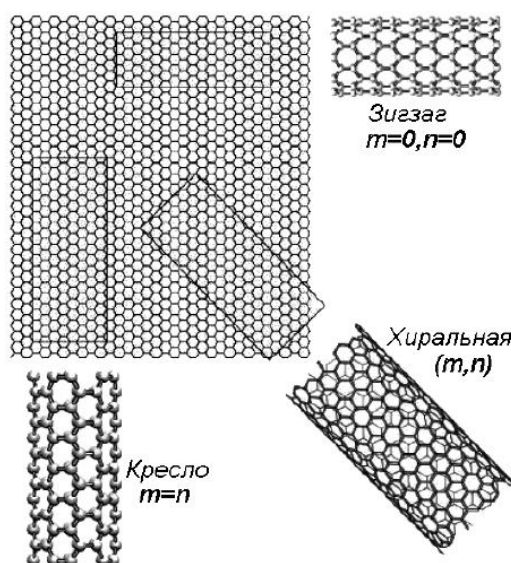


Рисунок 1.5 – Углеродные нанотрубки различной хиральности

Углеродные нанотрубки могут быть однослойными (одностенными) и многослойными (многостенными). Однослойные трубки приближены к молекулам, многослойные – к углеродным волокнам. Отдельную трубку принято рассматривать как одномерный, а сrostок трубок как двумерный кристалл.

1.5 Свойства углеродных нанотрубок

Результаты уже первых исследований углеродных нанотрубок показали их необычные свойства. УНТ обладают уникальными физическими свойствами: механическими, оптическими, термическими, электрическими. Так, предел прочности на разрыв на порядок выше чем у высокопрочной стали, теплопроводность – в 2 раза выше, чем у алмаза, электрическая проводимость сопоставима с проводимостью меди.

При плотности в шесть раз меньшей, чем у стали, углеродные нанотрубки в 50...100 раз прочнее ее. Модуль Юнга нанотрубок вдвое выше, чем у обычных углеродных волокон. УНТ не только прочные, но и гибкие, и напоминают по своему поведению жесткие резиновые трубки. Благодаря малой дефектности полициклической структуры в слоях нанотрубок и способности к деформациям гексагональных углеродных циклов нанотрубки при высокой жесткости на растяжение обладают высокой деформируемостью при изгибе. Под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки не «рвутся», не «ломаются», а перестраиваются.

Одно из уникальных свойств углеродных нанотрубок, открывающих широкие возможности для разнообразных применений, связано со взаимной зависимостью механических и электронных характеристик УНТ. Вольтамперная характеристика (ВАХ) углеродных нанотрубок изменяется под воздействием механической нагрузки. Это свойство может быть положено в основу действия различных устройств, преобразующих механическое усилие в электрический сигнал и обратно.

Первые исследования капиллярных явлений показали, что имеется связь между величиной поверхностного натяжения жидкости и возможностью ее втягивания внутрь канала нанотрубки. Оказалось, что жидкость проникает внутрь канала нанотрубки, если ее поверхностное натяжение не выше 200 мН/м. Поэтому для ввода каких-либо веществ внутрь нанотрубок используют растворители, имеющие низкое поверхностное натяжение. Так, например, для ввода в канал нанотрубки некоторых металлов используют концентрированную азотную кислоту, поверхностное натяжение которой невелико (43 мН/м) [9]. Наряду с металлами, углеродные нанотрубки могут заполняться газообразными веществами, например водородом в молекулярном виде. Эта способность имеет большое практическое значение, ибо открывает возможность безопасного хранения водорода, который можно использовать в качестве экологически чистого топлива в двигателях внутреннего сгорания.

Ещё одно достоинство нанотрубок связано с холодной эмиссией электронов, которая возникает при приложении вдоль оси трубки электрического поля. Напряжённость поля в окрестности верхней части в сотни раз превышает ту, что существует в объёме. Это приводит к аномально высоким значениям тока эмиссии при сравнительно низком внешнем напряжении и позволяет использовать нанотрубные макроскопические системы в качестве холодных эмиссионных катодов.

1.6 Области применения углеродных нанотрубок

Совершенно очевидно, что благодаря своим уникальным свойствам (высокая прочность, сверхпроводимость, капиллярные, оптические, магнитные свойства и т.д.) углеродные нанотрубки могут найти применение в огромном количестве областей.

На сегодняшний день углеродные трубки применяются в разработках нового поколения приборов, имеющих молекулярные размеры, новых полимерных материалов с улучшенными физико-химическими свойствами, обсуждаются

проблемы создания на основе трубок контейнеров для хранения водорода, применение в медицине, так как нанотрубки диаметром до 100 нм могут служить для транспортировки лекарственных препаратов непосредственно к месту их применения, например, в опухоли, и т. д. Ученые уже изучили потенциал формирования систем фильтрации воды, основанных на углеродных нанотрубках, которые могут удалять мышьяк, фториды, тяжелые металлы и токсичные органические вещества. Перечень областей применения приведен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Различные области промышленного использования УНТ [10]

Отрасль промышленности	Виды продукции на базе УНТ
Медицина	Средства для диагностики, доставки лекарств и хирургии, импланты
Химическая промышленность	Катализаторы для промышленного химического синтеза
Инструменты	Актуаторы для атомно-силовой микроскопии
Автоэмиссионные устройства	Дисплеи, лампы, рентгеновские сканеры
Мембраны	Очистка воздуха, воды и растворов от примесей
Полимерные композиты	Материал для транспорта и аэрокосмической промышленности
Сенсоры	Медицинские, химические сенсоры, промышленные детекторы газов, а также сенсоры и детекторы для радиообнаружения

1.7 Методы получения углеродных нанотрубок

С момента открытия углеродных нанотрубок было предложено несколько методов их синтеза. Эти методы можно сгруппировать следующим образом: методы, использующие возгонку-десублимацию графита и последующее осаждение его на подложку, и методы, использующие разложение углеродосодержащей среды и осаждение на поверхность подложки [3]. Как правило, поверхность подложки содержит катализатор, стимулирующий рост нанотрубок.

В обоих случаях процессы требуют применения катализаторов. Специфика процессов такова, что катализаторы довольно быстро отравляются, а продукт образуется на катализаторе и должен очищаться от катализатора. Подвод энергии для возгонки осуществляют лучевым способом (солнечные концентраторы, лазеры) или резистивным нагреванием, однако наибольшее распространение на первом этапе получил электродуговой способ.

Всем методам первой группы присущи серьезные недостатки, связанные с большим расходом энергии на возгонку (необходимо повышать температуру не менее чем до 3000°C) и на последующее охлаждение паров, с относительно низким выходом продукта, с высокими затратами на графит, сложностью автоматизации и масштабирования. Эти методы обычно реализуются при пониженном давлении, что их также несколько усложняет.

Пиролитические методы значительно более разнообразны, чем методы первой группы. Они не требуют высоких температур (реакции протекают при 500...1200 °C), могут проводиться в непрерывном режиме при атмосферном давлении и обеспечивать высокий выход продукта. Как правило, здесь удается лучше контролировать и регулировать диаметр УНТ, получать более длинные нанотрубки, чем при возгонке-десублимации. Многие варианты легко поддаются автоматизации и масштабированию. Именно поэтому практически все новые производства, созданные в последние годы, основаны на пиролитических методах.

Наибольшее распространение получил метод каталитического пиролиза углеводородов, в котором возможно реализовать гибкое и раздельное управление условиями образования нанотрубок. Возможен точный контроль над диаметром нанотрубок и их скоростью роста. В зависимости от диаметра частиц катализатора можно получить исключительно однослойные углеродные нанотрубки либо многослойные углеродные нанотрубки [11].

На процесс формирования углеродных нанотрубок влияют такие параметры как: температура, общее давление, вид исходного углеводорода и его парциальное давление, природа катализатора и его характеристики (размер частиц, который может определять диаметр нанотрубки), а также природа носителя катализатора. Продуктами пиролиза могут быть слои аморфного углерода или графита вокруг частиц катализатора, углеродные волокна, многослойные и однослойные УНТ. Длина нанотрубки и степень их покрытия частицами аморфного углерода зависят от длительности процесса.

Методы, различающиеся по виду процесса, формирующего поток атомарного углерода, осаждающегося на подложку:

- метод плазменно-дугового осаждения (ПДО);
- метод лазерной абляции (ЛА);
- метод пиролитического газофазного осаждения (ПГО) [12].

1.7.1 Метод плазменно-дугового осаждения

Метод ПДО или метод электродугового осаждения (ЭДО) исторически был наиболее используемым методом осаждения сначала фуллеренов [13], а в дальнейшем и нанотрубок [2]. Метод ПДО заключается в получении углеродных нанотрубок в плазме дугового разряда в атмосфере гелия (или других газов). В отличие от осаждения фуллеренов при ПДО УНТ используются другие режимы горения дуги: низкие плотности тока дугового разряда, более высокое давление гелия (~500 мбар), катоды большего диаметра. Как правило, в методе ПДО

используется электролизный графит в качестве электродов. На рис. 1.6 показана упрощенная схема установки, используемой под ПДО УНТ.

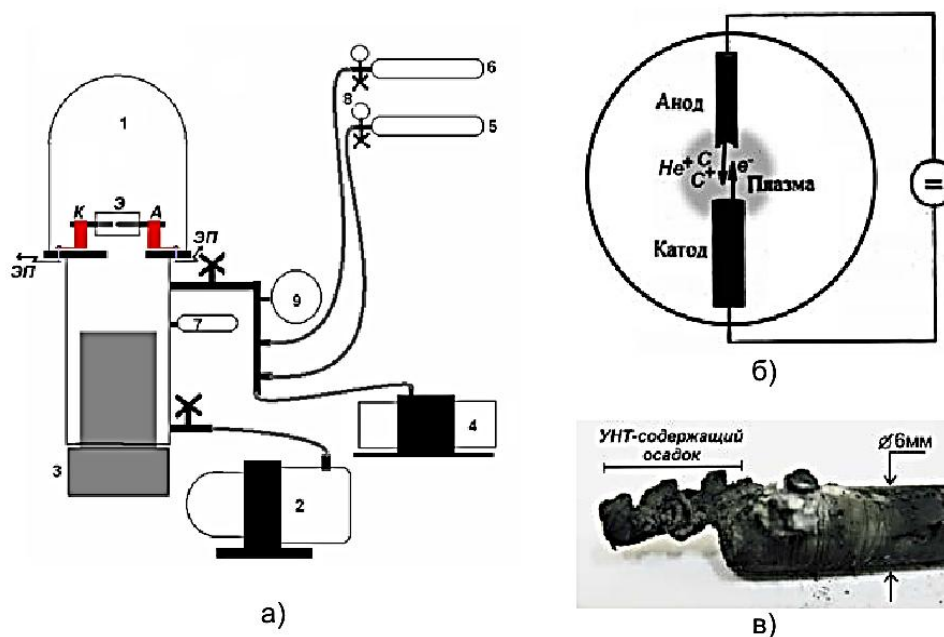


Рисунок 1.6 – Схема установки ПДО:

а) А, К – графитовые электроды, Э – охлаждаемый кварцевый экран, 1 – вакуумная камера установки, 2 – форвакуумный насос, 3 – диффузионный насос, 4 – мембранный вакуумный насос, 5, 6 – баллоны с газами, 7 – вакуумная лампа, 8 – газовые редукторы, 9 – манометрическая система контроля состава газов; б) – схема ПДО; в) – фотография графитового катода с УНТ-содержащим осадком

При определенном прикладываемом напряжении, зависящем от режима горения дуги, возникает дуговой разряд. В ПДО, в атмосфере инертных газов при давлении около 500 мбар и межэлектродном зазоре в 1-2 мм, разряд возникает при напряжении 30-40 В, ток разряда составляет несколько десятков ампер. Важную роль в формировании разрядного шнура играют прикатодная и прианодная области микронной толщины. Здесь происходит основное падение прикладываемого к электродам напряжения, в то время как вдоль дугового шнура падение напряжения является плавным и невысоким [14].

При горении плазмы происходит интенсивное термическое испарение анода, при этом на торцевой поверхности катода образуется осадок, в котором

формируются углеродные нанотрубки. Наибольшее количество нанотрубок образуется тогда, когда ток плазмы минимален и его плотность составляет около 100 A/cm^2 . В процессе синтеза около 90% массы анода осаждается на катоде.

1.7.2 Лазерная абляция

Метод основан на испарении графитовой мишени в высокотемпературном реакторе при импульсном лазерном воздействии и в постоянном потоке инертного газа [15, 16]. Схема представлена на рис. 1.7.

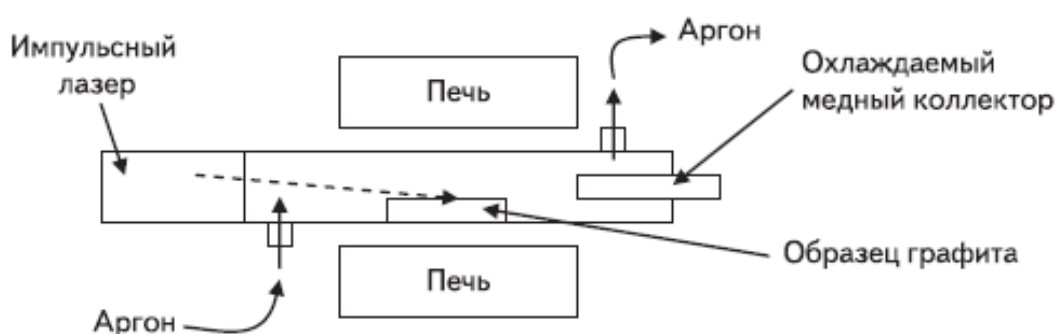


Рисунок 1.7 – Схема установки для получения нанотрубок методом лазерного испарения

Нанотрубки растут на охлажденной поверхности реактора при конденсации испаренного углерода. Водоохлаждаемая поверхность может быть включена в систему сбора нанотрубок.

Выход УНТ в этом методе – около 70%. Сообщается, что с его помощью получают преимущественно однослойные углеродные нанотрубки с контролируемым диаметром посредством температуры реакции. Однако стоимость данного метода намного дороже остальных.

1.7.3 Пиролитическое газофазное осаждение

1.7.3.1 Сущность метода

Основу метода составляет процесс пиролиза – химическое разложение углеводородов или (довольно редко) оксидов углерода с образованием углеродного осадка на носителе. Чаще всего используется катализатор, хотя имеются упоминания и об осаждении без катализаторов [17].

Процесс пиролиза может быть активирован высокой температурой, либо генерацией плазмы, протекать при высокой температуре и атмосферном давлении в небольшом потоке газов, либо при высоком давлении при не очень высоких температурах.

Для пиролитического осаждения УНТ из газовой фазы используются, в основном, трубчатые и цилиндрические аппараты, обеспечивающие заданные химические, физические, прочностные, термобарические и прочие технологические свойства при проведении процесса.

В большинстве случаев, установки ПГО – это трубчатые реакторы. Они применяются как с твердыми катализаторами на подложках, так и с газофазными катализаторами. Схема реактора представлена на рисунке 1.8.

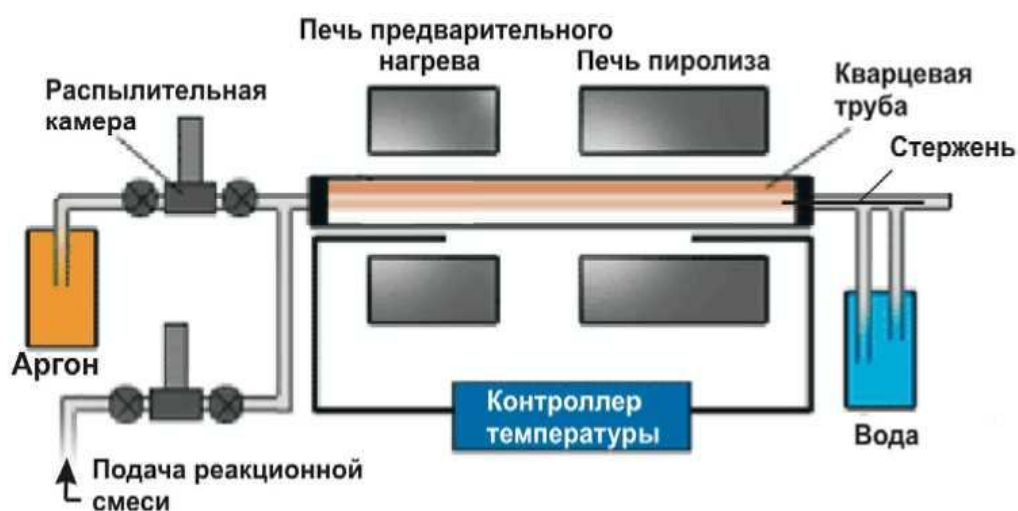


Рисунок 1.8 – Схема установки каталитического пиролиза углеводородов

В процессе готовится подложка со слоем катализатора – частиц металла (чаще всего Ni, Co, Fe или их комбинаций). Диаметр нанотрубок, полученных таким образом, зависит от размеров частиц катализатора.

Подложка нагревается ориентировочно до 700 С. Чтобы инициировать рост нанотрубок, в реактор вводят два типа газов: технологический газ (к примеру, аммиак, азот, водород и др.) и углеродосодержащий газ (ацетилен, этилен, метан и др.). Рост нанотрубок начинается на зернах металлических катализаторов. Процесс ПГО – наиболее распространенный коммерческий метод производства углеродных нанотрубок.

Анализ многих литературных источников [9-11, 17-20] показывает, что на структурные характеристики получающихся углеродных структур существенное влияние оказывают такие параметры, как:

- температура и давление;
- состав газовой смеси;
- продолжительность процесса;
- размер, химический состав и структура частиц катализатора;
- состав носителя катализатора, в случае нанесенного катализатора

Недостатком процесса ПГО является сложность получения частиц катализатора, однородных по размерам. Вследствие этого разброс диаметра образующихся углеродных структур достаточно велик. Часто возникает необходимость получения углеродных нанотрубок малого диаметра с узким разбросом по размерам. Для решения этой проблемы необходимо предотвратить агрегацию частиц катализатора в ходе пиролиза. Для этого применяются катализаторы, нанесенные на различные носители. Чаще всего используются носители из оксидов: SiO₂, Al₂O₃, MgO, La₂O₃, цеолиты, также возможно применение кремния и графита [12].

1.7.3.2 Катализаторы

Методы каталитического пиролиза газов по способу введения катализаторов делятся на два вида:

- пиролиз с катализатором на носителе (подложке);
- пиролиз с газообразным катализатором.

В соответствии с этим выделяют две группы процессов, которые отличаются условиями проведения. В обоих способах, чтобы снизить долю некаталитического разложения газообразных углеводородов, пиролиз целесообразней проводить при пониженном общем давлении в системе и низких парциальных давлениях основного реагента.

Пиролиз с использованием порошкообразных катализаторов является наиболее простым и чаще применяемым методом. Однако применение тонкодисперсных порошков металлов в качестве катализаторов часто не эффективно, так как в процессе синтеза происходит спекание частиц металлов. Для синтеза же нанотрубок с малым диаметром необходимо участие в процессе наноразмерных металлических частиц катализатора.

Наибольшую каталитическую активность в процессах пиролизического газофазного осаждения нанотрубок среди металлов имеют Fe, Co, Ni. Большинство авторов [18-23] считают характеристики систем металл-углерод наиболее важными при проявлении каталитической активности металлов в процессах пиролиза.

Следует также упомянуть о синтезе УНТ пиролизом углеводородов на напыленных Fe-катализаторах. В этом случае, диаметр нанотрубок можно регулировать посредством изменения толщины напыленной пленки катализатора.

В некоторых случаях для нанесения катализатора на подложку используются более простые методы – например, погружение подложек в растворы и суспензии, химическое осаждение из газовой фазы [12].

1.8 Основные направления повышения конструкционных характеристик углерод-углеродных композиционных материалов

Стремление совместить свойства традиционных углеродных материалов с преимуществами композиционных материалов привело к созданию материалов на основе углеродного волокна в качестве армирующего элемента и объемно-изотропной углеродной матрицы, получивших название углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ). Специфика использования свойств УУКМ связана с рядом уникальных особенностей, присущих классу углеродных материалов. Присутствие волокнистого наполнителя в теле УУКМ делает уровень их физико-механических свойств недостижимым для традиционных углеродных материалов.

Прогресс в области производства композиционных углеродных материалов связан с поиском новых связующих и армирующих наполнителей, разработкой уникального технологического оборудования, снижением длительности технологического цикла, затрат энергии, повышением качества получаемого материала и улучшением его характеристик [24].

Основными направлениями в создании УУКМ с многократно улучшенными характеристиками в настоящее время являются:

1) армирование материалов нитевидными кристаллами ("усами"), которые вследствие малого диаметра практически лишены дефектов, имеющих в более крупных кристаллах, и обладают высокой прочностью. Наибольший практический интерес представляют кристаллы Al_2O_3 , BeO , SiC , B_4C , Si_3N_4 , AlN диаметром 1-30 мкм и длиной 0,3-15 мм. Используют такие наполнители в виде ориентированной пряжи или изотропных слоистых материалов наподобие бумаги, картона, войлока[25];

2) создание армирующих элементов на основе углеродных наноразмерных компонентов или традиционные стекло-, органо- и углеволокнистые наполнители (волокна, нити, жгуты, ленты, ткани), модифицированные углеродными наноразмерными компонентами. Главной задачей этого способа является

получение макроволокон на основе УНТ, получение полимерных нанокompозитных волокон, нанесение УНТ на поверхность армирующих микроволокон, введение УНТ в межволоконное пространство комплексных армирующих наполнителей[26].

3) использование лазерного излучения для модификации поверхности и раскрытия УУКМ с обработкой в воздушной среде, аргоне, гелии и вакууме[27].

Следует отметить, что исследования по разработке и производству УУКМ, модифицированных наноразмерными наполнителями, во всем мире отнесены к приоритетным научно-техническим направлениям и имеют критическую значимость для обеспечения конкурентоспособности экономик высокоразвитых стран[26].

Выводы по разделу один:

- интерес к углеродным волокнам (УВ) обусловлен тем, что они обладают уникальным комплексом свойств, и в качестве армирующего материала успешно конкурируют с другими типами волокон, применяющимися при создании композиционных материалов;
- углеродные нанотрубки – перспективные материалы, обладающие уникальными механическими, физико-химическими, оптическими, электромагнитными и термическими свойствами;
- метод синтеза углеродных нанотрубок пиролизом углеводородов является наиболее предпочтительным для внедрения в промышленное производство;
- создание армирующих элементов УУКМ, модифицированных наноструктурами, относятся к приоритетным научно-техническим направлениям.

На основании обзора литературных данных была определена цель работы – установление возможности синтеза углеродных нанотрубок на поверхности углеродных волокон. Были поставлены следующие задачи.

- 1 Разработать методику синтеза образцов УНТ на поверхности углеродного волокна пиролизом ацетилена.

- 2 Исследовать влияние концентрации раствора хлорида никеля (II) – прекурсора катализатора синтеза УНТ, количества наносимых слоев хлорида никеля и времени синтеза на параметры и выход УНТ методом электронной растровой микроскопии.
- 3 Изучить физико-механические свойства углеродных волокон, модифицированных углеродными нанотрубками.

2 МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Объекты исследования:

1) углеродные волокна, модифицированные углеродными нанотрубками; синтез нанотрубок на волокнах проводился в различных условиях – варьировались концентрация раствора хлорида никеля (II), количество наносимых каталитических слоев, время синтеза;

2) углеродные волокна, компаундированные в эпоксидной смоле – нативные и модифицированные углеродными нанотрубками.

Описание полученных образцов каталитических покрытий приведено в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Образцы каталитических пленок

№ образца	Количество слоев катализатора	Катализатор	Концентрация раствора хлорида никеля (II), наносимого на волокна, моль/л	Время сушки, мин (80-100 C)	Время синтеза, мин (700 C)
1	8	NiCl ₂	0,5	20	15
2	8		0,5		10
3	1		0,5		5
4	1		0,5		2
5	1		0,5		1
6	1		0,25		1
7	1		0,125		1
8	1		0,125		~5-10 с
9	0 (холостой)		0		1

2.2 Методы получения катализаторов и углеродных нанотрубок

В данном разделе приведено описание способов формирования каталитических слоев на углеродном волокне, предназначенном для дальнейшего синтеза углеродных нанотрубок. Приведен также метод и установка для синтеза углеродных нанотрубок пиролизом ацетилена в трубчатой печи. В процессе пиролиза углеводородов на поверхности волокна образуются и осаждаются не только углеродные нанотрубки, но и другие углеродные материалы: углеродные волокна, сажа и т.п.

2.2.1 Метод формирования каталитических пленок на волокне

Приборы: лабораторные весы, колбы 100 мл, стеклянные палочки, чашки Петри, сушильный шкаф.

Реактивы: никель двухлористый 6-водный (массовая доля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 98,5%); дистиллированная вода H_2O .

Методика приготовления катализаторов включает следующие стадии:

- 1 приготовление растворов солей;
- 2 послойное нанесение растворов солей на волокно: каждый слой (объемом 2 мл) высушен при 80-100°C в течение 20 минут в сушильном шкафу.

2.2.2 Метод получения углеродных нанотрубок пиролизом ацетилена

Приборы: трубчатая печь, кварцевая трубка длиной 120 см, внутренним диаметром 30 мм, аппарат Киппа, склянка Дрекслея, склянка Тищенко, осушительная колонка.

Реактивы: глицерин, вакуумная смазка, силикагель, дистиллированная вода H_2O , карбид кальция CaC_2 , волокно с нанесенным катализатором.

Последовательность выполняемых операций:

- полученный образец волокна с нанесенными каталитическими пленками переносим в кварцевую трубку, закрепляя его так, чтобы волокно в зоне синтеза не задевало стенок трубки; кварцевую трубку помещаем в трубчатую печь таким

образом, чтобы зона максимального нагрева печи (700°C) приходилась примерно на середину трубки;

- пропускаем ацетилен в течение 10...20 минут через холодную печь;
- нагреваем печь до 700°C ; время выхода печи на 700°C составляет 35 минут;
- при выходе печи на заданный режим, пропускаем ацетилен через установку в течение 1...15 минут; объемный расход ацетилена равен $\sim 0,07$ л/мин;
- после отключения печь охлаждаем в течение 4-6 часов, при этом продолжаем пропускать ацетилен; после остывания печи извлекаем образцы из кварцевой трубки.

Углеродные нанотрубки выращивались в горизонтальном трубчатом кварцевом реакторе внутренним диаметром 30 мм и длиной 1200 мм. Реактор находился в трубчатой печи. Измерение потоков газов проводились с помощью склянки Тищенко, заполненной глицерином.

Схема установки изображена на рисунке 2.1.

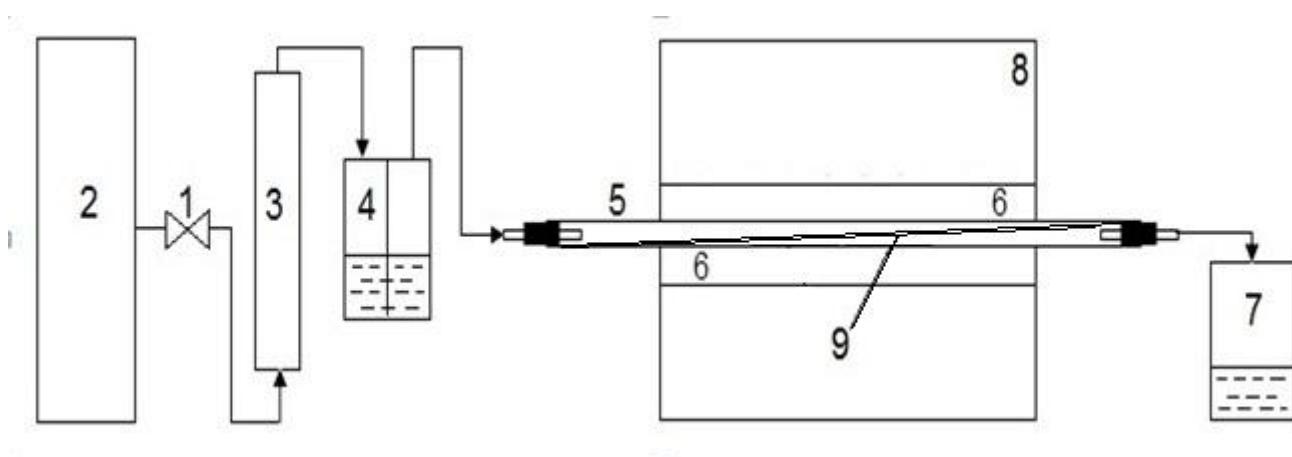


Рисунок 2.1 – Схема установки для получения УНТ пиролизом ацетилена:
1 – кран; 2 – аппарат Киппа; 3 – осушительная колонка; 4 – склянка Тищенко; 5 – кварцевая трубка; 6 – нагревательные элементы; 7 – склянка Дрекслея; 8 – трубчатая печь; 9 – образец волокна с катализатором

На рисунке 2.2 показан прибор для получения ацетилена – аппарат Киппа.

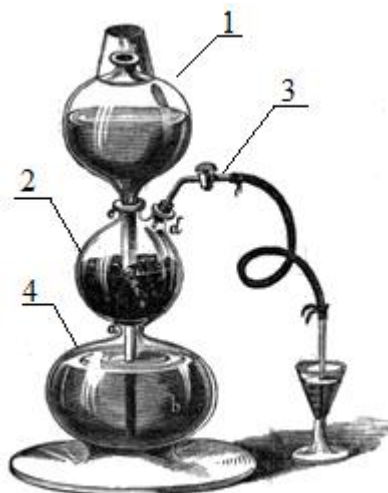


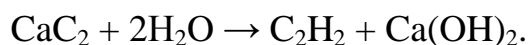
Рисунок 2.2 – Аппарат Киппа:

1 – верхний сосуд (воронка); 2 – колба-реактор; 3 – газоотводная трубка; 4 – нижний сосуд

Колба-реактор имеет верхнюю шарообразную часть с тубулусом, в который вставляется газоотводная трубка, снабженная краном или зажимом Мора, и нижний резервуар в виде полусферы. Нижний сосуд и колба-реактор разделены резиновой или пластиковой прокладкой с отверстием, через которое в нижний сосуд проходит длинная трубка воронки, доходящая почти до дна.

Раствор в нижнем сосуде прибора служит затвором, препятствующим выделению газа обратно через воронку во время опыта. Нижний сосуд обычно имеет тубулус, закрытый притертой стеклянной пробкой: он необходим для слива жидкости после использования прибора.

На прокладку через боковой тубулус насыпаем карбид кальция. Тубулус закрываем пробкой с газоотводной трубкой. Затем при открытом кране в верхнюю воронку заливается раствор дистиллированная вода. Когда уровень воды достигает карбида кальция на прокладке, начинается химическая реакция с выделением ацетилена. Образование газа идет по следующей реакции:



При закрытии крана давление выделяющегося газа выдавливает жидкость из реактора в верхнюю часть воронки. Реакция прекращается. Открытие крана приводит к возобновлению реакции [28].

Принцип действия установки для получения УНТ пиролизом ацетилена

При открытии крана 1 образовавшийся в аппарате Киппа 2 газ (ацетилен) поступает в осушительную колонку 3, заполненную силикагелем. Из колонки 3 газ поступает в склянку Тищенко 4, где наблюдаем за интенсивностью прохождения пузырьков газа и фиксируем количество прошедших пузырьков за 1 минуту, с целью определения объемного расхода газа. После склянки Тищенко газ поступает в кварцевую трубку 5, которая располагается в трубчатой печи 8. В кварцевой трубке находится волокно с катализатором 9, на поверхности которого происходит осаждение выделившегося углерода. На выходе из кварцевой трубки располагается склянка Дрекслея 7. Склянки Тищенко и Дрекслея заполнены вязкой жидкостью – глицерином. Помимо контроля скорости протекания газового потока через кварцевую трубку, склянки Тищенко и Дрекслея предназначены для проверки герметичности установки.

2.3 Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ)

Для определения наличия углеродных нанотрубок в саже, полученной пиролизом ацетилена, использовался метод растровой электронной микроскопии растровый электронный микроскоп – «JEOL» JSM – 700 1F [29].

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) представляет собой источник электронов, систему их фокусировки в тонкий пучок, оборудование для развертки пучка в растр, набор соответствующих устройств для регистрации электронов излучаемых образцом, монитор для вывода изображения на экран. Рентгеновский спектрометр является в составе установки дополнительным оборудованием,

которое может использоваться для анализа и получения карты распределения элементов.

Основа сканирующего электронного микроскопа – электронная пушка и электронная колонна, функция которой состоит в формировании острогофокусированного электронного зонда средних энергий (200 эВ...50 кэВ) на поверхности образца. Прибор обязательно должен быть оснащен вакуумной системой. Также в каждом РЭМ есть предметный столик, позволяющий перемещать образец минимум в трех направлениях. При взаимодействии электронов с объектом возникают несколько видов сигналов, каждый из которых улавливается специальным детектором. Соответственно, изображения, продуцируемые микроскопом, могут быть построены с использованием различных сигналов, часто нескольких сигналов одновременно (например, изображение во вторичных электронах, изображение в отраженных электронах, рентгеновское изображение (карта)).

РЭМ оснащаются детекторами, позволяющими отобрать и проанализировать излучение возникшее в процессе взаимодействия и частицы, изменившие энергию в результате взаимодействия электронного зонда с образцом. Разработанные методики позволяют исследовать не только свойства поверхности образца, но и визуализировать информацию о свойствах подповерхностных структур. На рисунке 2.3 показана схема растрового электронного микроскопа, оснащенного детектором рентгеновских лучей – микрозондом.

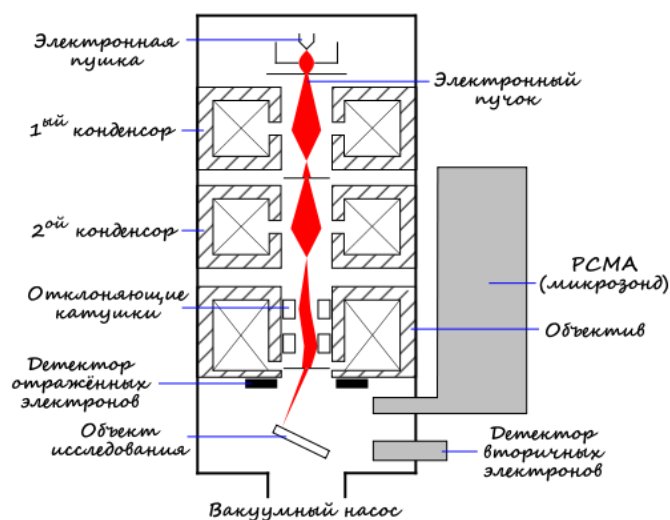


Рисунок 2.3 – Схема РЭМ с детектором рентгеновских лучей – микрозондом

Детекторы вторичных электронов – первый и традиционно устанавливаемый на большинство РЭМ тип детекторов (в некоторых упрощенных настольных моделях используется только детектор отраженных электронов). В этом режиме разрешающая способность РЭМ максимальна. Разрешение детекторов вторичных электронов в современных приборах уже достаточно для наблюдения субнанометровых объектов. Из-за очень узкого электронного луча РЭМ обладают очень большой глубиной резкости, примерно на два порядка выше, чем у оптического микроскопа и позволяет получать четкие микрофотографии с характерным трехмерным эффектом для объектов со сложным рельефом. Это свойство РЭМ крайне полезно для понимания поверхностной структуры образца.

Отраженные электроны (ОЭ) – это электроны пучка, отраженные от образца упругим рассеиванием. В зависимости от конфигурации детектора они могут отображать либо композицию (состав) образца, либо его топографию (рельеф поверхности). В композиционном режиме ОЭ часто используются в аналитическом РЭМ совместно с анализом характеристических спектров рентгеновского излучения. Поскольку интенсивность сигнала ОЭ напрямую связана со средним атомным номером (Z) облучаемой в данный момент электронным пучком области образца, изображения ОЭ несут в себе информацию о распределении различных элементов в образце. В топографическом режиме ОЭ

могут использоваться в условиях, когда традиционные детекторы вторичных электронов не работают, как например в РЭМ с переменным вакуумом.

Характеристическое рентгеновское излучение генерируется когда электрон пучка выбивает электрон с внутренней оболочки одного из атомов образца, заставляя электрон с более высокого энергетического уровня перейти на нижний уровень энергии с одновременным испусканием кванта рентгеновского излучения. Детектирование спектра характеристического рентгеновского излучения позволяет идентифицировать состав и измерить количество элементов в образце. Изображения в рентгеновских лучах или «карты», позволяют увидеть распределение определенного элемента на поверхности образца.

Увеличение растрового изображения равно отношению размера изображения на экране монитора к размеру растра. Наименьшее увеличение ограничивается величиной угла отклонения пучка электронов без искажения изображения и зависит от рабочего расстояния, будучи максимально низким при максимально возможном расстоянии от образца до объективной линзы. В обычном РЭМ минимальное увеличение около 10х, которое соответствует $1 \times 1 \text{ см}^2$, при величине стороны растра на экране – 10 см. Увеличение можно повышать, уменьшая растр на поверхности образца с помощью отклоняющих катушек. РЭМ имеет возможность менять площадь изображения, "zoom", в очень большом диапазоне.

Пространственное разрешение для практических целей адекватно может определяться, если обстоятельства позволяют увидеть более мелкие детали при меньшем увеличении. Оно ограничивается диаметром пучка электронов и взаимодействием электронов с поверхностью образца.

Диаметр пучка определяется различными инструментальными факторами и в большинстве РЭМ может быть 10 нм и менее (или ниже 1 нм у специализированных приборов с высоким разрешением и катодом с полевой эмиссией). Во многих случаях предельное разрешение РЭМ не требуется и можно использовать больший диаметр пучка, соответственно, с большим током. Ток

пучка и размер контролируются вначале конденсорной линзой, затем конечной апертурой.

Предельное разрешение определяется взаимодействием пучок/образец, область размером примерно от 1 мкм для изображений в рентгеновских лучах и до 1 нм для изображений во вторичных электронах. При неразумно высоком значении увеличения изображение будет выглядеть расплывчатым. Чтобы избежать этого, следует пользоваться простым практическим критерием, заключающимся в том, что размер раstra должен быть не менее, чем в 100 раз больше необходимой величины разрешения, откуда следует, что максимальное рабочее разрешение будет 1000х (при разрешении 1 мкм) до 100000х (при разрешении 10 нм).

В НИР для изображения образцов получали в различных режимах работы микроскопа:

- в режиме сбора истинно вторичных электронов (SEI);
- в режиме сбора вторичных электронов (SE), дающие топографическое изображение поверхности образца (ТОРО);
- в режиме сбора обратно-рассеянных (отраженных) электронов (BSE), дающие информацию о распределении элементов поверхности по среднему атомному номеру макрокомпонентов (COMPO), с помощью данного режима можно определять минеральный состав и химическую неоднородность поверхности образца.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения исследований были получены катализаторы поверхности углеродного волокна, а затем с использованием этих катализаторов – образцы углеродного материала, содержащего различные углеродные наноструктуры, в том числе и углеродные нанотрубки. Методы получения катализаторов и образцов углеродных депозитов приведены в разделе 4.

В данном разделе приведены результаты электронно-микроскопического исследования углеродного материала, полученного на поверхности волокон, обработанных различными катализаторами (таблица образцов 2.1 приведена в разделе 2) и протоколы испытаний на определение предела прочности и модуля упругости углеродного жгута при изгибе в пластике.

На рисунках 3.1 и 3.2 приведены фотографии образцов углеродного материала, полученных при различных концентрациях катализаторов и времени синтеза. На данных изображениях видно, как изменяется объем синтезированного материала при разных параметрах синтеза.



Рисунок 3.1 – Внешний вид углеродных волокон после синтеза на 8 слоях катализатора концентрацией 0,5 М в течение 15, 10 и 5 минут



Рисунок 3.2 – Внешний вид углеродных волокон после синтеза на 1 слое катализатора концентрациями 0,25 М и 0,125 М в течение 1 минуты

На рисунках 3.3-3.6 приведены микрофотографии образцов углеродного материала, полученных при различных концентрациях катализаторов и времени синтеза методом электронной микроскопии.

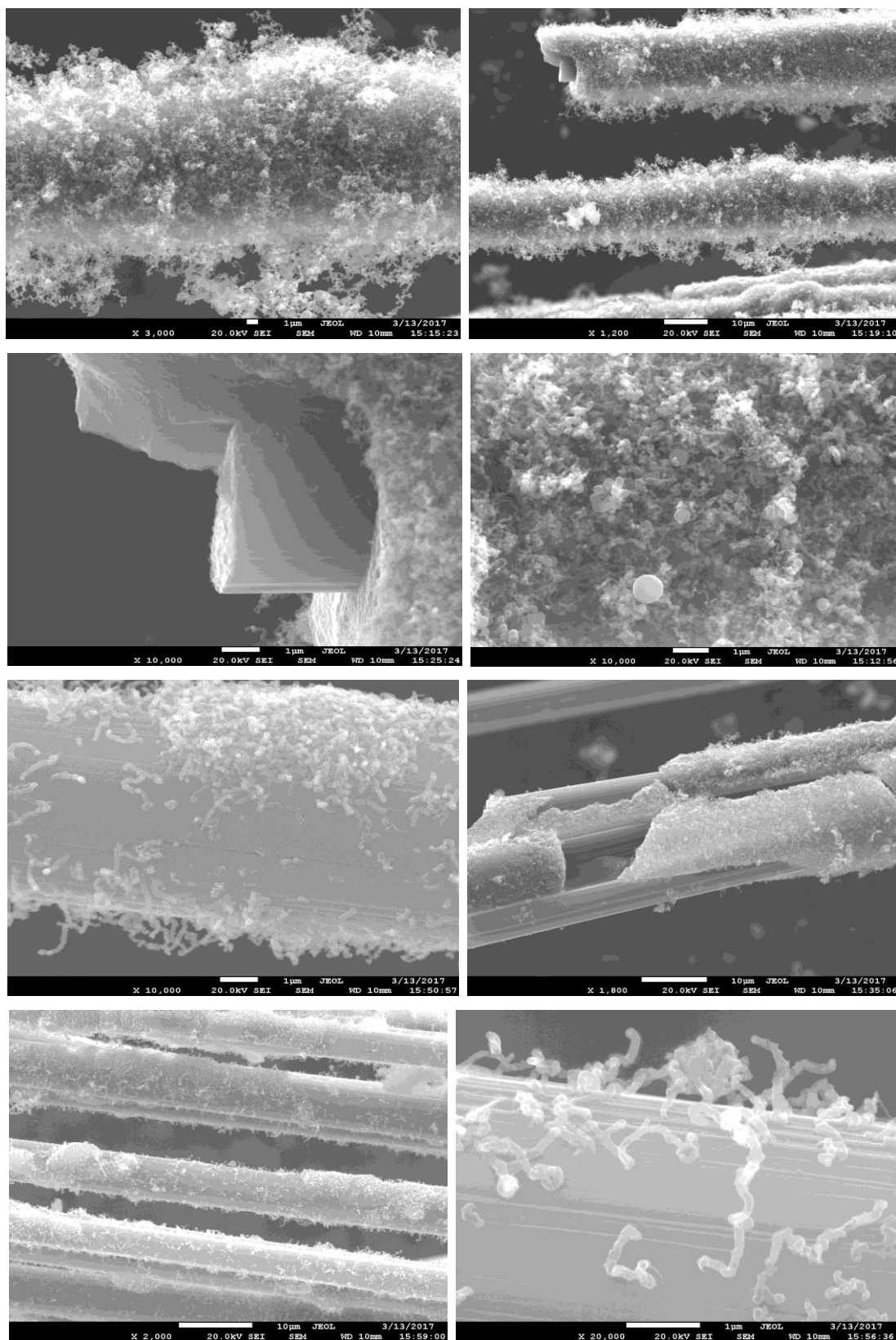


Рисунок 3.3 – SEM-изображения образцов углеродного материала, полученного на 8 слоях 0,5 М катализатора в течение 15 минут

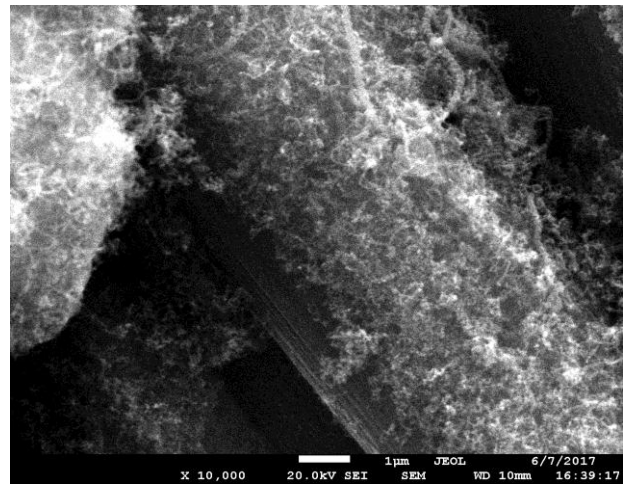
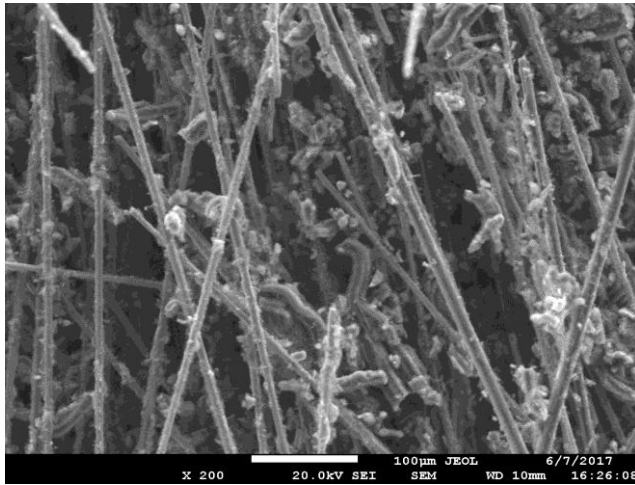


Рисунок 3.4 – SEM-изображения образцов углеродного материала, полученного на 1 слое 0,5 М катализатора в течение 5 минут

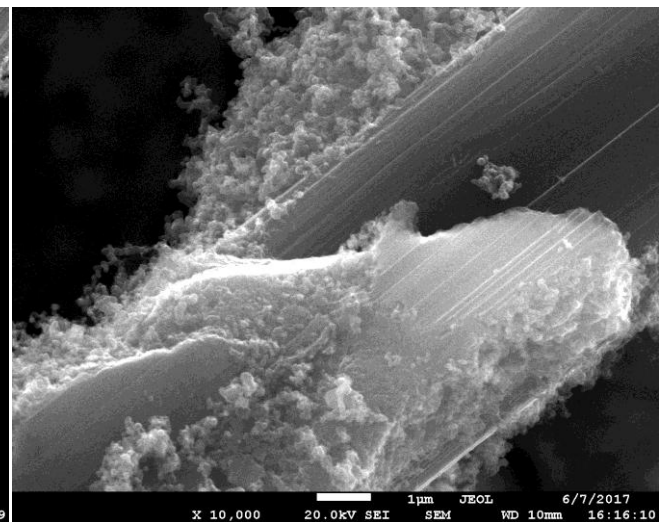
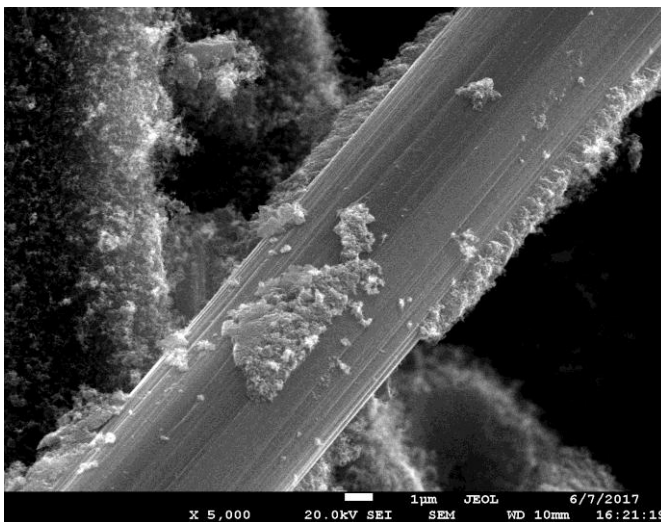
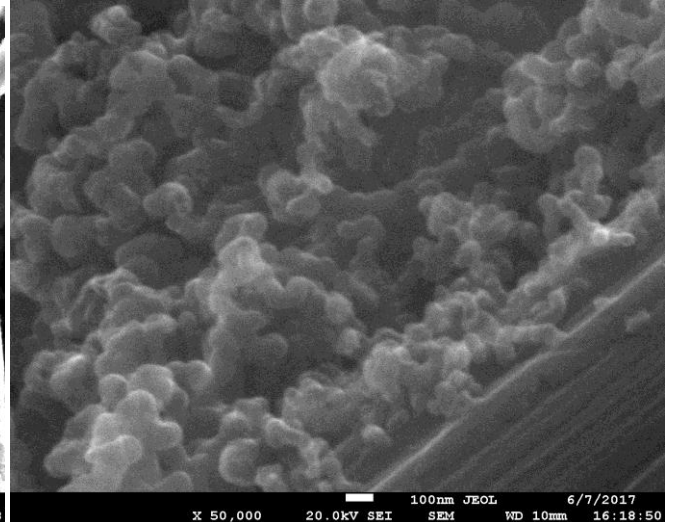
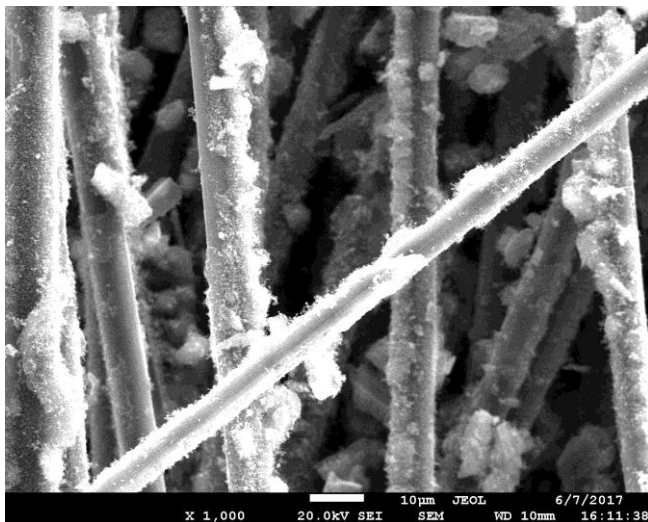


Рисунок 3.5 – SEM-изображения образцов углеродного материала, полученного на 1 слое 0,25 М катализатора в течение 1 минуты

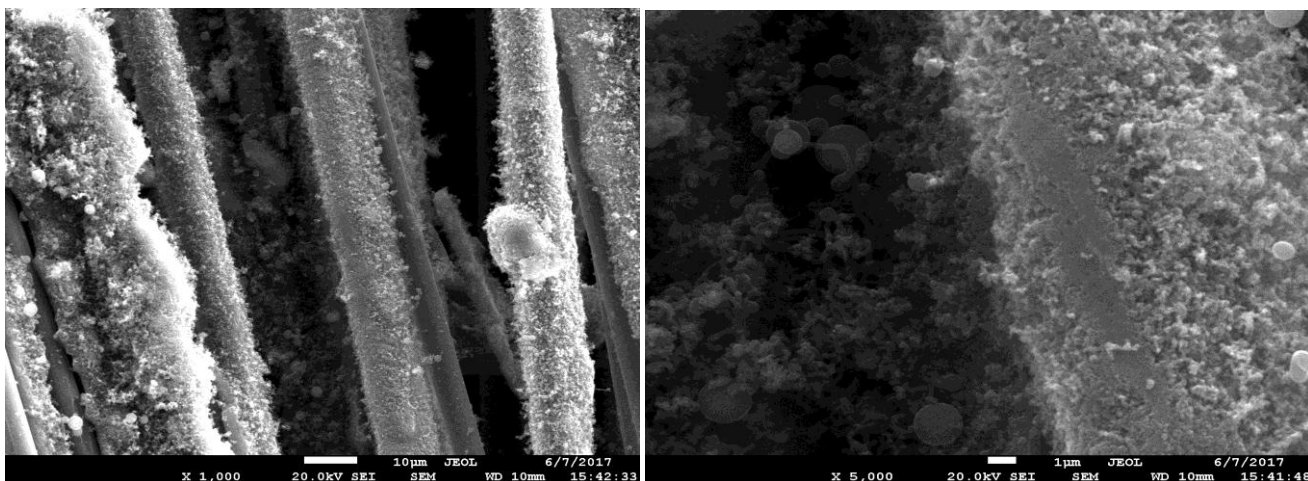


Рисунок 3.6 – SEM-изображения образцов углеродного материала, полученного на 1 слое 0,125 М катализатора в течение ~5-10 секунд

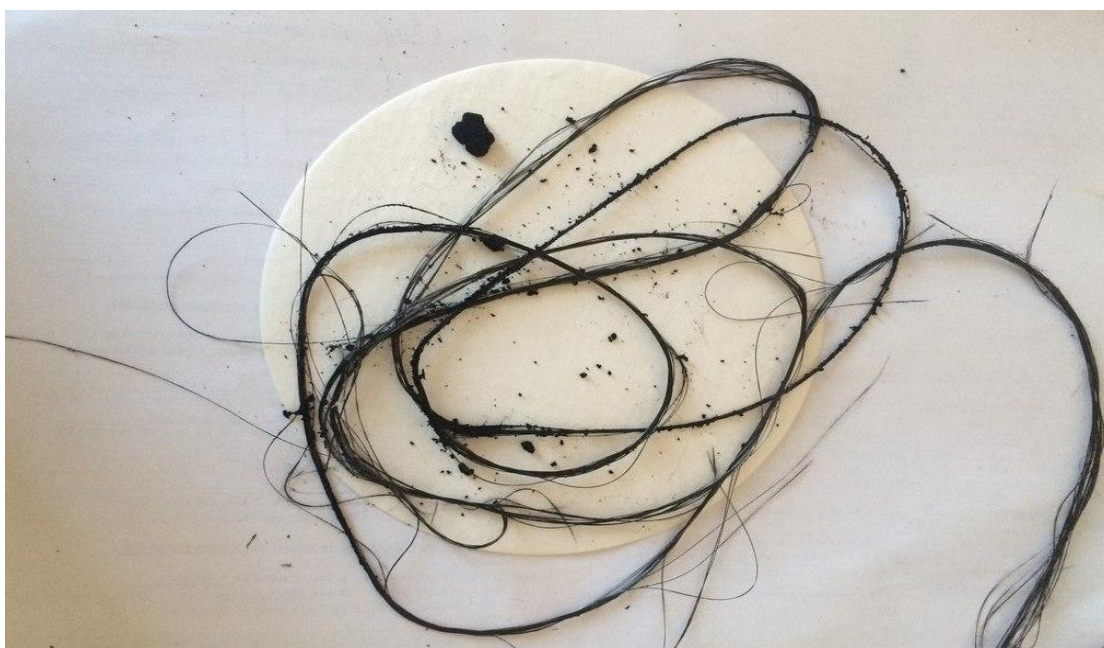


Рисунок 3.7 –Изображение холостого образца углеродного материала (пиролиз ацетилена проводился без каталитического покрытия волокна)

На рисунках 3.3-3.6 наблюдаются нанотрубки, растущие непосредственно с поверхности углеродного волокна. Также на этих рисунках, в частности, на рисунке 3.3 можно видеть продукты терморазложения хлорида никеля, которых пропитывалось волокно для обеспечения роста УНТ. Видно, что хлорид никеля

распределился по поверхности волокна крайне неравномерно, что, в свою очередь, не позволяет обеспечить однородное покрытие волокон «шубкой» из нанотрубок.

На рисунке 3.7 представлена фотография волокна без катализатора (волокно не было пропитано раствором хлорида никеля). Видно, что покрытие рыхлое, осыпающееся с поверхности волокна, мягкое на ощупь, что указывает на наличие сажи. В процессе данного пиролиза в полости трубки образовалось большое количество сажи, что не наблюдалось у предыдущих образцов, покрытых катализатором.

В таблицах 3.1-3.2 отображены результаты испытаний механической прочности углеродного жгута при изгибе в пластике. Результаты приведены для обычных углеродных волокон и волокон, модифицированных УНТ.

Таблица 3.1 – Протокол испытаний на определение предела прочности и модуля упругости углеродного жгута ВМН-4 при изгибе в пластике

№ паковки	№ образца	Масса волокна в пластике, г	Масса образца пластика, г	Плотность волокна г/см ³	Ширина образца, мм	Толщина образца, мм	Расстояние между опорами, мм	Объемное содержание волокна в пластике, %	Максимальная нагрузка, кгс	Предел прочности при изгибе пластика, кгс/мм ²	Предел прочности углеродного волокна в пластике, кгс/мм ²	Прогиб пластика при разрушении, мм	Модуль упругости при изгибе пластика, кгс/мм ²	Модуль упругости углеродного волокна в пластике, кгс/мм ²
		m1	m2	γ	b	h	ℓ	V _{об.}	ΔP	σ _{пл.}	σ _{пл.60}	Δf	E _{пл.}	E _{пл. 60}
14/1	1	0,6074	0,8920	1,70	5,00	1,00	40,0 0	60,1	11,348	136,18	135,94	2,3597	15029	15003
14/1	2	0,6074	0,8920	1,74	5,00	1,00	40,0 0	59,5	11,562	138,74	139,8	2,309	15870	15992
Ср. знач.											137,9			15498
40/1	1	0,6019	0,8885	1,75	5,00	1,00	40,0 0	59,0	12,517	150,2	152,7	2,5747	15407	15663
40/1	2	0,6019	0,8885	1,75	5,00	1,00	40,0 0	59,0	10,09	121,08	123,1	2,0814	15358	15613
Ср. знач.											137,9			15638
56/1	1	0,6027	0,8937	1,75	5,00	1,00	40,0 0	58,7	11,03	132,36	135,33	2,2383	15619	15970
56/1	2	0,6027	0,8937	1,75	5,00	1,00	40,0 0	58,7	12,235	146,82	150,12	2,5378	15284	15628
Ср. знач.											142,7			15799
67/1	1	0,6026	0,8928	1,74	5,00	1,00	40,0 0	58,9	12,149	145,79	148,55	2,5011	15389	15681
67/1	2	0,6026	0,8928	1,74	5,00	1,00	40,0 0	58,9	11,989	143,87	146,6	2,5364	14991	15275
Ср. знач.											147,6			15478
70/1	1	0,6053	0,8921	1,73	5,00	1,01	40,0 0	59,4	8,529	100,33	101,32	2,2638	11560	11674
70/1	2	0,6053	0,8921	1,73	5,00	1,01	40,0 0	59,4	12,544	147,56	149,02	2,7535	14028	14166
Ср. знач.											125,2			12920
85/1	1	0,6012	0,8832	1,73	5,00	1,01	40,0 0	59,7	11,977	140,89	141,7	2,5199	14597	14681
85/1	2	0,6012	0,8832	1,73	5,00	1,01	40,0 0	59,7	11,77	138,46	139,25	2,4999	14491	14574
Ср. знач.											140,5			14628
93/1	1	0,6076	0,8772	1,72	4,99	1,00	40,0 0	61,1	11,125	133,77	131,31	2,3581	14951	14676
93/1	2	0,6076	0,8772	1,72	4,99	1,00	40,0 0	61,1	12,593	151,41	148,63	2,7529	14529	14262
Ср. знач.											140,0			14469
Общее ср. знач.											138,8			14918

Таблица 3.2 – Протокол испытаний на определение предела прочности и модуля упругости углеродного жгута ВМН-4+УНТ при изгибе в пластике

№ паковки	№ образца	Масса волокна в пластике, г	Масса образца пластика, г	Плотность волокна г/см ³	Ширина образца, мм	Толщина образца, мм	Расстояние между опорами, мм	Объемное содержание волокна в пластике, %	Максимальная нагрузка, кгс	Предел прочности при изгибе пластика, кгс/мм ²	Предел прочности углеродного волокна в пластике, кгс/мм ²	Прогиб пластика при разрушении, мм	Модуль упругости при изгибе пластика, кгс/мм ²	Модуль упругости углеродного волокна в пластике, кгс/мм ²
		m1	m2	γ	b	h	ℓ	V _{об.}	ΔP	σ _{пл.}	σ _{пл.60}	Δf	E _{пл.}	E _{пл. 60}
1 слой конц. 0,25, 1 мин 0,1231 г	1	0,6013	1,0259	1,70	5,05	1,11	40,0 0	50,0	10,11	97,494	117,01	1,6578	13980	16779
1 слой конц. 0,25, 1 мин 0,1231 г	2	0,6013	1,0259	1,70	5,05	1,11	40,0 0	50,0	11,824	114,02	136,85	1,6043	16866	20243
Ср. знач.											126,9			18511
1 слой 2 мин конц. 0,5 0,1432 г	1	0,6022	1,0093	1,70	5,03	1,11	40,0 0	51,1	12,212	118,23	138,88	2,1693	12976	15242
1 слой 2 мин конц. 0,5 0,1432 г	2	0,6022	1,0093	1,70	5,03	1,11	40,0 0	51,1	13,315	128,91	151,42	1,9676	15614	18340
Ср. знач.											145,1			16791
1 слой 2 мин конц. 0,5 0,2239 г	1	0,6010	1,0026	1,70	5,01	1,07	40,0 0	51,4	10,161	106,29	124,14	1,8498	14137	16512
1 слой 2 мин конц. 0,5 0,2239 г	2	0,6010	1,0026	1,70	5,01	1,07	40,0 0	51,4	8,1353	85,098	99,393	1,8678	11171	13048
Ср. знач.											111,8			14780
1 слой 1 мин конц. 0,5 0,1452 г	1	0,6037	0,9902	1,70	5,00	1,08	40,0 0	52,4	9,9783	102,66	117,46	1,6898	14842	16982
1 слой 1 мин конц. 0,5 0,1452 г	2	0,6037	0,9902	1,70	5,00	1,08	40,0 0	52,4	8,6744	89,243	102,11	1,4587	14845	16985
Ср. знач.											109,8			16984
1 слой 1 мин конц. 0,5 0,1181 г	1	0,6022	0,9756	1,70	4,95	1,06	40,0 0	53,2	8,833	95,289	107,4	2,1089	11227	12653
1 слой 1 мин конц. 0,5 0,1181 г	2	0,6022	0,9756	1,70	4,95	1,06	40,0 0	53,2	11,841	127,74	143,97	1,883	16887	19033
Ср. знач.											125,7			15843
1 слой конц. 0,125 1 мин 0,1870 г	1	0,6065	0,9614	1,70	4,96	1,05	40,0 0	54,7	8,1982	89,952	98,712	1,714	13130	14409
1 слой конц. 0,125 1 мин 0,1870 г	2	0,6065	0,9614	1,70	4,96	1,05	40,0 0	54,7	9,0289	99,066	108,71	1,7435	14265	15655
Ср. знач.											103,7			15032
1 слой конц. 0,125 5-10 с 0,1260 г	1	0,6019	0,9443	1,70	4,95	1,03	40,0 0	55,4	11,992	137,02	148,46	2,1555	16310	17672
1 слой конц. 0,125 5-10 с 0,1260 г	2	0,6019	0,9443	1,70	4,95	1,03	40,0 0	55,4	9,7446	111,34	120,64	1,9151	14881	16124
Ср. знач.											134,6			16898
Общее ср. знач.											122,5			16406

Используя данные протоколов, получаем сравнительную таблицу 3.3.

Таблица 3.3 – Физико-механические свойства нативных и модифицированных УНТ углеродных волокон, компаундированных в эпоксидной смоле (с 1 слоем каталитического покрытия)

№ образца	Концентрация раствора NiCl_2 , моль/л	Время синтеза, мин	Плотность волокна, г/см^3	Объемное содержание волокна в пластике, %	Предел прочности углеродного волокна в пластике, кгс/мм^2	Модуль упругости углеродного волокна в пластике, кгс/мм^2
Углеродное волокно, не модифицированное УНТ						
Среднее	-	-	1,73	59,5	138,8	14918
Углеродное волокно, модифицированное УНТ						
1	0,5	1	1,70	52,8	117,8	16414
2	0,25	1	1,70	50,0	126,9	18511
3	0,125	1	1,70	55,1	119,2	15965

По данным таблицы 3.3 строим графики зависимостей в координатах концентрация катализатора – предел прочности (рис. 3.8) и концентрация катализатора – модуль упругости (рис. 3.9).

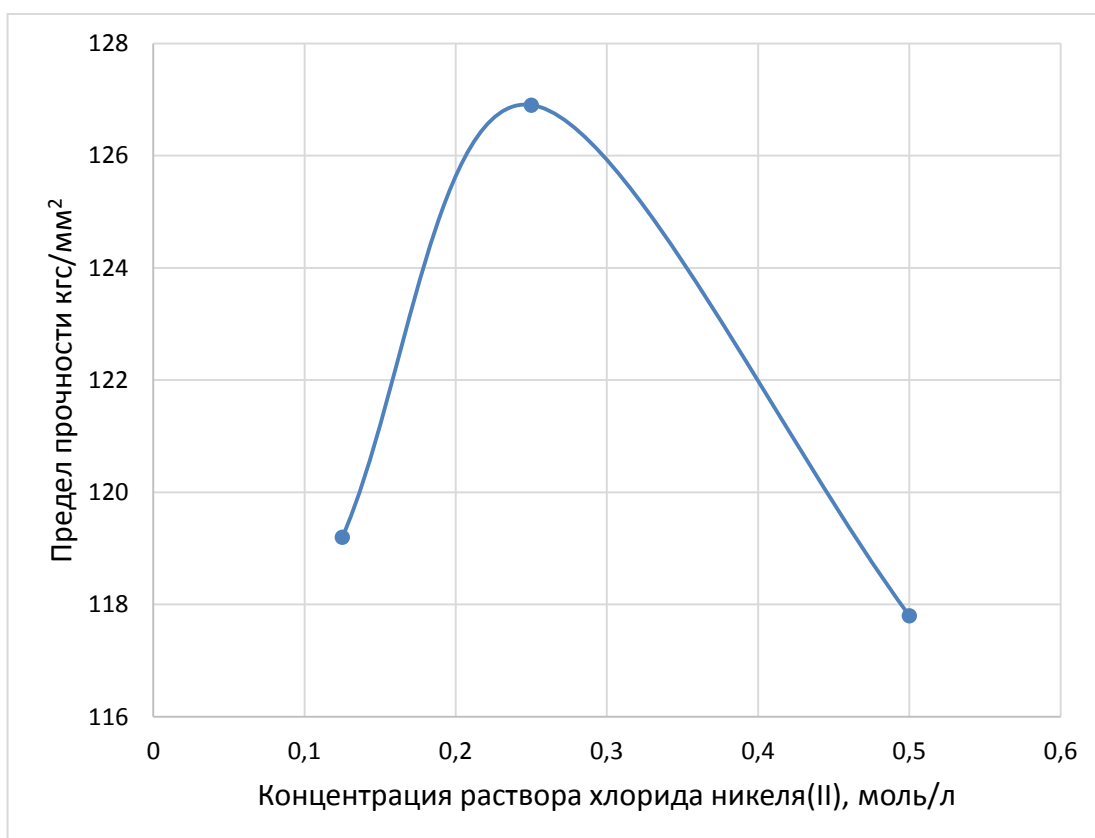


Рисунок 3.8 – График зависимости предела прочности углеродного жгута при изгибе в пластике от концентрации хлорида никеля (II) при синтезе УНТ

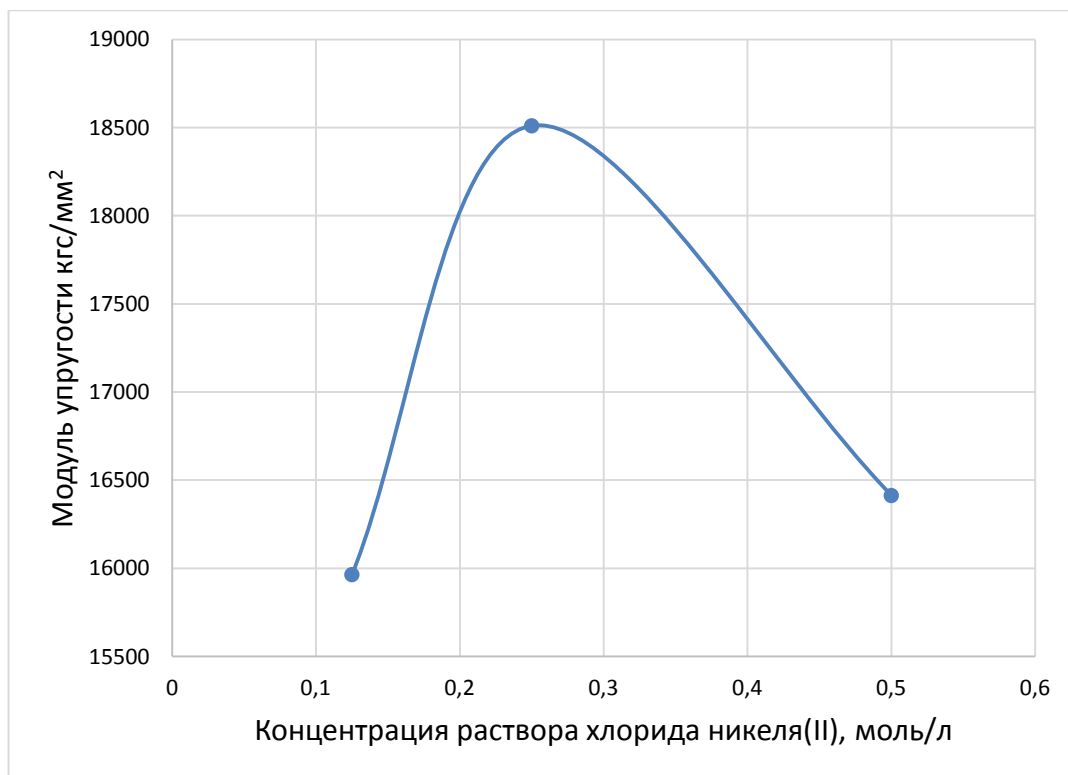


Рисунок 3.9 – График зависимости модуля упругости углеродного жгута при изгибе в пластике от концентрации хлорида никеля (II) при синтезе УНТ

4 ВЫВОДЫ

1 Установлено, что с увеличением концентрации и количества наносимых слоев хлорида никеля, времени пиролиза ацетилена увеличивается толщина УНТ-покрытия на поверхности углеродного волокна.

2 Разработанная методика позволяет получить высокий выход УНТ без примесей сажи, что подтверждается микроскопическими данными.

3 Наиболее подходящим режимом для синтеза УНТ на поверхности углеродных волокон является пиролиз в течение не более 5 минут с нанесением 1 слоя каталитического покрытия.

4 Имеется экстремальная зависимость между концентрацией каталитического покрытия и физико-механическими свойствами – пределом прочности и модулем упругости.

5 Наибольшее улучшение физико-механических свойств за счет модификации углеродного волокна УНТ показывает образец с концентрацией хлорида никеля (II) 0,25 М: на 24,1% повышается модуль упругости при изгибе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Выполнен обзор литературных данных по строению, свойствам, областям применения и способам получения углеродных волокон и углеродных нанотрубок.

2 Разработана методика синтеза образцов УНТ на поверхности углеродного волокна пиролизом ацетилена.

3 Приведены снимки РЭМа полученных образцов.

4 Установлено, что с увеличением концентрации и количества наносимых слоев хлорида никеля, времени пиролиза ацетилена увеличивается толщина УНТ-покрытия на поверхности углеродного волокна.

5 Наиболее подходящим режимом для синтеза УНТ на поверхности углеродных волокон является пиролиз в течение не более 5 минут с нанесением 1 слоя каталитического покрытия.

6 Имеется экстремальная зависимость между концентрацией каталитического покрытия и физико-механическими свойствами – пределом прочности и модулем упругости.

7 Наибольшее улучшение физико-механических свойств за счет модификации углеродного волокна УНТ показывает образец с концентрацией хлорида никеля (II) 0,25 М: на 24,1% повышается модуль упругости при изгибе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Каданцева, А.И. Углеродные волокна: учебное пособие / А.И. Каданцева, В.А. Тверской. – 2008. – С. – 1-12.
- 3 Конкин, А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. / А.А. Конкин. – М.: «Химия», 1974. – С. – 203.
- 4 Кудрявцев, Г.И. Армирующие химические волокна для композиционных материалов. / Г.И. Кудрявцев, В.Я. Варшавский, А.М. Щетинин, М.Е. Казаков. – М.: «Химия», 1992. - 329 с.
- 5 Фитцер, Э. Углеродные волокна и углекомпозиаты: учебное пособие / Э. Фитцер. – М.: «Мир», 1988. - 336 с.
- 6 Ряузов, А.Н. Технология производства химических волокон. /А.Н. Ряузов, В.А. Груздев, И.П. Башкеев, Ю.А. Костров. – М.: «Химия», 1980. - 448 с.
- 7 Коновалова Л.Я. Сорбционные свойства полиакрилонитрильных волокон. / Л. Я. Коновалова, Г.С. Негодяева. – 2002. – 10 с.
- 8 Комарова, Т.В. Получение углеродных материалов: учебное пособие / Т.В. Комарова. – 2001. - 95 с.
- 9 Eslami Farsani, R. Процесс изготовления углеродных волокон на основе коммерческих полиакрилонитрильных волокон мокрого формования. / R.Eslami Farsani. // Химические волокна. – 2006. - С - 31-33.
- 10 Золотухин, И. В. Углеродные нанотрубки / И. В. Золотухин. // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 3 – С. – 111-115.
- 10 Трофимов, Н. А. Перспективы развития рынка продукции на базе углеродных нанотрубок / Н. А. Трофимов. // Наука за рубежом – 2012. – № 11 – С.5-7.
- 11 Царева, С. Ю. Исследования влияния природы и размера частиц катализатора на образование нанотрубок в методе каталитического пиролиза углеводородов / С. Ю. Царева, Е. В. Жариков, А. Н. Коваленко. // Научные технологии. – 2006. – № 6 – С. – 38-42.

12 Макунин, А. В. Полимер-нанокуглеродные композиты для космических технологий. Часть 1. Синтез и свойства нанокуглеродных структур: учебное пособие / А. В. Макунин, Н. Г. Чеченин. – М.: «Университетская книга», 2011. – С – 150.

13 Kroto, W.H. C60: Buckminsterfullerene / W.H. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley // Nature. – 1985. – P. 162–163.

14 Guo, T. Self-Assembly of Tubular Fullerenes / T. Guo // J. Phys. Chem. – 1995. – 99 p.

15 Ushio, M. Arc discharge and electrode phenomena / M. Ushio // Pure & Appl. Chem. – 1988. – P. 809-814.

16 Guo, T Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization / T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley // Chem. Phys. Lett. – 1995. – P. 49-54.

17 Черных, П.Н. Получение массивов ориентированных углеродных нанотрубок методом пиролитического газофазного осаждения в потоке ацетилена и паров ферроцена / П.Н. Черных – Направлено в печать.

18 Дьячков, П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение / П. Н. Дьячков. – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.

19 Елецкий, А. В. Фуллерены и структуры углерода / А. В. Елецкий, Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165, № 9. – С. 977 – 1009.

20 Малинецкий, Г. Г. Нанотехнологии. От алхимии к химии и дальше / Г.Г. Малинецкий // Интеграл. – 2007. – №5. – С. 4 – 5.

21 Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Университетская книга/ Э. Г. Раков. – М: Логос, – 2006. – 376 с.

22 Сухно, И.В. Углеродные нанотрубки. Часть I. Высокотехнологичные приложения/ И.В. Сухно, В.Ю. Бузько. – Краснодар: Химия, 2008. – 55 с.

23 Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис - перевод с английского под редакцией с дополнениями Л. А. Чернозатонского. – М: Изд-во Техносфера, – 2003. – 335 с.

24 Малько, Д.Б. Способы совершенствования технологии объемно-армированных углерод-углеродных композиционных материалов. / Д.Б. Малько – Москва, – 2000. – 178 с.

25 Конкин, А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. / А.А. Конкин. – М.: «Химия», 1974. – С. – 203.

26 Загашвили, Ю.В. Производство изделий из современных композиционных материалов, модифицированных наноразмерными компонентами. / Ю.В. Загашвили, В.И. Кулик, А.С. Орыщенко. // Инновационная Россия. Инновационный потенциал науки. – 2007. – №12 – С. 1-3.

27 Кузнецов, С.И. Применение лазерного излучения для модификации поверхности и раскроя углеродных композиционных материалов и углеродных тканей. / С.И. Кузнецов, А.Л. Петров // Известия Самарского НЦ РАН. – 2003. – №1, том 5. – С. – 15.