

# 1 ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	7
1.1. Структура углеродных нанотрубок .....	7
1.2. Хиральность .....	8
1.3. Классификация углеродных нанотрубок .....	10
1.4. Синтез углеродных нанотрубок .....	13
2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК .....	18
2.1. Электродуговой разряд .....	18
2.1.1. Схема и принцип действия установки электродугового разряда..	18
2.2. Лазерная абляция .....	22
2.2.1. Схема и принцип действия лазерной установки .....	23
2.3. Газофазное химическое осаждение .....	26
2.3.1. Диспропорционирование оксида углерода .....	27
2.3.2. Пиролиз углеводородов .....	29
2.4. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ УНТ...34	
2.4.1. Механические свойства УНТ .....	34
2.4.2. Анализ модуля упругости в зависимости от типа технологии.....	36
2.4.3. Фазовые переходы при синтезе УНТ .....	41
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	44
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	45

									Лист
									4
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

## ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой одно из самых уникальных изобретений в области нанотехнологии. Они имеют более чем столетнюю историю – были запатентованы еще в США в конце XIX, впервые изучены с помощью электронного микроскопа в 1950-е годы в России. В 1952 году Радушкевич и Лукьянович [3] сообщили об открытии “червеобразных” углеродных образований. Они наблюдались при изучении сажи, образующейся при разложении монооксида углерода (СО) на частицах железа при температуре 600°C. На основании многочисленных экспериментов и изображений просвечивающего электронного микроскопа и других характеристик авторы пришли к выводу, что образующийся продукт состоит из длинных нитевидных или игольчатых кристаллов углерода диаметром около 50 нм. В 1970-е годы во Франции и некоторых других странах [4]. Однако только после получения их атомного строения, определения и расчетов свойств, стали рассматриваться с 1990-х годов как перспективный материал. Ииджима [2] впервые синтезировал многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) в 1991 году методом дугового испарения. Сегодня УНТ считаются одним из важнейших достижений в области материаловедения за последние 50 лет [1].

Название УНТ происходит от размера, так как диаметр нанотрубки составляет порядка нескольких нанометров. УНТ представляют собой цилиндрические молекулы углерода с уникальными свойствами, которые делают их потенциально полезными в самых различных областях применения – в наноэлектронике и оптике. УНТ обладают исключительной прочностью, а также уникальными электрическими, механическими и тепловыми свойствами.

К настоящему времени разработано значительное количество различных технологий синтеза УНТ: термическое распыление графитового

									Лист
									5
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

электрода в плазме дугового разряда (электродуговой синтез), методы, основанные на испарении графита за счет различных способов подвода тепла, диспропорционирование СО и пиролиз углеводородных газов, синтез высокоинтенсивным лазерным лучом и некоторые другие менее популярные технологии.

Все эти методы различаются условиями проведения синтеза, качеством и количеством получаемого наноматериала, способностью к масштабированию и управлению, использованию в промышленном производстве.

									Лист
									6
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

# 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

## 1.1. Структура углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки, также известные как трубчатые фуллерены, имеют цилиндрическую форму графеновых листов из  $SP_2$ -связанных атомов углерода. Каждая трубка состоит из одного или нескольких слоев, каждый из которых представляет собой гексагональную сетку графита, представленную на рис. 1.1. Основу такой сетки составляют шестиугольники, в вершинах углов которых расположены атомы углерода. Во всех случаях расстояние между слоями равно 0,34 нм, т.е. такое же, как и между слоями в кристаллическом графите. Как правило, верхние концы трубок закрыты одно- или многослойными полусферическими крышечками, каждый слой которых составлен из шестиугольников и пятиугольников, напоминающих структуру половинки молекулы фуллерена.

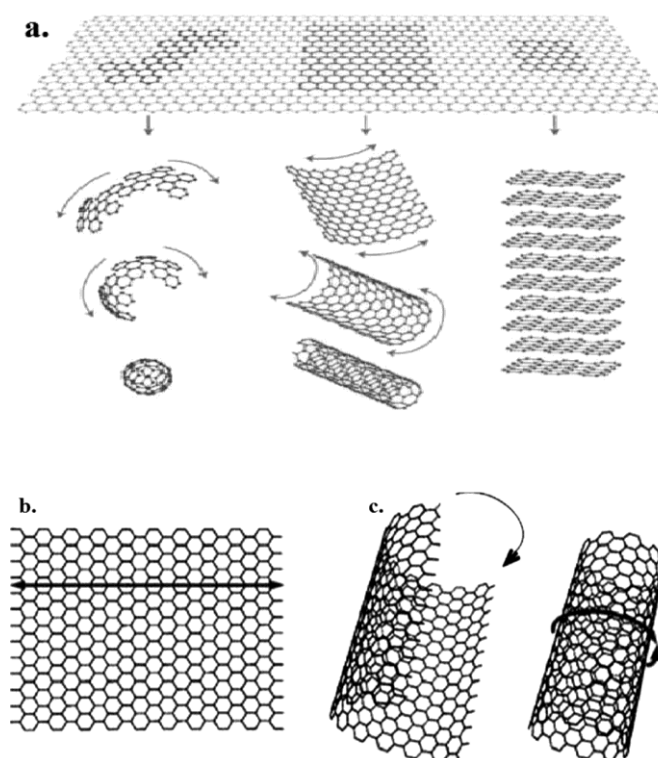


Рис. 1.1. а) Образование производных графена; б) Графеновый лист; с) Графеновые листы, свернутые в углеродные нанотрубки

									Лист
									7
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					

11.03.04.2019.453 ПЗ

Нанотрубки образуются на поверхности катода, при этом ось роста направлена к аноду. При современной технологии получения нанотрубок (НТ) выход готового продукта составляет несколько десятков процентов от массы осадка на катоде.

Дальнейшее развитие технологии получения нанотрубок связано с использованием катализаторов (главным образом металлов), позволяющих получать как однослойные, так и многослойные НТ с различными структурами.

Электрические свойства нанотрубки определяются ее хиральностью, т.е. углом ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки. В зависимости от хиральности однослойная трубка может быть, как и графитом, полуметаллом, не имеющим запрещенной зоны, либо полупроводником, с шириной запрещенной зоны в пределах 0,01-0,7 эВ. Стыковка двух нанотрубок, имеющих различную хиральность, т.е. различные электронные характеристики, представляет собой р-п-переход, размером в несколько нанометров, что может быть использовано в качестве основы электронных устройств следующего поколения. Эксперименты показывают, что нанотрубки обладают высокими эмиссионными характеристиками: плотность тока автоэлектронной эмиссии при напряжении 500 В достигает при комнатной температуре  $0,1 \text{ А/см}^{-2}$ . Здесь также открывается возможность прикладного использования нанотрубок в электронике. Высокая механическая прочность углеродных нанотрубок в сочетании с хорошей электропроводностью позволяет использовать их в качестве зондов в сканирующем туннельном микроскопе, тем самым повышая разрешающую способность приборов подобного типа.

## 1.2. Хиральность

Идеальная нанотрубка — это цилиндр, полученный при свертывании плоской гексагональной сетки графита без швов. Результат сворачивания

									Лист
									8
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

зависит от взаимной ориентации гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки, определяющей хиральность — важную структурную характеристику. Схема сворачивания сетки графита показана на рис. 1.2. Осуществляется относительно оси T вдоль направления вектора хиральности C, перпендикулярного T и задаваемого относительным местоположением двух гексагональных ячеек: одна из них берется за начало координат (0,0), а местоположение другой ячейки в косоугольной системе координат с естественными осями H и P определяется двумя целыми числами (m, n) с единичными векторами a<sub>1</sub> и a<sub>2</sub>.

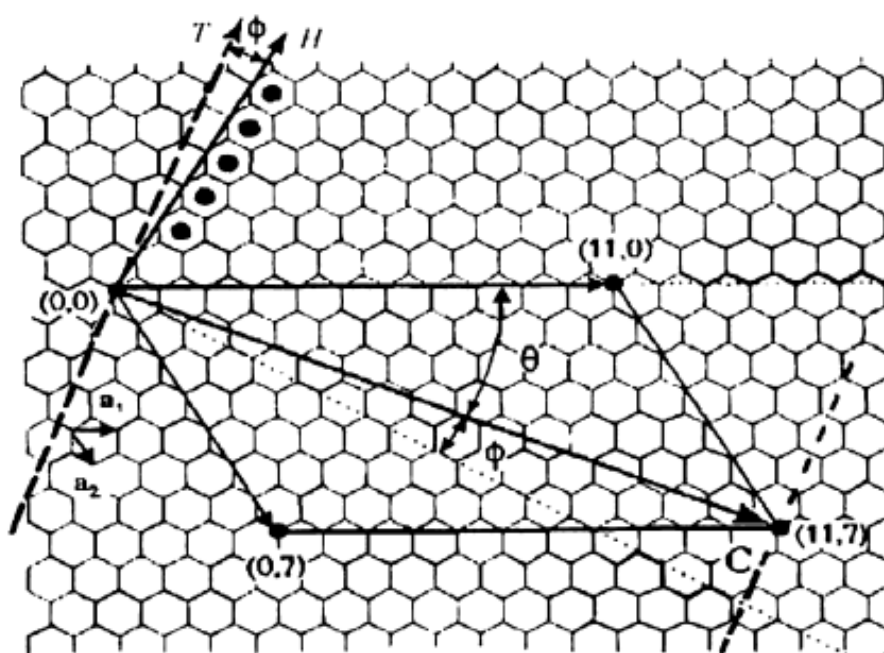


Рис. 1.2. Схема сворачивания сетки графита для получения идеализированных НТ с различной хиральностью

Хиральность может быть вычислена по формуле (1.1):

$$C = na_1 + ma_2 \quad (1.1),$$

где C- хиральность,

m, n – целые числа,

a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> - единичные векторы.

									Лист
									9
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

Ахиральные НТ типа «кресло» характеризуются индексами (n,n), типа «зигзаг» - (n,0), хиральные – (n,m). После сворачивания конечная ячейка сетки должна совпасть с начальной. Вектор T показывает направление оси образуемой трубки. В приведенном на рис. 1.2. примере свертывание гексагональной сетки осуществляется вдоль направления вектора C с координатами (11,7). Среди большого числа вариантов свертывания нанотрубок выделяются те, реализация которых не приводит к искажению структуры гексагональной сетки при скручивании.

К трубкам такого типа относятся ахиральные трубки (кресло, ковшик, гофр), если  $n = m$  ( $\varphi = 0^\circ$ ), и ахиральные трубки (зигзаг), если  $m = 0$  ( $\varphi = 30^\circ$ ). Все остальные типы трубок являются хиральными (спиралевидными, скрученными) и имеют углы свертывания  $\varphi$ :  $0 < \varphi < 30^\circ$ , между направлением «зигзаг» и направлением «ковшик (гофр)».

Индексы хиральности разных типов НТ определяются по формуле (1.2). Для однослойной НТ определяют ее диаметр  $D_T$ :

$$D_T = \sqrt{m^2 + n^2 - mn * \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi}} \quad (1.2),$$

где  $d_0 = 0,142$  нм — расстояние между атомами углерода в гексагональной сетке графита. Таким образом, зная  $D_T$ , можно определить хиральность НТ [5].

### 1.3. Классификация углеродных нанотрубок

Классифицировать углеродные нанотрубки принято по 2-м параметрам:

- количество слоев;
- хиральность (угол свертки).

Эти два параметра структуры определяют свойства углеродных нанотрубок. Так, в зависимости от угла свертки, углеродная нанотрубка

									Лист
									10
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

может иметь металлические или полупроводниковые электронные свойства. Количество слоев оказывает влияние на прочностные, сорбционные и др. характеристики этого материала.

### Однослойные углеродные нанотрубки

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) изготавливаются из одного графенового листа, накатанного на себя диаметром 1-2 Нм (рис. 1.2). Длина может варьироваться в зависимости от методов получения НТ.

Особое место среди однослойных НТ занимают нанотрубки с хиральностью (10,10). В нанотрубках такого типа две из С-С-связей, входящих в состав каждого шестичленного кольца, ориентированы параллельно продольной оси трубки. Нанотрубки с подобной структурой должны обладать проводимостью металлического типа, они обладают повышенной стабильностью по сравнению с НТ иной хиральности.

При лазерном облучении поверхности графита с никелевым катализатором был осуществлен синтез нанотрубок диаметром 1,36 нм и длиной несколько сот нанометров, обладающих металлической проводимостью. Такие нанотрубки с хиральностью (10,10) образуют жгуты диаметром от 5 до 20 мкм, свернутые в клубки. НТ типа зигзаг обладают полупроводниковыми свойствами.

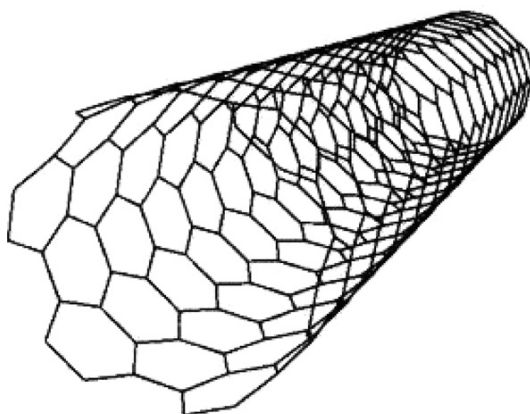


Рис. 1.3. Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ), поверхностный и внутренний вид

									Лист
									11
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				



## Многослойные углеродные нанотрубки

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), приведены рис. 1.4, углерода отличаются от однослойных более широким разнообразием форм и конфигураций и имеют три типа структуры.

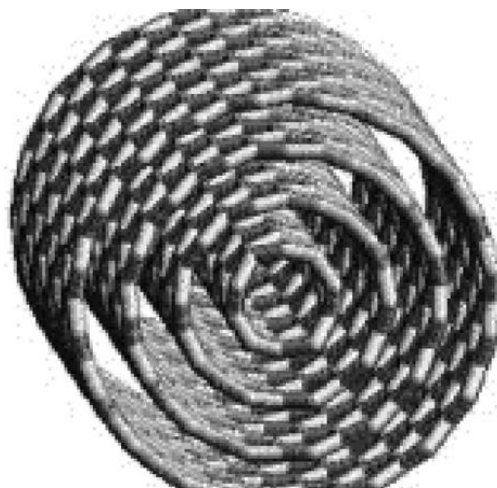


Рис. 1.4. Многостенные углеродные нанотрубки

Первый тип, получивший название «русская матрешка», представляет собой коаксиально вложенные друг в друга однослойные цилиндрические нанотрубки. Второй тип напоминает скатанный рулон или свиток. Для обоих типов среднее расстояние между соседними слоями равно 0,34 нм (как в графите). Третий тип напоминает структуру папье-маше. Все подобные образования относятся к тубулярным (трубчатым) структурам, но многослойные образования могут иметь также округлую форму (онионы), в сечении напоминающем луковицу.

По мере увеличения числа слоев в нанотрубке 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

						Лист
						12
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ	

пятиугольников и семиугольников, приводящие к нарушению цилиндрической формы. Наличие пятиугольника вызывает выпуклый, а семиугольника — вогнутый изгиб цилиндрической поверхности нанотрубки. Подобные дефекты ведут к формированию изогнутых и спиралевидных нанотрубок, которые в процессе роста извиваются, скручиваются между собой, образуя петли и другие сложные по форме протяженные структуры. [5]

Из многослойных НТ выделяют отдельно тип – двуслойные НТ, состоящие из двух концентрических углеродных нанотрубок, в которых внешняя трубка охватывает внутреннюю трубку (рис. 1.5).

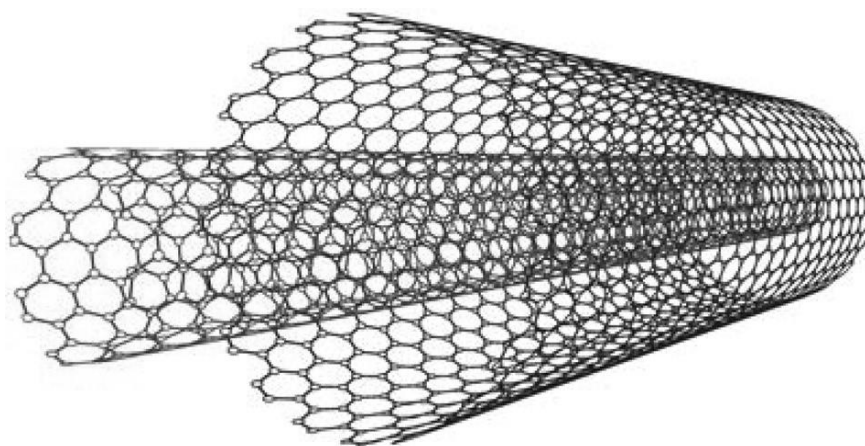


Рис. 1.5. Двуслойные углеродные нанотрубки

#### 1.4. Синтез углеродных нанотрубок

На стабильность протекания технологического процесса, а следовательно и на качество УНТ влияет множество факторов. Это – напряжение, сила и плотность тока, температура плазмы, общее давление в системе, свойства и скорость подачи инертного газа, размеры реакционной камеры, длительность синтеза, наличие и геометрия охлаждающих

									Лист
									13
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

устройств, скорость охлаждения электродов, природа и чистота материала электродов, соотношение их геометрических размеров, вертикальное или горизонтальное расположение электродов. Такое большое количество управляющих параметров значительно усложняет управление стабильностью процесса, аппаратное оформление установок синтеза, их воспроизводства в масштабах промышленного применения. Однако использование современных автоматических систем управления позволяет решать данные проблемы за счет поддержания высокой стабилизации необходимых параметров синтеза.

Углеродные нанотрубки синтезируются основными тремя технологиями:

1. Электродуговой разряд;
2. Лазерная абляция;
3. Газофазное химическое осаждение.

#### Электродуговой разряд

В 1991 году Ииджима [2] сообщил о существовании нового вида материала, теперь называемого УНТ. Трубки были изготовлены с использованием метода дугового испарения, аналогичного тому, который использовался для синтеза фуллерена в прошлом. Углеродные иглы диаметром от 4 до 30 Нм и длиной до 1 мм выращивали на отрицательном конце (катоде) углеродного электрода с помощью дугового испарения углерода постоянным током в заполненном аргоном сосуде под давлением 100 Торр. Эббесен и Аджаян [6] сообщили о крупномасштабном синтезе МУНТ этим методом.

Дугогасительный узел включает в себя два вертикальных тонких электрода, установленных в центре камеры. Нижний электрод (катод) имеет неглубокое погружение, чтобы удерживать небольшой кусок железа во время

									Лист
									14
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

фазы испарения. Дуговой разряд генерируется путем пропускания постоянного тока 200 А при напряжении 20 В между двумя электродами. Использование трех компонентов, аргона, железа и метана, имеет решающее значение для синтеза ОУНТ. В дуговом разрядном синтезе нанотрубок Бечун в качестве анодов использовал тонкие электроды с просверленными отверстиями, которые заполняли смесью чистых порошковых металлов (Fe, Ni или Co) и графита. Электроды испарялись при относительно низком токе 95-105 А при давлении 100-500 Торр в атмосфере He. Большие количества УНТ были получены по технике Журне. Дуга генерировалась между двумя графитовыми электродами в реакторе в атмосфере гелия.

#### Лазерная абляция

В 1996 году Зэсс открыл способ получения УНТ с помощью лазерной абляции графитовых стержней с небольшим количеством Ni и Co при температуре 1200°C.

В этом методе графитовая мишень бомбардируется лазерным светом. Трубка растет до тех пор, пока на конце нанотрубки не соберется слишком много атомов катализатора. Крупные частицы либо отделяются, либо покрываются достаточным количеством углерода, чтобы остановить катализ.

#### Газофазное химическое осаждение

В вышеприведенных синтетических техниках существуют две основные проблемы – реализация крупномасштабного производства и упорядоченного синтеза. Однако в 1996 году для синтеза нанотрубок был метод химического осаждения паров [4]. Этот метод позволяет контролировать направление роста на подложке и синтезировать большое количество нанотрубок. В ходе этого процесса в реакционную камеру вводится смесь углеводородного газа, ацетилена, метана или этилена и азота.

									Лист
									15
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

В ходе реакции на подложке образуются нанотрубки путем разложения углеводорода при температуре 700°C-900°C при атмосферном давлении. Этот метод имеет два основных преимущества. Нанотрубки получают при гораздо более низкой температуре, хотя и при более низком качестве, а катализатор может осаждаться поверх подложки.

Известными, но не столь популярными, являются следующие методы [4]:

#### 1. Способ парофазного роста

Это относительно новая методика и модифицированная форма метода химического осаждения паров. Основное отличие состоит в том, что УНТ синтезируются непосредственно из реакционного газа и каталитического металла в камере без подложки. Внутри реакционной камеры расположены две печи. Катализатором в данном случае является ферроцен. Испарение каталитического углерода поддерживается при относительно низкой температуре в первой печи. Мелкие каталитические частицы образуются здесь и при их попадании во вторую печь, а разложившиеся карбоны поглощаются в этом катализаторе диффузией, где они превращаются в УНТ.

#### 2. Способ синтеза пламени.

Другим методом, с помощью которого могут быть получены УНТ, является метод синтеза пламени. В этом методе используются пламя углеводорода, который ускоряет рост УНТ. Такие газы, как CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, которые присутствуют в зоне после пламени, являются богатыми источниками углерода. Реакция является экзотермической и химическая энергия пламени поддерживает эндотермические реакции разложения углерода. Скорость роста в этом методе такая же, как и в методе химического осаждения паров. Изменяя катализатор и условия пламени, реакции можно регулировать количество получаемых УНТ.

									Лист
									16
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

Анализ литературы показывает, что получение углеродных нанотрубок (в особенности одностенных) в настоящее время является сложным процессом, поскольку требуются особые условия проведения синтеза в промышленных масштабах, такие как: температура, общее давление в системе, свойства и скорость подачи инертного газа, размеры реакционной камеры, длительность синтеза, наличие и геометрия охлаждающих устройств и др.

Кроме того в технологии получения УНТ используются катализаторы из дорогостоящих материалов, которые влияют на эффективность процесса синтеза.

Получая в промышленных масштабах УНТ необходима автоматизация контроля, загрузки исходных материалов для получения продукции высокого качества.

Таким образом, целью настоящей работы является анализ технологий получения углеродных нанотрубок.

Для достижения поставленной цели необходимо:

1. Изучить известные технологии получения УНТ;
2. Проанализировать параметры технологий и рассмотреть зависимость свойств УНТ от их метода получения;
3. В результате анализа выявить наиболее оптимальные методы синтеза, поддерживающие высокую стабилизацию процесса и качество получаемых УНТ.

									Лист
									17
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

### 2.1. Электродуговой разряд

Данная технология основана на образовании электрического дугового разряда между двумя графитовыми стержнями, удерживаемыми на расстоянии в несколько миллиметров в инертной газовой атмосфере (рис. 2.1).

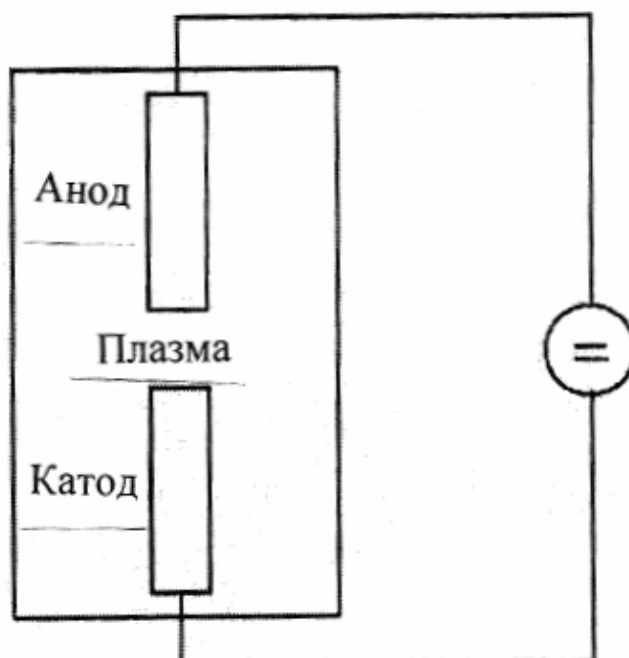


Рис. 2.1. Схема распыления графита в плазме электрической дуги

#### 2.1.1. Схема и принцип действия установки электродугового разряда

На рис. 2.2 представлена схема установки для получения УНТ.

									Лист
									18
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

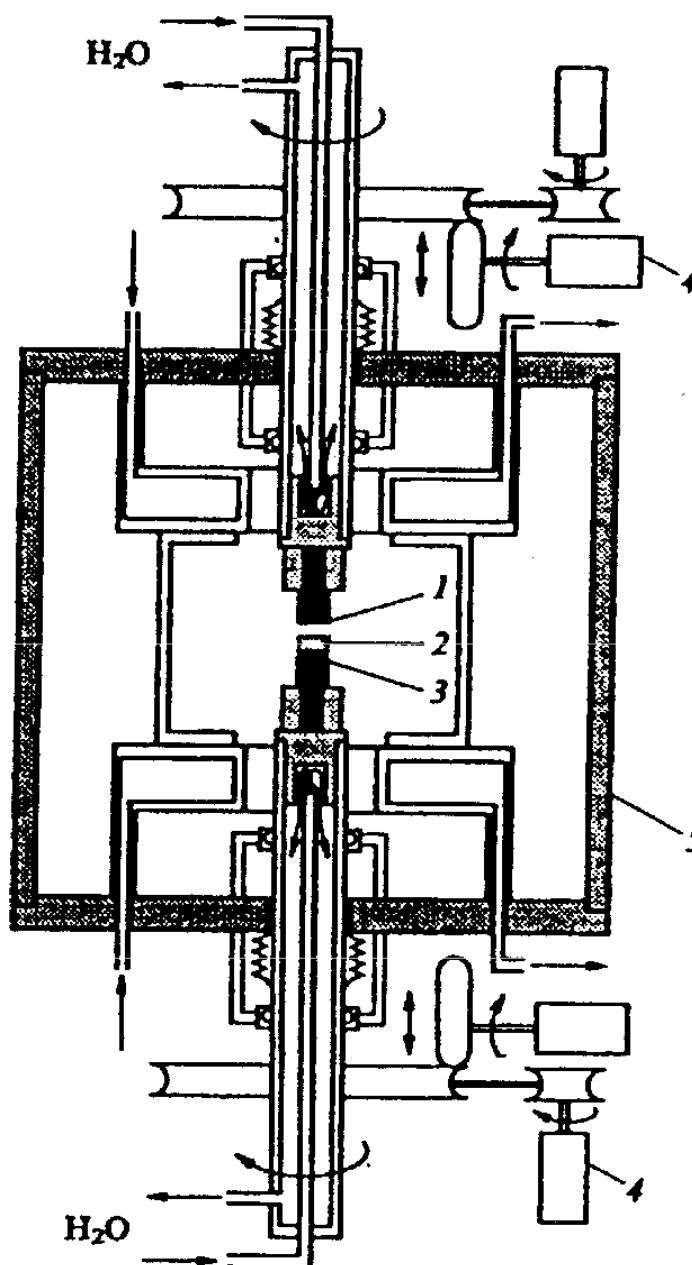


Рис. 2.2. Схема установки для получения углеродных нанотрубок. 1 – графитовый анод; 2 – осадок, содержащий УНТ; 3 – графитовый катод; 4 – устройство для автоматического поддержания межэлектродного расстояния на заданном уровне; 5 – стенки камеры. Стрелки указывают направление движения теплоносителя

На рис. 2.2 в дуговом разряде между анодом (1) и катодом (3) при напряжении 20-25 В возникает стабилизированная дуга постоянного тока

						Лист
						19
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ	



силой 50-100 А. Между электродами расстояние 0,5-2 мм (4) и давление инертного газа 100-500 Торр.

Происходит интенсивное распыление анодного материала. Часть продуктов распыления, содержащих графит, сажу и фуллерены, осаждается на охлаждаемых стенках (5), часть, содержащая графит и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) (2), осаждается на поверхности катода.

На выход нанотрубок влияет множество факторов. Наиболее важным является давление в реакционной камере, которая составляет 500 Торр. В оптимальных условиях с точки зрения производства УНТ другим не менее важным фактором является ток дуги. Максимальный выход нанотрубок наблюдается при минимально возможном токе дуги. Эффективное охлаждение стенок камеры и электродов также важно для избежания растрескивания анода и его равномерного испарения, что влияет на содержание УНТ в катодном осадке. При использовании цилиндрических электродов диаметром 12,5 мм, напряжение дуги 17-20 В, ток варьируется в диапазоне 110-130 А. При этом 90% анодной массы осаждается на катоде.

Использование автоматического устройства поддержания межэлектродного расстояния на фиксированном уровне способствует увеличению стабильности параметров дугового разряда и обогащению катодного осадка материала с нанотрубками. Добавление в реакционную зону группы атомов металла существенно изменяет морфологию продуктов конденсации и повышает производительность.

Распределение диаметров УНТ, относительная концентрация и структура материала нанотрубки определяются типом используемого катализатора, а также параметрами дугового разряда. Использование металлов 3d-группы (Co, Ni, Fe) способствует получению УНТ с диаметром 0,7-2,0 нм. Наибольшая эффективность получения УНТ достигается при использовании смешанных катализаторов - смеси Ni/Co, Co/Y или Ni/Y с

									Лист
									20
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

различным процентом атомов металла по отношению к углероду, оптимальное соотношение концентраций металлов 1% Y и 4% Ni. Кроме того, платиновая группа оказывает максимальный эффект для получения УНТ.

Осаждение продуктов конденсации углерода в виде:

- 1) сажа на стенках реакционной камеры;
- 2) тонкие нити между катодом и стенками реакционной камеры;
- 3) депозит на катоде;
- 4) пористая оправа вокруг катода.

Во всех продуктах конденсации обнаружены протяженные структуры, концентрация которых зависит от места осаждения.

Исследования показали, что сажа из зон 1, 2 и 4 содержит УНТ, частицы катализатора, окруженные аморфными углеродсодержащими или графеновыми слоями, частицы сажи различной степени структурирования. УНТ были организованы в пучки диаметром от 5 до 20 нм.

При исследовании просвечивающим электронным микроскопом (ПЭМ) материал катодного осадка содержит многослойные полиэдрические наночастицы, заполненные металлом от 20 до 200 нм. Сажа, собранная со стенок разрядной камеры и боковой поверхности катода, содержит сферические частицы металлического катализатора 5-30 нм, окруженные аморфным углеродом. Образование УНТ диаметром 1,3-1,7 нм и длиной 10-200 нм наблюдается при использовании Rh, Pd и Pt в качестве катализатора. В случае Rh наблюдаются каталитические частицы с растущим на них УНТ, образующие структуру, подобную "морскому ежу". Материал, собранный с боковой поверхности катода, был богаче, чем материал, собранный со стенок разрядной камеры. В дополнение к вышесказанному, увеличение УНТ наблюдается на катализаторах Ce, Gd, La, Mn, Sc, V, Zr и не наблюдается на Co/Ru, Ni/B, Cu, Ti [7].

									Лист
									21
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

Углеродные нанотрубки получают в форме острых иголок диаметром от 4 до 30 нм и длиной 1 мкм. Исследование структуры игл с помощью ПЭМ показывает, что каждая игла состоит из коаксиальных трубок, встроённых друг в друга, которые, в свою очередь, состоят из гексагональных сеток графита, узлами которых являются атомы углерода. Таких труб может быть от 2 до 50. Каждая однослойная трубка получается путем разрезания ленты из графитового листа в любом направлении и складывания ленты таким образом, чтобы получить так называемую "бесшовную" трубку, т. е. намотанную вокруг оси геликоида. Угол намотки может варьироваться от трубки к трубке, а также внутри одной трубки. Вершины закрыты колпачками из углеродных нанотрубок, состоящих из половины молекулы фуллерена C<sub>60</sub>.

#### Выводы

Отличительной особенностью рассматриваемого способа синтеза УНТ является то, что именно с его помощью получают наиболее качественные УНТ длиной до нескольких микрометров с близкими морфологическими параметрами и малым диаметром (1-5 нм).

Однако следует отметить, что достижение такого высокого качества связано с большими технологическими сложностями, связанными прежде всего с необходимостью многостадийной очистки продукта от сажевых включений и других примесей. Выход ОУНТ не превышает 20...40 %.

## 2.2. Лазерная абляция

Следующей группой синтеза УНТ являются технологии, основанные на испарении графита, которые условно можно разделить на:

1. лазерное испарение графита (лазерная абляция);
2. испарение сфокусированным солнечным излучением;

									Лист
									22
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

3. резистивное испарение;
4. электронно-лучевое испарение графита;
5. высокотемпературный нагрев фуллереновой сажи;
6. взрывной синтез.

Промышленную реализацию из рассмотренных технологий испарения получил лазерный способ. Данный способ позволяет получать УНТ с 90% выходом [1].

До 1995 г. были синтезированы УНТ лазерным испарением мишени в печи. В методе лазерной абляции ОУНТ синтезируются путем испарения смеси углерода и катализатора лазерным лучом. На рис. 2.3 представлена установка для производства УНТ лазерным испарением.

#### 2.2.1. Схема и принцип действия лазерной установки

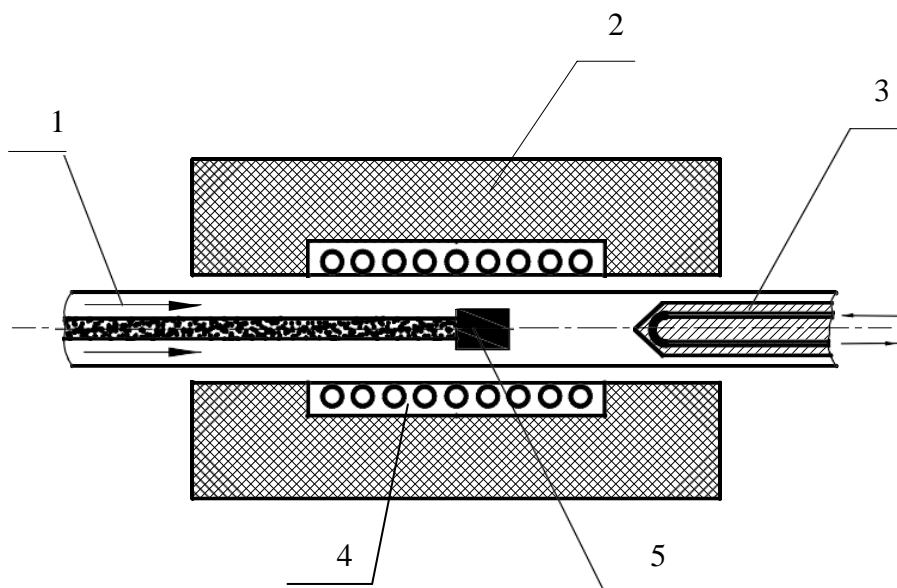


Рис. 2.3. Схема установки для производства УНТ технологией лазерной абляции. 1 – инертный газ; 2 – печь; 3 – охлаждаемый медный коллектор; 4 – охлаждающая вода; 5 – графитовая мишень

Графитовая мишень (5) помещается в камеру наполненную инертным газом Ar (He) (1) под давлением 500 Торр и нагревается печью (2) до 1200 °С. Мишень содержит катализатор выступающий в качестве зародышей образования нанотрубок. Внутри камеры, но за пределами печи, находится охлаждаемый водой сборник (4). При попадании высокоинтенсивного пучка импульсного или непрерывного лазера на мишень, происходит её испарение. Пары образующиеся при лазерном испарении мишени, уносятся потоком инертного газа из зоны высокой температуры и осаждаются на охлаждаемый коллектор (3), находящийся на выходе из камеры, где и происходит образование УНТ диаметром 10-20 нм и длиной 100 мкм.

Лазерное испарение приводит к более высокой производительности в синтезе ОУНТ, а нанотрубки имеют лучшие свойства и более узкое распределение по размерам, чем ОУНТ, полученные дуговым разрядом.

В состав сажи, полученной лазерно-термическим методом, входит 30-35 % УНТ, около 20 % аморфного углерода: 12-15 % фуллеренов, 12-15 % углеводородов, 5-10 % графитированных наночастиц, до 10 % металлов (Co и Ni), 1-2 % кремния.

На эффективность данного способа существенно влияет состав катализатора. Чаще всего это биметаллы (Ni/Co, Ni/Fe, Co/Fe, Pd / Pt).

В зависимости от условий синтеза получаемым продуктом являются ОУНТ и МУНТ. Выход ОУНТ при данном методе синтеза не превышает 40 %. Добавление катализатора в графитовые электроды стимулирует рост ОУНТ. Для этого в центральную область положительного электрода добавляют небольшие количества Co, Ni, Fe.

									Лист
									24
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

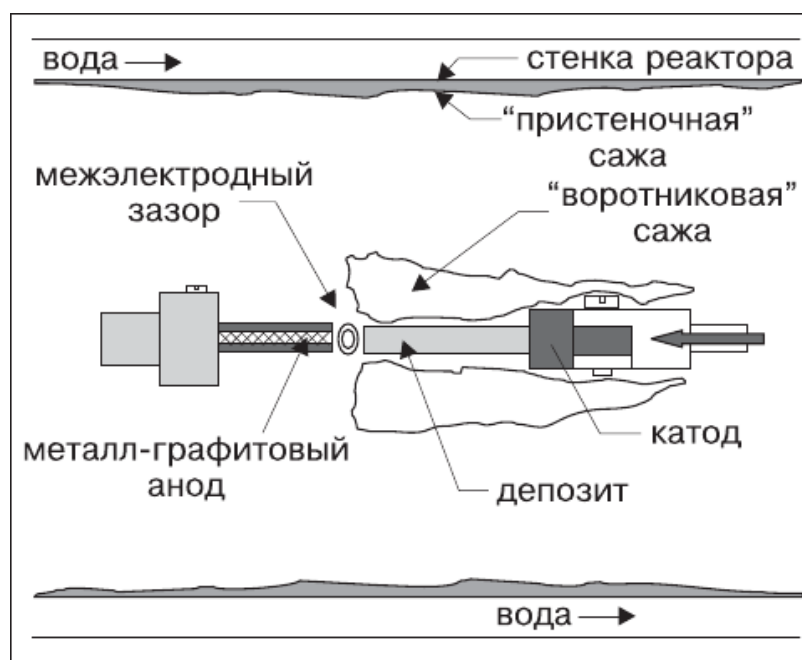


Рис. 2.4. Схема процесса синтеза при термическом испарении графитового электрода с катализатором

Присутствие катализатора позволяет понижать температуру синтеза и предотвращает формирование многослойных нанотрубок и фуллеренов. Выход ОУНТ зависит от состава катализатора, параметров электрического разряда, состава и давления газов.

Лазер на свободных электронах с пикосекундной частотой импульсов 1 кВт с пиковой плотностью  $5 \cdot 10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup> и нагревом во вращающейся мишени в печи с температурой 1000° С позволяет получить 1,5 г / ч ОУНТ. Предполагается, что при увеличении мощности до 10 кВт можно достичь мощности 45 г/ч.

Фундаментальные принципы, лежащие в основе производства однослойных трубок методом лазерного испарения, такие же, как и в методе каталитического дугового разряда: атомы углерода начинают скапливаться и образовывать соединение в месте нахождения частиц металлического катализатора.

В качестве разновидности лазерного синтеза существует метод, где вместо лазерного нагрева мишени используется сфокусированное солнечное излучение. Во Франции была создана установка, позволяющая достигать в фокусе температуру порядка  $3000^{\circ}\text{C}$  и получать ОУНТ [1]. Данный метод имеет только лабораторную реализацию.

Для получения УНТ можно использовать резистивное испарение. При нагревании джоулевым теплом графитовой фольги (толщиной 0,5 мм) в вакууме (с давлением  $10^{-6}$  Па) и охлаждении образующихся паров до  $-30^{\circ}\text{C}$  на поверхности подложки осаждались НТ. Метод позволяет синтезировать самые различные по форме частицы: ОУНТ и МУНТ, сростки НТ и наноконусы, причем выход однослойных НТ может меняться от нескольких процентов до 80-90%.

Получить УНТ можно и путем высокотемпературном нагрева фуллереновой сажи. Фуллереновая сажа содержит  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и высшие фуллерены, которые при высокотемпературном тепловом воздействии трансформируются в короткие МУНТ. Способ не имеет промышленных перспектив, так как дорог, малопроизводителен и получаемый продукт низкого качества.

#### Выводы

Реализация лазерного синтеза предусматривает использование очень дорогого и сложного в эксплуатации оборудования, требует большого количества затрачиваемой энергии. Сформированные таким образом нанотрубки смешаны с материалом мишени, что делает затруднительной очистку и следовательно, значительно усложняет промышленное использование полученного материала.

### 2.3. Газофазное химическое осаждение

									Лист
									26
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

Данная технология основана на том, что углеродсодержащий газ разлагается при высокой температуре в присутствии металлического катализатора.

По исходному сырью можно выделить две группы процессов синтеза УНТ осаждения паров, первая из которых включает диспропорционирование CO, вторая – пиролиз углеводородов.

### 2.3.1. Диспропорционирование оксида углерода

Для получения УНТ этой технологией чаще всего применяют диспропорционирование монооксида углерода.

Работы Р. Смолли [8] положили начало созданию процесса HiPCO (The High pressure CO – оксид углерода высокого давления) – технологии каталитического получения УНТ в непрерывном потоке CO (сырья) с использованием  $Fe(CO)_5$  в качестве железосодержащего катализатора. Нанотрубки получают пропусканием CO в смеси с  $Fe(CO)_5$  через нагретый реактор. Схема реактора для процесса HiPCO показана на рис. 2.5.

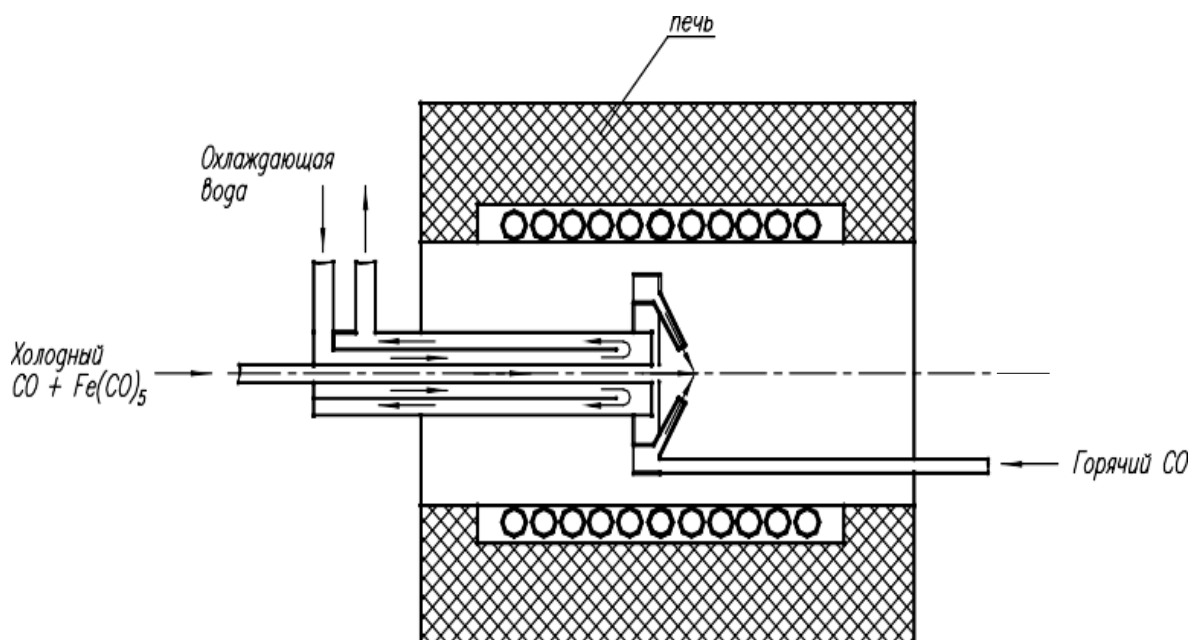


Рис. 2.5. Схема устройства метода HiPCO

									Лист
									27
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				



Этот метод позволяет получать нанотрубки диаметром всего 0,7 нм, которые, как предполагается, имеют наименьшие размеры из достижимых химически стабильных УНТ. Средний диаметр полученного ОУНТ в процессе NiPCO составляет приблизительно 1,1 нм.

К существенным недостаткам процесса NiPCO следует отнести сложность преодоления проблемы проведения процессов диспропорционирования CO, особенно в больших объемах, из-за необходимости подачи холода из зоны с высокой температурой. Кроме того, CO является токсичным газом и представляет значительную опасность при использовании в промышленных условиях.

В Университете Оклахомы (США) был разработан процесс синтеза УНТ, названный CoMoCAT. Устройство для данного синтеза представлено на рис. 2.6.

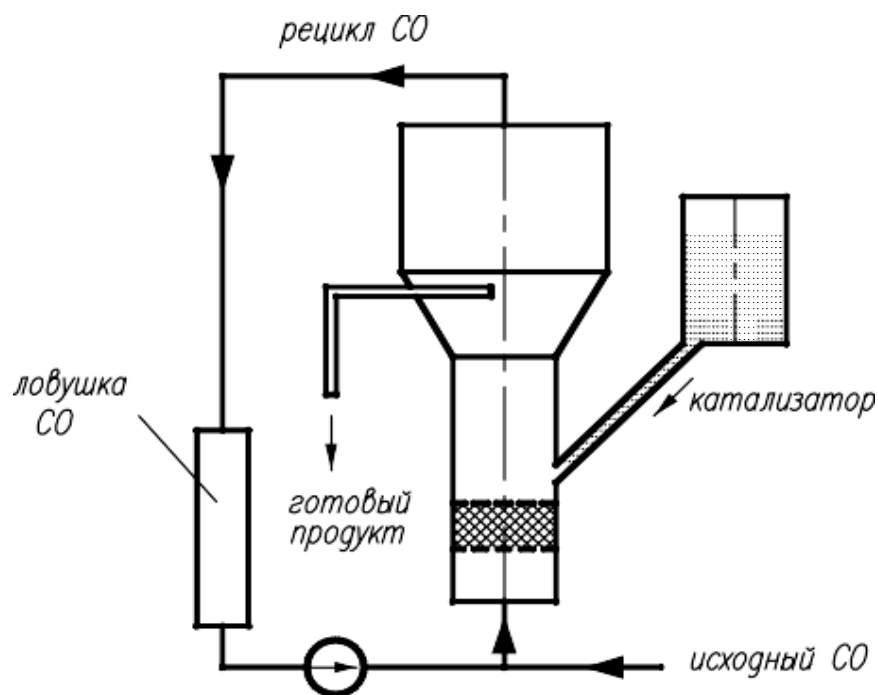


Рис. 2.6. Схема устройства для проведения процесса CoMoCAT

В этом методе углеродные материалы выращивают диспропорцией СО при температуре 700-950° С. Методика основана на уникальном составе катализатора СО/Мо (оксид углерода/молибден), который замедляет спекание частиц СО и, следовательно, замедляет процесс образования нежелательных форм углерода. В ходе реакции СО восстанавливается из оксидного состояния в металлическое. В то же время, Мо преобразовано к форме карбида Мо<sub>2</sub>К. Кобальт выступает в качестве активного центра СО диспропорции, в то время как роль Мо двойственна. Процесс СоМоСАТ основан на использовании уникального и, как следствие, дорогостоящего катализатора.

Вторая группа процессов синтеза (пиролиза) углеродсодержащего газа включает гораздо больше вариантов.

Практически любые углеродсодержащие газы могут быть использованы в качестве источника углерода для процессов синтеза УНТ. Однако при создании технологии промышленного синтеза УНМ целесообразно выбирать наиболее доступные и дешевые газы, помимо обеспечения высокой производительности, такие как метан или пропан-бутановые смеси.

### 2.3.2. Пиролиз углеводородов

По методу организации процессов пиролиза можно разделить на две группы: с катализатором на носителе и с летучим катализатором.

В первом случае активный компонент катализатора вводят в реакционную камеру на подложке или носителе в твердом виде, а во втором – в виде паров или брызг растворов. Карбонилы, фталоцианины, металлоцены и другие соединения металлов используют в виде паров, в виде растворов – карбонилы металлов в толуоле.

									Лист
									29
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

В качестве реактора используется кварцевая трубка, содержащая две зоны нагрева. Смесь камфары и ферроцена с кварцевой подложкой помещают в центр трубы, на равном расстоянии от зон нагрева. После нагрева подложки в печи перемещают в зону с более низкой температурой, где камфару и ферроцен выпаривают при 200 ° С и пиролизуют в зоне с температурой 900 ° С в токе аргона 50 мл/мин. Через 15 минут отопление отключается. При охлаждении до комнатной температуры получается углерод, осажденный на кварцевую подложку и внутреннюю стенку кварцевой трубы в зоне с высокой температурой. Эти процессы не являются достаточно распространенными.

Одним из преимуществ процессов с катализатором на носителе является значительно большее количество УНТ, получаемых на единицу массы катализатора. Это количество (удельный выход) при приготовлении может составлять десятки или сотни граммов углерода на грамм катализатора. Величина удельного выхода при синтезе ОУНТ обычно меньше, чем при производстве МУНТ. Другим параметром, определяющим эффективность процессов с катализатором на носителе, является удельная производительность катализатора, т. е. количество УНТ, полученных на единицу массы катализатора в единицу времени.

Для активации процесса используются различные методы:

1. термический (внешний нагрев реактора, горячая нить, частичное сгорание углеводорода);
2. плазменный (различные виды разрядов);
3. лазерный (селективное возбуждение колебательных режимов);
4. с помощью электрического потенциала на подложке;
5. комбинированный (горячая нить и разряд, селективное возбуждение и разряд).

									Лист
									30
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

Пиролитические методы позволяют проводить матричный синтез, например, выращивание УНТ на катализаторе, введенном в нанопоры мембран. Только путем каталитического пиролиза, используя возможности процесса химического осаждения из газовой фазы, можно получить структурированные УНТ осажденные на подложке с нанесенным катализатором в виде упорядоченных островков, полос и любых форм, т. е. изготовить элементы устройств.

Данная технология реализуется в трубчатых реакторах, типовая схема которых показана на рис. 2.7.

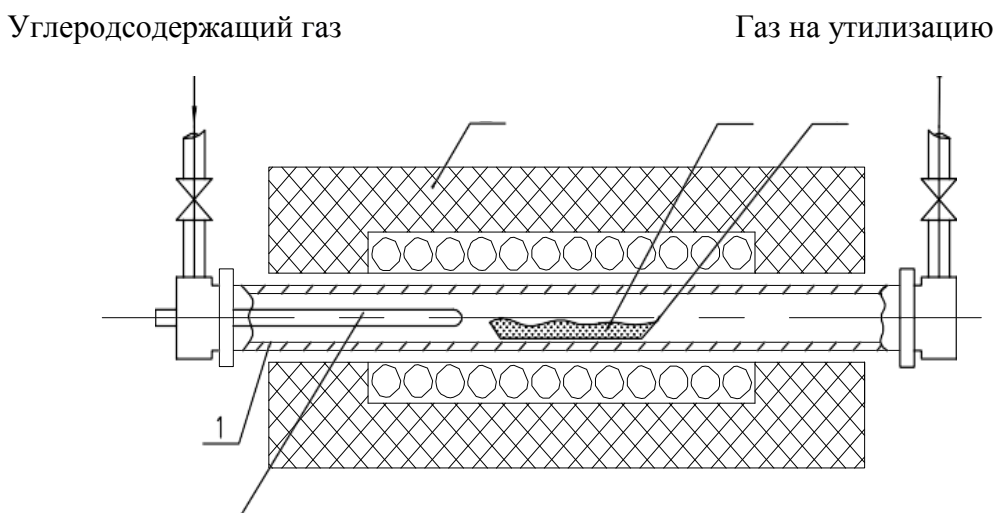


Рис. 2.7. Схема горизонтального периодического реактора для пиролиза углеродсодержащих газов. 1 – кварцевая труба; 2 – изоляция; печь с резистивным обогревом; 3 – слой катализатора; 4 – лодочка; 5 – термопара

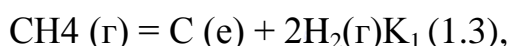
Реакционная камера нагревается до температуры пиролиза 550-1000° С, затем продувается инертным газом (Ar, He), и после этого подается углеродсодержащий газ. Газ, движущийся вдоль катализатора, диффундирует через его слой и сорбируется на поверхности активных центров (металла), где происходит ряд последовательных химических реакций, конечными продуктами которых являются углерод и водород.

Продуктами этого процесса, который классифицируется как газофазное

химическое осаждение (ГФХО) являются ОУНТ и МУНТ.

В целом термодинамические соотношения, описывающие процессы образования УНТ при разложении, например, метана  $\text{CH}_4$ , можно представить следующим образом.

Суммарная реакция образования графита из газообразного метана  $\text{CH}_4$  (г) графита, стандартного состояния твердого углерода С (т):



где  $K_1$ -константа равновесия реакции.

Активность метана  $a_{\text{г}}$  можно определить по соотношению (2.1):

$$a_{\text{г}} = K_1(P_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2}^2) (2.1),$$

где  $P_{\text{CH}_4}$  - равновесное давление метана;  $P_{\text{H}_2}$  - равновесное давление водорода. Однако в результате происходит образование не более термодинамически стабильного графита, а метастабильная форма углерод-углеродного волокна. Поэтому, принимая  $\text{C} (\text{т}) = \text{C}(\text{в})K_2$ , где  $\text{C}(\text{в})$  - стандартное состояние углероданого волокна, энергию образования Гиббса  $G_b$  для углеродного волокна и активность по формуле (2.2).

$$a_{\text{в}} = \exp\left(\frac{G_b}{RT}\right) (2.2),$$

отсюда получаем условие, при котором образование волокна термодинамически разрешается:  $a_{\text{г}} > a_{\text{в}}$

Свойства пиролитических УНТ отличаются от свойств наноструктур, полученных дуговым и абляционным методами. Как правило, они содержат большее количество дефектов, имеют широкий диапазон рассеяния диаметральных размеров и длин, большие межслойные расстояния.

Поэтому, несмотря на кажущуюся простоту методов пиролизного синтеза, требуется тщательный подход к выбору используемых параметров, изучению и оптимизации кинетических характеристик процесса. В этом

									Лист
									32
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

случае можно получить УНТ с высокими качественными показателями.

Анализ литературных источников позволяет установить основные параметры, влияющие на структуру, морфологию и свойства пиролитических УНМ:

1. состав газовой смеси;
2. природа каталитических систем;
3. температура и давление;
4. продолжительность процесса;
5. условия осуществления фазовых превращений

определяются конструкцией реактора

Также одним из важных параметров синтеза является кинетическая стабильность метана, что одновременно требует повышения температуры пиролиза, особенно для высококачественных нанотрубок.

#### Выводы

При создании условий для производства ОУНТ в больших количествах следует учитывать, что взаимосвязь между производительностью и качеством получаемого материала, в зависимости от вида газового сырья, проявляется кинетикой процесса. Также важно наличие сырья и безопасность производства.

Для прикладных нужд важно добиться минимального присутствия аморфного углерода в продукте, для этого используют разбавление углеводорода водородом.

									Лист
									33
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

## 2.4. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ УНТ

Следует отметить, что на современном этапе изучения углеродных наноструктур сформировалось очевидное мнение о том, что те или иные формы УНТ образуются вследствие большого количества факторов, из которых главные:

1. способ синтеза;
2. исходные компоненты;
3. технологические режимы синтеза.

Широкий спектр условий проведения процессов синтеза УНТ определяет столь же широкий диапазон их качественных характеристик. При этом результаты исследований и, в частности, свойства УНТ отличаются весьма значительно при, казалось бы, несущественном отличии условий их создания.

### 2.4.1. Механические свойства УНТ

Упругие механические свойства протяженной цилиндрической оболочки, которые представлены в таблице 2.1 [7], а именно таким объектом теории упругости представляется углеродная нанотрубка, характеризуются набором параметров (модулей упругости). Как известно, модуль упругости  $E$  представляет собой коэффициент пропорциональности между напряжением ( $\sigma$ ) и деформацией ( $\varepsilon$ ) оболочки в определенном направлении.

Основным параметром УНТ, характеризующим его прочность, считают предельный модуль Юнга, который определяется выражением (2.3):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{N}{2\pi R h \varepsilon} \quad (2.3),$$

									Лист
									34
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

где  $\sigma$  - предельное напряжение, представляющее собой отношение предельной растягивающей силы  $N$  приложенной к площади поперечного сечения трубки;  $\varepsilon$  - относительное растяжение (изменение длины) нанотрубки при таком напряжении;  $R$  – радиус УНТ;  $h$  - толщина ее стенок.

Таблица 2.1. Механические свойства

Характеристика	Графит	Углеродные волокна	МУНТ	ОУНТ	Сталь
Прочность на растяжение, ГПа	100	3-7	300-600	300-1500	0,4
Модуль упругости, ГПа	1000	200-800	500-1000	1000-5000	2000
Удельная прочность, ГПа	50	2-4	200-300	150-750	0,05
Удельный модуль упругости, ГПа	500	100-400	250-500	500-2500	26
Предел прочности на растяжение, %	10	1-3	20-40	20-40	26



## 2.4.2. Анализ модуля упругости в зависимости от типа технологии

Таблица 2.2. Значения модуля упругости УНТ в ТПа

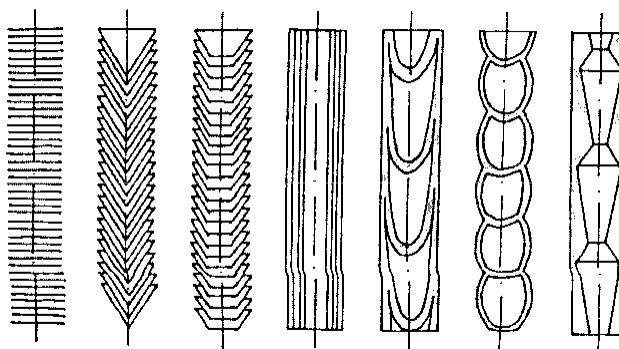
Вид технологии получения УНТ	Тип углеродных нанотрубок	
	ОУНТ	МУНТ
Электродуговой разряд	1,3±0,45	0,81±0,41
Лазерная абляция	1,28±0,59	1,8±0,9
Газофазное химическое осаждение	0,027	0,01

Из таблицы 2.2 [7] можно отметить, что заметно выпадает из общего ряда значение модуля Юнга для МУНТ, синтезированных газофазным химическим осаждением. Это касается трубок со значительными структурными дефектами и значительными диаметральными размерами, составляющими от 50 до 100 нм.

Анализ значений модуля упругости, показанный в таблице позволяет сделать вывод, что нанотрубки представляют собой материал с рекордным значением модуля Юнга (в среднем  $\approx 1$  ТПа).

Также видно, что МУНТ уступают ОУНТ по ряду прочностных показателей. Вместе с тем там же отмечается [9], что МУНТ типа "ламповые

абажуры" (рис. 2.8, в) с малой длиной и малой величиной угла конусности по расчетам могут превосходить механические свойства для ОУНТ и МУНТ с цилиндрическими стенками. При увеличении длины и угла конусности ситуация становится обратной [11].



а)б)в)г) д)е)ж)

Рис. 2.8. Морфологические разновидности УНТ. а – нановолокно "столбик монет"; б – нановолокно "елочной структуры" (стопка конусов, "рыбья кость"); в – нанотрубка "стопка чашек" ("ламповые абажуры"); г – нанотрубка "русская матрешка"; д – бамбукообразное нановолокно; е – нановолокно со сферическими секциями; ж – нановолокно с полиэдрическими секциями

### Эйлеровская деформация

Способность вертикально стоящих УНТ испытывать осевую эйлеровскую деформацию, сопровождающуюся существенным сокращением их высоты придает материалу необычные свойства. Вертикально-ориентированный слой нанотрубок ведет себя как пенообразный материал, способный под действием нагрузки обратимым образом многократно менять свою плотность. Вертикально-ориентированные МУНТ высотой до 1 мм были выращены на площади 2 см<sup>2</sup> методом ГФХО с использованием

ферроцена и ксилола в качестве прекурсора. Пленка из УНТ многократно подвергалась вертикальному сжатию до толщины, составляющей примерно 15 % исходной, как показано на рис. 2.9. [10]

После каждого сжатия УНТ восстанавливают свою начальную толщину в конце каждого цикла. За 1000 циклов толщина пленки уменьшалась с 860 до 720 мкм.

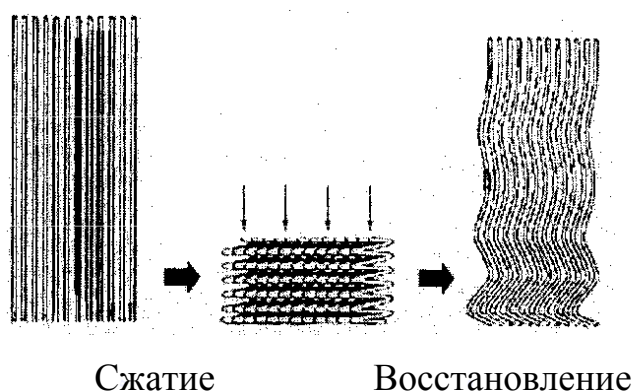


Рис. 2.9. Иллюстрация характера вертикального сжатия массива УНТ

Скорость возвратного движения вершин УНТ при снятии нагрузки составляет 2 мм/с, что существенно больше аналогичного времени, характерного для восстановления пенистых полимерных материалов. Для сжатых слоев УНТ характерны волнообразные изгибы с длиной волны, зависящей от исходной толщины слоя. Для слоя толщиной 860 мкм длина волны составляет 12 мкм, а при толщине 1200 мкм длина волны равна (после снятия нагрузки наблюдается почти полное восстановление высоты УНТ) 25 мкм. Исследование кривых зависимости напряжения от деформации показало, что имеет место значительный гистерезис, указывающий на эффект поглощения механической энергии при сжатии, возможно связанный с трением нанотрубок между собой. Таким образом, обнаружено интересное коллективное явление, связанное с необычными механическими свойствами УНТ.

При изгибе УНТ проявляют исключительно эластичность, образуют своеобразные узлы, способные упруго распределяться. Это свойство отличает УНТ от большинства других материалов, имеющих сопоставимую прочность, но являющихся весьма хрупкими.

Большое количество исследований синтеза УНТ посвящено механизму их образования [12]. Наиболее популярными идеями в этом направлении являются образование УНТ из графеновых плоскостей, из аморфного углерода и из ионов углерода.

При любом из приведенных технологий синтеза образуется достаточное количество ионов. Степень ионизации плазмы при электродуговом синтезе составляет ~ 70%. Это говорит о том, что наиболее предпочтительным является механизм образования УНТ из ионов углерода.

Известные в настоящее время способы получения УНТ можно классифицировать следующим образом:

1. по способу получения ионов на: получение ионов испарением графита и разложением углеводородов;
2. по виду подводимой энергии на: электродуговой, лазерный, химический, объемный нагрев и др.

по способу осаждения ионов на: прямое и каталитическое.

Анализ приведенных выше способов получения УНТ показывает, что они различаются производительностью (рис. 2.10), энергоемкостью (рис. 2.11).

									Лист
									39
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				



Рис. 2.10. Сравнительная производительность способов получения УНТ



Рис. 2.11. Сравнительная энергоёмкость различных способов получения

Коэффициент оценки эффективности метода  $\eta$  по соотношению производительность – энергоёмкость (2.4): линией раздела графит – газ можно получить области существования фуллеренов и нанотрубок. Однако

эти построения носят примерный характер, что дает малый практический результат.

$$\eta = Q/E, \text{ кг*с/м}, (2.4)$$

где Q – производительность метода, E – энергоёмкость метода.



Рис. 2.12. Коэффициент эффективности различных методов синтеза

Анализ полученных коэффициентов для различных способов получения УНТ показывает, что по соотношению энергоёмкость – производительность наиболее перспективным с точки зрения практического применения является электродуговой (рис. 2.12).

### 2.4.3. Фазовые переходы при синтезе УНТ

Фазовые переходы являются объединяющим фактором для всех способов получения УНТ, но при этом, параметры переходов не определены. Это подтверждается тем, что задание параметров синтеза производится из

эмпирических соображений, отсутствует воспроизводимость результатов синтеза, а кроме того, присутствуют большие энергетические и материальные затраты. Все вышеперечисленное говорит о том, что исследование и нахождения параметров фазовых переходов является актуальной задачей.

С позиций исследования синтеза УНТ электродуговой способ их производства также является наиболее перспективным. При этом способе происходит непосредственное превращение углерода (графита) в углеродные нанотрубки по механизму, представленному выше.

Тем не менее, экспериментальные данные, полученные электродуговым способом, позволяют построить на фазовой диаграмме углерода лишь малую область существования углеродных наноструктур (рис.2.13, заштрихованная область).

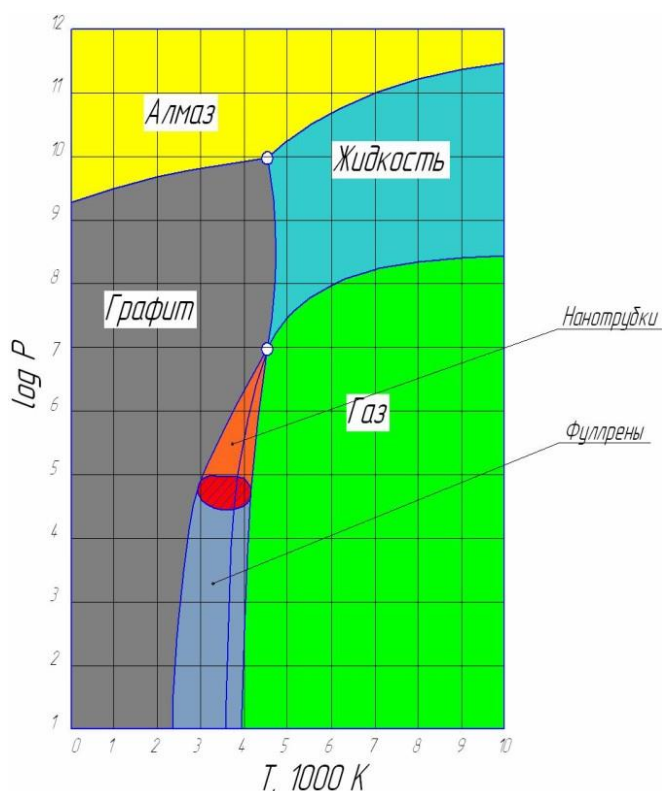


Рис. 2.13. Дополненная фазовая диаграмма углерода

Причем в обозначенной области помимо углеродных нанотрубок образуются фуллерены, аморфный углерод, графитовые кластеры и т.п.

Проведя через края области и тройную точку на диаграмме линии по характеру совпадающие с углеродных наноструктур необходим анализ особенностей электродугового синтеза.

#### Особенности электродугового синтеза

Синтез проходит скоротечно, при этом, постоянно меняются такие параметры синтеза как межэлектродный зазор, ток, температурные поля на электродах. При этом, температура электродов лежит в пределах 3500 – 4000, а давление в камере составляет 400 – 600 Торр.

Высокие температуры и давления затрудняют прямое исследование процесса. Таким образом, наиболее целесообразным инструментом для исследования является математическое моделирование.

						Лист
						43
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ	



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Массовый синтез углеродных нанотрубок с высокой чистотой и низкой стоимостью очень требователен для применения в различных областях науки. В данной работе проводилось теоретическое исследование по нахождению недорогого синтеза высококачественных и высокочистых углеродных нанотрубок.

Классическим методом является метод дугового разряда, он отличается простотой синтеза и экономической выгодностью.

Также углеродные нанотрубки синтезируются технологией газофазного химического осаждения, является оптимальным, так как позволяет контролировать условия эксперимента.

И в лазерно - абляционном методе высокоинтенсивный лазерный луч дает высококачественные и высокочистые нанотрубки, но недостатком является высокая стоимость синтеза. В рассматриваемом методе число параметров, определяющих производительность и морфологию УНТ, значительно меньше, чем в дуговом методе. Поэтому перспектива данного метода синтеза УНТ как объекта промышленного применения более реальна. Однако следует отметить, что реализация лазерного синтеза предполагает использование очень дорогостоящего и сложного в эксплуатации оборудования, требующего большого количества энергии. Технология дугового разряда является экономически эффективным синтезом, и время, необходимое для синтеза УНТ, также меньше по сравнению с другими методами.

									Лист
									44
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.Н. Гаврилов, Е.А. Положно, А.Н. Рязанов. Анализ методов синтеза и промышленное производство углеродных нанотрубок. (2009)
2. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354, 56 (1991). <http://dx.doi.org/10.1038/354056a0>.
3. Radushkevich LV, Lukyanovich VM. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте (About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate). Zurn Fistic Chim, 26, 88 (1952).
4. Carbon nanotubes—properties and applications: a review. Khalid Saeed, Ibrahim. (2013)
5. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Стогней О. В. Новые направления физического материаловедения: Учебное пособие. Воронеж, 359 с. (2000)
6. Ebbesen TW, Ajayan PM. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. Nature, 358, 220 (1992). <http://dx.doi.org/10.1038/358220a0>.
7. Мищенко Сергей Владимирович, Ткачев Алексей Григорьевич. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. 172 с. (2008)
8. Поздняков В. А. Физическое материаловедение наноструктурных материалов: Учебное пособие. – М.: МГИУ, 424 с. (2007)
9. Li, Y.-H. Mechanical and electrical properties of carbon nanotube ribbons / Y.-H. Li et al. // Chemical Physics Letters. Vol. 365.– P. 95 (2002)
10. Alexandrou, I. Polymer–nanotube composites: Burying nanotubes improves their field emission properties / I. Alexandrou, E. Kymakis, G.A. Amarantunga // Applied Physics Letters. Vol. 80. – P. 1435 (2002)

									Лист
									45
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				

11.И.А. Авцинов, Г.Г. Попов. Проблемы синтеза углеродных нанотрубок, 324 с. (2010)

12.Крестинин А.В. Однослойные углеродные нанотрубки: механизм образования и перспективы технологии производства на основе электродугового процесса, 315 с. (2004)

									Лист
									46
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	11.03.04.2019.453 ПЗ				