

УДК 621.921.343-492.2.:541.128.13

Г. П. Богатырева¹, д-р техн. наук; Г. А. Базалий¹; Г. Д. Ильницкая¹, Н. А. Олейник¹,
кандидаты технических наук; М. А. Маринич¹, канд. хим. наук; В. И. Падалко²

¹ Институт сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

² ООО фирма «АЛИТ», г. Житомир, Украина

НАНОПОРОШКИ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МАРОК МУНТ-А, МУНТ-В, МУНТ-С

Приведены результаты экспериментальных исследований адсорбционно структурных и физико-химических свойств нанопорошков многостенных углеродных нанотрубок, синтезированных фирмой «АЛИТ» CVD-методом.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, нанопорошки многостенных углеродных нанотрубок, физико-химические свойства.

В результате изучения рынка по изготовлению и применению многостенных углеродных нанотрубок приходим к выводу, что спектр свойств эффективно работающих нанотрубок очень широкий. Требуются нанотрубки проводящие и непроводящие, содержащие аморфный углерод и не содержащие его, с различной термостабильностью, модифицированные различными материалами, обеспечивающие достаточный уровень магнитных свойств и др. [1]. Углеродные нанотрубки представляют собой каркасные структуры, состоящие из различных аллотропных форм углерода, преимущественно в виде фаз sp^2 -гибридизации, а также содержат различные примеси. В этой связи свойства такого углеродного материала существенно зависят от метода и технологии его получения и последующей модификации [1–3]. Такие наноматериалы обладают комплексом уникальных свойств, в частности высокой энергетической и адсорбционной активностью, наличием на поверхности различных функциональных групп.

В современных условиях возникает потребность в углеродных нанотрубках с характеристиками отвечающими требованиям потребительского рынка для различных сфер применения.

Синтез многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ=MWCNT) в настоящее время осуществляют во многих странах мира, объем производства МУНТ (особенно в США, Японии, Южной Кореи и Китае) составляет десятки тонн [1–4]. Детально исследованы способы синтеза и характеристики углеродного наноструктурного материала, реализуемого под торговой маркой «Таунит» (г. Тамбов, Россия), который изготавливают из продукта пиролиза, полученного методом газофазного каталитического осаждения углеводородов на NiO/MgO катализаторе [1; 4]. Углеродный наноструктурный материал «Таунит», изготовленный согласно ТУ 2166-001-02069289-2007, представляет собой гранулы-клубки многостенных углеродных нанотрубок [1; 4]. Углеродные нанотрубки выпускает ООО «ТМСпецмаш» (г. Киев, Украина) по ТУ У 24.1-03291669-009:2009 из продукта пиролиза, полученного методом газофазного каталитического осаждения углеводородов на FeO/NiO катализаторе [5].

В Украине МУНТ синтезирует фирма «АЛИТ» (г. Житомир, Украина) методом газофазного каталитического осаждения (каталитический CVD-пиролиз) углеводородов на NiO/MgO катализаторе. В результате исследований этого материала была показана возможность целенаправленного влияния на адсорбционно-структурные и физико-химические свойства продукта пиролиза многостенных углеродных нанотрубок в процессе химической очистки и последующего модифицирования.

Цель настоящей работы – исследовать и разработать методы изготовления нанопорошков углеродных нанотрубок различных марок из продукта пиролиза фирмы

«АЛИТ», которые, отвечая функциональному назначению, отличаются адсорбционно-структурными, физико-химическими и электромагнитными характеристиками, а также исследовать для сравнения характеристики МУНТ разных производств.

Исследования и экспериментальное изготовление нанопорошков МУНТ различных марок проводили на предоставленном фирмой «АЛИТ» продукте пиролиза, синтезированном методом газовой фазы каталитического осаждения (каталитический CVD-пиролиз) углеводородов на NiO/MgO катализаторе. Продукт пиролиза состоит из многостенных углеродных нанотрубок, аморфного углерода, металлических и неметаллических примесей (никель, магний, феррум, кислород, кальций и хлор). Материал получают в виде гранул-клубков из углеродных нанотрубок, длиной до 5,0 мкм наружным диаметром 20–60 нм и внутренним 10–20 нм (рис. 1).

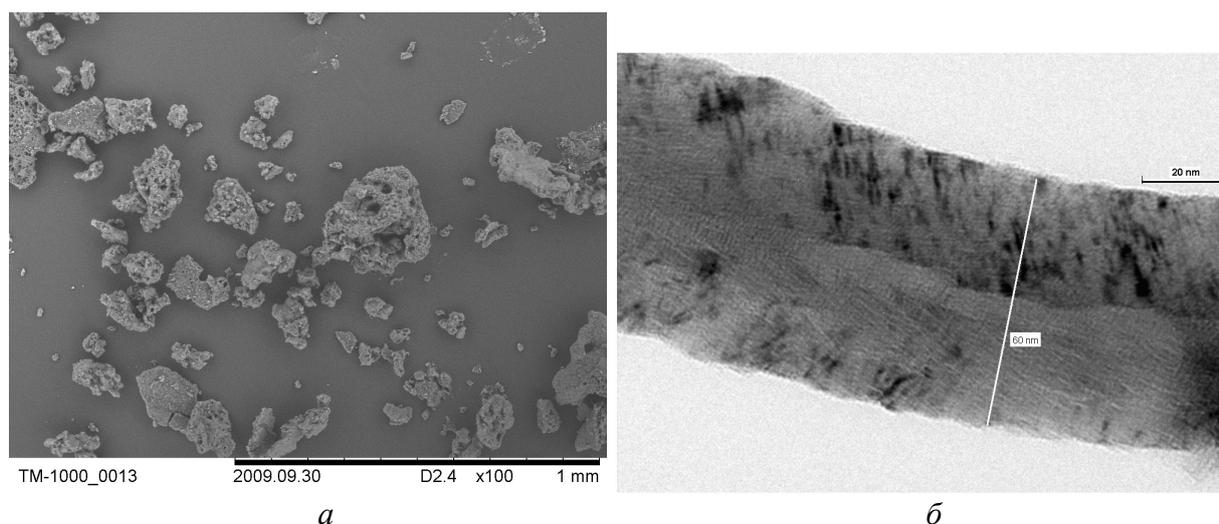


Рис. 1. СЭМ-фотографии: а – порошка МУНТ; б – фрагмента трубки

На основании проведенных ранее исследований [6–8] авторы разработали и запатентовали оригинальный способ очистки ультрадисперсных углеродных наноматериалов [9], в основу которого положен комплекс термохимических обработок для изготовления из продукта пиролиза нанопорошков МУНТ с различными физико-химическими характеристиками (χ , ρ , содержание примесей и др.). В процессе исследования определяли характеристики всех образцов углеродных материалов в одинаковых условиях по одним методикам, разработанным в ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины: удельную площадь поверхности ($S_{БЭТ}$), плотность, массовую долю примесей, удельную магнитную восприимчивость (χ), удельное электросопротивление (ρ) и др. [10].

На основе [9] разработали технологическую инструкцию изготовления из продукта пиролиза нанопорошков МУНТ с различными физико-химическими характеристиками [11] (рис. 2). По разработанной схеме изготовили три опытных образца МУНТ в условиях ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, физико-химические характеристики которых приведены в табл. 1.

Анализ полученных результатов исследований и опытных испытаний доказал возможность изготовления из продукта пиролиза нанопорошков МУНТ с различными характеристиками. На основании этого разработали технические условия «Нанопорошки многостенных углеродных нанотрубок марок МУНТ-А (MWCNT-A), МУНТ-В (MWCNT-B), МУНТ-С (MWCNT-C)» [12] (см. рис. 2), которые предназначены для получения композиционных металлических и полимерных материалов, покрытий, паст, суспензий, магнитных резисторов, электродов топливных элементов. Характеристика нанопорошков марок МУНТ-А, МУНТ-В, МУНТ-С и показатели качества, регламентируемые техническими условиями, приведены в табл. 2 [12].

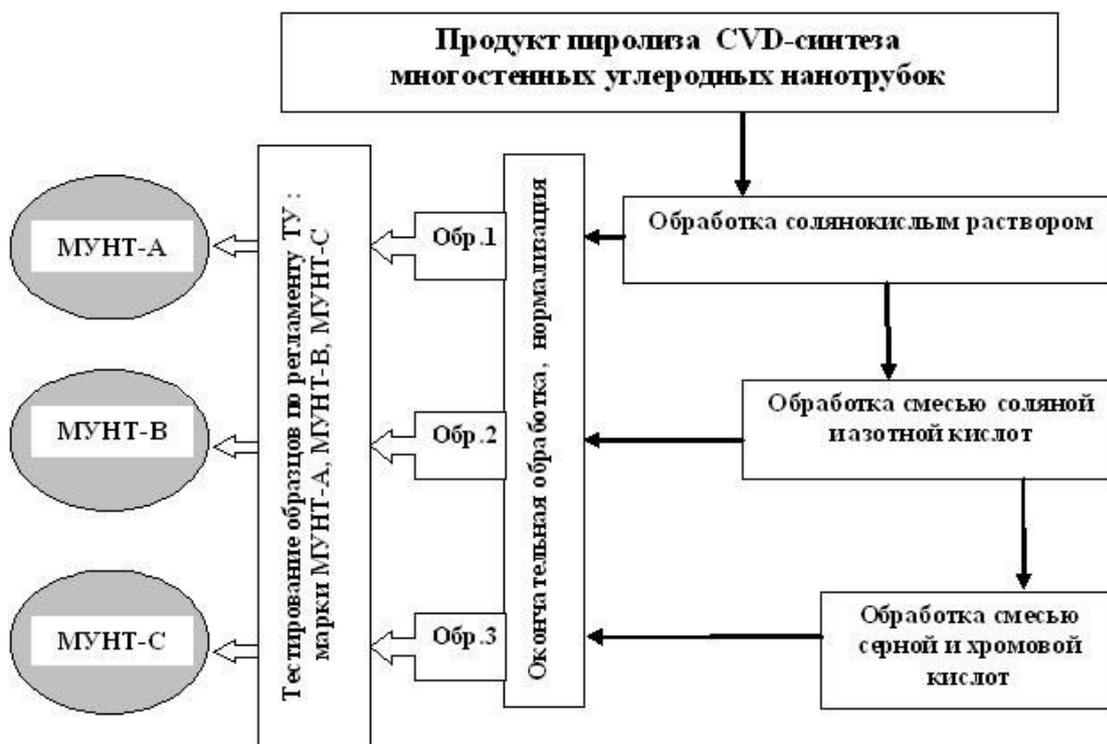


Рис. 2. Схема изготовления нанопорошков МУНТ

Таблица 1. Физико-химические показатели изготовленных образцов МУНТ

Показатель	Образец МУНТ		
	1	2	3
Плотность, г/см ³	2,27	2,27	2,27
Удельная площадь поверхности, м ² /г	113	138	156
Массовая доля примесей, н.о., %	1,4	0,65	0,4
Массовая доля растворимых (Ni, Mg, Fe) примесей, %	0,62	0,25	0,01
Массовая доля примеси аморфного углерода, мас. %	0,50	0,40	0,00
Удельное электросопротивление, Ом·м	0,00067	0,00190	0,00132
Удельная магнитная восприимчивость, 10 ⁻⁸ × м ³ /кг	78,5	18,3	5,8
Водородный показатель, рН	6,8	6,0	7,0

Нанопорошки марки МУНТ-А (с массовой долей примесей до 1,5%; содержанием аморфного углерода до 0,5%; удельным электросопротивлением до 0,0006 Ом·м; термостабильностью не менее 600 °С) рекомендовано использовать в качестве наполнителей конструкционных композиционных, металлических и полимерных материалов, наполнителей смазочных материалов, модифицирующих добавок к бетону и другим строительным материалам. Наличие в нанотрубках таких металлических примесей, как никель, магний и их оксиды, способствует повышению параметров кислородного электрода, поэтому нанопорошки марки МУНТ-А можно рекомендовать в качестве подложки кислородного электрода низкотемпературного топливного элемента.

Нанопорошки марки МУНТ-В (с массовой долей примесей до 0,7%; содержанием аморфного углерода до 0,4%; удельным электросопротивлением до 0,0018 Ом·м; термостабильностью не менее 700 °С) рекомендовано использовать в качестве адсорбентов

широкого диапазона применения (в виде гранул или композиционных материалов) и носителей катализаторов окисления монооксида углерода, а также для аккумулялирования водорода.

Таблица 2. Показатели качества нанопорошков марок МУНТ-А, МУНТ-В, МУНТ-С (ТУ У 24.1-05417377-231:2011)

Показатель	Марка нанопорошка МУНТ		
	МУНТ-А	МУНТ-В	МУНТ-С
Наружный диаметр, нм	20–60		
Внутренний диаметр, нм	10–20		
Длина, мкм, более	2,0		
Плотность пикнометрическая, г/см ³	2,27		
Удельная площадь поверхности, м ² /г	110–200		
Суммарный объем пор, мл/г	0,2–0,4		
Средний радиус пор, Å	60–100		
Массовая доля примесей, н.о., %, не более	1,5	0,7	0,4
Массовая доля растворимых (Ni, Mg, Fe) примесей, %, не более	0,70	0,40	0,05
Массовая доля примеси аморфного углерода, мас.%, не более	0,50	0,40	0,00
Удельное электросопротивление, Ом·м, не менее	0,0006	0,0018	0,0012
Удельная магнитная восприимчивость, $\times 10^{-8}$ м ³ /кг, не более	100,0	20,0	7,0
Термостабильность, °С, не менее	600	700	650
Водородный показатель, рН	6,0–7,0	6,0–7,0	6,0–7,0
Массовая доля влаги, %, не более	1,5	0,8	0,3

Нанопорошки марки МУНТ-С (с массовой долей примесей до 0,4%; отсутствием аморфного углерода; удельным электросопротивлением до 0,0012 Ом·м; термостабильностью не менее 650 °С) рекомендовано использовать в качестве носителей лекарственных препаратов, адсорбентов в биологии и медицине, сенсоров магнитного поля.

Изготовленные нанопорошки марок МУНТ-А, МУНТ-В, МУНТ-С испытывали как наполнители полиэтиленовой основы композитов. Результаты исследований показали, что с повышением электропроводности МУНТ увеличивается электропроводность полимерного композита при одинаковом содержании наполнителя МУНТ [13].

Результаты детальных исследований магниторезистивных свойств компактов, изготовленных из нанопорошка марки МУНТ-С, в температурном интервале 4,2–252,0 К и магнитном поле до 140000 эрстед, показали, что такой материал можно успешно использовать в качестве сенсоров магнитного поля [14].

В ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины по методикам [10] провели сравнительные исследования основных характеристик образцов МУНТ, полученных методом каталитического CVD-пиролиза, но изготовленных на разных предприятиях: «Таунит» (г. Тамбов, Россия); «ТМСпецмаш» (г. Киев, Украина); MWNT-95 («NanoAmor», Houston, USA); «АЛИТ» (г. Житомир, Украина). Результаты исследований приведены в табл. 3.

Из анализа полученных данных следует, что показатели физико-химических характеристик четырех образцов МУНТ существенно различаются. Видимо, это обусловлено различной степенью их химической очистки от катализаторов, что обеспечивает различие значений χ и ρ . Материал МУНТ производства «АЛИТ–ИСМ» и «Таунит» получен на NiO/MgO катализаторе, а производства «ТМСпецмаш» – на FeO/NiO. Удельная площадь

поверхности материала производства «ТМСпецмаш» наибольшая, а MWNT-95 производства «NanoAmog» – наименьшая. Это объясняется различием внешнего диаметра нанотрубок, который наибольший (60–100 нм) у MWNT-95, средний (20–60 нм) у МУНТ-А и наименьший (10–40 нм) у нанотрубок «ТМСпецмаш» (табл. 3). На СЭМ-фотографиях двух образцов МУНТ в одном масштабе видно, что нанотрубки МУНТ-А значительно крупнее нанотрубок производства «ТМСпецмаш» (рис. 3). Выявленные различия необходимо учитывать при использовании МУНТ, изготовленных на разных предприятиях.

Таблица 3. Характеристика образцов МУНТ различных производств

Показатель	Образец МУНТ, производство			
	МУНТ (АЛИТ-ИСМ)	MWNT-95 (США)	Таунит	ТМ Спец-маш
Пикнометрическая плотность, г/см ³	2,27	2,1	2,3	2,3
Массовая доля примесей, (зольность), н.о., %	0,4–1,5	0,8	1,5	0,5
Массовая доля примеси аморфного углерода, мас. %	0,0–0,7	не определено	0,5	не определено
Удельная магнитная восприимчивость, $\times 10^{-8}$ м ³ /кг	6–100	87,3	79,4	96,0
Удельное электро-сопротивление, Ом·см	0,06–0,20	0,11	0,08–0,25	0,05–0,10
Удельная площадь поверхности, м ² /г	113,6–153,8	72,42	159,2	171,1
Суммарный объем пор, мл/г	0,477–0,776	0,955	0,472	3,721
Средний радиус пор, Å	84,0–98,0	264,4	59,31	435,0
Внешний диаметр нанотрубок, нм	20–60	60–100	20–60	10–40

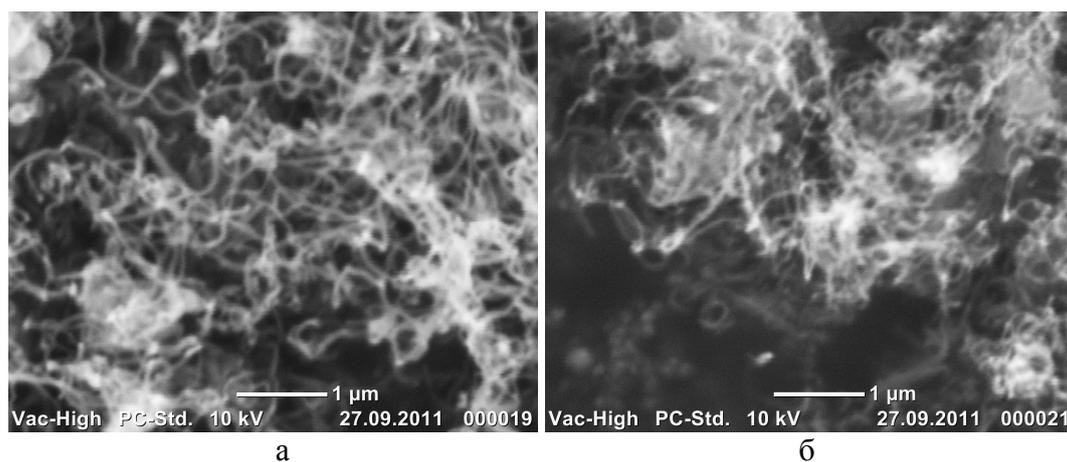


Рис. 3. СЭМ-фотографии: а – МУНТ-А; б – МУНТ «ТМСпецмаш»

Выводы

1. На основании исследований были сформированы основные отличительные характеристики качества порошков МУНТ трех марок: массовая доля примесей – 1,5–0,4%, в том числе растворимых – 0,70–0,05%; массовая доля примеси аморфного углерода – 0,5–0%;

удельное электросопротивление – $6 \cdot 10^{-4} - 12 \cdot 10^{-4}$ Ом·м; магнитная восприимчивость – $100-7$ ($\times 10^{-8}$) м³/кг.

Разработаны технические условия «Нанопорошки многостенных углеродных нанотрубок марок МУНТ-А, МУНТ-В и МУНТ-С» и технологический процесс их изготовления из продуктов пиролиза.

2. По разработанной запатентованной технологии выпущена опытная партия нанопорошков МУНТ трех марок и испытана в качестве модификаторов различных материалов.

3. Результаты испытаний нанопорошков МУНТ новых марок в качестве наполнителей полиэтиленовой основы композитов показали, что с повышением электропроводности МУНТ повышается электропроводность полимерного композита.

4. Результаты исследований магниторезистивных свойств компактов из нанопорошка марки МУНТ-С показали, что такой материал можно успешно использовать в качестве сенсоров магнитного поля.

5. В результате сравнительных исследований и анализа функциональных характеристик МУНТ различных производств выявлены причины различий и совпадений значений основных характеристик рассмотренных образцов МУНТ.

Наведено результати експериментальних досліджень адсорбційно-структурних та фізико-хімічних властивостей нанопорошків багатостієвих вуглецевих нанотрубок, синтезованих фірмою «АЛІТ» CVD-методом.

Ключові слова: *вуглецеві нанотрубки, нанопорошки багатостієвих вуглецевих нанотрубок, фізико-хімічні властивості.*

The results of experimental studies physicochemical, structural and adsorption properties of nanopowders of multi-walled carbon nanotubes, synthesized by the «ALIT» Company using the CVD-method.

Key words: *multi-walled carbon nanotubes, nanopowders of multi-walled carbon nanotubes, physicochemical properties.*

Литература

1. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. – М.: Машиностроение, 2007. – 316 с.
2. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
3. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Учеб. пособие. – М.: Логос, 2006. – 376 с.
4. Баранов А.А., Ткачев А.Г. Внедрение техники пульсирующего горения в процессы синтеза углеродных наноструктурных материалов // Нанотехнологии: наука и производство. – М.: Образование, 2009. №2(3). – С. 34–38.
5. Композити на основі мультишарових вуглецевих нанотрубок і поліаніліну / А. І. Крупак, Є. П. Ковальчук, В. М. Огенко // Наноструктурное материаловедение. – 2010. – № 2. – С. 16–23.
6. Исследование влияния химических обработок на физико-химические свойства углеродных нанотрубок / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2010. – Вып. 13. – С. 326–331.
7. Водородные реакции на модифицированной поверхности наноуглеродных материалов / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий // Прогресивні технології і системи машинобудування: Міжнар. зб. наук. пр. – Донецьк: ДонНТУ, 2010. – Вип. 39. – С. 14–17.

8. Исследование влияния химической обработки на физико-химические свойства углеродных нанотрубок / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий и др. // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: Сб. науч. тр. Под ред. П.А. Витязя. – Минск: ГНУ «Институт теплообмена им. А.В. Лыкова» НАН Беларуси. – 2011. – С. 141–146.
9. Пат. на винахід № 98146, МПК С01В 31/06. Спосіб очистки ультрадисперсного вуглецевого матеріалу / Г. П. Богатирьова, М. А. Мариніч, Г. А. Базалій та ін. Опубл. 25.04.2012; Бюл. № 8.
10. Методические рекомендации по изучению физико-химических свойств СТМ / Под ред. Г. П. Богатыревой. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 1992. – 38 с.
11. ТИ 25000.00763. Изготовление нанопорошков многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) из продукта пиролиза / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – 8 с.
12. ТУ У 24.1-05417377-231:2011. Нанопорошки многостенных углеродных нанотрубок марок МУНТ-А (MWCNT-A), МУНТ-В (MWCNT-B), МУНТ-С (MWCNT-C) / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – 8 с.
13. Электропроводящие нанокompозиты на основе полиэтилена / Д. С. Новак, Н. М. Березенко, Т. С. Шостак и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 394–398.
14. Особенности магниторезистивных свойств композитов из углеродных нанотрубок в интервале температур 4,2–252 К в магнитных полях до 140000 эрстед / И. В. Золочевский, А. В. Терехов, С. А. Глаголев и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 390–393.

Поступила 05.06.12.

УДК 621.921.343-492.2:541.128.13

Г. П. Богатырёва¹, А. Д. Шевченко², доктора технических наук;
В.Е. Днюк³; Г.Г. Цапюк³, канд. техн. наук; **О.В. Лещенко¹**

¹ИСМ – Институт сверхтвёрдых материалов им.В.Н.Бакуля НАН Украины, г. Киев

²ИМФ – Институт металлофизики им.Г.В.Курдюмова НАН Украины, г. Киев

³КНУ – Киевский Национальный Университет им.Т.Шевченко, Украина

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Приведены результаты исследования влияния окислительной обработки на физико-химические свойства многослойных углеродных нанотрубок (УНТ). Установлено, что в результате дополнительной химической обработки на поверхности УНТ формируются карбоксильные, ангидридные и лактонные группы, которые могут быть центрами дальнейшего модифицирования.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, окислительная обработка, поверхностные функциональные группы, физико-химические свойства.

Диапазон применения углеродных нанотрубок (УНТ) в современном производстве довольно широкий: структуризаторы различных композиционных материалов, носители для