

Получение Новых Материалов, Содержащих Углеродные Наночастицы

Э.М. Шпилевский¹, С.А. Филатов¹, Г. Шилагарди^{2,*}, П. Тувшинтур²

¹Институт тепло- и массообмена им. А.А. Лыкова НАН Беларуси, 220072, Минск, ул. П.Бровки, д.15, Беларусь, eshpilevsky@rambler.ru

²Монгольский национальный университет, Улан-Батор

В докладе рассмотрены физическо-химические принципы получения углеродных наночастиц: фуллеренов C₆₀ и C₇₀, углеродных нанотрубок (УНТ), молекул экзофуллеридов Cu₆C₆₀ и Sn_nC₆₀ и эндофуллеридов HnC₆₀ и D_n@C₆₀, ультрадисперсных агрегатов углерода (УДАУ), даны технологические основы получения новых материалов, содержащих углеродные наночастицы, приведены их важнейшие свойства. Для получения материалов использованы вакуумные, радиационные, технологии.

Обнаружение углеродных наночастиц (среди которых наиболее известны фуллерены и углеродные нанотрубки) повлекло бурное изучение как самих этих уникальных частиц, так и разработку способов их получения. Удивительные свойства этих частиц позволили рассматривать их как основу перспективных материалов [1]. В докладе рассмотрены физическо-химические принципы получения углеродных наночастиц: фуллеренов C₆₀ и C₇₀, углеродных нанотрубок (УНТ), молекул экзофуллеридов Cu₆C₆₀ и Sn_nC₆₀ и эндофуллеридов HnC₆₀ и D_n@C₆₀, ультрадисперсных агрегатов углерода (УДАУ), даны технологические основы получения новых материалов, содержащих углеродные наночастицы, приведены их важнейшие свойства. Для получения материалов использованы вакуумные, радиационные, технологии.

В наших исследованиях молекулы фуллеренов, ультрадисперсные агрегаты углерода (УДАУ), углеродные нанотрубки получали на автоматизированном технологическом комплексе, разработанном с участием одного из авторов [2]. Технологический процесс базируется на деструкции графита электрическим дуговым разрядом, происходящем в разреженной атмосфере гелия, заполняющим предварительно вакуумированную камеру.

Оптимизация технологии на деструкции графита обеспечивается выбором и автоматической стабилизацией режима дугового разряда, расстояния между электродами, давления инертного газа и режима его циркуляции. Получаемый деструкцией графита продукт содержит большое разнообразие УДАУ и молекулы фуллеренов как адсорбированных на

углеродных агрегатах, так и в виде мельчайших агрегатов и кристалликов из фуллереновых молекул. Этот продукт называют фуллеренсодержащей сажей или фуллеренсодержащей чернью и используется как наполнитель, модифицирующий различные материалы.

Способность фуллеренов растворяться в неполярных растворителях используется для выделения их из фуллеренсодержащей черни путём экстракции (в наших работах использовался толуол или бензол) [3]. Однако в растворе содержатся фуллерены с различным числом атомов углерода. При электродуговом способе получения фуллеренов экспериментально установлены примерные соотношения C₆₀ : C₇₀ : C₇₈ = 1 : 0,1 : 0,01 при массовой доле фуллеренов C₆₀ в фуллеренсодержащей саже 10...20 %. Смеси фуллеренов, как обычно, разделяли хроматографическим методом, изменяя состав наполнителя, тип элюента, способ введения смеси.

Одностенные углеродные нанотрубки получали на тот же технологическом комплексе, что и фуллерены. Однако, в сравнении с синтезом фуллеренов, образование углеродных нанотрубок происходит в существенно отличающихся условиях. Для зарождения и роста углеродных нанотрубок необходим катализатор (обычно переходной металл). Кроме того, давление газовой среды в реакторной зоне для получения углеродных нанотрубок должно составлять 400-600 торр. Углеродные нанотрубки, как и фуллерены, окутаны УДАУ. Выделение углеродных нанотрубок осуществляли кипячением в азотной кислоте (удаление каталитического металла) и

* Electronic address: gshilagardi@yahoo.com

прокаливанием на воздухе при $T=500^{\circ}\text{C}$ (удаление УДАУ). Долевой состав углеродных нанотрубок в продуктах электродуговой деструкции графита сильно зависит от давления гелия в реакторной камере.

Композиционные материалы металл – углеродные наночастицы получали в дуговом разряде в гелиевой среде при давлении $(13 - 65) \cdot 10^3$ Па на той же установке, на которой синтезировали фуллерены и УНТ. В процессе дугового разряда происходит интенсивная деструкция анода, при этом наряду с образованием наночастиц на охлаждаемой поверхности катода образуется осадок, который, содержит: графит, фуллерены и ультрадисперсные агрегаты углерода. Катодный осадок (депозит) в виде пористого гриба с переменной плотностью вырастает всегда при электродуговом синтезе фуллеренов или углеродных нанотрубок. В процессе получения композиционных материалов металл – углеродные наночастицы варьировались как материал катода, так и технологические условия: давление гелия в реакционной камере, расстояние между электродами, значение тока дуги, тепловой режим при осаждении и последующем охлаждении материала.

Изменение давления гелия изменяет соотношение количеств синтезируемых фуллеренов, углеродных нанотрубок, ультрадисперсных агрегатов углерода, ибо молекулы гелия при столкновении с элементами деструкции графита изменяют их энергию и свободный пробег, обеспечивая, таким образом, при разных давлениях более благоприятные условия синтеза того или другого продукта.

Проведенные исследования структуры и свойств композиционных материалов, полученных при разных режимах, позволили выявить технологические условия, обеспечивающие получение плотных, однородных (без кратеров и наростов) материалов, имеющих высокую электропроводность, характерную для металлов. Совокупность свойств такого материала обеспечивает его применение для изготовления функциональных покрытий [3].

Таким образом, установлено, что используя электродуговым методом можно получать сплавы на основе металлов и углеродных наночастиц с высоким твердостью и электропроводностью, характерной для металлов.

Другой тип композиционных материалов был получен методом испарения и

совместной конденсации фуллеренов и металлов в вакууме на различных подложках. Металл-фуллереновые пленки при некоторых долевых соотношениях атомов металла и молекул C_{60} структурно представляют собой систему электропроводящих частиц металла, разделенных небольшими промежутками из полупроводниковых наночастиц. Электрически такие структуры эквивалентны серии подключенных конденсаторов и, следовательно, их полное сопротивление уменьшается при увеличении частоты переменного тока [4].

Установлено, что допирование металлов фуллеренами приводит к значительному повышению прочности материала, снижению коэффициента трения, изменению электрических, оптических и других свойств материала. Для систем Cu-C_{60} и Sn-C_{60} при некоторых соотношениях числа молекул C_{60} и числа атомов металла на дифрактограммах наблюдаются рефлексы, которые не принадлежат ни металлу, ни фуллериту.

Таким образом, вакуумными, радиационными технологиями получены материалы, уникальные свойства которых указывают на широкие возможности использования этих материалов в приборостроении, биомедицине, оптоэлектронике, других областях хозяйственной деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шпилевский, М. Э. Фуллерены и фуллереноподобные структуры — основа перспективных материалов // Шпилевский М. Э., Шпилевский Э. М., Стельмах В. Ф. ИФЖ.-2001. Т. 74. № 6. С. 106—112.
- [2] Патент РФ, МПК 6 В 01J 19/00. Устройство для получения фуллеренов // С. В. Адашкевич, К. В. Войтик, А. С. Дрозд, В. Е. Матюшков, И. А. Самарин, В. Ф. Стельмах, Э. М. Шпилевский.
- [3] Шпилевский Э.М., Горох Г.Г., Шпилевский М.Э. Функциональные покрытия, содержащие фуллерены. //Высокие технологии в промышленности России. Наноинженерия. Москва. МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2014. С. 82-90.
- [4] Витязь, П.А.Фуллерены в матрицах различных веществ // Витязь П.А., Шпилевский Э.М. ИФЖ. -2012.-Т.85, №4. С. 718-724.