УДК 541.16

ТЕМПЛАТНИЙ СИНТЕЗ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

А.В. Бричка, Г.П. Приходько, С.Я. Бричка, О.О. Чуйко

Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164; e-mail: user@surfchem.freenet.kiev.ua

Проаналізовано підходи до темплатного синтезу нанотубулярних форм матеріалів, а також узагальнено методи одержання та характеризації вуглецевих нанотрубок та їхніх Cl-, N-, S-модифікованих форм.

Approaches to template synthesis of nanotubular forms of materials are analysed. Preparation and characterization methods are summarized of carbon nanotubes and their Cl-, N,- and S-modified forms.

Вступ

Інтенсивно розвивається хімія і фізика вуглецевих нанотрубок (ВНТ) у зв'язку з можливим їх використанням як наповнювачів в композиційних матеріалах, компонентів наноелектроніки, електрохімічних електродних матеріалів, адсорбентів, носіїв каталізаторів тощо. Розроблено безліч методів і технологій синтезу таких частинок – в електричній дузі, лазерно-термічною абляцією, синтез в полум'ї, піроліз вуглеводнів. Вважається, що найкращим є піролітичний метод синтезу нанотрубок на поверхні високодисперсних оксидів з нанесеним каталізатором. Саме хімічну технологію осадження із газової фази на тверду поверхню визнано найбільш економічно ефективною. Розроблено методи неперервного промислового виробництва нанотрубок з контрольованою швидкістю росту і регульованими діаметром і довжиною.

В роботі висвітлено переваги темплатного (матричного) методу синтезу нанотрубок вуглецю та узагальнено власний досвід в цій галузі.

Методи темплатного синтезу вуглецевих наноструктур

Темплатний синтез привертає до себе увагу завдяки можливості одержання щільних масивів добре впорядкованих нанотрубок. Оскільки мембрани мають циліндричні пори з близькими діаметрами, можливим є одержання наноциліндрів заданого матеріалу в кожній порі. В залежності від природи матеріалу та хімічних процесів, такі циліндри можуть бути волокнами або трубками. Такі трубки з розмірами 3-500 нм можна наповнити провідними полімерами, металами, напівпровідниками тощо. Найбільш поширені мембрани двох типів: з органічних полімерів та поруватий оксид алюмінію. Органічні мембрани комерційно доступні в широкому діапазоні розмірів пор, але основним їхнім недоліком є низька поруватість. Як правило, мембрани Al_2O_3 мають вищі поруватість і впорядкованість пор, хоча вони мають значно вужчий діапазон розмірів пор (як правило, з діаметром більше 200 нм). До матеріалів, які можуть бути використані як темплати з розвинутою поруватою системою, відносять нанопорувате скло з діаметром пор меншим за 33 нм, цеоліти, мезопоруваті матеріали типу MCM-41 тощо.

Для одержання органічних полімерів з металічною провідністю потрібно створити умови для їхньої супрамолекулярної організації. Це завдання вирішується і хімічним

темплатним синтезом – простим просочуванням мембран розчином вибраного мономера і ініціатора полімеризації. Контролюючи час полімеризації, можна регулювати товщину стінок одержуваних полімерних нанотрубок. Існує значний технологічний інтерес в тубулярних структурах для використання їх як носіїв ліків. Зокрема, з органічних нанотрубок комбінацією електрохімічного і хімічного темплатних методів одержано заповнені ензимами нанокапсули [1].

Особливе значення має матричний синтез нанотрубок з використанням мембран з електрохімічно окисненого алюмінію. Під час електрохімічного анодного оксидування алюмінію в деяких кислотах утворюються мембрани оксиду алюмінію з паралельними гексагональними щільноупакованими каналами, які рівномірно пронизують їхню структуру. Змінюючи умови анодної обробки алюмінію, можна регулювати такі параметри мембран: діаметр (2÷500 нм) та густину пор (10^7÷10^{12} $см^{-2}$), а також товщину мембран (50÷500 мкм), а це, в свою чергу, дозволяє синтезувати ВНТ із заданими діаметром та довжиною. Синтез нанотрубок в порах мембран може бути здійснений із газової фази піролізом ацетилену, пропілену при 600-900^oC [2]. Після закінчення осадження вуглецю реактор охолоджується до кімнатної температури. Надалі темплат – мембрани оксиду алюмінію – відокремлюється від вуглецевої фракції концентрованим розчином фтороводню або лугами в гідротермальних умовах. Нанотрубки вуглецю можуть бути синтезовані з органічного полімера, так, наприклад, полімеризація фурфурилового спирту, акрилонітрилу на мембранах з подальшою карбонізацією також призводить до одержання нанотрубок [3]. При піролізі полімера на мембранах є певні труднощі контролю кількості осадженого вуглецю. Цікаві результати було одержано при темплатному синтезі нанотрубок зі змінним діаметром [4].

Для деяких практичних застосувань необхідно мати ВНТ з відкритими кінцями. При дуговому і лазерному синтезі одержують ВНТ, як правило, із закритими кінцями. У результаті матричного синтезу кінці всіх трубок відкриті, що важливо для їхнього подальшого використання. Тому темплатний синтез успішно використовується для синтезу нанотрубок, заповнених в порожнинах сполуками іншої природи. Після піролізу вуглецьвмісних сполук на мембрані оксиду алюмінію одержують композит – ВНТ/мембрана. Далі методом послідовного просочування нанотрубок солями металів, прожарювання, відновлення оксидів одержують нанотрубки, заповнені металами [2].

Нанотрубки вуглецю, в свою чергу, можуть бути використані як темплати нанотубулярних композитів інших матеріалів. Інтерес до таких композитів обумовлений як можливістю синтезу трубкових форм матеріалів, існування яких у вигляді ізольованих нанотрубок поки що не відомо, так і властивостями самого композиту. Слід відзначити, що метод нанесення на вуглецеві нанотрубки близький до хімічного способу модифікування їхньої поверхні. Так, наприклад, розроблено низькотемпературний метод одержання нанотрубок кремнезему складу SiO_x. В основі високотемпературного методу лежить термічна деструкція тетраетоксисилану, який попередньо адсорбують на багатошарових нанотрубках. При низькотемпературному нанесенні SiO_x-покриття являли собою аморфні трубки із стінками завтовшки 3-10 нм з включенням нанокристалітів. При високотемпературному процесі товщина стінок становила близько 10 нм. В обох випадках не спостерігалося хімічної взаємодії між вуглецевою частиною нанотрубки та кремнеземом [5].

Гетероатоми в структурі вуглецевих нанотрубок

Одним із способів зміни властивостей ВНТ є введення в їхню структуру гетероатомів, що є перспективним для створення нових функціональних і конструкційних матеріалів. На сьогодні існує ряд підходів до синтезу модифікованих ВНТ: заповнення їхніх внутрішніх порожнин, модифікування кінців ВНТ функціональними групами, заміщення вуглецевих

атомів ВНТ на атоми інших елементів, хімічне модифікування бічних поверхонь ВНТ по подвійних зв'язках, інтеркаляція атомів і молекул у міжтрубний простір пучків ВНТ.

Вибір прекурсора визначається доступністю, умовами експлуатації, його природою (насичений, ненасичений вуглеводень, атомне співвідношення вуглецю та інших атомів), метою одержання нанотрубок. В наших дослідженнях використано як джерело вуглецю прекурсори насичені молекули CH_2Cl_2, CH_3CN, CS_2 та ненасичені сполуки C_2H_2, C_7H_8 [6-11]. Вибір джерела вуглецю істотно впливає на температуру піролітичного синтезу ВНТ темплатним способом, однак не зафіксовано прямої залежності температури синтезу від енергії зв'язку вуглець-вуглець молекул прекурсорів. Використання одного типу темплату – мембран оксиду алюмінію – дало можливість порівнювати особливості синтезу ВНТ та їхні властивості.

Температурний інтервал одержання ВНТ з ацетилену становив 700-800, толуолу – 1000-1150, дихлорметану – 400-600, ацетонітрилу – 700-1000, суміші сірковуглецю з дихлорметаном – 400-600^oC. Використання прекурсора CH_2Cl_2 виявилося вдалим щодо зниження температури формування ВНТ (на 250^oC порівняно з ацетиленом). Морфологічні характеритики синтезованих нами ВНТ не відрізняються, що пов'язано з використанням одного типу матриці (див. рис.).

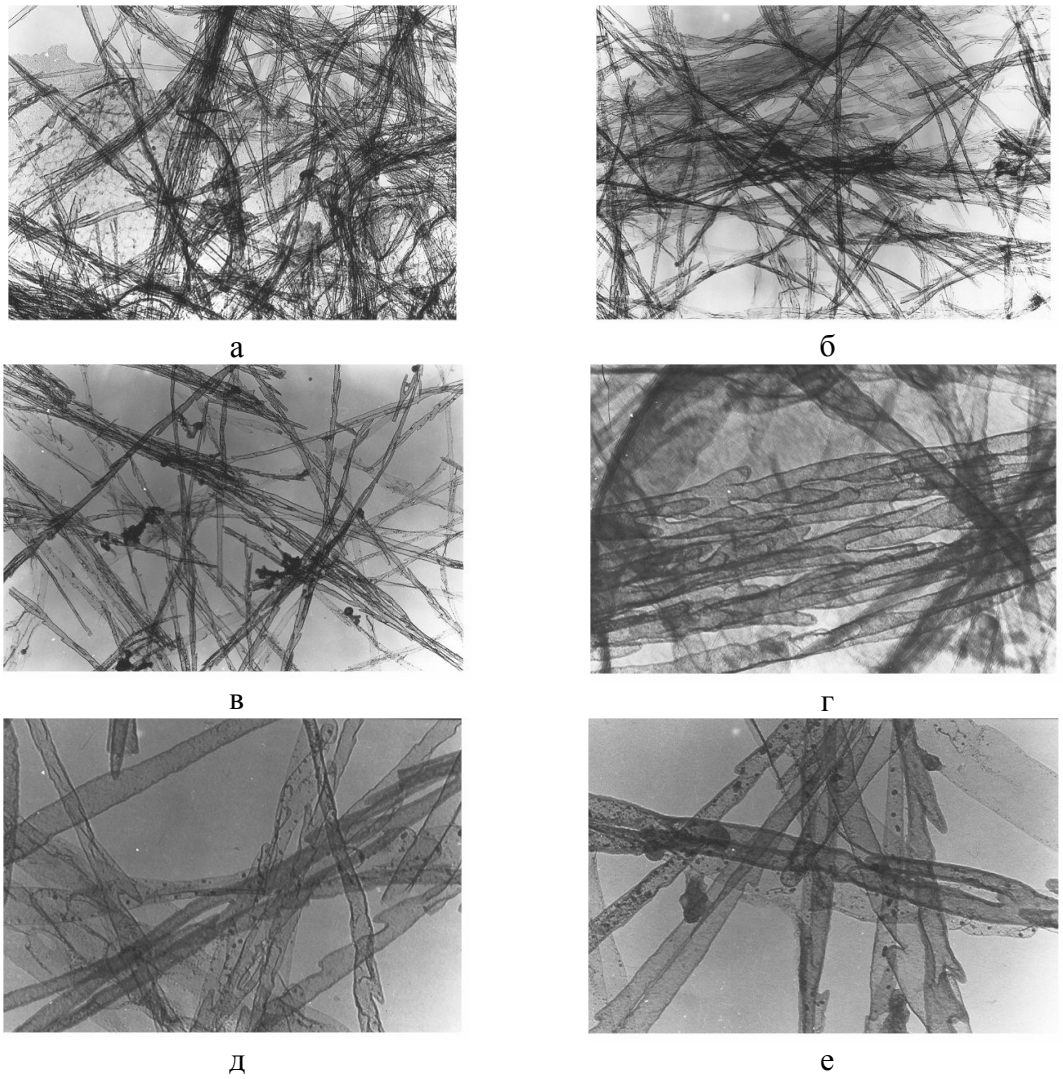

Рис. Електронні фотографії вуглецевих нанотрубок, одержані за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (збільшення: *а-в* - ×48000, *г-е* ×72000).

За даними рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС), вміст модифікуючих атомів впливає на енергію зв'язку електронів з атомами. Утворення хімічного зв'язку між вуглецем та гетероатомами в спектрах C1s може проявитися у вигляді окремого піка чи зсуву основного максимуму піка. Найбільш істотний вплив на зсув має кисень (до 3 еВ), вплив інших атомів (Cl, N, S) коливається в межах 0,6-1,5 еВ.

Графіт та немодифіковані багатошарові ВНТ мають пік в спектрі C1s з максимумом при 284,6 еВ. За результатами порівняння експериментальних даних (таблиця), максимум піка C1s для Cl-ВНТ зміщено в область високих енергій на 0,5 еВ, для N-ВНТ – на 0,75 еВ, а для S-ВНТ – на 0,15 еВ. В спектрах O1s максимум піка спостерігається при 532,5 еВ для всіх синтезованих зразків ВНТ. Метод ІЧ спектроскопії з підсиленим поверхнею сигналом виявився ефективним для дослідження модифікованих ВНТ. Крім кисеньвмісних функціональних груп, в ІЧ-спектрах модифікованих азотом і сіркою ВНТ спостерігаються смуги поглинання зв'язків C-N та C-S. За даними термодесорбційної мас-спектрометрії, температурні інтервали виділення CO і CO_2 зі зразків модифікованих вуглецевих нанотрубок спостерігаються в однаковому діапазоні, що може свідчити про подібну будову поверхні нанотрубок, синтезованих темплатним способом.

Таблиця. Фізико-хімічні властивості модифікованих ВНТ

Прекурсор	Енергія зв'язку, еВ		Вміст функціональних груп*, % (ат.)	Температурний максимум виділення летких продуктів, °С		
				CO	CO_2	інші
Дихлорметан	C1s	285,0	C-O – 9	712	260	–
	O1s	532,5	C=O – 4		617	
	Cl2p	200,0	C(O)OH – 6			
			C-Cl – 0,18			
Ацетонітрил	C1s	285,3	C-O – 14	>700	270	75
	O1s	532,5	C=O – 8,9		610	(NO, NO_2)
	N1s	401,0	C(O)OH – 5,7			
			C-N – 6,8			
Сірковуглець з дихлорметаном (1:7)	C1s	284,8	C-O – 9	–	–	–
	O1s	532,5	C=O – 5			
	S2p	164,3	C(O)OH – 3			
	Cl2p	200,5				

* – наведено результати математичної обробки рентгенівського фотоелектронного спектра C1s за функціями Лоренца-Гауса.

Незначний вміст хлору, азоту, сірки у синтезованих матричним способом ВНТ істотно не впливає на їхню термічну стійкість.

Важливою характеристикою вуглецевих матеріалів є кількість хемосорбованого кисню. Порівняння кількості функціональних груп модифікованих ВНТ виявило відмінність N-ВНТ від інших за кількістю кисеньвмісних груп (таблиця). Під час очищення N-ВНТ в присутності кисню в першу чергу окиснюються полярні зв'язки C-N.

Відмінність результатів експериментів з температурно-програмованої десорбції з мас-спектрометричним контролем зразків N-ВНТ і Cl-ВНТ полягала в утворенні летких сполук азоту в першому випадку та у відсутності будь-яких газоподібних хлорвмісних молекул - у другому. Температурні максимуми виділення CO та CO_2 для цих двох зразків спостерігаються в однаковому діапазоні. У випадку десорбції CO_2 з різних зразків співвідношення низько- та високотемпературних піків дещо різниться. Межі виділення CO та CO_2 подібні до тих, що спостерігаються для активованого вугілля.

Висновки

Темплатний метод забезпечує необхідні умови для приготування нанотрубок. Усі синтезовані нами нанотрубки вуглецю та їхні модифіковані атомами хлору, азоту та сірки форми мають ряд спільних характеристик – подібні морфологію та термічну стійкість, наявність на поверхні нанотрубок кисню.

Література

1. Martin C.R. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach // Science. – 1994. – V. 266. – P.1961–1966.
2. Kyotani T., Pradhan B.K., Tomita A. Synthesis of carbon nanotube composites in nanochannels of an anodic aluminum oxide film // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1999. – V. 72. – P.1957–1970.
3. Fuertes A.B. Template synthesis of carbon nanotubules by vapor deposition polymerization // Carbon. – 2002. – V. 40. – P.1597-1617.
4. Lee J.S., Gu G.H., Kim H., Jeong K.S., Bae J., and Suh J.S. Growth of carbon nanotubes on anodic aluminum oxide templates: fabrication of a tube-in-tube and linearly joined tube // Chem. Mater. – 2001. – V. 13. – P.2387-2391.
5. Ивановский А.Л. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 3. – С.203-224.
6. Бричка С.Я., Приходько Г.П., Бричка А.В., Огенко В.М., Чуйко А.А. Матричный синтез N-содержащих углеродных нанотрубок // Теор. и эксперим. химия. – 2002. – Т. 38, № 2. – С.107-109.
7. Огенко В.М., Бричка С.Я., Приходько Г.П., Бричка А.В., Чуйко А.А. Синтез углеродных нанотрубок пиролизом толуола // Доп. НАН України. – 2002. - № 7. – С. 152-155.
8. Бричка А.В., Приходько Г.П., Бричка С.Я., Оранська О.І., Огенко В.М. Термічні властивості мембран оксиду алюмінію // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2003. – Вип. 9. – С.145-149.
9. Бричка А.В., Приходько Г.П., Бричка С.Я., Огенко В.М., Сенкевич А.И. Синтез углеродных нанотрубок пиролизом дихлорметана // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 69, № 8. – С.67-70.
10. Бричка А.В., Приходько Г.П., Бричка С.Я., Чуйко О.О. Синтез вуглецевих нанотрубок із S-вмісного прекурсора // Доп. НАН України. – 2003. – № 7. – С.128-132.
11. Бричка С.Я., Приходько Г.П., Бричка А.В., Терец М.И., Покровский В.А., Довбешко Г.И., Репницкая О.П. Физико-химические свойства многослойных N-содержащих углеродных нанотрубок // Журн. физ. химии. - 2004. - Т. 78, № 1. - С.157-162.