Дәріс 4. Көміртекті нанотүтікшелерді алу әдістері және олардың модификациясы

Дәрістің жоспары:

1 Көміртекті нанотүтікшелерді (КНТ) алу әдістеріне шолу
2 КНТ синтездеудің негізгі әдістері: доғалық разряд, лазерлік абляция, CVD
3 КНТ-ны тазарту және сұрыптау
4 КНТ модификациясы: ковалентті, ковалентті емес, эндоэдральді, допирлеу
5 Модификацияланған КНТ қолданылуы

1 Көміртекті нанотүтікшелерді алу әдістеріне шолу

Көміртекті нанотүтікшелердің (КНТ) қасиеттері олардың диаметріне, ұзындығына, қабырғалар санына, хиральдығына және ақаулар мөлшеріне тікелей байланысты. Сондықтан алу әдісін таңдау – түпкілікті материалдың сапасын анықтайтын басты фактор. Бұрынғы дәрісте қарастырылғандай, КНТ 1991 жылы С. Инджима фуллерен синтезделетін доғалық қондырғының катодтық күйесінен табылды. Содан бері синтездің әдістері айтарлықтай дамыды.

Барлық әдістерді шартты түрде екі топқа бөлуге болады:

- **Жоғары температуралы әдістер:** көміртек көзі графитті жоғары энергиямен (электр доғасы, лазер сәулесі) буландыру арқылы алынады. Температура 3000 °С-тан жоғары. Бұл әдістер құрылымы жақсы, аз ақаулы түтікшелер береді, бірақ өнімділігі төмен және өнім қоспалы болады;
- **Орташа температуралы (каталитикалық) әдістер:** көміртек көзі ретінде көмірсутектер немесе көміртек оксиді пайдаланылады, түтікше катализатор бөлшектерінде өседі. Температура 600–1200 °С. Бұл әдістер масштабтауға және өсуді бақылауға ыңғайлы.

КНТ-ның түзілуі кезінде әдетте катализатор ретінде өтпелі металдар (Fe, Co, Ni және олардың қоспалары, кейде Mo, Y) қолданылады. Катализаторсыз көп қабырғалы түтікшелер алуға болады, ал бір қабырғалы түтікшелер (БҚКНТ) катализаторсыз іс жүзінде түзілмейді.

2 КНТ синтездеудің негізгі әдістері

2.1 Доғалық разряд әдісі

Әдіс екі графит электрод арасында тұрақты токты доғалық разряд жағуға негізделген. Камера инертті газбен (гелий, аргон) толтырылады, қысымы

шамамен 300–700 торр, разряд тогы 50–100 А, кернеу 20–30 В шамасында болады. Электродтар аралығында температура 3000–4000 °С-қа жетеді, анод графиті буланып, көміртек плазмасы түзіледі. Көміртек катодта шөгіп, оның бетінде көп қабырғалы нанотүтікшелері бар шөгінді (депозит) түзеді.

Тек таза графит электродтарды пайдалансақ, көп қабырғалы нанотүтікшелер (КҚКНТ) және графитті нанобөлшектер түзіледі. 1993 жылы анодқа металл катализатор (Fe, Co, Ni) қосқанда бір қабырғалы нанотүтікшелердің түзілетіні көрсетілді. Әдістің артықшылығы – түтікшелердің кристалдық құрылымы жақсы, ақаулары аз. Кемшіліктері: өнім түтікше, аморфты көміртек, металл бөлшектерінің қоспасынан тұрады; түтікшелердің ұзындығы шектеулі (шамамен ондаған микрометр); процесті басқару қиын.

2.2 Лазерлік абляция әдісі

1996 жылы Р. Смоли тобы ұсынған әдісте құрамында катализатор (Ni, Co) бар графит нысана (мишень) импульсті лазер (Nd:YAG) сәулесімен буландырылады. Нысана шамамен 1200 °С-қа дейін қыздырылған пеште орналасады және аргон ағыны өткізіледі. Буланған көміртек және металл атомдары газ ағынымен пештің салқын бөлігіне тасымалданып, су салқындатылатын мыс коллекторда шөгеді.

Әдіс диаметрі 1–2 нм шамасындағы, өте таза және диаметрі бойынша жақын БҚКНТ алуға мүмкіндік береді, өнімдегі түтікше үлесі жоғары болуы мүмкін (шамамен 70% дейін). Диаметрді пеш температурасы мен катализатор құрамымен реттеуге болады. Кемшілігі – қымбат жабдық, өнімнің аз мөлшері (граммнан аспайтын), сондықтан әдіс негізінен зертханалық зерттеулерде қолданылады.

2.3 Газ фазасынан химиялық тұндыру әдісі (CVD)

CVD (Chemical Vapor Deposition) – қазіргі кезде КНТ алудың ең кең таралған, өнеркәсіптік масштабқа өтетін әдісі. Реактор ішінде 600–1200 °С температурада көміртек құрамды газ (метан, этилен, ацетилен, этанол, көміртек оксиді) катализатор бөлшектерінің бетінде ыдырайды. Бөлінген көміртек атомдары металл бөлшегінде ериді, содан кейін қаныққан бөлшектен көміртек түтікше түрінде бөлініп шығады. Бұл процесті «бу–сұйық–қатты» (VLS) механизміне ұқсас деп қарастырады.

Өсу барысында катализатор бөлшегінің мықтылығына (тірек затпен әсерлесуіне) байланысты екі түрлі механизм байқалады:

– **Ұштық өсу (tip growth):** катализатор бөлшегі түтікшенің ұшында қалады және түтікшемен бірге көтеріледі (бөлшек тіректен әлсіз байланысқанда);
– **Түптік өсу (base growth):** катализатор тірек бетінде қалады, түтікше одан жоғары қарай өседі (күшті әсерлесу кезінде).

CVD әдісінің бірнеше модификациясы бар:

– **Плазмамен күшейтілген CVD:** процесс кезінде плазма қолданылады (PECVD), бұл төмен температурада (шамамен 500–700 °C) өсіруге және электр өрісі бағытымен тік бағытталған түтікше массивтерін алуға мүмкіндік береді;
– **Жалған қайнайтын қабатты реактор:** катализатор бөлшектері газ ағынында ұсақ тозаң күйінде қалқып тұрады, өнімділігі жоғары, өндірістік масштабқа ыңғайлы;
– **HiPco процесі (High-pressure CO):** катализатор Fe(CO)5 газ күйінде беріліп, көміртек көзі CO жоғары қысымда (30–50 атм) және 900–1100 °C-та ыдырайды. Әдіс жоғары сапалы БҚКНТ бере алады;
– **Тірекке өсіру:** катализатор ретінде беті реттелген Fe/Ni қабықшасы қолданылып, түтікшелер тікелей кремний жалпақ тірегінде өсіріледі; электроникада маңызды.

Өсу параметрлері (температура, газ құрамы, қысым, катализатор бөлшегінің өлшемі) түтікшенің диаметрін және санын анықтайды: катализатор бөлшегінің диаметрі түтікшенің диаметрімен жақын болады. CVD әдісінің басты кемшілігі – ақаулардың көптігі, әсіресе КҚКНТ-да, олар Юнг модулінің төмендеуіне әкеледі (бұрынғы дәрісті қараңыз).

Кесте 5.1 – КНТ алу әдістерінің салыстырмалы сипаттамасы

Көрсеткіш	**Доғалық разряд**	**Лазерлік абляция**	**CVD**
Температура	3000–4000 °C	шамамен 1200 °C (нысана буланады)	600–1200 °C
Көміртек көзі	Графит электрод	Графит нысана	Көмірсутек, CO, спирттер
Түтікше түрі	БҚКНТ және КҚКНТ	Негізінен БҚКНТ	БҚКНТ және КҚКНТ
Құрылым сапасы	Жоғары, ақау аз	Өте жоғары	Орташа, ақаулар көбірек

Көрсеткіш	Доғалық разряд	Лазерлік абляция	CVD
Өнімділігі	Төмен/орташа	Төмен	Жоғары, масштабталады
Өсуді бақылау	Қиын	Жақсы (диаметр)	Жақсы (орын, бағыт, ұзындық)
Қолданылуы	Зерттеу, сапалы үлгі	Зерттеу	Өнеркәсіп, электроника

2.4 Басқа әдістер

Аталғандардан басқа, күн энергиясымен буландыру, электролиз (балқыған тұздарда), төмен температурада жалынмен синтездеу, полимерлердің пиролизі, көміртек құрамды заттарды ультрадыбыспен өңдеу әдістері зерттелуде. Бұл әдістердің көпшілігі әзірге зертханалық деңгейден шығып отырған жоқ.

3 КНТ-ны тазарту және сұрыптау

Кез келген әдіспен алынған өнім таза емес: түтікшемен қатар аморфты көміртек, графит бөлшектері, фуллерендер және катализатор металл бөлшектері болады. Түтікшелерді қолдану алдында оларды тазалау керек. Тазарту әдістері:

- **Термиялық тотықтыру:** ауада 300–500 °C-та қыздырғанда аморфты көміртек түтікшелерден гөрі тезірек тотығып жойылады, себебі түтікше құрылымы тұрақтырақ;
- **Қышқылмен өңдеу:** HCl немесе HNO3 ерітінділерімен өңдегенде металл катализатор бөлшектері ериді. Алайда күшті қышқыл түтікшелердің ұштарын ашып, бетінде ақаулар түзуі мүмкін;
- **Физикалық әдістер:** ультрадыбыстық дисперсиялау және центрифугалау, сүзу арқылы ірі бөлшектер бөлініп алынады;
- **Күйдіру:** ұшқыш қоспалар вакуумда немесе инертті газда қыздырғанда жойылады, сонымен бірге түтікше құрылымы жақсарады (ақаулардың күйдірілуі).

Бұрынғы дәрісте айтылғандай, синтез нәтижесінде түтікшелердің шамамен үштен екісі жартылайөткізгіш, үштен бірі металдық қасиетке ие болады. Электроникада әрбір түрін жеке алу қажет, сондықтан сұрыптау әдістері дамытылған: тығыздық градиентінде ультрацентрифугалау, ион алмасу және гель-хроматографиясы, ДНҚ-мен байланыстырылған

түтікшелерді хроматографиялық бөлу, электрофорез, таңдамалы полимермен қоршау.

КНТ сипаттау әдістері

Алынған материалдың сапасын бағалау үшін электрондық микроскопия (СЭМ, ТЭМ), атомдық-күштік микроскопия, термогравиметриялық талдау және әсіресе Раман спектроскопиясы қолданылады. Раман спектрінде БҚКНТ үшін радиалды тыныс алу модасы (RBM) байқалады, оның жиілігі диаметрге кері пропорционал:

$$\omega(\text{RBM}) \approx 248 / d, \quad (1)$$

мұндағы ω – жиілік, $см^{-1}$; d – түтікше диаметрі, нм. Сонымен қатар G-жолағы (~1580 $см^{-1}$) идеал графит құрылымына, ал D-жолағы (~1350 $см^{-1}$) ақауларға сәйкес келеді, сондықтан I(G)/I(D) қатынасы түтікшенің сапасын сипаттайды: қатынас неғұрлым жоғары болса, ақау соғұрлым аз болады.

4 КНТ модификациясы

Модификацияның қажеттілігі: таза КНТ суда және көптеген органикалық еріткіштерде ерімейді, өзара күшті Ван-дер-Ваальс әсерлесуінен шоғырлар (жіпшелер) түзеді (бұл жөнінде алдыңғы дәрісте айтылды: 20–30 түтікшеден тұратын шоғыр), полимер матрицада біркелкі таралмайды және бетінде химиялық белсенділігі аз. Модификация арқылы түтікшенің ерігіштігі, химиялық белсенділігі, электрлік және оптикалық қасиеттері реттеледі. Модификация әдістері келесідей жіктеледі:

4.1 Ковалентті функционалдау

Функционалдық топтар түтікше бетіндегі көміртек атомдарымен коваленттi байланыс түзеді. Химиялық реакцияға көбіне түтікшенің ұштары мен ақауы бар жерлері, сондай-ақ қисықтығы жоғары учаскелері түседі, себебі онда sp^2-гибридтелудің sp^3-ке өтуі оңай.

- **Тотықтырып функционалдау:** концентрлі HNO3 немесе H2SO4/HNO3 қоспасымен өңдегенде түтікше бетінде және ұштарында карбоксил (–COOH), гидроксил (–OH), карбонил (C=O) топтары түзіледі. Бұл – ең кең таралған және қарапайым әдіс. Алынған –COOH топтарын әрі қарай амидтеу, этерлеу арқылы басқа молекулаларға (амин, полимер, биомолекула) қосуға болады;
- **Фторлау:** фтормен 150–600 °C температурада әрекеттескенде фторланған түтікше түзіледі; фторлы КНТ электр өткізгіштігі төмен,

бірақ одан кейін нуклеофильді алмастыру реакциялары арқылы басқа топтар қосуға болады;

- **Қосылу реакциялары:** диазоний тұздарымен реакция (арилдеу), 1,3-диполярлы циклоқосылу, нитрен, карбен қосылуы, радикалды қосылу. Бұл реакциялар түтікшенің қабырғасына органикалық топтарды тікелей қосады;
- **Полимерлерді тігу:** түтікше бетіне полимер тізбектерін қосу («grafting to» және «grafting from» тәсілдері).

Ковалентті модификацияның басты кемшілігі – түтікшенің sp^2 торы бұзылады: механикалық беріктігі, электр және жылу өткізгіштігі төмендейді. Бұл қасиеттердің төмендеу дәрежесі функционалдану дәрежесіне байланысты (I(D)/I(G) қатынасы артады).

4.2 Ковалентті емес модификация

Бұл жағдайда түтікше құрылымы бұзылмайды, себебі молекулалар түтікше бетіне әлсіз күштермен (Ван-дер-Ваальс, π–π әсерлесуі, гидрофобты әсерлесу) сіңеді. Қолданылатын заттар:

- **Беттік-активті заттар:** SDS, SDBS, Triton X-100 сияқты беттік-активті заттар түтікшенің бетін қаптап, суда тұрақты дисперсия түзеді (ультрадыбыстық әсерден кейін);
- **Полимерлер:** полиэтиленгликоль, полистирол, өткізгіш полимерлер түтікшені орап алады;
- **Ароматты молекулалар:** пирен, порфирин туындылары π–π әсерлесуі арқылы түтікшемен байланысады; олар қосымша функционалдық топтарды әкелуге мүмкіндік береді;
- **Биомолекулалар:** ДНҚ, белоктар, пептидтер КНТ-мен әрекеттесіп, оларды суда еріп жүретін етеді және биосенсорларда қолданылады.

Ковалентті емес әдістің артықшылығы – түтікшенің электрондық қасиеттерін сақтайды; кемшілігі – байланыс мықты емес, еріткіш немесе температура өзгергенде бөлініп кетуі мүмкін.

4.3 Эндоэдральді модификация (толтыру)

КНТ ішкі қуысының диаметрі бірнеше нанометр болғандықтан, оны басқа заттармен толтыруға болады. Түтікшенің ұштарын ашқаннан кейін (тотықтыру арқылы) капиллярлы күштер есебінен балқыма, ерітінді немесе газ түтікше ішіне енеді. Қуысты толтыруға болатын заттар: металдар (Fe, Co, Ni),

металл оксидтері, галогенидтер, дәрі-дәрмектер. Ерекше құрылым – «бұршақ қауызы» (peapod) деп аталатын түтікше ішіне фуллерен молекулаларын (мысалы, C60) орналастыру. Бұл материал бір өлшемді композит болып табылады, оның электрондық қасиеттері түтікшеден де, ішіндегі молекуладан да өзгеше. Толтырылған түтікшелер магниттік материалдар, дәрілерді жеткізу жүйелері және наносымдар жасауда қолданылады.

4.4 Допирлеу (гетероатомдармен қосу)

Түтікше торындағы көміртек атомдарының бір бөлігін басқа атомдармен алмастыру арқылы оның электрондық қасиеттерін өзгертуге болады. Азотпен допирлегенде (N-КНТ) түтікше n-типті өткізгіштік көрсетеді, бор қосқанда p-типті болады. Азот пен бор атомдары түтікшеде ақау түзіп, өсу морфологиясын өзгертеді (мысалы, бамбукқа ұқсас құрылым). Допирленген КНТ сутек және оттек электрохимиялық реакцияларында катализатор ретінде, отын элементтерінде және литий-ионды аккумуляторларда қолданылады. Допирлеуді синтез кезінде (құрамында азоты бар прекурсорлар – аммиак, пиридин, ацетонитрил) немесе синтезден кейінгі өңдеумен жүргізуге болады.

4.5 Композиттер жасау

КНТ-ны полимерлерге, металдарға, керамикаға қосқанда композиттің механикалық беріктігі, электр және жылу өткізгіштігі артады. Мұндай материалдардың сапасы КНТ-ның матрица ішінде біркелкі таралуына және матрицамен шекара арасындағы байланыс күшіне байланысты, сондықтан алдын ала модификация (функционалдау) қажет. Аз мөлшердегі (шамамен 0,1–5 масс. %) КНТ-ның өзі полимердің электр өткізгіштігін айтарлықтай арттыра алады, себебі түтікшелердің ұзын пішіні (ұзындығының диаметріне қатынасы өте үлкен) төмен перколяция шегіне әкеледі.

Кесте 5.2 – КНТ модификациясы әдістерінің салыстырмасы

Әдіс	**Байланыс түрі**	**Артықшылығы**	**Кемшілігі**
Ковалентті функционалдау	Ковалентті (C–C, C–O, C–F)	Берік байланыс, әртүрлі топ қосуға болады	Құрылым бұзылады, өткізгіштік төмендейді
Ковалентті емес	Ван-дер-Ваальс, π–π	Электрондық қасиеті сақталады	Байланыс әлсіз
Эндоэдральді	Қуыстың ішінде	Түтікше беті бүтін, жаңа қасиет	Толтыру дәрежесін бақылау қиын

Әдіс	Байланыс түрі	Артықшылығы	Кемшілігі
Допирлеу (N, B)	Коваленттi, тор ішінде	Өткізгіштік түрі өзгереді, каталитикалық белсенділік	Ақау түзіледі, дәл бақылау қиын

5 Модификацияланған КНТ қолданылуы

- **Электроника:** өрісті транзисторлар, өткізгіш мөлдір қабықшалар, наноэлектрондық схемалар; сұрыпталған жартылайөткізгіш КНТ кремнийге балама ретінде қарастырылады;
- **Энергетика:** суперконденсаторлар, литий-ионды аккумуляторлар электродтары, күн элементтері, сутек сақтау және отын элементтерінің катализаторлары;
- **Сенсорлар:** функционалданған КНТ газдарды, биомолекулаларды (глюкоза, ДНҚ) сезгіш сенсорлар жасауда қолданылады;
- **Биомедицина:** дәрі-дәрмекті жеткізу, биологиялық бейнелеу, тіндік инженерия. Мұнда КНТ-ның биоүйлесімділігі мен уыттылығын мұқият зерттеу қажет;
- **Композиттік материалдар:** жеңіл әрі берік полимерлі композиттер, өткізгіш бояулар, антистатикалық жабындар, спорт құралдары;
- **Экология:** су тазарту мембраналары, ауыр металдарды сорбциялау.

КНТ-ны кеңінен қолданудың негізгі кедергілері: тазалығы бірдей түтікшені арзан және көп мөлшерде алудың қиындығы, металдық және жартылайөткізгіштік түтікшелерді бөлудің күрделілігі, өндірістік қауіпсіздік (тыныс алу жолына түскен түтікше зиян келтіруі мүмкін) мәселелері.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. КНТ алудың негізгі әдістерін атаңыз.
2. Доғалық разряд және лазерлік абляция әдістерінің айырмашылығы неде?
3. CVD әдісінің принципі қандай? Ұштық және түптік өсу механизмдерінің айырмашылығы неде?
4. КНТ-ны қандай әдістермен тазартады?
5. КНТ модификациясының қандай түрлері бар? Коваленттi және коваленттi емес модификацияны салыстырыңыз.

6. Допирлеу КНТ қасиеттеріне қалай әсер етеді?

Әдебиеттер:

1. Кобояси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ, 2005. – 134 с.
2. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
3. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
4. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Логос, 2006. – 376 с.
5. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris P. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications. Springer, 2001.