

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ CVD-СИНТЕЗА

© 2022 г. А. Г. Рябенко^{а, *}, Д. П. Кирюхин^а, Г. А. Кичигина^{а, **}, В. Г. Басу^б,
О. М. Жигалина^{б, с}, Н. Н. Дремова^а

^аФГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова,
1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

^бИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Ленинский проспект, д. 59, Москва, 119333 Россия

^сМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, Москва, 105005 Россия

*E-mail: aryabenk@icp.ac.ru

**E-mail: kga@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 31.05.2021 г.

После доработки 26.08.2021 г.

Принята к публикации 28.08.2021 г.

Методом модифицированного CVD-синтеза получены прозрачные пленки из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), на атомарном уровне исследована их структура. Хроматомасс спектрально уточнен состав органических примесей, образующих мохообразное покрытие вокруг нанотрубок. Установлено, что пленки имеют отчетливо выраженные особенности Ван-Хова, свидетельствующие о большом содержании в них одностенных нанотрубок. Под действием гамма-облучения стенки нанотрубок ковалентно модифицируются примесями, образующими вокруг них мохообразное покрытие.

Ключевые слова: CVD синтез, углеродные нанотрубки, особенности Ван-Хова, гамма-облучение, ковалентная модификация, TEM

DOI: 10.31857/S0023119322010119

Особый интерес к одностенным углеродным нанотрубкам (ОУНТ) обусловлен их уникальными свойствами (прочность, проводимость, вес и др.) [1]. ОУНТ считаются одними из самых перспективных армирующих материалов для следующего поколения многофункциональных композитов [2–6]. Однако для эффективного использования исключительных механических свойств ОУНТ в композите необходимо обеспечить максимальную передачу нагрузки на нанотрубки [7, 8], добиться равномерного распределения ОУНТ в матрице и минимизировать механизм “меч и ножны”, который серьезно ограничивает прочность на разрыв связок нанотрубок, неизбежно образующихся в синтезе. Для решения этой проблемы применялся ряд подходов. Было показано, что с помощью электронного [9] или ультрафиолетового [10] облучения можно образовать шивки между нанотрубками в связках. Неоднократно предпринимались попытки скручивать связки, естественно, в случаях достаточно длинных трубок. Довольно перспективный способ для скру-

чивания, на наш взгляд, был предложен в [11] на основе CVD-синтеза с плавающим катализатором, в котором прямо из реактора вытягивалась и скручивалась непрерывная нить (“веревка”) из нанотрубок. В работе [12] был предложен способ повышения механических и электрических свойств этих “веревочек” более чем на порядок за счет их прокатки под давлением. Уплотнение ацетоном тоже заметным образом увеличивает прочность этой нити [13]. Введение таких нитей в эпоксидную смолу, даже без скручивания, позволило увеличить ее прочность на разрыв в 9 раз [14]. Этот выдающийся результат достигнут за счет введения нанотрубок в композит в виде агломератов — нитей при их ориентации в одном направлении.

В работе [15] было показано, что в синтезе [11] одновременно с нанотрубками образуется заметное количество дополнительных органических молекул, в частности, авторы обнаружили в продукте 7–9% диоктилфталата. Удаление этого пластификатора и усиление связи между нанотруб-

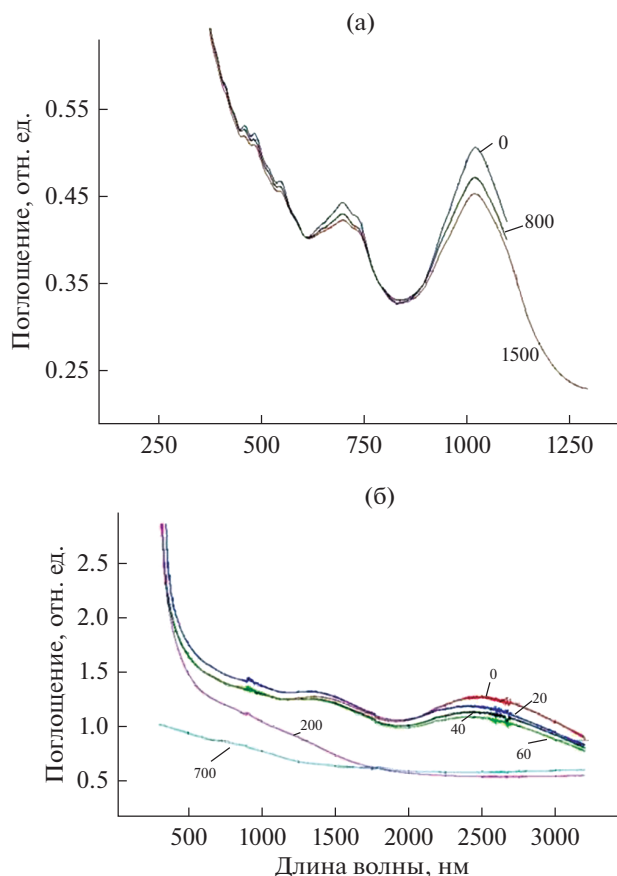


Рис. 1. Спектры поглощения γ -облученных на воздухе чистых электродуговых ОУНТ (а) и CVD нанотрубок (б). Цифрами указаны дозы γ -облучения в кГр.

ками добавкой поливинилиденфторида привело к упрочнению и ужесточению получаемых композитов.

В данной работе методом CVD-синтеза [11] получены прозрачные пленки из ОУНТ, исследована их структура, проведен масс-спектральный анализ дополнительных продуктов, образующихся в процессе синтеза. Изучено влияние гамма-облучения на спектральные характеристики и свойства полученных пленок. Предполагается, что введение этих пленок в полимеры приведет к существенному повышению прочности композитов в широком диапазоне содержания нанотрубок.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Прозрачные пленки из ОУНТ получены методом CVD-синтеза, модифицированным, по сравнению с [11]. Отличительной особенностью нашего вертикального реактора был специально разработанный медный ввод, через центральный канал которого сверху вводился 2% раствор ферроцена в этиловом спирте с меньшей, по сравнению с [11], добавкой тиофена (0.3–0.7%). Газом-

носителем был H_2 , корпус реактора – вертикальная кварцевая трубка, температура синтеза $1050^\circ C$. Верхняя, наружная часть медного ввода охлаждалась водой, а основная часть ввода находилась в горячей зоне реактора, за счет чего в центральном канале ввода происходил рост температуры от $100^\circ C$ до $\sim 400^\circ C$ на выходном торце (температура разложения ферроцена $\sim 470^\circ C$). Продукт в виде прозрачной тонкой пленки собирался со стальной фольги, прижатой изнутри к стенкам кварцевой трубки в нижней ее части. Полученные ОУНТ использовались без очистки.

Все образцы облучали γ -лучами ^{60}Co на радиационной установке УНУ “Гамматок-100” (мощность дозы ~ 3 Гр/с).

Электронная микроскопия выполнена на приборе “FEITecnaiOsiris” работающем при 200 кВ. Снимки этих трубок с атомарным разрешением (ВРЭМ-изображения) были получены на микроскопе FEITitan 60–300 при 80 кВ с корректором aberrаций. Микрофотографии именно этих ОУНТ приведены в [16].

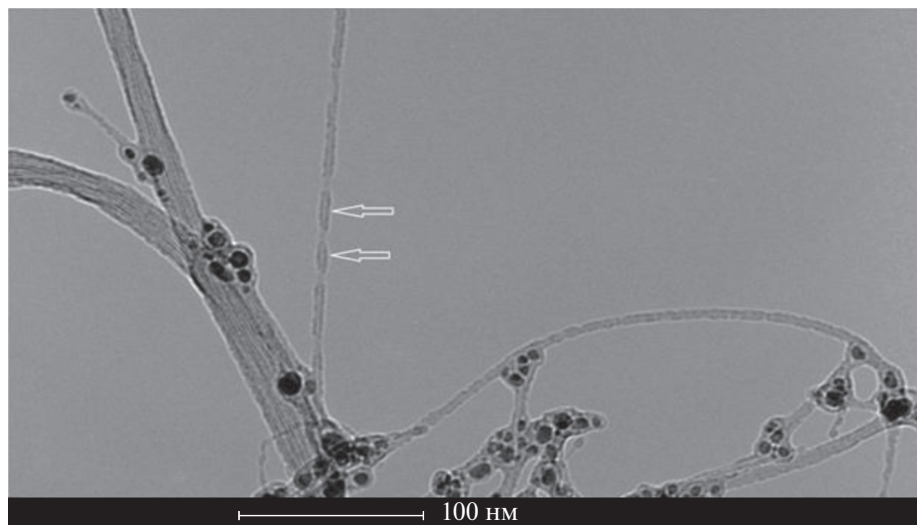


Рис. 2. Микрофотография CVD нанотрубок. Стрелками показано покрытие на одностенной нанотрубке.

Спектры пропускания в УФ, видимой и ближней ИК области регистрировали на двухлучевом спектрофотометре “Shimadzu 3101-PC”. Анализ ацетоновой вытяжки продукта проводили на хромато-масс спектрометре TSQ 8000 фирмы Thermo. Энергия ионизации – 70 эВ, капиллярная силиконовая колонка DB-5 (15 м), сканируемые массы 29–450 Дальтон.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние гамма-излучения на свойства одностенных нанотрубок было изучено в работе [17]. Обнаружено, что облучение чистых углеродных нанотрубок (электродуговой синтез, чистота >95%) в воде до дозы 7000 кГр не изменяет характерных особенностей Ван-Хова в электронном спектре ОУНТ. В спектре комбинационного рассеяния также не наблюдается изменений по сравнению с исходным образцом. Следовательно, в воде чистые ОУНТ демонстрируют высокую радиационную стойкость. В то же время облучение на воздухе нанобумаги из этих чистых трубок приводит к ухудшению ее UV-vis-NIR спектров (рис. 1а). Это связано, по-видимому, с озонном, образующимся в воздухе при облучении [17].

Как отмечено выше, в процессе CVD-синтеза образуется заметное количество дополнительных органических молекул. В связи с этим интересен вопрос о влиянии гамма-излучения на свойства пленок из CVD ОУНТ [11], полученных данным методом.

На рис. 1б приведены электронные спектры поглощения пленок из CVD нанотрубок. Полосы поглощения CVD трубок сдвинуты в длинноволновую область, относительно дуговых, поскольку

их диаметр больше диаметра дуговых. Особенности Ван-Хова менее выражены, поскольку нанотрубки распределены по большому диапазону диаметров и, соответственно, длин волн. Сравнение рис. 1а и 1б показывает, что пленка из нанотрубок, покрытых примесями, подвержена существенно более сильному влиянию γ -излучения на воздухе, по сравнению с нанобумагой из чистых ОУНТ. Облучение чистых электродуговых ОУНТ дозой 1500 кГр на воздухе ослабляет спектр Ван-Хова на ~20% (рис. 1а), а облучение CVD-трубок дозой в 200 кГр приводит к полному исчезновению этого спектра (рис. 1б). Известно, что ослабление особенностей Ван-Хова происходит при ковалентной модификации нанотрубок [18–25]. Единственной причиной этой ковалентной модификации под действием гамма-излучения может быть только взаимодействие с примесями, которые образуются в ходе синтеза и покрывают CVD-нанотрубки в контакте с ними.

На рис. 2 представлена микрофотография CVD-нанотрубок. Стрелками обозначено покрытие на индивидуальной трубке, видно, что оно периодически прерывается, обнажая ОУНТ. Диаметр трубки с покрытием примерно втрое больше диаметра чистой трубки.

Более детальное изображение “мохообразного” покрытия с атомарным разрешением именно этих CVD-трубок приведено в работе [16], где отчетливо видны цепочки органических молекул, покрывающих нанотрубки снаружи.

Для проведения масс-спектрального анализа легких фракций примесей в CVD синтезе пленки заливали ацетоном и выдерживали ~24 ч. В результате анализа полученного раствора были обнаружены следующие компоненты: толуол – 100 о. е., бу-

тилацетат – 10 о. е., 4-гидрокси-4-метилпента-нон-2 – 21 о. е., диметилбензол – 11 о. е. (изомер), диметилбензол (изомер) – 9 о. е. Обнаружены также алкилбутилфталат и дибутилфталат в малых количествах. В отличие от [15], диоктилфталат масс-спектрально не был обнаружен.

Для обнаружения более тяжелых фракций был проведен масс-спектральный анализ с лазерной десорбцией, и было обнаружено 5 не отождествленных пиков. Самый большой из них с массой 284.146 предположительно может быть $C_{19}H_{24}O_2$.

Суммируя сказанное выше, можно сделать следующие заключения. Масс-спектральный анализ подтверждает, что в CVD-синтезе, помимо нанотрубок, образуется большой набор дополнительных веществ. Все эти вещества на микрофотографиях, полученных с использованием микроскопа типа “Титан”, выглядят как линейные органические молекулы [16]. Видно, что молекулы сопутствующих продуктов создают “шубу” вокруг нанотрубок, которая раздвигает их в пучке, что может облегчить проникновение молекул будущей матрицы между трубками в связке. В работе [14] большое содержание нанотрубок в композите и, соответственно, 9-ти кратное его упрочнение было получено из-за введения нанотрубок в виде агломератов, веревок-связок нанотрубок диаметром 7–10 мкм. Известно, что распределение нагрузки по нанотрубкам в веревке не равномерно, только внешний слой нанотрубок в веревке максимальным образом взаимодействует с матрицей, а внутренние слои из-за механизма “меч и ножны” воспринимают нагрузку вдвое слабее [26]. Логично предположить, что замена “веревок” пленками, полученными в работе методом модифицированного CVD синтеза, должна приводить к существенному улучшению взаимодействия матрицы с нанотрубками. Прежде всего, это может происходить за счет более свободного проникновения полимера внутрь связки нанотрубок и из-за дополнительного взаимодействия с полимерной матрицей органических молекул, ковалентно присоединенных к стенкам нанотрубок. Следует также подчеркнуть, что пленки, в отличие от нитей, являются двумерными агломератами, что имеет существенное преимущество.

Эти предположения требуют дальнейшего подробного исследования, а именно, как зависит прочность нанотрубки и прочность связи молекул покрытия с нанотрубками в зависимости от плотности молекулярных цепочек на нанотрубке, какова химическая структура молекул покрытия, насколько хорошо можно совместить их с матрицей.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена с использованием УНУ “Гамма-100”, оборудования Центра компетенции по технологиям новых и мобильных источников энергии ИПХФ РАН и АЦКП ИПХФ РАН, при финансовой поддержке Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119032690060-9. Электронно-микроскопические исследования были проведены с использованием оборудования ЦКП в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д. х. н. А.Т. Лебедеву за проведение хроматомасс-спектрального анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moniruzzaman M., Winey K.I.* // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 5. P. 194.
2. *Endo M., Hayashi T., Kim Y.A., Terrones M., Dresselhaus M.S.* // *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*. 2004. V. 362. № 22. P. 23.
3. *Hata K., Futaba D.N., Mizuno K., Namai T., Yumura M., Iijima S.* // *Science*. 2004. V. 306. P. 1362.
4. *Biercuk M.J., Llaguno M.C., Radosavljevic M., Hyun J.K., Johnson A.T.* // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. P. 2767.
5. *Wong E.W., Sheehan P.E., Lieber C.M.* // *Science*. 1997. V. 277. P. 1971.
6. *Wang M.-S., Golberg D., Bando Y.* // *Advanced Materials*. 2010. V. 22. P. 4071.
7. *Callister W.D.* // *J. Materials Science and Engineering: An Introduction*, 6th ed. Wiley, N.Y. 2003.
8. *Krenchel H.* // *Fibre Reinforcement*. Akademisk, Copenhagen, Denmark. 1964.
9. *Yu. M.F., Files B.S., Arepalli S., Ruoff R.S.* // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 5552.
10. *Mikó Cs., Milas M., Seo J.W., Gaál R., Kulik A., Forró L.* // *Applied Physics Letters*. 2006. V. 88. P. 151905.
11. *Li Y., Kinloch I.A., Windle A.H.* // *Science*. 2004. V. 304. № 27. P. 6.
12. *Kis A., Csanyi G., Salvétat J.P., Lee T.N., Couteau E., Kulik A.J., Benoit W., Brugger J., Forro L.* // *Nat. Mater.* 2004. V. 3. P. 153.
13. *Wang J.N., Luo X.G., Wu T., Chen Y.* // *Nature Communications*. 2014. V. 5. P. 3848.
14. *Mora R.J., Vilatela J.J., Windle A.H.* // *Science and Technology*. 2009. V. 69. P. 1558.
15. *Zou J., Zhang X., Zhao J., Lei C., Zhao Y., Zhu Y., Li Q.* // *Composites Science and Technology*. 2016. V. 135. P. 123.
16. *Kumskov A.S., Zhigalina V.G., Chuvilin A.L., Verbitskiy N.I., Ryabenko A.G., Zaytsev D.D., Eliseev A.A., Kiselev N.A.* // *Carbon*. 2012. V. 50. P. 4696.

17. *Ryabenko A.G., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Zhigalina O.M., Nikolaev E.N., Krasnovskii A.N.* // High Energy Chemistry. 2015. V. 49. № 1. P. 48.
18. *Yokoi T., Iwamatsu S., Komai S., Hattori T., Murata S.* // Carbon 2005. V. 43. P. 2869.
19. *Dyke C.A., Tour J.M.* // JACS. 2003. V. 25. P. 1156.
20. *Hirsch A.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 11. P. 1853.
21. *Britz D., Khlobystov A.N.* // Chem. Soc. Rev. 2006. V. 35. P. 637.
22. *Banerjee S., Wong S.S.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 12144.
23. *Chen J., Hamon M.A., Hu H., Chen Y., Rao A., Eklund P.C. et al.* // Science. 1998. V. 282. P. 95.
24. *Kamaras K., Itkis M.E., Hu H., Zhao B., Haddon R.C.* // Science. 2003. V. 301. P. 1501.
25. *Hu H., Zhao B., Hamon M.A., Kamaras K., Itkis M.E., Haddon R.C.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 48. P. 14893.
26. *Vilatela J.J., Deng L., Kinloch I.A., Young R.J., Windle A.H.* // Carbon. 2011. V. 49. № 13. P. 4149.