

Промежуточный отчет м.н.с. ГСПС ИК СО РАН Красникова Д.В. о реализации гранта КМПП 2014-2015 «Создание аэрогелей на основе многослойных углеродных нанотрубок с контролируемыми свойствами»

Введение

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются материалом перспективным для использования в таких областях науки и техники как наноэлектроника, альтернативная энергетика, аэрокосмическая и строительные промышленности ввиду наличия уникальных механических, электрофизических, тепловых свойств [1,2]. При этом эффективность использования данного материала в каждом конкретном приложении зависит от наличия определенного набора свойств МУНТ, которые в свою очередь зависят от структуры и количества стенок индивидуальных, степени их дефектности [3]. В настоящее время МУНТ используются в качестве наполнителей в конструкционных материалах, лакокрасочных изделиях нового поколения [4]. Созданы успешно работающие прототипы топливных элементов и суперконденсаторов на основе МУНТ [5,6]. Мощности производства нанотрубок постоянно растут и превышают в настоящее время 3 тыс. тонн в год (объем рынка МУНТ > 500 млн. \$) [7].

Для эффективного использования нанотрубок в ряде приложений (акустика (звукопоглощение), экранирование электромагнитного излучения; использование в качестве носителей катализаторов или биологических объектов) необходимо создание структурированных и жестких полупродуктов на основе нанотрубок, которые, как правило, отличаются слабой гранулируемостью. Создание аэрогелей на основе нанотрубок является одним из наиболее перспективных материалов для решения данной проблемы. По определению, аэрогели — материалы, представляющие собой гель, в котором жидкая фаза полностью замещена газообразной. Углеродные аэрогели - высокопористые материалы, состоящие из трехмерного каркаса, образованного различными протяженными формами углеродных наноматериалов (пенами из аморфизованного или графитизированного углерода, графенами, углеродными нанотрубками), характеризующиеся низкой плотностью. К настоящему моменту в литературе накоплено значительное количество материала, связанного с синтезом углеродных аэрогелей из порошка исходных УНТ [8-12]. Основным подходом для создания аэрогелей подобным путем является сверхкритическая сушка дисперсий на основе нанотрубок. Главным недостатком подобных материалов признается их

недостаточная прочность и эластичность. Другие методы получения аэрогелей базируются на использовании подходов связывания фрагментов наноструктурированных углеродных материалов дополнительными химическими веществами (фуллерены, углеродные нанотрубки, графен и т.д.). Величина поверхности аэрогелей, полученных путем склеивания наноструктурированных форм углерода, значительным образом зависит от плотности структурообразующего материала, от типа связующего материала и его количества [8]. В частности, были описаны различные методики по получению углеродных аэрогелей за счет «склеивания» углеродных нанотрубок с использованием полимерных материалов (поливиниловый спирт, полиметилметакрилат и т.д.). Однако это приводило к снижению проводимости и увеличению плотности углеродного аэрогеля [9].

Несмотря на значительные успехи в создании аэрогелей из исходных нанотрубок, для реализации данного подхода необходимо дополнительное введение в схему производства УНТ дорогостоящих узлов. Поэтому более перспективным подходом может оказаться синтез аэрогелей нанотрубок непосредственно (*in situ*) в ходе проведения роста УНТ, который был реализован в ряде работ через газофазное напыление катализатора в ходе роста нанотрубок [13-14] или введение «разориентирующего» агента при синтезе ориентированных массивов УНТ [15]. *Тем не менее, на настоящий момент, автору неизвестны работы по синтезу аэрогелей непосредственно в условиях роста УНТ.*

Цель работы

Основной целью настоящего проекта является **разработка подходов по *in situ* синтезу аэрогеля в ходе роста многослойных УНТ (МУНТ) с контролируемыми свойствами.**

Основные задачи

Основной задачей проекта является создание аэрогелей на основе МУНТ с контролируемыми свойствами (формой, морфологией, пористой структурой, электрофизическими свойствами).

Методы и подходы, использованные на данном этапе выполнения проекта

Суть подхода состоит в резком увеличении объема реакционной системы (до 400 раз) «катализатор-МУНТ», которое приводит к образованию ажурной трехмерной сетки нанотрубок (приложение 1).

Для достижения основных задач проекта на данном этапе решались следующие вопросы:

- Влияние условий приготовления катализатора на свойства аэрогелей
- Получение аэрогелей с заданной формой
- Влияние условий синтеза МУНТ на свойства аэрогеля.
- Механизм стабилизации структуры аэрогеля
- Защита интеллектуальной собственности

Полученные за отчетный период важнейшие научные результаты и их обсуждение

In situ создание аэрогелей МУНТ возможно с помощью формовки катализаторов синтеза нанотрубок. В качестве процедур формовки катализатора были успешно применены следующие подходы: прессование, окатывание, склейка порошка растворителем. При этом форма получаемого аэрогеля на основе МУНТ задается исходной геометрической формой катализатора (приложение 2). Более того форма аэрогеля также может определяться геометрическими характеристиками реакционной ячейки, которая, по сути, выступает в форме темплата для будущего материала. Свойства индивидуальных нанотрубок, получаемых на исходном (порошок) и сформованном катализаторе отличаются незначительно.

В качестве модельного в настоящем проекте использовался катализатор Fe-Co/CaO, разработанный в ГСПС ИК СО РАН, позволяющий получать наиболее стабильные и жесткие аэрогели из исследованной линейки катализаторов. Полученные на этом катализаторе аэрогели стабильны при помещении в растворители и при приложении массы в более чем в 2500 раз превышающей их собственный вес (приложение 3). Аэрогели МУНТ, полученные на катализаторе Fe-Co/CaO, обладают удельной поверхностью 70-80 м²/г ($d_{\text{МУНТ}} \sim 22$ нм) и относительно низкой долей пор (приложение 4), детектируемых с помощью метода БЭТ (порядка 1-2% об.), в общем объеме аэрогеля. Таким образом, исследуемые аэрогели могут быть успешно использованы в качестве носителей биологических объектов, для которых объем в микро- и мезопорах может быть труднодоступен.

При исследовании влияния условий формовки было показано, что удельная поверхность и плотность аэрогеля изменяются незначительным образом (таблица 1; приложение 5).

Таблица 1 Характеристики аэрогелей МУНТ, полученных на катализаторе Fe-Co/CaO, в зависимости от способа формования

Способ	Насыпная плотность, мг/см ³	S _{ВЕТ} , м ² /г	Пористость по БЭТ, см ³ /г
Прессование	61	73	0.18
Окатывание	65	80	0.21
«Склеивание водой»	72	81	0.28

Так в случае использования прессования в качестве способа формовки катализатора катализатора получается аэрогель плотностью 61 мг/см³ и имеющий удельную поверхность 73 м²/г. Большее значение удельной поверхности аэрогелей для двух других способов формовки может быть объяснено высокой плотностью спрессованного катализатора, которая приводит к незначительному увеличению среднего диаметра МУНТ (высокая плотность катализатора увеличивает время требуемое для активации металлических частиц и зародышеобразования МУНТ).

С целью понимания механизма формирования и стабилизации структуры аэрогелей была проведена серия экспериментов с малым временем синтеза МУНТ и разными типами катализаторов. Исходный сформованный катализатор Fe-Co/CaO представляет собой смесь высокодисперсных оксидов на основе Fe, Co и Ca (приложения 6 и 7) [16]. В ходе нагрева до реакционной температуры и подачи этилена происходит «разрыхление» структуры (приложение 6: 2 мин и 5 мин) катализатора вследствие восстановления оксидов на основе Fe и Co, а также зародышеобразование МУНТ (приложение 7: С и D), приводящее к разрыву кластеров частиц исходных оксидов. При этом из одной частицы катализатора или кластера частиц, представляющих собой CaO, на поверхности которого находится несколько частиц активного Fe-Co сплава [16], «растет» несколько МУНТ в разных направлениях, аналогично иглам морского ежа. Ввиду малого размера каждой частицы «CaO/несколько Fe-Co+МУНТ» статистически аэрогель укрупняется одинаково во всех направлениях одинаково, что приводит к сохранению геометрической формы (но не размеров) исходного сформованного катализатора. Более того, именно благодаря форме «морского ежа» системы «частица катализатора-нанотрубки» обеспечивается стабильность формы аэрогеля, так как напряженное взаимодействие (расталкивание) множества ежей приводит к образованию жесткой, переплетенной системы с морфологией клубков. После достижения определенной жесткости структуры аэрогеля начинается его уплотнение (наблюдалось при исследовании зависимости свойств материала от времени синтеза), ввиду продолжающегося роста МУНТ. Подобное утверждение подтверждается тем, что катализатор Fe-Co/Al₂O₃, который обеспечивает

образование МУНТ с морфологией длинных параллельно ориентированных микромаассивов (тяжей) (приложение 8), не позволяет получить каких-либо жестких и стабильных аэрогелей. Эту ситуацию можно сравнить с попыткой получить жесткую структуру из случайно упакованных спичек, реализация которой крайне маловероятна (макромаассивы МУНТ, например). Использование катализаторов, обеспечивающих синтез МУНТ со смешанной морфологией (клубки и тяжи), приводит к промежуточным результатам: образуются хрупкие, но стабильные частицы аэрогелей без сохранения геометрической формы исходного катализатора (приложение 9). Таким образом, **для создания аэрогелей на основе МУНТ необходимы как стадия формования катализатора (для задания его геометрических характеристик), так и получение нанотрубок с морфологией клубков (для создания жесткой структуры).**

В настоящий момент в ФИПС отправлена заявка на патент «Способ получения аэрогелей на основе многослойных углеродных нанотрубок», защищающий технологию получения рассматриваемых материалов.

Программа исследований на следующие 3 месяца

В течение следующих 3 месяцев выполнения проекта будут решаться задачи по получению аэрогелей с заданными пористостью и электрофизическими свойствами:

- Синтез аэрогелей на основе смешанных (композитных) катализаторов с целью получения аэрогелей с полимодальным распределением МУНТ по диаметру
- Создание латеральных углеродных отложений на поверхности аэрогелей МУНТ с целью контроля их пористости, механических и электрофизических свойств
- Исследование электрофизических характеристик аэрогелей на основе МУНТ

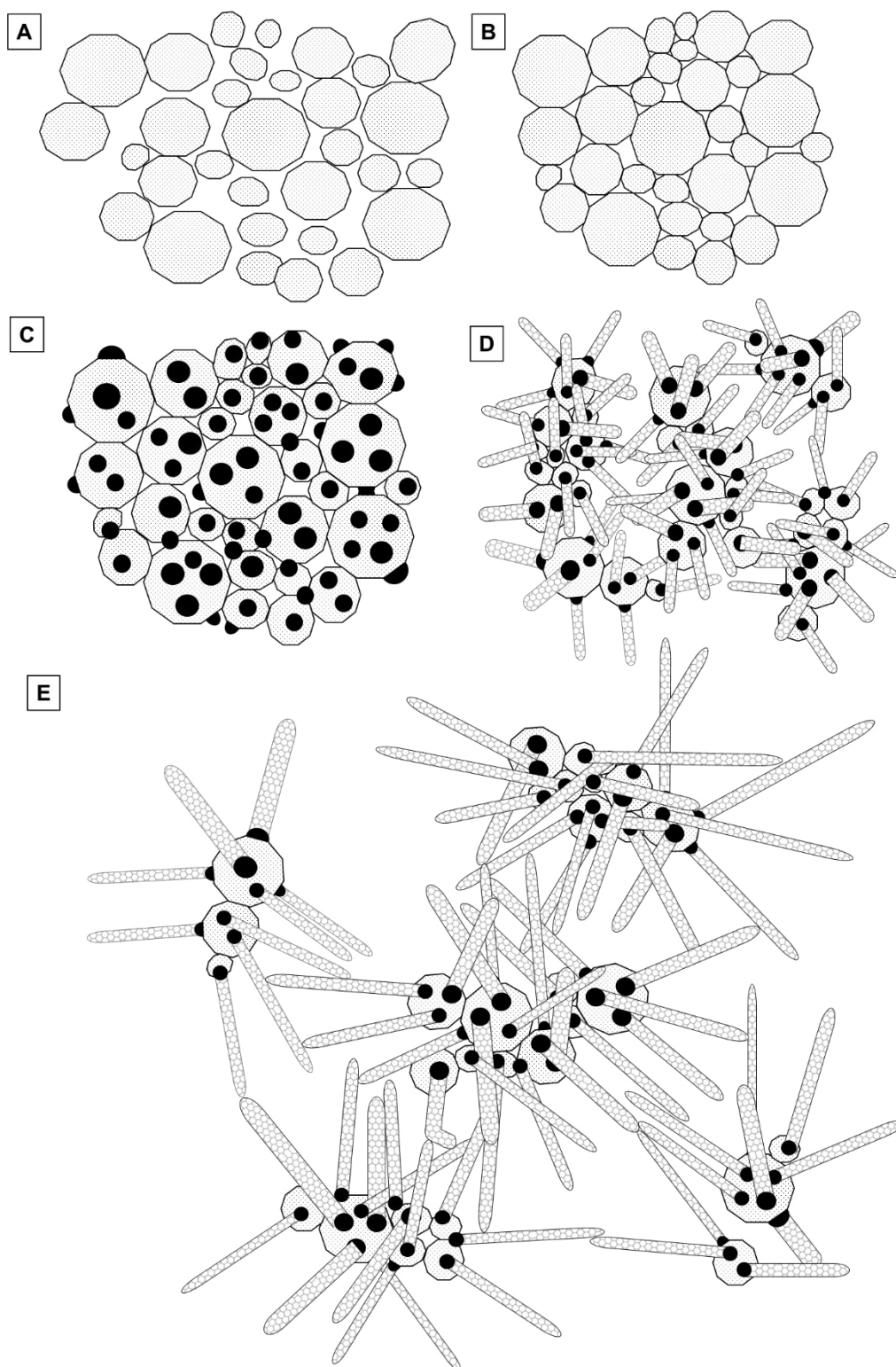
Также результаты проекта будут оформлены и подготовлены для публикации в рецензируемом научном журнале.

Степень выполнения поставленных задач

Таким образом, настоящий проект выполняется согласно поставленным задачам. Полученные результаты и научный задел, имеющийся по второму этапу проекта, позволяют утверждать, что **задачи проекта будут выполнены полностью и в срок.**

Приложения

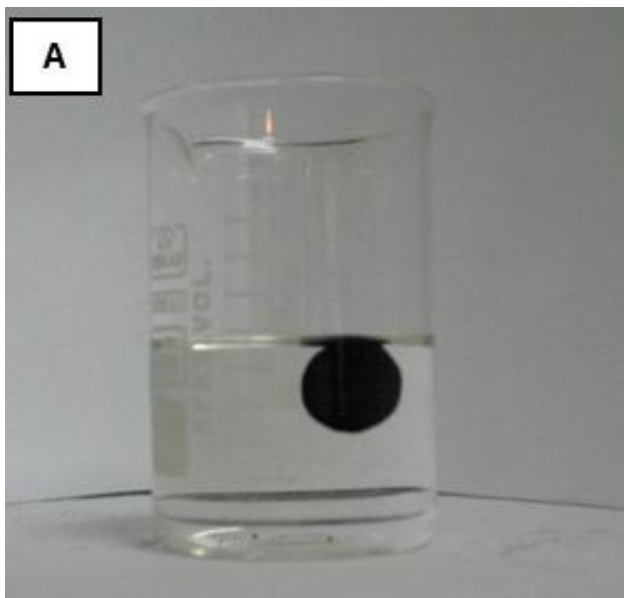
Приложение 1: Схема образования и стабилизации структуры аэрогеля МУНТ: А – исходный катализатор; В – сформованный катализатор; С – активированный катализатор (образуются активные металлические частицы); D- начало роста МУНТ (происходит разрушение структуры исходной структуры катализатора ввиду роста объема материала и напряжениями между различными блоками); Е – стабилизация структуры аэрогеля (дальнейший рост нанотрубок приводит к образованию жесткой и взаимнокомпенсирующей системы напряжений между различными агрегатами нанотрубок).



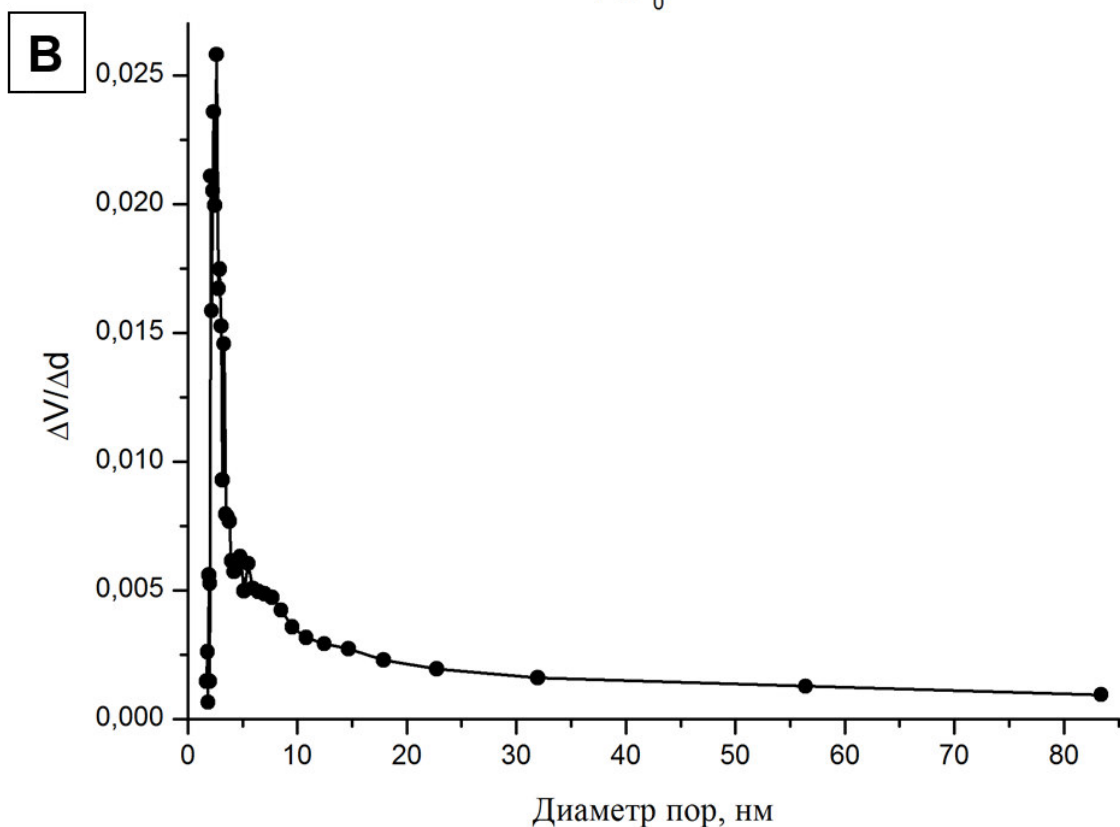
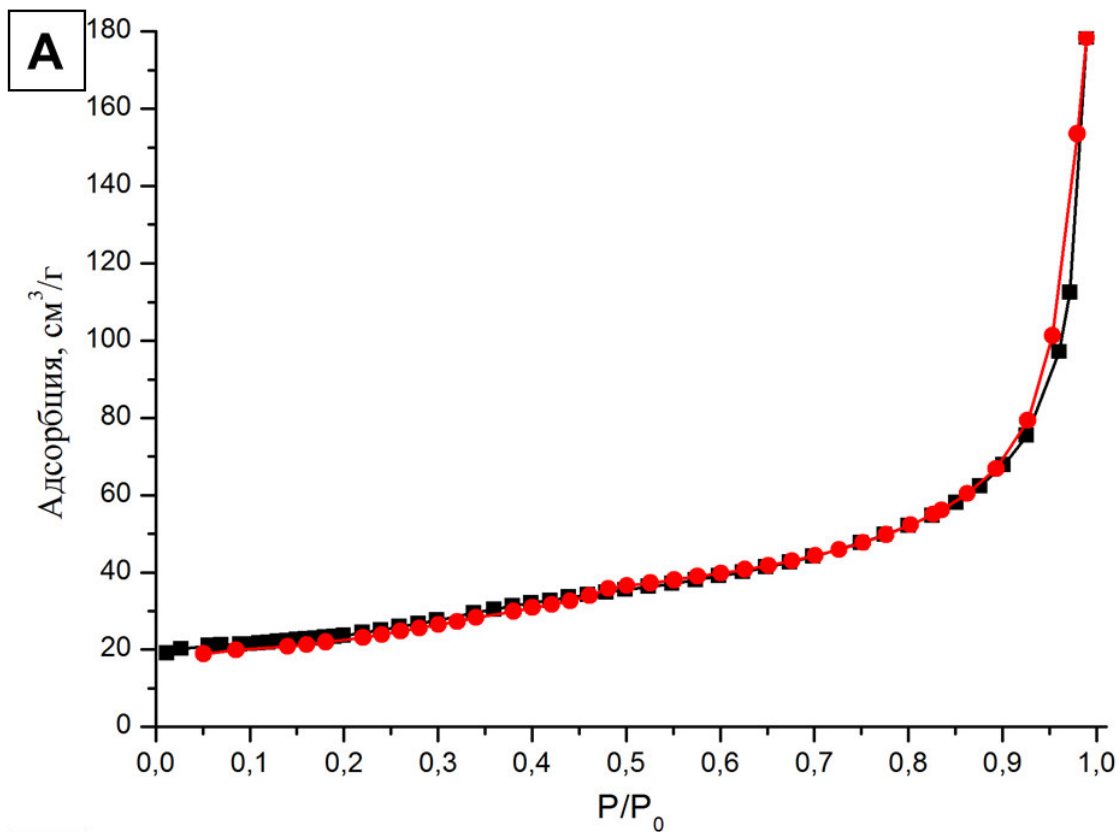
Приложение 2: Фотографии частиц катализатора Fe-Co/CaO (А – слева, В) и аэрогелей (А – справа, С), получающихся из них.



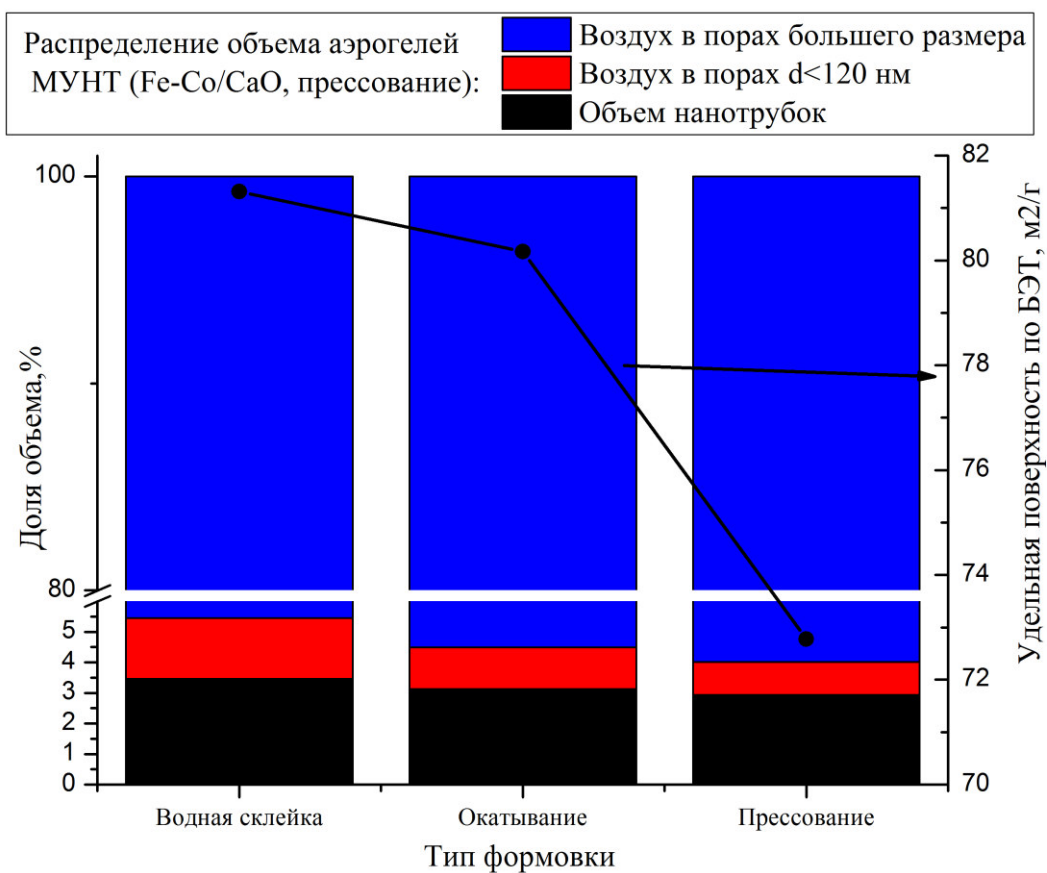
Приложение 3: Фотографии образцов аэрогелей МУНТ разной формы, сохраняющих форму при погружении в растворитель (А) и при приложении более чем в 2500 раз большей массы (В).



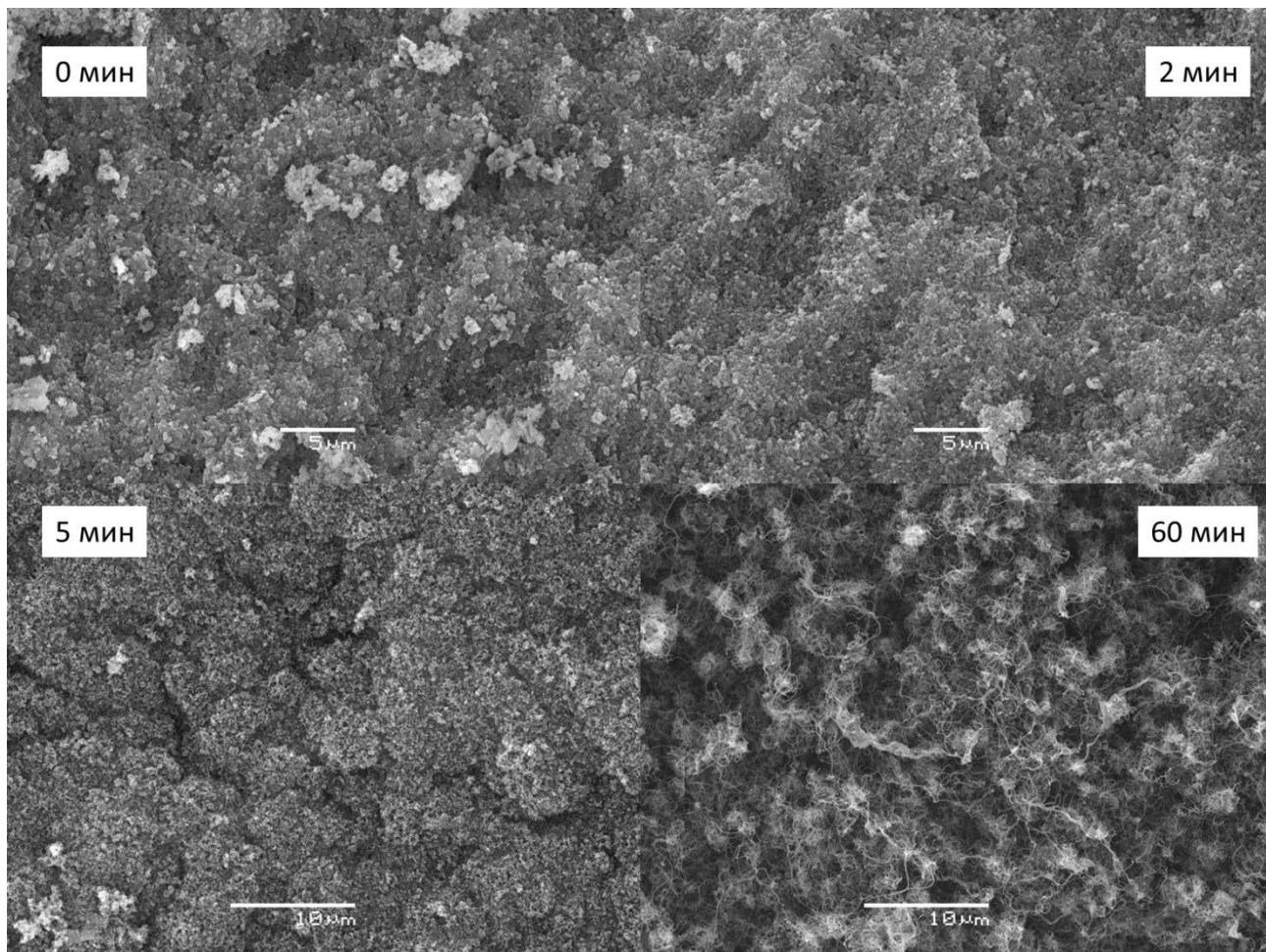
Приложение 4: А - типичная изотерма адсорбции азота на аэрогель МУНТ (относительно малый размер петли гистерезиса свидетельствует об относительно низкой доле микро- и мезопор в структуре материала), В - типичное распределение пор для аэрогелей МУНТ, рассчитанное по адсорбционной кривой БЭТ (метод ВН; общая доля детектируемых пор в объеме материала ($d < 120$ нм) составляет 1.5%).



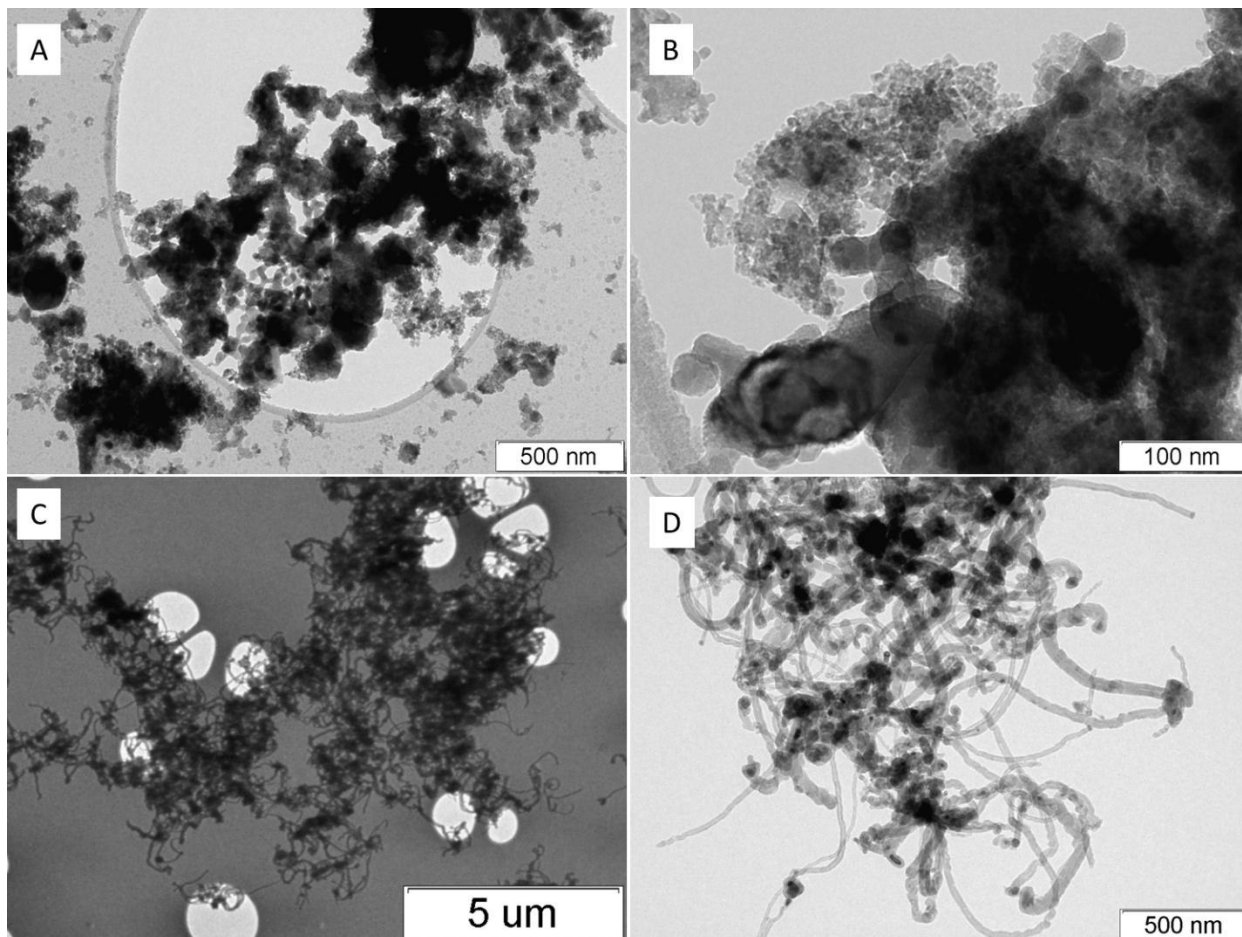
Приложение 5: Распределение объема и удельная поверхность аэрогелей МУНТ, полученных на катализаторе Fe-Co/CaO, в зависимости от способа формования.



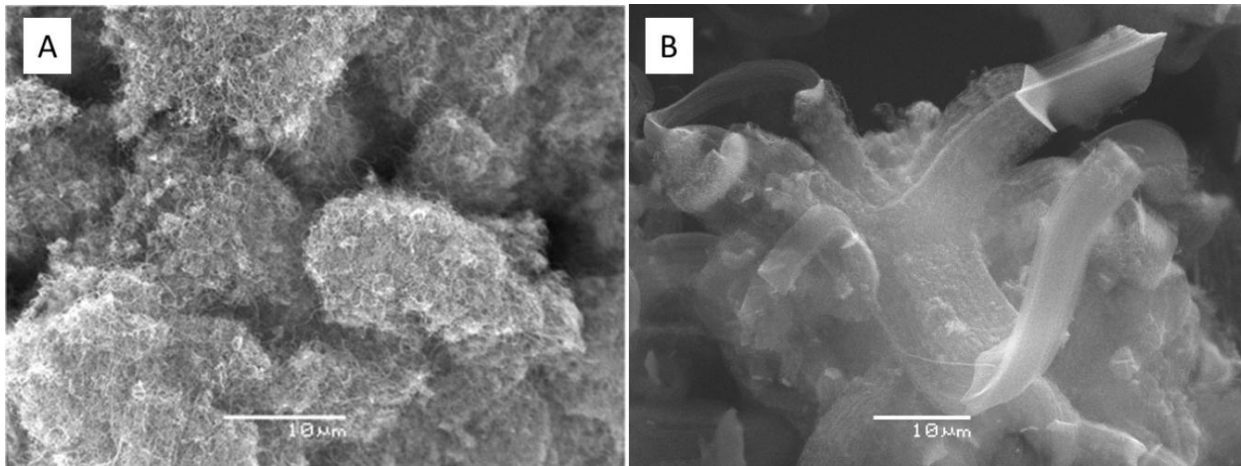
Приложение 6: Электронно-микроскопические снимки образцов исходного катализатора (0 мин) и углеродных аэрогелей в зависимости от времени синтеза МУНТ, полученные с использованием растрового электронного микроскопа. В ходе первых пяти минут подачи этилена наблюдается «разрыхление» структуры катализатора. Для аэрогеля, полученного в ходе часовой обработки этиленом, наблюдается ажурная структура.



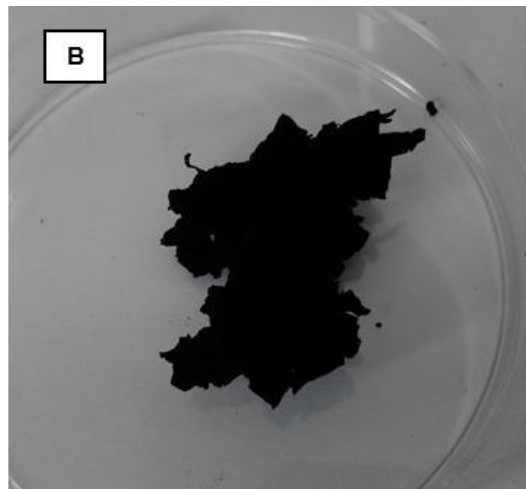
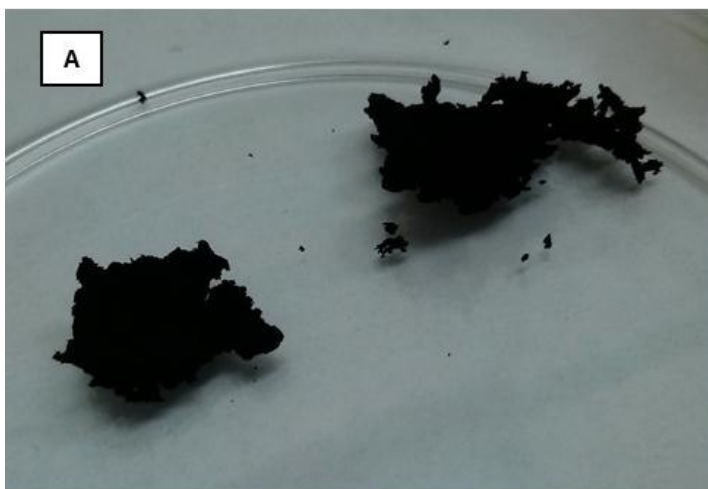
Приложение 7: Электронно-микроскопические снимки исходного катализатора (А,В) и углеродного аэрогеля после синтеза в течение 1 мин (С,Д), полученные с использованием просвечивающего электронного микроскопа. Наблюдается разрушение исходной структуры катализатора, из каждой частицы/кластера частиц катализатора растут МУНТ в разных направлениях.



Приложение 8: Электронно-микроскопические снимки МУНТ, полученные с использованием растрового электронного микроскопа. А – МУНТ, полученные на катализаторе Fe-Co/CaO и обладающие морфологией «клубков»; В – МУНТ, полученные на катализаторе Fe-Co/CaO и обладающие морфологией «тяжей».



Приложение 9: Фотографии аэрогелей МУНТ, полученных на катализаторах Fe-Co/MgO (A) и Co-Mn/MgAlO_x (B). Оба катализатора обеспечивают получение МУНТ со смешанной морфологией.



Приложение 10: Использованная литература

- [1] Jorio, A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. *Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications* – Springer Verlag Berlin, 2008 – 720 P.
- [2] Meyyappan., M. *Carbon nanotubes: science and application* – CRC, Boca Raton. – 2005. – V. 118–Issue 5. – P.708.
- [3] Szabó, A., Perri, C., Csató, A., Giordano, G., Vuono, D., Nagy, J.B. *Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials* – Materials. – 2010. V.3 P. 3092-3140
- [4] Endo, M., Strano, M. S., Ajayan, P. M. *Potential Applications of Carbon nanotubes* – Topics in Applied Physics – 2008. –V. 111 – P.13-61.
- [5] Härri, V.V., *Supercapacitors Revoluzionize Energy Storages*.
- [6] Seky Chang, Keun-Yul Yang, *Hydrail Project in Korea*, 3rd International Hydrail Conference Catawba College, Salisbury, North Carolina August 13~14, 2007
- [7] Laura Wood «Research and Markets: Global Carbon Nanotubes Market - SWCNTS, MWCNTS, Technology, Applications, Trends & Outlook (2011 - 2016)».
- [8] J. Zou, J. Liu, A. S. Karakoti, A. Kumar, D. Joung, Q. Li, S. I. Khondaker, S. Seal, L. Zhai, *Ultralight Multiwalled Carbon Nanotube Aerogel* / ACS NANO 2010, 4 (№. 12), 7293–7302.
- [9] M.B. Bryning, D.E. Milkie, M.F. Islam, L.A. Hough, J.M. Kikkawa, A.G. Yodh, *Carbon Nanotube Aerogels* /Adv. Mater. 2007, 19, 661–664.
- [10] H. Sun, Z. Xu, C. Gao, *Multifunctional, Ultra-Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels* / Adv. Mater. 2013, 25, 2554–2560.
- [11] United States Patent 6187823. *Solubilizing single-walled carbon nanotubes by direct reaction with amines and alkylaryl amines* / Haddon R.C., Chen J., February 13, 2001.
- [12] Y.Z. Guo, J. Shen, J. Wang *Carbon aerogels dried at ambient conditions* / New Carbon, 2001, 16, 55-57.
- [13] B.X. Gui, J. Wei, K. Wang, A. Cao, H. Zhu, Y. Jia, Q. Shu, D. Wu, *Carbon Nanotube Sponges* / Advanced Materials, 2010, 22, 617–621.
- [14] D.P. Hashim, N.T. Narayanan, J.M. Romo-Herrera et al., *Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boroninduced nanojunctions* / Scientific Rep., 2012, 2, 363.
- [15] M. Xu, D. N. Futaba, T. Yamada, M. Yumura, K. Hata, *Carbon Nanotubes with Temperature-Invariant Viscoelasticity from –196 to 1000°C* / Science, 2010, 330, 1364-1368.
- [16] Kuznetsov, V. L., Krasnikov, D.V., Schmakov, A. N., Elumeeva, K. V., *In situ and ex situ time resolved study of multicomponent Fe-Co oxide catalyst activation during MWNTs synthesis*, PSS B, 1–5 (2012).

Рецензия на промежуточный отчет м.н.с. ИК СО РАН Красникова Дмитрия Викторовича по гранту КМПП 2014-2015: «Создание аэрогелей на основе многослойных углеродных нанотрубок с контролируемыми свойствами»

Рецензируемая работа посвящена исследованию подходов к созданию на основе многослойных углеродных нанотрубок структурированных и жестких аэрогелей, характеризующихся низкой плотностью. При формулировке цели работы автором четко определены недостатки отдельных методов, используемых для получения прочных и эластичных углеродных аэрогелей, и обоснован выбор методик, основанных на синтезе аэрогелей нанотрубок непосредственно в условиях роста УНТ, реализующихся через газофазное напыление катализатора в ходе роста нанотрубок или введением при их синтезе «разориентирующего» агента.

В отчете сформулированы задачи, запланированные к выполнению на данном этапе исследования, представлены методы их решения, обсуждение полученных результатов, а также планы работ на ближайшие три месяца. При этом из отчета непонятно, за какой период работы отчитывается Дмитрий Викторович, что затрудняет оценить объем выполненных работ. Тем не менее, из представленных данных видно, что намеченная программа выполнена в полном объеме и планы работ, предлагаемые на следующие 3 месяца, являются необходимым этапом продолжения проводимых исследований.

Работа Красникова Д.В. представляется актуальной и интересной. В ходе ее выполнения получены яркие результаты, что иллюстрируется прилагаемыми к отчету фотографиями полученных образцов аэрогелей.

Считаю, что среди молодежных поисковых проектов ИК СО РАН представленная работа заслуживает высокую оценку. Рекомендую поддержать продолжение этих исследований.

Руководитель группы ГКОБМ, в.н.с., д.х.н.

А.В. Романенко