Д 4. Көміртекті нанотүтікшелерді алу әдістері және олардың модификациясы

Көміртекті наноматериалдар · синтез · тазарту · функционалдандыру

Дәрістің мақсаты және құрылымы

Мақсаты

КНТ синтезінің физика-химиялық негіздерін, негізгі алу технологияларын, тазарту және функционалдандыру тәсілдерін салыстыра талдау.

1. Құрылым мен өсу механизмдері

2. Доға разряды және лазерлік абляция

3. CVD, катализатор және процесс параметрлері

4. Тазарту, дисперсиялау және модификация

5. Сипаттау, сапа критерийлері және қолдану

Неге синтез әдісін таңдау маңызды?

- КНТ қасиеттері диаметрге, қабырға санына, хиральдылыққа және ақау деңгейіне тәуелді.
- Әртүрлі әдістер SWCNT/MWCNT қатынасын, тазалықты және өнімділікті өзгертеді.
- Катализатор қалдықтары, аморфты көміртек және агломерация қолданылуды шектейді.
- Модификация дисперсияны және матрицамен әрекеттесуді басқарады, бірақ құрылымды өзгертуі мүмкін.

Негізгі синтез тәсілдерін салыстыру

Доға разряды

Графит электродтарының электр доғасында булануы; жоғары температуралы көміртек плазмасы.

Лазерлік абляция

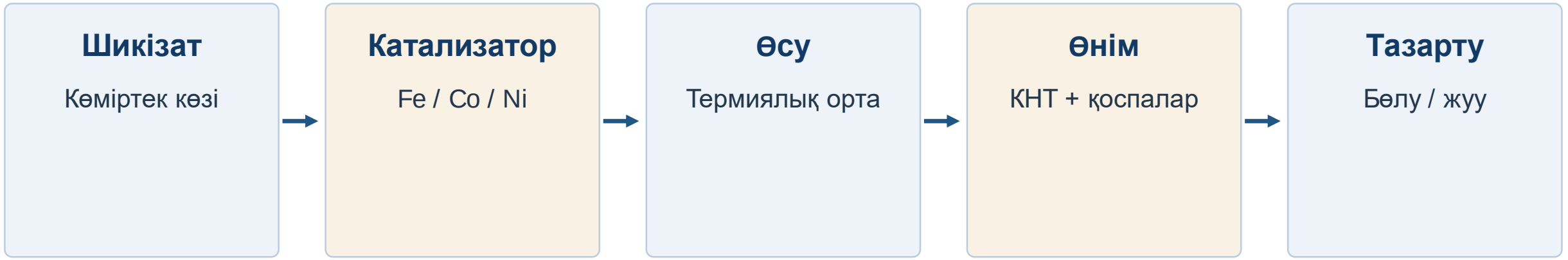
Қыздырылған графит нысанасын лазермен буландыру; инертті газ ағынында конденсация.

CVD

Көмірсутек/CO-ның катализатор бөлшектерінде ыдырауы және нанотүтікшенің өсуі.

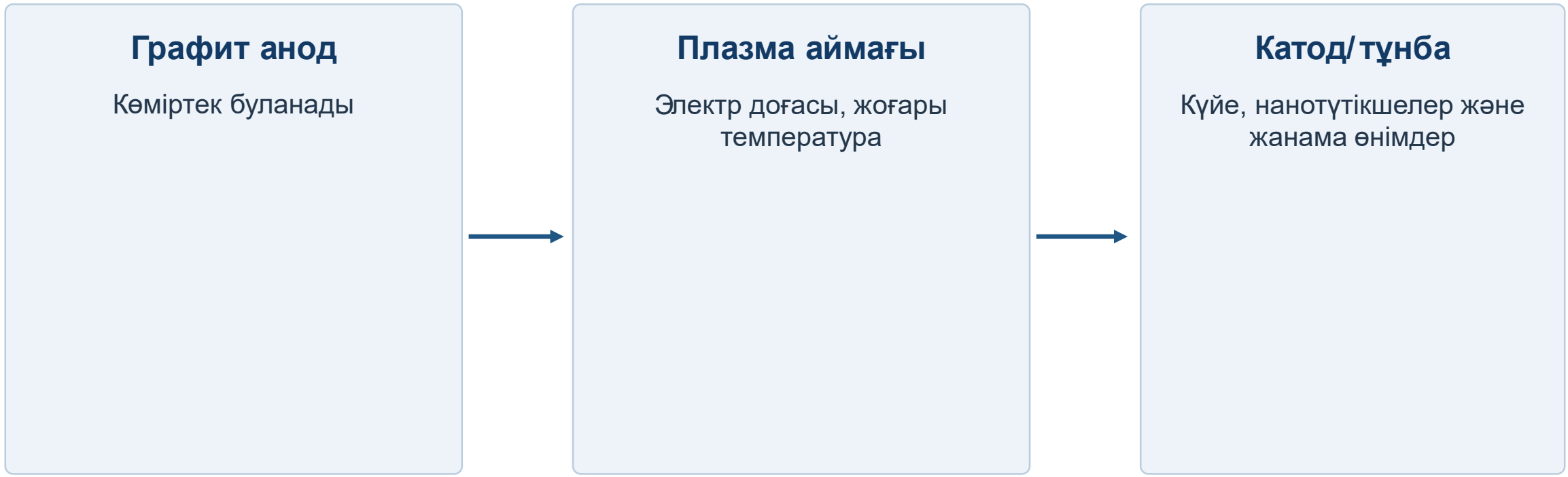
Дерек: NASA (2020); Aqel et al., Arabian J. Chem. (2012).

Синтездің жалпы технологиялық тізбегі



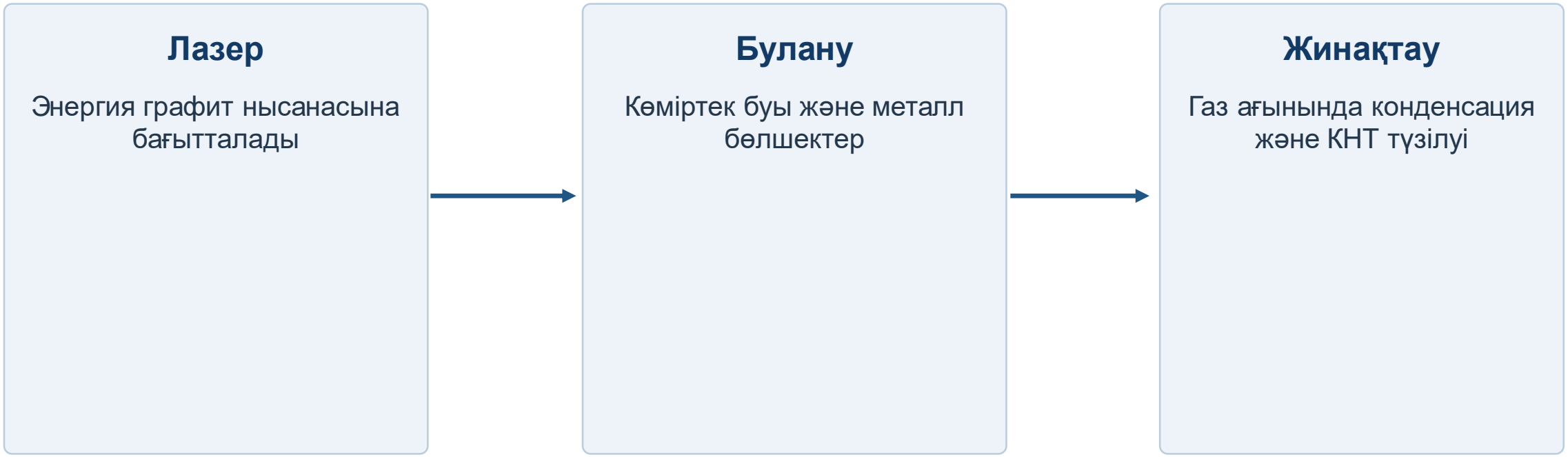
Технологиялық сұлба жалпыланған; нақты процестердің температурасы, қысымы және газ құрамы әртүрлі.

Электр доғалық разряд (arc discharge)



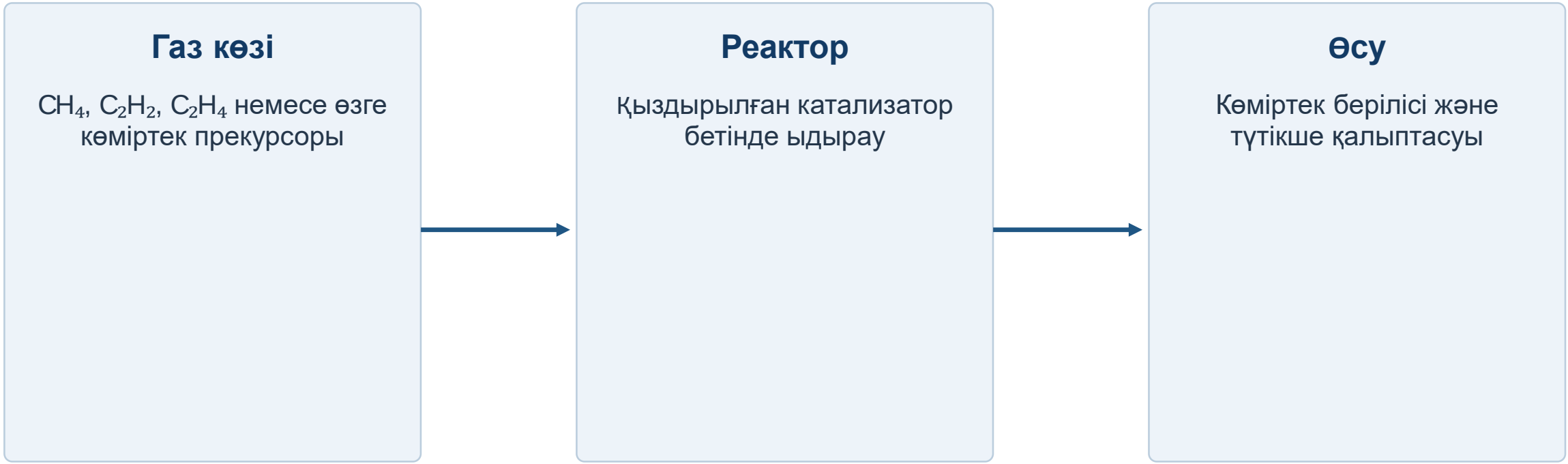
Артықшылығы: графиттік құрылым сапасы жоғары болуы мүмкін. Шектеуі: қоспаларды бөлу және процесті масштабтау.

Лазерлік абляция әдісінің принципі



Катализатор құрамына және бу ағынының салқындауына қарай өнімнің түрі өзгереді.

CVD: химиялық бу фазасынан тұндыру



Кәдімгі термиялық CVD режимдері көбіне шамамен 500–1000 °C диапазонында, бірақ нақты мән прекурсорға және жүйеге тәуелді.

CVD технологиясының нұсқалары

Термиялық CVD

Катализатор бөлшектері бар қыздырылған субстрат; бағытталған массивтерді өсіруге қолайлы.

Плазмалық PECVD

Плазма химиялық ыдырауды қолдайды; температура мен бағытталуды басқаруға мүмкіндік беруі мүмкін.

Floating-catalyst CVD

Катализатор прекурсоры газ ағынымен беріледі; аэрозольдік және үздіксіз процестерге бейім.

Шолу: Aqel et al. (2012); S. N. Khade et al. (2021).

Катализатор бөлшектерінің рөлі

- Өтпелі металдар (Fe, Co, Ni) көміртек прекурсорының ыдырауын және нуклеациясын қолдайды.
- Катализатор өлшемі түтікше диаметрімен жиі корреляцияланады, бірақ қарапайым 1:1 ереже емес.
- Тасымалдағыш, бөлшек агломерациясы және көміртек беру жылдамдығы өнім морфологиясын өзгертеді.
- Өсу механизмдері: tip-growth және base-growth; нақты механизм бөлшек–тірек әрекеттесуіне тәуелді.

Tip-growth және base-growth механизмдері

Tip-growth

Катализатор бөлшегі өсіп жатқан түтікшенің ұшында жылжиды; тірекпен әрекеттесу салыстырмалы әлсіз.

Base-growth

Катализатор тірекке бекітілген күйде қалады; түтікше бөлшектен жоғары өседі.

Бұл екі модель — қарапайым идеалданған схемалар; нақты процесте қосымша өсу режимдері байқалуы мүмкін.

Өсу параметрлерінің ғылыми маңызы

Температура

Прекурсордың ыдырауы және катализатор күйі

Газ ағыны

Массалық тасымал және тұру уақыты

Катализатор

Бөлшек өлшемі, құрам, тірек

Уақыт

Өнімділік, деактивация, ақаулар

Өнімнің негізгі қоспалары

- Аморфты көміртек және графиттік нанобөлшектер — көміртектік жанама өнімдер.
- Fe, Co, Ni немесе олардың оксидтері — катализатордың қалдық компоненттері.
- Түтікшелер бумалары және агломераттар — дисперсиялау қиындығы.
- Тазарту процедуралары ақауларды көбейтіп, түтікшелерді қысқартуы ықтимал.

КНТ тазарту әдістері

Физикалық бөлу

Фильтрация, центрифугалау, хроматография: өлшем/тығыздық айырмашылықтарына негізделеді.

Тотығу арқылы тазарту

Жұмсақ тотығу аморфты көміртекті азайтады; артық тотығу КНТ-ға зақым келтіруі мүмкін.

Қышқылмен өңдеу

Металл қалдықтарын еріту үшін қолданылады; функционалдық топтар мен ақауларды да енгізуі мүмкін.

Hirsch (2002); Khade et al. (2021).

Модификация: не үшін қажет?

- Гидрофобты және өзара тартылатын КНТ-ларды су мен еріткіште тұрақты дисперсиялау.
- Полимер матрицасымен адгезияны және фазалар арасындағы байланыстарды күшейту.
- Адсорбент, сенсор немесе каталитикалық тасымалдағыш бетіне мақсатты топтар енгізу.
- Модификация дәрежесін арттыру мен бастапқы электрлік құрылымды сақтау арасында компромисс бар.

Ковалентті функционалдандыру

Бастапқы КНТ

sp^2 көміртек қаңқасы

→

Тотығу

–COOH, –OH топтарының пайда болуы

→

Қосымша реакция

Амидтеу, эфирлендіру, өзге байланысу

Ескерту: ковалентті байланыс түзілуі sp^2 торының жергілікті құрылымын өзгертіп, электрөткізгіштікке әсер етуі мүмкін.

Ковалентті емес модификация

Беттік-активті заттар

Мицеллалық/адсорбциялық тұрақтандыру

Полимерлер

Полимердің бетке оралуы (wrapping)

π–π әрекеттесу

Ароматты молекулалардың графиттік бетпен байланысы

Артықшылығы: КНТ-ның ковалентті қаңқасын көбіне сақтайды. Шектеуі: десорбция, тұрақтылық және беттік қабат әсері.

Ковалентті және ковалентті емес тәсілдерді салыстыру

Ковалентті тәсіл

Артықшылығы: берік химиялық бекіту. Кемшілігі: тор ақаулары және өткізгіштіктің төмендеуі мүмкін.

Ковалентті емес тәсіл

Артықшылығы: бастапқы π-жүйені жақсырақ сақтау. Кемшілігі: физикалық адсорбцияланған қабаттың орнықтылығы әртүрлі.

Таңдау қағидасы

Сенсор, сорбент, композит немесе электрод мақсаттарына қарай функционалдық топ, тазалық және дисперсия ескеріледі.

Талдау әдістері: қандай ақпарат береді?

Raman

D, G, 2D және SWCNT үшін RBM белгілері

TEM / SEM

Диаметр, морфология, бумалар, қоспалар

TGA

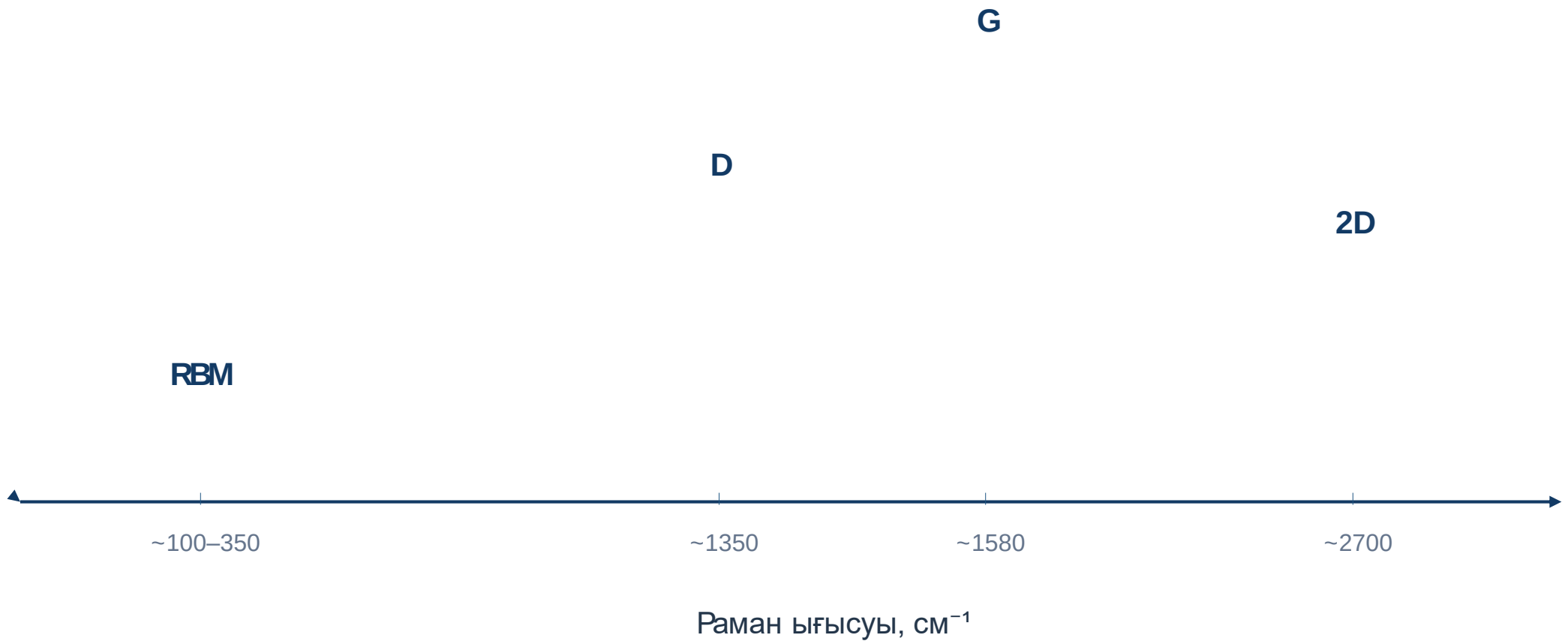
Тотығу тұрақтылығы және қалдық массасы

XPS / FTIR

Беттік химиялық күй мен функционалдық топтар

Raman спектрі: D, G және RBM жолақтары

Схемалық спектр: жолақ биіктіктері нақты үлгі өлшемі емес.



Сапаны бағалауда жиі кездесетін қателер

- ID/IG қатынасы ақауларға сезімтал, бірақ оны барлық КНТ түрлері мен лазер толқын ұзындығына бірдей қолдануға болмайды.
- TGA қалдығын металл массасына тікелей теңеуге болмайды: күлде металл оксидтері болуы мүмкін.
- BET беттік ауданы түтікшелердің түйінделуі, ашық ұштар және дегазация жағдайларына тәуелді.
- Бір әдіспен тазалықты дәлелдеу жеткіліксіз: Raman + TEM + TGA және химиялық талдау үйлестіріледі.

Есептеу мысалы: синтез шығымы

Анықтама

Y = m(тазартылған КНТ)/m(жиналған шикі өнім) × 100%

Оқу мысалы

Шикі өнім: 2,50 г
Тазартылған фракция: 1,65 г
Y = 1,65/2,50 × 100 = 66%

Маңызды шектеу

Бұл мән тазарту кезіндегі масса үлесін сипаттайды. Оны көміртек көзі бойынша реакциялық шығыммен шатастыруға болмайды.

Көрсетілген сандар — әдісті түсіндіруге арналған шартты мысал.

Технологиялық таңдау: қолдануға қарай

Полимер композиті

Дисперсия + матрицамен адгезия

Электрод

Өткізгіштік + құрылымның сақталуы

Адсорбент

Беттік химия + қолжетімді кеуектер

Сенсор

Селективті химиялық топтар + сигнал тұрақтылығы

Қауіпсіздік және экологиялық аспектілер

- Құрғақ нанопорошоктың аэрозольденуін азайту: жабық жүйе, жергілікті сорғыш және сәйкес жеке қорғаныс.
- Металл катализатор қалдықтары мен қышқылды тазарту қалдықтарын тиісті тәртіппен басқару.
- КНТ-ның биологиялық әсері ұзындыққа, қоспаларға, пішінге және экспозиция жолына тәуелді.
- Синтездің энергия шығынын, еріткішті қолдануды және адсорбент өмірлік циклін салыстыру.

Дәрістің негізгі қорытындылары

- Доға разряды, лазерлік абляция және CVD көміртекті нанотүтікшелер алудың негізгі бағыттары.
- CVD өнеркәсіптік масштабтауға қолайлы нұсқалар ұсынады, бірақ өнім қасиеттері процесс параметрлеріне тәуелді.
- Тазарту мен модификация қолданбалық қасиеттерді жақсарта алады, бірақ құрылымдық ақаулар туғызуы мүмкін.
- Өнім сапасы бірнеше тәуелсіз әдіспен кешенді бағалануы тиіс.

Бақылау сұрақтары

- Доға разряды, лазерлік абляция және CVD процестерінің айырмашылығы қандай?
- Катализатор өлшемі мен көміртек беру жылдамдығы КНТ өсуіне қалай әсер етеді?
- Ковалентті және ковалентті емес функционалдандырудың артықшылықтары мен шектеулері қандай?
- Raman, TEM, TGA, XPS әдістері бір-бірін қалай толықтырады?
- Қандай жағдайда тазартылған өнім массасы реакциялық шығымды сипаттамайды?

Негізгі ғылыми әдебиеттер

1. Aqel A. et al. Carbon nanotubes, science and technology part (I): Structure, synthesis and characterisation. Arabian Journal of Chemistry (2012). DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.08.022

2. Hirsch A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. Angew. Chem. Int. Ed. (2002). DOI: 10.1002/1521-3773(20020603)41:11<1853::AID-ANIE1853>3.0.CO;2-N

3. Georgakilas V. et al. Organic functionalization of carbon nanotubes. J. Am. Chem. Soc. (2002). DOI: 10.1021/ja016954m

4. Bahr J. L.; Tour J. M. Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes. J. Mater. Chem. (2002). DOI: 10.1039/B201013P

5. Hirsch A.; Vostrowsky O. Functionalization of carbon nanotubes. Top. Curr. Chem. (2005). DOI: 10.1007/b98169

Қосымша оқу материалдары

- NASA. Synthesis Methods of Carbon Nanotubes (2020): ntrs.nasa.gov/api/citations/20200003735/downloads/20200003735.pdf
- Hirsch A. (2002), Angewandte Chemie International Edition: ковалентті және ковалентті емес функционалдандыру.
- Georgakilas et al. (2002), JACS: азометин илидтерінің 1,3-диполярлық циклқосылуы.
- Ескерту: модельдік сызбалар мен есеп мысалдары оқу үшін берілген; нақты эксперимент нәтижелері емес.