

УДК 541.16

## Однослойные углеродные нанотрубки: механизм образования и перспективы технологии производства на основе электродугового процесса

А. В. Крестинин

АНАТОЛИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ КРЕСТИНИН — доктор физико-математических наук, заведующий группы «Дисперсные углеродные материалы» Института проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН). Область научных интересов: механизм образования и технологии производства углеродных наночастиц (сажа, фуллерены, нанотрубки).

142432 Черногловка, Московская обл., просп. акад. Н.Н. Семенова, 18, ИПХФ РАН, тел. (252) 21319, факс (251) 55420, E-mail kresti@icp.ac.ru

Настоящее сообщение посвящено современному состоянию исследований по изучению процессов образования однослойных углеродных нанотрубок как научной основы для разработки технологии их производства. В обзоре преимущественно использованы материалы работ [1–6], выполненных группой Института проблем химической физики совместно с коллегами из Института кристаллографии РАН. В этих работах опубликованы результаты по экспериментальному и теоретическому изучению кинетики конденсации углеродного пара, кинетики образования фуллеренов и механизма синтеза однослойных углеродных нанотрубок в электродуговом процессе. Проведен также анализ перспективности электродугового процесса в производстве чистых однослойных углеродных нанотрубок.

### Однослойные углеродные нанотрубки как новый углеродный материал

Однослойная нанотрубка представляет собой цилиндр, получаемый сворачиванием графенового слоя с бесшовным соединением его кромок. Сделать это можно ограниченным числом способов, и в зависимости от способа сворачивания графенового слоя образуются трубки разной хиральности, т.е. с разной укладкой шестичленных углеродных циклов относительно оси трубки. На рис. 1 схематически изображены три типа таких трубок. Экспериментально установлено, что диаметр однослойных нанотрубок составляет приблизительно 0,7–2,0 нм, а длина их может быть в пределах от сотен нанометров до микрометра.

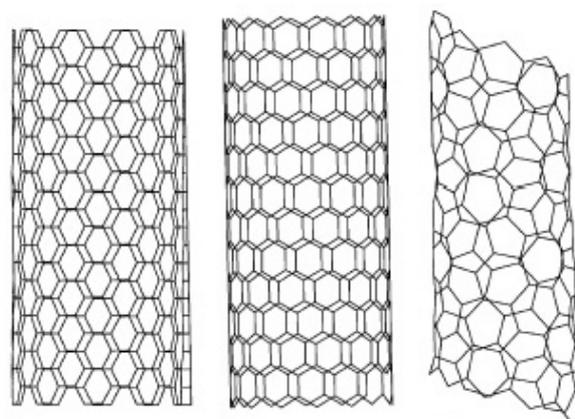


Рис. 1. Однослойные углеродные нанотрубки трех разных типов хиральности

Однослойные нанотрубки обладают рядом замечательных свойств (табл. 1), которые обещают им разнообразные технические приложения. Например, нанотрубка как индивидуальный объект имеет высокую жесткость (модуль линейной упругости) и высокую прочность на разрыв. С учетом малой удельной плотности нанотрубки можно полагать, что ее прочность превышает прочность стали на несколько порядков. Однако свойства индивидуальных нанотрубок проявляются полностью только в микро- и наноустройствах с размерами, сравнимыми с длиной нанотрубки, т.е. с микрометрическими размерами. Видимо, реализация таких устройств — это дело будущего нанотехнологии

Таблица 1

Физические характеристики индивидуальных однослойных нанотрубок

Характеристика	Значение
Модуль линейной упругости	1,0–1,4 ТПа (у стали 200 ГПа) [7]
Предел прочности на растяжение	30–100 ГПа (у высококачественных сталей 1–2 ГПа) [7]
Коэффициент теплопроводности вдоль нанотрубки	6600 Вт/(м·К) (вдвое выше, чем у алмаза) [8]
Удельное электрическое сопротивление пучка нанотрубок при 300 К	$10^{-4}$ Ом·см (наиболее электропроводные волокна, известные сегодня) [10] (для металлической трубки 0,03 мкОм·см при 300 К [9])
Допустимая плотность тока	$10^6$ – $10^9$ А/см <sup>2</sup> [11, 12]

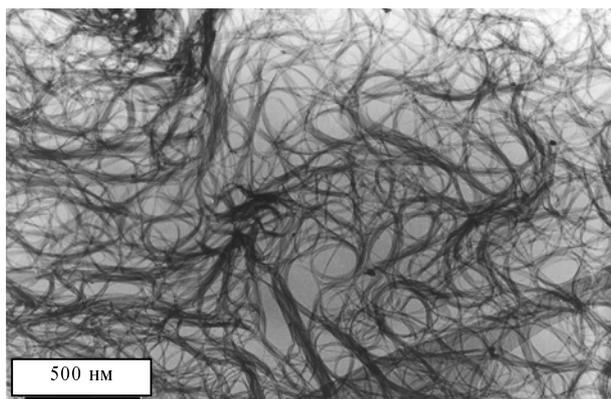


Рис. 2. Образец чистых однослойных углеродных нанотрубок в просвечивающем электронном микроскопе [5]

и в первую очередь нанотехнологии для электроники. В настоящее время можно надеяться прежде всего на практическое применение материалов на основе однослойных углеродных трубок или материала из чистых нанотрубок.

Типичный вид материала из чистых нанотрубок демонстрирует приведенная на рис. 2 микрофотография, полученная с помощью электронного микроскопа [5]. Очищенные однослойные нанотрубки представляют собой черный пушистый порошок, состоящий из поликристаллических структур. Поликристаллы нанотрубок имеют вид ковров с типичным размером до сотен микрометров в поперечнике (рис. 3). Микрокристаллы нанотрубок обладают ярко выраженной оптической активностью, поэтому они хорошо просматриваются в оптическом микроскопе в поляризованном свете (рис. 3Б) [4]. Надо сказать, что агрегация нанотрубок в микрокристаллы и поликристаллы неизбежна при их очистке из-за сильного вандер-ваальсова взаимодействия между стенками трубок, которое оценивается для двух трубок при продольном их контакте величиной в 0,5 эВ на 1 нм длины [13]. Такое взаимодействие приводит к образованию настолько прочных структур типа тяжей, пленок и ковров, что их не удастся полностью разбить при интенсивной обработке ультразвуком в растворе поверхностно-активного вещества. Вследствие агрегации нанотрубок свойства материала из очищенных нанотрубок значительно отличаются от свойств отдельных трубок. Данное обстоятельство создает серьезную проблему использования однослойных нанотрубок в на-

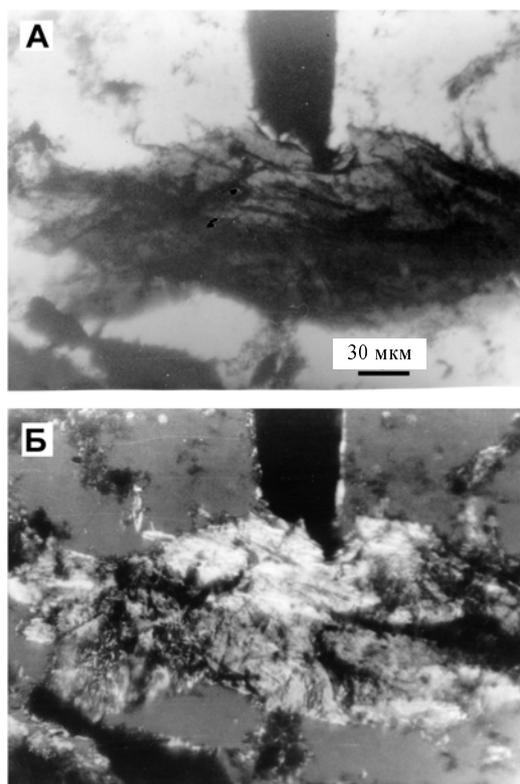


Рис. 3. Поликристаллическая структура (структура ковра) чистых однослойных нанотрубок в оптическом микроскопе в неполяризованном (А) и поляризованном (Б) свете.

Сверху на снимках видно острие препаровальной иглы

нотехнологиях, где желательно иметь раствор индивидуальных нанотрубок. Решение этой проблемы оказалось нетривиальным делом и она полностью не решена до сих пор.

Важнейшие характеристики материала из чистых углеродных нанотрубок указаны в табл. 2. В каком виде углеродные материалы на основе однослойных нанотрубок получат применение в первую очередь, пока неизвестно. В научных лабораториях всего мира идут интенсивные исследования в этом направлении. Достигнуты некоторые успехи. Например, в материале из чистых однослойных углеродных нанотрубок удается аккумулировать до 5% (масс.) водорода, который выделяется при нагревании образца до 500 °С [14].

Таблица 2

Важнейшие характеристики материала из чистых однослойных углеродных нанотрубок

Характеристика	Достигнутое значение
Чистота продукта (процентное содержание нанотрубок)	70–95% (масс.)
Остаточное содержание металлов	0,1–2% (масс.)
Внешняя удельная поверхность	200–600 м <sup>2</sup> /г
Общий внутренний объем нанотрубок (микропор)	0,1–0,3 см <sup>3</sup> /г
Доступный внутренний объем нанотрубок (микропор)	10–100% общего объема
Распределение нанотрубок по диаметру (распределение микропор по диаметру)	0,9–1,5 нм (средний диаметр)

### Процессы получения однослойных углеродных нанотрубок

Существует два основных метода синтеза однослойных нанотрубок [15]. Первый — это конденсация пара углерода в присутствии паров металлов в качестве катализаторов. Этот процесс можно назвать высокотемпературным, так как температура синтеза составляет более 2000 К. Для получения углеродного пара нагревают смесь углерода с добавкой металлов-катализаторов либо с помощью электрической дуги, либо импульсным лазером. При испарении в электрической дуге конденсация образующихся паров углерода и металлов происходит в свободной турбулентной струе, которая создается при истечении продуктов испарения из межэлектродного промежутка. При импульсном лазерном испарении конденсация осуществляется в процессе смещения облака продуктов испарения с окружающей атмосферой.

Наилучшими из известных в настоящее время катализаторов синтеза однослойных нанотрубок являются биметаллические катализаторы — смесь кобальта с никелем в случае лазерного синтеза и смесь никеля с иттрием при электродуговом синтезе. Типичные концентрации металла-катализатора в испаряемой смеси составляют 1–4% (ат.).

Другой метод синтеза нанотрубок — каталитическое разложение монооксида углерода в присутствии малых кластеров металла-катализатора [15]. Этот процесс можно назвать низкотемпературным, так как он протекает при температуре не выше 1200 °С. Метод успешной реализации этого процесса запатентован Смолли (Smalley) с сотр. [15], он получил название HiPco-процесса (high pressure CO). По этому методу смесь монооксида углерода с добавкой паров пентакарбонила железа при давлении 30–50 атм подается в печь так, чтобы обеспечивался быстрый нагрев смеси до 1100–1200 °С. При этом пентакарбонил железа распадается с образованием кластеров железа, которые и катализируют реакцию диспропорционирования CO, зарождение и рост нанотрубок. Вместо CO можно использовать углеводороды, в частности метан. Но при этом получают однослойные нанотрубки в смеси с многослойными, что существенно ухудшает качество конечного продукта.

### Механизм зарождения и роста однослойных углеродных нанотрубок

Электродуговой и лазерный методы синтеза однослойных нанотрубок заметно отличаются по условиям протекания процесса от каталитического процесса типа HiPco. В первых двух методах, как будет показано далее, температура конденсации паров углерода и металла выше 2000 К, а источником материала для роста нанотрубок служит углеродный пар. В процессе типа HiPco температура не превышает 1500 К и источником вещества для роста трубок служит монооксид углерода. Нет никаких оснований полагать, что механизм зарождения и роста нанотрубок в обоих случаях будет один и тот же. В настоящее время нет общепризнанных моделей образования нанотрубок для этих процессов. Дальнейшее рассмотрение будет касаться только механизма образования нанотрубок при синтезе в электродуговом процессе. Низкотемпе-

ратурный процесс получения однослойных нанотрубок требует специального анализа.

Перед исследователями в области изучения механизма образования однослойных углеродных нанотрубок стоят следующие основные вопросы.

1. Что служит источником углерода в процессах роста нанотрубок при электродуговом и лазерном испарении смеси углерода с металлом — аморфный углерод конденсированной фазы или малые кластеры углерода газовой фазы?

2. Как меняется кинетика конденсации пара при переходе от чистого пара углерода к смеси паров углерода и металла?

3. Как формируются зародыши однослойных нанотрубок и что они из себя представляют?

4. В чем причина особенно высокой эффективности биметаллических катализаторов в образовании однослойных нанотрубок?

В настоящее время имеются две точки зрения на механизм зарождения и роста нанотрубок при конденсации углеродного пара. Основное различие в этих двух гипотезах состоит в том, как они отвечают на вопрос: что является источником углерода для роста нанотрубок?

Смолли с сотр. [10, 16] считает, что процесс роста нанотрубки по существу является процессом образования конденсированной фазы при конденсации углеродного пара. Авторы предлагают следующую картину зарождения нанотрубок. При охлаждении пара малые углеродные кластеры постепенно собираются в более крупные, в том числе с образованием фуллеренов. Атомы металла-катализатора также начинают конденсироваться, и, присоединяясь к кластерам углерода, не дают им возможности замкнуть оболочку фуллерена полностью. Атомы металла-катализатора могут также открывать фуллереновую оболочку в случае присоединения к ней. Дальнейший рост нанотрубки из такой незамкнутой фуллереновой оболочки — зародыша нанотрубки осуществляется путем присоединения малых углеродных кластеров к открытому концу трубки.

В другой гипотезе, которую наиболее четко сформулировал Джост (Jost) с сотр. [17], образование углеродной нанотрубки трактуется как процесс перестройки структуры углерода, и этот процесс полностью протекает в конденсированной фазе. В данном случае аморфный углерод служит источником материала для роста нанотрубки. Авторы этой гипотезы предлагают следующую картину зарождения и роста нанотрубки. Аморфный углерод растворяется в очень маленькой частице катализатора. Это приводит к образованию метастабильного расплава при температуре 1070–1570 К. Как только частица металла становится достаточно большой, на ее поверхности начинают образовываться зародыши нанотрубок (зародыш представляется в виде фуллереновой полусферы). Атомы углерода под действием градиента концентрации диффундируют сквозь частицу катализатора к основанию непрерывно растущей нанотрубки. Аморфный углерод, окружающий частицу катализатора, действует как источник вещества для роста нанотрубки: он растворяется в каталитической частице, поддерживая ее в расплавленном состоянии с пересыщенной концентрацией углерода, и таким образом обеспечивается продол-

жение процесса диффузии атомов углерода и рост нанотрубки.

В рамках второй модели стадия роста трубки может продолжаться несколько секунд и даже минут и идти при довольно низкой температуре — ниже температуры существования эвтектики углерод/металл, которая для никеля составляет ~1590 К. Напротив, в первой модели стадия роста, как показано в [3], не может продолжаться более 1—3 мс и должна проходить при довольно высокой температуре, порядка 2000—2400 К. Как видим, выбор рабочей модели из двух существующих для изучения процесса зарождения нанотрубок требует использования в экспериментальной работе существенно разных методов исследования.

Проведенные нами термодинамические оценки показали [3], что нанотрубки малого диаметра, например менее 0,9 нм, не могут образоваться путем перестройки структуры аморфного углерода, поскольку в случае такой перестройки изменение свободной энергии (энергии Гиббса) будет положительным:

$$C (\text{аморфн.}) \rightarrow C (\text{нанотрубка}), \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \quad (1)$$

Это объясняется тем, что энтропия нанотрубок как более упорядоченной структуры меньше энтропии аморфного углерода, и, следовательно, повышение энтропии неблагоприятно для протекания процесса (1). Скомпенсировать положительный вклад энтропии в изменение свободной энергии рассматриваемой системы можно отрицательным вкладом изменения энтальпии  $\Delta H$ . Для этого энтальпия аморфного углерода должна быть больше энтальпии однослойной нанотрубки. Энтальпия нанотрубки определяется энергией напряжения при сворачивании графенового слоя, образующего нанотрубку, и она тем больше, чем тоньше нанотрубка. Имеющиеся данные показывают, что для нанотрубки диаметром менее 0,9 нм ее энтальпия оказывается больше энтальпии аморфного углерода, т.е. образование нанотрубки из аморфного углерода путем перестройки структуры в процессе (1) термодинамически невозможно. Таким образом, в согласии с гипотезой Смолли [10] более обоснованным следует считать, что источником углерода для роста нанотрубок при конденсации углеродного пара могут быть только малые углеродные кластеры газовой фазы либо такие же кластеры, адсорбированные на поверхности растущей нанотрубки.

Несмотря на то, что однослойные нанотрубки образуются только в атмосфере, где одновременно присутствуют пары углерода и пары металла, базисом для понимания механизма образования нанотрубок является кинетика конденсации чистого углеродного пара. В пользу этого подхода говорят два обстоятельства. Концентрация металла в композите, который испаряется в процессе синтеза нанотрубок, не превышает нескольких атомных процентов. Поскольку температура кипения металлов, которые используются как катализаторы, существенно ниже температуры сублимации графита (около 4000 К), то процесс конденсации всегда начинается с образования кластеров углерода, а не кластеров металла.

Напомним некоторые особенности процесса конденсации чистого углеродного пара. В электродуговом реакторе конденсация углеродного пара начинается только после его разбавления инертной атмосферой

(гелием) в 20—30 раз. Предварительное разбавление необходимо для эффективного рассеяния теплоты конденсации, которая выделяется при образовании углеродных кластеров и составляет около 250 кДж/моль С для равновесного углеродного пара.

При изучении кинетики образования фуллеренов нам удалось построить количественную модель процесса конденсации углеродного пара в реакторе. С помощью этой модели были проанализированы различные гипотетические кинетические схемы образования фуллеренов. Ниже коротко суммированы основные выводы этой работы [1, 2].

1. В оптимальных условиях синтеза фуллеренов скорость охлаждения углеродного пара не должна быть ни очень быстрой, ни очень медленной. Только при оптимальной скорости охлаждения получается большой выход фуллеренов. В других случаях основным продуктом конденсации будут сажевые частицы.

2. Конденсация пара начинается только после снижения его температуры до ~2800 К, в основном, из-за низкой термодинамической стабильности фуллереновых оболочек. Весь процесс конденсации в электродуговом реакторе при типичных условиях образования фуллеренов продолжается не более чем 1—2 мс.

3. Максимальная скорость образования фуллеренов в электродуговом реакторе достигается при температуре около 2200—2500 К.

Что происходит, когда в атмосфере одновременно присутствуют пары углерода и металла-катализатора? В табл. 3 приведены важные характеристики процесса конденсации пара из смеси углерод/металлический пар в типичных условиях электродугового и лазерного процессов синтеза однослойных углеродных нанотрубок. В электродуговом синтезе концентрация катализаторов в испаряющейся смеси снижается на стадии конденсации углеродного пара (после разбавления) от исходных 0,04 для никеля и 0,01 для иттрия (мольные доли) до 0,004 для Ni и до  $\approx 0,001$  для Y (объемные доли). Пар никеля при такой концентрации становится насыщенным (после снижения температуры до 2270 К). Только после этого начнется физическая конденсация пара никеля на углеродных кластерах. Температура 2270 К дает лишь оценку нижней температурной границы начала конденсации никеля. В этой оценке не принимается во внимание тот факт, что конденсация осуществляется через образование соединений никеля с углеродом, которые имеют более низкое давление насыщения для пара никеля, чем в случае чистой расплава никеля. Это означает, что образование никель/углеродных кластеров может начаться и при несколько более высокой температуре.

Что касается конденсации в процессе синтеза нанотрубок при лазерном испарении, то прямыми измерениями показано, что конденсация пара никеля начинается через 0,1 мс после воздействия лазерного импульса, когда температура газа, измеренная по излучению сажевого аэрозоля, снижается до ~2200 К [16]. Если и в этом случае провести оценку, как это сделано выше, то пар никеля должен стать насыщенным при снижении температуры до 2150 К, т.е. несколько более низкой, чем показал эксперимент.

Температура кипения иттрия ( $T_{\text{кип}} = 3610$  К) много выше, чем температура кипения никеля ( $T_{\text{кип}} = 3070$  К). По этой причине температурный порог начала

Таблица 3

Характеристики процесса конденсации пара из смеси углерод/металл в высокотемпературном синтезе однослойных нанотрубок

Характеристика	Испарение в электрической дуге			Испарение импульсным лазером		
	Ni(3070 K)	Y (3610 K)	C	Ni (3070 K)	Co (3230 K)	C
Испаряемая смесь ( $T_{кип}$ )	Ni(3070 K)	Y (3610 K)	C	Ni (3070 K)	Co (3230 K)	C
Концентрация в испаряемой смеси, %(ат.)	4	1	94	1	1	98
Концентрация в газовой фазе на стадии конденсации пара углерода, об. доля	~0,004	~0,001	~0,03—0,05	0,001 <sup>б</sup>	0,001 <sup>б</sup>	~0,03—0,05 <sup>б</sup>
Температура росы для пара, K	2270	2300	3300—3400	~2150	~2220	3300—3400
Температура начала конденсации, K	2270 (оценка)		~2800 <sup>а</sup>	~2200 <sup>б</sup>		

<sup>а</sup> Максимальная скорость образования фуллеренов в электродуговом реакторе достигается при 2200—2400 K. <sup>б</sup> После разбавления (как в электродуговом процессе). <sup>в</sup> По экспериментальным данным [16].

конденсации иттрия оказывается приблизительно таким же, что и для никеля, т.е. около 2300 K, хотя давление пара иттрия в четыре раза ниже, чем давление пара никеля. Но учитывая, что соединения в системе иттрий—углерод имеют более прочные химические связи, чем никеля с углеродом, можно предположить, что температура начала конденсации иттрия будет заметно превышать значение 2300 K. К сожалению, структура и термодинамика малых углерод/металлических кластеров совершенно не изучены, так что вряд ли возможны более точные оценки.

Как видим, температуры начала конденсации металлов очень близки к температуре, когда достигается максимальная скорость образования фуллереновых оболочек при конденсации чистого углеродного пара. Поэтому разумно предположить, что атомы металлов

могут войти внутрь фуллереновой оболочки непосредственно на стадии ее формирования [3].

Возможная схема процесса образования зародышей нанотрубки показана на рис. 4. Предполагается, что малые углеродные кластеры, такие как циклы  $C_n$  ( $n = 10—20$ ) образуют аддукты с атомом металла при температуре около 2300—2500 K, т.е. как раз тогда, когда скорость образования фуллереновых оболочек достигает своего максимума. В этом случае слияние таких гетерокластеров с чисто углеродными кластерами и последующая перестройка неустойчивой структуры в более устойчивую ведут к формированию фуллереновой оболочки с одним или несколькими атомами металла внутри. Такая оболочка эндофуллерена может дальше расти точно так же, как растет пустая фуллереновая оболочка путем добавления  $C_2$ -фраг-

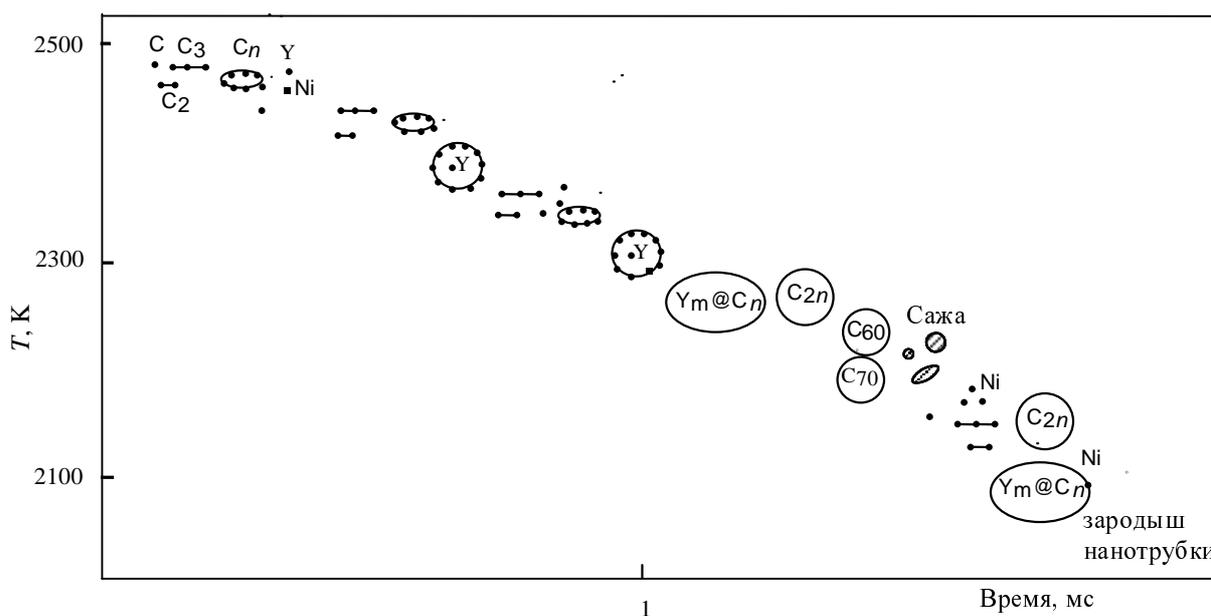


Рис. 4. Схема образования зародышей нанотрубок при конденсации паров углерода в смеси с металлами-катализаторами

мента [1, 2]. Марьяма (Miyama) с соавт. [18] провел моделирование методом молекулярной динамики процесса кластеризации углеродного пара в присутствии атомов металлов, таких как La, Y, Gd, Ce. Они показали, что при температурах порядка 2500–3000 К в таком паре легко образуются гетерокластеры  $MC_n$  ( $n \approx 15–40$ ), имеющие вид открытой чашки из атомов углерода с атомом металла внутри чашки. Эти кластеры растут дальше с замыканием структуры при достижении числа атомов углерода 40–50.

В нашей модели зарождения однослойных углеродных нанотрубок (см. рис. 4) принимается, что зародыш нанотрубки формируется после присоединения к оболочке эндофуллерена дополнительно одного и более атомов металла и последующей перестройки этой структуры, сопровождающейся перфорацией оболочки. Взаимодействие атомов металла вне и внутри оболочки облегчает такую перестройку.

Особенно высокая эффективность в синтезе нанотрубок биметаллических катализаторов, таких как Y/Ni, La/Ni, Ga/Ni, Ce/Ni и др., объясняется в рамках предлагаемой модели двойной ролью металла в образовании зародыша нанотрубки. Первая функция биметаллического катализатора состоит в том, что один из металлов участвует в образовании металло-эндофуллерена. Для этого конденсация атомов металла должна начинаться на стадии образования малых углеродных кластеров, прежде чем сформировалась оболочка фуллерена. Для этой цели хорошо подходят те же металлы, которые проявляют высокую активность в образовании эндофуллеренов — иттрий, лантан, гадолиний. Они имеют высокую температуру кипения, и их пар уже при малых концентрациях начинает конденсироваться на углеродных кластерах при температуре около 2400–2500 К. Далее, для образования зародыша нанотрубки к оболочке металло-эндофуллерена должны присоединиться дополнительные атомы металла, и эту функцию выполняет второй из двух металлов катализатора. Для этой цели хорошо подходят металлы, слабоактивные в образовании эндофуллеренов и имеющие более низкую температуру кипения. Варьирование природы и концентрации каждого из двух металлов позволяет создать оптимальные условия для реализации обеих функций в образовании зародыша нанотрубки. Подробно модель зарождения нанотрубок и поддерживающие ее экспериментальные данные изложены в [3].

### **Перспективы технологии производства однослойных углеродных нанотрубок на основе электродугового процесса**

Производство однослойных углеродных нанотрубок включает в себя два процесса: синтез сырья и отделение нанотрубок от сопутствующих продуктов. Под сырьем понимаются исходные продукты синтеза, содержащие кроме углеродных нанотрубок большую долю примесей в виде сажевых частиц, аморфного углерода и частиц катализатора. Чем выше качество сырья, тем меньше потери нанотрубок при обогащении и тем проще процедуры их очистки. Более качественное сырье дает NiPco-процесс, далее идет лазерный метод и только на третьем месте стоит электродуговой процесс. Продукты электродугового синтеза содержат много сажи и аморфного углерода. Содержа-

ние в них углеродных трубок не превышает 20% (масс.). Для сравнения: конденсированные продукты NiPco-процесса вообще не содержат сажу и включают небольшое количество аморфного углерода в виде оболочек на каталитических частицах. Продукты лазерного синтеза аналогичны по структуре продуктам электродугового процесса, но содержание нанотрубок в них может быть выше.

Таким образом, по качеству получаемого сырья NiPco-процесс далеко опережает своих конкурентов. Но есть два обстоятельства, которые надо иметь в виду при технологической реализации этого процесса. Во-первых, NiPco-процесс запатентован. Во-вторых, пока неясно будут ли чистые нанотрубки, полученные методом NiPco, для всех приложений лучше нанотрубок электродугового и лазерного синтеза. Например, NiPco-трубки, как известно, имеют меньший диаметр и более дефектную структуру [19]. Следует ожидать, что в некоторых приложениях электродуговые или лазерные нанотрубки будут определено более предпочтительными. По указанным выше причинам высокотемпературные процессы синтеза нанотрубок как основы технологии их производства продолжают представлять интерес и нуждаются в дальнейшем совершенствовании.

Из двух высокотемпературных процессов электродуговой синтез имеет ряд преимуществ, прежде всего это более высокая производительность и меньшая стоимость сырья. После того как были получены чистые нанотрубки из продуктов электродугового синтеза [5], стало ясно, что именно он из двух высокотемпературных методов имеет шанс стать основой технологии производства однослойных углеродных нанотрубок.

Возникает вопрос: насколько эффективной будет такая технология и какую стоимость будут иметь нанотрубки, произведенные по этой технологии? Как показала проведенная нами оценка (табл. 4) [5], в ближайшие годы цена чистых углеродных нанотрубок лазерного и электродугового синтеза может быть существенно уменьшена, но не опустится ниже 60–80 долл. за 1 г. Напомним, что в настоящее время цена чистых нанотрубок на мировом рынке составляет от 500–1000 долл. за 1 г.

### **Выводы**

1. В настоящее время ведутся интенсивные работы по совершенствованию технологии производства однослойных углеродных нанотрубок и изучению их потребительских свойств. Нет сомнений, что в ближайшем будущем однослойные нанотрубки найдут применение прежде всего в аэрокосмической и оборонной отраслях.

2. Достигнутое понимание механизма и кинетики образования однослойных нанотрубок в высокотемпературном процессе конденсации пара из смеси углерод/металлический пар позволяет оптимизировать конкретные варианты реализации этого процесса. Можно ожидать, что оптимальная конструкция аппарата для синтеза нанотрубок будет сложнее, чем существующие простые электродуговые установки.

3. Цену чистых однослойных углеродных нанотрубок (с содержанием 80–95% (масс.) однослойных на-

Таблица 4

## Исходные данные и результаты расчета нижней границы цены чистых однослойных нанотрубок, синтезированных по электродуговому (высокотемпературному) методу синтеза

Показатель	Значение
Цена исходных продуктов электродугового синтеза (сырья для производства)	3—4 долл. за 1 г*
Содержание нанотрубок в сырье, получаемом при оптимизированных условиях электродугового процесса	15% (масс.) (наши данные)
Степень извлечения нанотрубок из сырья для получения конечного продукта с содержанием нанотрубок 85—90% (масс.)	30—35% (наши данные)
Оценка цены продукта с содержанием нанотрубок 85—90% (масс.) при массовом производстве по уже существующей технологии	60—80 долл. за 1 г**

\* Эта цифра взята из следующих соображений. Известно, что цена фуллереновой сажи при производстве фуллеренов на мировом рынке составляет около 2 долл. за 1 г. Поскольку в производстве нанотрубок дополнительно используются катализаторы, а сам электродуговой процесс хуже оптимизирован и не масштабирован, то цена сырья для их производства будет в 1,5—2 раза выше. \*\* Цифры получены расчетом в пренебрежении затратами на очистку (они не очень велики).

нанотрубок в продукте), производимых по технологии электродугового процесса, в ближайшие годы не удастся снизить ниже 60—80 долл. за 1 г продукта, что тем не менее значительно ниже существующей мировой цены 500—1000 долл. за 1 г.

4. Даже в случае успешного развития HiPco-процесса для производства однослойных углеродных нанотрубок, нанотрубки, полученные по высокотемпературной технологии, могут сохранить свою нишу на рынке как продукт с более высокими и отличными от HiPco-трубок потребительскими свойствами.

\* \* \*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты №№ 99-03-32081, 02-03-33335 и МНТЦ, грант № 1024.2.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Крестинин А.В., Моравский А.П., Теснер П.А. Хим. физика, 1998, т. 17, № 9, с. 70—84.
2. Крестинин А.В., Моравский А.П. Там же, 1999, т. 18, № 3, с. 58—66.
3. Krestinin A.V., Kislov M.B., Ryabenko A.G. J. Nanosci. Nanotech., 2004, v. 4, № 4, p. 390—397.
4. Krestinin A.V., Raevskii A.V., Kiselev N.A., Zvereva G.I., Zhigalina O.M., Kolesova O.I. Chem. Phys. Lett., 2003, v. 381, № 5—6, p. 529—534.
5. Krestinin A.V., Kiselev N.A., Raevskii A.V., Ryabenko A.G., Zakharov D.N., Zvereva G.I. Eurasian Chem. Tech. J., 2003, v. 5, № 1, p. 7—18.
6. <http://www.icp.ac.ru/Homepages/Krestinin/>
7. Yu M.-F., Bradley S.F., Arepalli S., Ruoff R.S. Phys. Rev. Lett., 2000, v. 84, № 24, p. 5552—5555.
8. Berber S., Kwon Y.-K., Tomanek D. Ibid., 2000, v. 84, № 20, p. 4613—4616.
9. Perspectives of fullerene nanotechnology. Ed. E. Osawa. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 2001.
10. Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H. e. a. Science, 1996, v. 273, p. 483—487.
11. Ebbesen T.W., Lezec H.J., Hiura H., Bennett J.W., Ghaemi H.F., Thio T. Nature, 1996, v. 382, p. 54—56.
12. Wei B.Q., Vajtai R., Ajayan P.M. Appl. Phys. Letters, 2001, v. 79, № 8, p. 1172—1174.
13. Walters D.A., Casavant M.J., Qin X.C., Huffman C.B. e. a. Chem. Phys. Lett., 2001, v. 338, p. 14—20.
14. Шульга Ю.М., Башкин И.О., Крестинин А.В., Мартыненко В.М. и др. Письма в ЖЭТФ, 2005 (в печати).
15. J. of Nanoscience and Nanotechnology, A Special Issue on Single-Walled Carbon Nanotubes Growth Mechanism, 2004, v. 4, № 4.
16. Scott C.D., Arepalli S., Nikolaev P., Smalley R.E. Appl. Phys. A, 2001, v. 72, p. 573—580.
17. Jost O., Gorbunov A.A., Moeller J., Pompe W. e. a. J. Phys. Chem. B, 2002, v. 106, p. 2875—2883.
18. Maruyama S., Yamaguchi Y., Kohno M., Yoshida T. Fullerene Sci. Technol., 1999, v. 7, № 4, p. 621—639.
19. [http://www.smalltimesmedia.com/document\\_display.cfm?document\\_id=5671](http://www.smalltimesmedia.com/document_display.cfm?document_id=5671)