

Исследование нанотрубочных 3D-композитов, полученных под действием лазерного излучения

С.А.Агеева, И.И.Бобринецкий, В.И.Конов, В.К.Неволин, В.М.Подгаецкий, О.В.Пономарева, В.В.Савранский, С.В.Селищев, М.М.Симунин

Изучены условия создания 3D-нанокompозитов путем самосборки под действием непрерывного лазерного излучения ближнего ИК диапазона. Исследованы четыре типа многослойных и однослойных углеродных нанотрубок, изготовленных методами химического осаждения из газовой фазы путем диспропорционирования на Fe-кластерах и методом термического катодного распыления в инертном газе. Композиты из водных растворов бычьего сывороточного альбумина изготавливались с помощью лазерного облучения, продолжающегося вплоть до испарения растворителя белка и получения однородного черного материала – модифицированного альбумина, армированного нанотрубками. Консистенция материала могла варьироваться от пастообразной до стеклообразной. Методами атомно-силовой микроскопии исследован характер топографии наноматериалов. Нанокompозиты представляли собой объемную квазипериодическую структуру из практически круглых или торообразных глобул диаметром 200–500 нм, видимая высота которых составляла 30–40 нм. Внутренняя квазипериодическая структура могла проявляться сквозь микро-разрывы поверхности композитов. Плотность нанокompозитов была примерно на 20 % больше, а твердость в 3–5 раз выше, чем у мелкокристаллического порошка альбумина.

Ключевые слова: нанотрубки, объемный композит, лазер.

1. Введение

Одна из актуальных проблем нанонинженерии состоит в поиске путей построения объемных (3D) макроскопических композитов, что может открыть возможности создания материалов на основе нанобъектов, обладающих уникальными свойствами. Обычно же приходится иметь дело с практически плоскими двумерными структурами, состоящими из углеродных нанотрубок (УНТ) на ориентирующих кремниевых подложках, которые используются в разнообразных электронных устройствах: автоэмиссионных дисплеях, молекулярных конденсаторах и т. п. [1–3]. Исключением являются гели, получаемые при перемешивании УНТ с ионными жидкостями [4, 5], и нанобумага на полимерной и титановой основе с УНТ [6, 7].

В отсутствие таких ориентирующих факторов, как электрическое или магнитное поле, УНТ (в особенности однослойные углеродные нанотрубки – ОУНТ) группируются в неупорядоченные конгломераты (сростки), удерживаемые сравнительно слабыми ван-дер-ваальсовыми силами (энергия связи ~ 5 кДж/моль [2]). Для разрушения (распутывания) сростков УНТ могут использоваться различные физико-химические методы [8, 9].

А.А.Агеева. ФГУ «ГНЦ лазерной медицины», Россия, 121165 Москва, ул. Студенческая, 40; e-mail: geinic@yandex.ru

И.И.Бобринецкий, В.К.Неволин, В.М.Подгаецкий, С.В.Селищев, М.М.Симунин. Московский государственный институт электронной техники (технический университет), Россия, 124498 Москва, Зеленоград, пр. 4806, д. 5; e-mail: podgaetsky@yandex.ru

В.И.Конов, В.В.Савранский. Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: vik@nsc.gpi.ru

О.В.Пономарева. Научно-производственная фирма «ДЕЛТАРУС», Россия, Моск. обл., 141700 Долгопрудный, Лихачевский пр, 5б; e-mail: ponomareva.05@mail.ru

Поступила в редакцию 12 марта 2008 г., после доработки – 27 ноября 2008 г.

УНТ, в принципе, кажутся наиболее подходящим материалом для создания 3D-нанокompозитов путем самосборки при условии первоначального переориентирования конгломератов нанотрубок. При этом одна из недостающих координат создаваемого нанотрубочного каркаса может быть задана лазерным излучением, влияние которого в данном случае должно, в частности, конкурировать с действием ван-дер-ваальсовых сил.

В [10] описан способ получения объемных нанокompозитов при воздействии лазерного излучения на диспергирующие водные растворы белков – бычьего (БСА) и человеческого (ЧСА) сывороточного альбумина, к которым добавлено небольшое количество УНТ. При выпаривании воды вследствие излучательного нагрева рабочих растворов возникает модифицированный черный альбуминовый продукт, армированный УНТ. Квазиупорядоченность структуры получаемых нанокompозитов пока не находит достаточно полного объяснения. Возможное влияние ориентирующего действия лазерного излучения на упорядоченность нанокompозитов требует дальнейшего изучения.

Выбор альбуминовой составляющей растворов обусловливался достижением первоначального «склеивания» получаемых продуктов, а также имеющимися данными об успешном применении растворов альбумина для лазерной сварки биологических тканей [11–13]. Использование альбумина способствует также заметному снижению сегментации растворов УНТ по сравнению с водными растворами нанотрубок вследствие увеличения вязкости среды при возможной функционализации (присоединение функциональных групп к УНТ) альбумином [2].

2. Материалы и методы

В настоящей работе использовались несколько типов УНТ: многослойные – МУНТ I [14] и II [15], изготовлен-

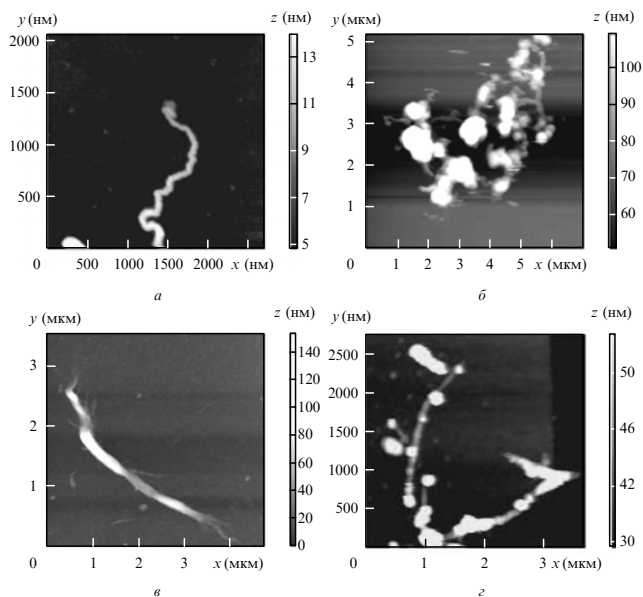


Рис.1. Топограммы углеродных нанотрубок МУНТ I (а), МУНТ II (б), ОУНТ III (в) и ОУНТ IV (г), полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47.

ные методом каталитического пиролиза, однослойные – ОУНТ III [16], созданные методом HiPCO, и ОУНТ IV [17], полученные дуговым методом.

Технология получения МУНТ I и II основана на термокаталитической диссоциации углеродсодержащей парогазовой смеси на металлических катализаторах (CVD-процесс). МУНТ I изготавливались на никелевом катализаторе в камере, внутренняя часть которой делалась из керамики с низкой теплопроводностью, а внешняя – из жаропрочной стали. В камеру, откачиваемую до давления $P \sim 50$ мбар, напускались пары этанола, нагретые до температуры $\sim 600^\circ\text{C}$. Наружный диаметр D нанотрубок (рис.1,а) составлял 3 – 30 нм.

Производственная технология получения МУНТ II («Таунит») предусматривала использование пропан-бутановой смеси, нагретой до температуры $600\text{--}680^\circ\text{C}$. После кислотной отмывки нанотрубки с $D = 20\text{--}40$ нм при средней длине $L \geq 2$ мкм (рис.1,б) имели достаточно высокую чистоту. Продукт хорошо диспергировался, не расплылся и не слёживался при длительном хранении, однородно распределялся в органических и неорганических жидких средах в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ).

ОУНТ III производились путём диспропорционирования на Fe-кластерах, получаемых с использованием катализатора $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в потоке двуокси углерода, которая проходила под высоким давлением через нагретый реактор. Нанотрубки (рис.1,в) путём фторирования очищались от примеси катализатора до атомного содержания 1 % – 3.5 % Fe. Размеры ($L \sim 1$ мкм, $D = 0.7\text{--}1.4$ нм) нанотрубок могли варьироваться за счёт изменения давления CO_2 .

В камеры для изготовления ОУНТ IV (NanoCarbLab), откачиваемые до давления $\sim 10^{-4}$ Па, напускался инертный газ (аргон или гелий), после чего в них зажигался разряд, вызывавший термическое распыление графитового катода. В анод добавлялись небольшие количества переходных и редкоземельных металлов, служивших катализатором процесса. Массовая доля однослойных нанотрубок (рис.1,г) составляла $\sim 80\%$.

Анализ пространственной структуры УНТ и наноконструктов проводился с помощью сканирующих зондовых микроскопов Solver P4 и P47, в которых при помощи лазерной оптической системы регистрировалось отклонение микрозонда, определяемое топографией и другими физическими свойствами поверхности исследуемых объектов.

Внутренняя структура исследованных УНТ представлена на рис.1. Видно, что диаметр МУНТ заметно (на единицы нанометров) превышает диаметр ОУНТ, тогда как длина нанотрубок может составлять (и превышать) несколько микрометров. На рис.1,в,г на поверхности ОУНТ видны включения (скорее всего, частиц аморфного углерода).

Исследованные УНТ вводились в водный раствор БСА (концентрация 20 % – 25 %), приготовленный путем перемешивания в магнитной мешалке и (или) путем диспергирования в ультразвуковой бане в течение нескольких часов при температуре, немного превышающей комнатную.

Концентрация нанотрубок в рабочих растворах, приготовленных аналогично растворам БСА, составляла 1 – 3 г/л. Осуществлялось также декантирование (удаление осадка) растворов и их обработка при введении ПАВ.

3. Результаты и обсуждение

Контроль качества рабочих растворов производился путем измерения их плотности и вязкости и регистрации спектров поглощения (рис.2, 3). Видно, что в диапазоне длин волн от УФ до ближнего ИК ($\lambda = 400\text{--}1000$ нм) оптическая плотность растворов практически монотонно убывает с увеличением длины волны (рис.2). Плотность растворов растет с увеличением температуры T (рис.3,а), а кинематическая вязкость снижается, достигая насыщения при $T > 25^\circ\text{C}$ (рис.3,б). Свойства растворов, находящихся в комнатном холодильнике, сохранялись в течение нескольких недель.

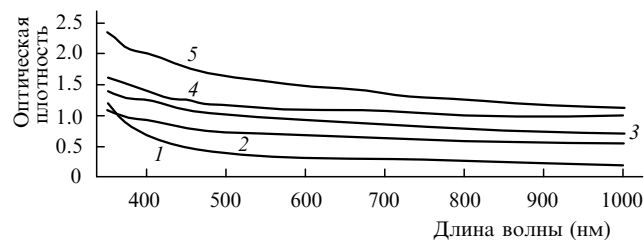


Рис.2. Спектры поглощения 25 %-ных водных рабочих растворов БСА с углеродными нанотрубками МУНТ I (3), МУНТ II (5), ОУНТ III (1) и ОУНТ IV (4; 2 – декантированный раствор). Толщина слоя раствора 2 мм, концентрация нанотрубок 1 (3), 2 (1, 2, 4) и 3 г/л (5).

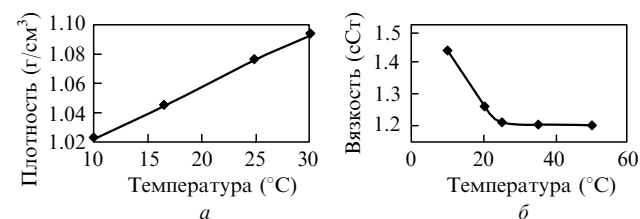


Рис.3. Зависимости плотности (а) и кинематической вязкости (б) от температуры 25 %-ного водного раствора БСА с углеродными нанотрубками МУНТ II. Толщина слоя раствора 2 мм, концентрация нанотрубок 3 г/л.

Экспериментальная установка для облучения растворов включала в себя источник лазерного излучения, преобразователь, состоящий из штатива с цапговым зажимом для фиксации и закрепления волоконного световода и термопары, и столик со стаканом (подставка для облучаемых образцов). В комплект установки входили также дистанционный электронный термометр измеритель температуры (мультиметр DT 832) и дистанционный инфракрасный термометр Opttris MiniSight. Источник излучения представлял собой непрерывный диодный лазер ЛМП «ИРЭ-Полус» ($\lambda_g = 0.97$ мкм, $P \sim 10$ Вт) с оптоволоконным выводом, снабженный зеленым прицельным лазером ($\lambda_g = 0.53$ мкм) [18]. Облучаемый раствор находился (в отсутствие перемешивания) в стеклянной пробирке диаметром ~ 20 мм.

Лазерный пучок, диаметр которого на поверхности раствора совпадал с диаметром пробирки, направлялся сверху вдоль ее оси, и облучение продолжалось вплоть до испарения жидкости и получения однородного чёрного нанокompозита на дне пробирки. В то время как для чистого БСА температура денатурации составляет $60-70$ °С, получаемый нанокompозит монолитен и при более высокой температуре (до ~ 200 °С).

Качество полученного наноматериала – однородность окрашивания и отсутствие белесых областей денатурированного альбумина, а также его твердость (см. ниже) – зависело от интенсивности и длительности облучения, причем консистенция материала могла варьироваться от резиноподобной (при сравнительно малой дозе облучения) до стеклообразной. Масса получаемого продукта была на 20% – 70% меньше массы исходного раствора.

Результаты лазерного облучения представлены на рис.4, где показана топография образцов нанопродуктов, которые готовились путем механического растирания на кремниевой подложке либо путем размазывания (и высушивания) капли размоченного образца между двумя подложками.

Топограммы были получены методом атомно-силового микроскопии при сканировании кантилевера, который колебался над сканируемой поверхностью наноматериала.

Светлые области соответствуют возвышенностям, тёмные области – углублениям (по направлению к наблюдателю).

Как видно из рис.4,а–г, наноматериалы на основе МУНТ I и МУНТ II представляют собой объёмную квазипериодическую структуру из практически круглых или торообразных глобул диаметром $200-500$ нм с видимой высотой $30-40$ нм.

Для устранения возможного наличия в нанокompозитах бактериального материала проводились их УФ облучение (лампой ПРК-4 в течение 3 мин с расстояния ~ 20 см) и иодирование (при нахождении в течение 3 мин в пробирке с кристаллами иода объемом ~ 10 мл). Топограммы облученных (рис.3,в) и иодированных наноматериалов на основе МУНТ I были подобны топограмме исходного образца (рис.3,а), что свидетельствовало о малой вероятности заражения образцов.

При исследовании наноматериалов на основе ОУНТ вид топограмм был более сложным. Для ОУНТ III (рис.3,д–жс) внутренняя квазипериодическая структура проявлялась сквозь микроразрывы поверхности материалов. В случае ОУНТ IV (рис.4,з) периодичность структуры была частичной.

Как отмечалось в [10], можно предположить, что видимые в структуре наноматериалов глобулы (рис.4,а–в) и подобные фрагменты на рис.4,д,з могут быть связаны с наличием в композите свернутых УНТ. Слой материала, разделяющего нанотрубки, представляет собой альбумин, армированный УНТ.

Для измерения плотности ρ нанокompозитов образцы каждого материала ($10-15$ шт.) в виде небольших кусков с линейными размерами $3-4$ мм предварительно высушивались при комнатной температуре. С помощью аналитических весов измерялась масса образцов, и затем они погружались в измерительный цилиндр, который до половины заполнялся бензином высокой степени очистки (марки «Галоша»). По мерной шкале вычислялся объём образцов.

Экспериментальные значения ρ , соответствующие доверительной вероятности $\alpha = 0.9$, представлены в табл.1, из которой следует, что значения ρ близки для всех об-

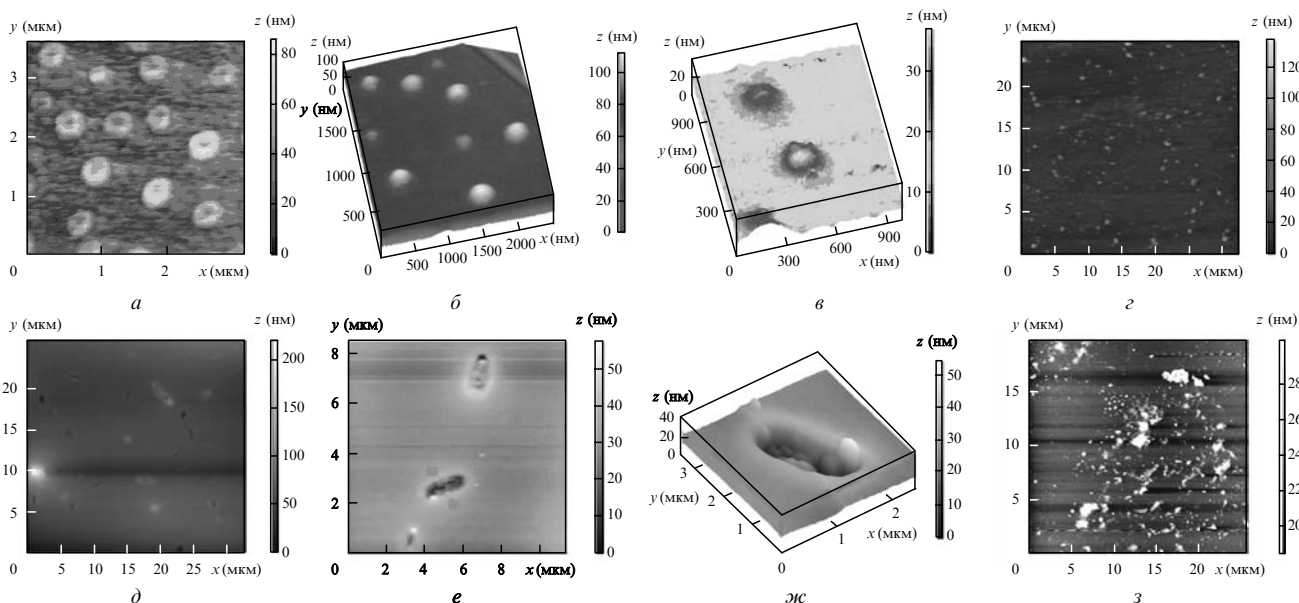


Рис.4. Топограммы наноматериалов на основе МУНТ I (а–в), МУНТ II (г), ОУНТ III (д–жс) и ОУНТ IV (з), полученные с помощью сканирующих зондовых микроскопов Solver P7 (б,в) и Solver P47 (а, г–з), в том числе после иодирования (б) и УФ обработки (в).

Табл.1. Плотность и твердость нанокompозитов.

Материал	Плотность (кг/м ³)	Твердость (МПа)
МУНТ I	1220±80	140 – 180
МУНТ II	1200 – 1300	150 – 250
ОУНТ III	1250	130 – 200
ОУНТ IV	1200 – 1300	150±20
Альбумин БСА	1110	50 – 60
Полиметилметакрилат	1160	200 – 300

разцов и на 10 % – 20 % выше, чем у мелкокристаллического порошка альбумина.

Измерение (по Виккерсу) твёрдости H_V нанокompозитов проводились на микротвердомере ПМТ-3 методом вдавливания в испытываемый материал алмазного наконечника в виде четырёхгранной пирамиды с квадратным основанием. Для крепления образцов использовались подложки из текстолита, в которых делалась канавка, где эпоксидным клеем «Супермонолит» закреплялись предварительно отполированные образцы. Подложки с образцами прикреплялись к координатному столику микротвердомера под лифтом с алмазным наконечником. При этом строго соблюдалась параллельность поверхности образца и основания подложки. Лифт нагружался грузами массой от 0.5 до 200 г и опускался на поверхность образца, на которой алмазный наконечник оставлял след в виде пересекающихся диагоналей квадрата.

Экспериментальные значения H_V , соответствующие доверительной вероятности $\alpha = 0.9$, представлены в табл.1. Видно, что для исследованных нанокompозитов $H_V = 130 – 250$ МПа, что в 3 – 5 раз выше, чем у альбумина, и сопоставимо с твердостью широко распространенного полимерного материала полиметилметакрилата (оргстекло). Наблюдаемый в эксперименте некоторый разброс значений H_V может быть связан с неоднородностью нанокompозитов. Помимо этого их твердость зависела и от степени высушивания.

Данные микроскопических исследований наноматериалов свидетельствуют о наличии в них частиц микронного размера, способных исказить предполагаемую внутреннюю структуру нанотрубочного каркаса. Аналогичный вывод о недостаточной чистоте использованного нанотрубочного материала может быть сделан на основании анализа спектров поглощения рабочих растворов (см. рис.2). В этих спектрах отсутствуют полосы, характерные для спектров УНТ с металлическими и полупроводниковыми свойствами. Таким образом, большое значение для достижения высокого качества исследованных

материалов имеют тщательный подбор и очистка их нанотрубочных компонентов.

Следует отметить, что альтернативные способы приготовления нанокompозитов из белкового раствора альбумина с УНТ (с использованием термического и ультразвукового методов) не дали положительного результата ввиду чешуйчатого распада альбумина без связывания с нанотрубками. Объёмные композиты могут быть получены и при обработке водных растворов БСА с УНТ ультразвуком (мощность ~ 0.5 кВт в течение ~ 10 ч) или при термостатировании (при температуре 50°C в течение $50 – 70$ ч), но в этом случае композит получается ломким, со слоистой чешуйчатой структурой, а альбумин в нем практически не связан с нанотрубками (рис.5). На этом рисунке показан также нанокompозит, полученный лазерным методом из водного раствора БСА с нанотрубками ОУНТ IV. Нанокompозиты на основе всех исследованных УНТ хранятся при комнатной температуре (или в холодильнике) в течение одного года без видимых изменений их свойств.

4. Заключение

В результате исследования воздействия лазерного излучения на водный раствор альбумина с углеродными нанотрубками получены 3D-нанокompозиты с нанотрубочным каркасом в модифицированном альбумине. Выявлена квазиупорядоченность структуры нанокompозитов, что может быть следствием ориентирующего действия лазерного излучения, направляемого вертикально к поверхности жидкости. Плотность нанокompозитов на 10 % – 20 % выше, чем у мелкокристаллического порошка альбумина, а их твердость в 3 – 5 раз превышает твердость альбумина и сопоставима с твердостью полиметилметакрилата.

Бесконтактный лазерный метод получения объемного квазипериодического наноматериала из дисперсного водно-белкового раствора нанотрубок может быть использован для изготовления материала, заполняющего хирургические имплантаты. К преимуществам метода относятся отсутствие возможного внесения патологической флоры в состав нанокompозитов, а также его значительная вариабельность.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проекты № 02.513.11.3425), а также РФФИ (грант № 06-08-00624).

Авторы признательны Е.Д.Образцовой за обсуждение результатов работы и М.А.Тавризовой за проведение экспериментов.



Рис.5. Внешний вид нанокompозита, полученного лазерным методом (а), и распавшихся композитов на основе нанотрубок МУНТ II, полученных с помощью ультразвукового (б) и термостатического (в) методов.

1. Харрис П. *Углеродные нанотрубки и родственные структуры* (М.: Техносфера, 2003).
2. Раков Э.Г. *Нанотрубки и фуллерены* (М.: Университетская книга, Логос, 2006).
3. Morinobu E., Takuya H., Yoong Ahn K., Hiroyuki M. *Jap. J. Appl. Phys.*, **45**, 4883 (2006).
4. Fukushima T., Kosaka A., Ishimura Y., Yamamoto T., Takigawa T., Ishii N., Aida T. *Science*, **300**, 2072 (2003).
5. Баженов А.В., Фурсова Т.Н., Колесников Н.Н., Борисенко Д.Н., Тимонина А.В., Туранов А.Н., Баулин В.Е., Долганов П.В., Осипян Ю.А. *Изв. РАН. Сер. физич.*, **71**, 684 (2007).
6. Dong W., Cogbill A., Zhang T., Ghosh S., Tian Z.R. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 16819 (2006).
7. Sirivisoot S., Yao C., Xiao X., Sheldon B.W., Webster T.J. *Nanotechnology*, **18**, 365102 (2007).
8. O'Connell M.J., Bachilo S.M., Huffman C.B., Moore V.C., Strano M.S., Haroz E.H., Rialon K.I., Boul P.J., Noon W.H., Ma C.K.J., Hauge R.H., Weisman R.B., Smalley R.E. *Science*, **297**, 593 (2002).
9. Таусенев А.В., Образцова Е.Д., Лобач А.С., Чернов А.И., Конов В.И., Конященко А.В., Крюков П.Г., Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **37**, 205 (2007).
10. Подгаецкий В.М., Савранский В.В., Симунин М.М., Кононов М.А. *Квантовая электроника*, **37**, 801 (2007).
11. Неворотин А.И. *Введение в лазерную хирургию* (С.-П.: Спецлит, 2000).
12. Simhon D., Halpern M., Brosh T., Vasilyev T., Ravid A., Tennenbaum T., Nero Z., Katzir A. *Annals Surgery*, **245**, 206 (2007).
13. Агеева С.А., Подгаецкий В.М., Селищев С.В., Титкова Д.А., Томилова Л.Г. *Медицинская техника*, № 2, 20 (2007).
14. Бобринецкий И.И., Неволин В.К., Симунин М.М. *Химическая технология*, **8**, 58 (2007).
15. Ткачев А.Г., Мищенко С.В., Артемов В.Н., Негров В.Л., Блинов С.В., Турлаков Д.А., Меметов Н.Р. *Нанотехника*, № 2, 17 (2006).
16. Shofner M.L., Khabashesku V.N., Barrera E.V. *Chem. Mater.*, **18**, 906 (2006).
17. www.nanocarblab.com.
18. Минаев В.П. *Квантовая электроника*, **35**, 976 (2005).