

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра Инженерной физики

Нұрғалиев Ілияс Есімұлы

Синтез углеродных нанотрубок на никелевом катализаторе методом
плазмохимического осаждения

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Специальность 5В071000 – Материаловедение и технология новых
материалов

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра инженерной физики

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой ИФ

Д-р философии (PhD)

 Р.Е. Бейсенов

«25» мая 2021г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: «Синтез углеродных нанотрубок на никелевом катализаторе методом плазмохимического осаждения»

по специальности 5В071000 – Материаловедение и технология новых материалов,

Выполнил

Нұрғалиев І.Е.

Рецензент:
Заведующий лабораторией (PhD),
РГП «Институт проблем горения»

 Султанов Ф.Р.

«27» мая 2021г.

Научный руководитель:
Заведующий кафедрой ИФ
Д-р философии (PhD)

 Бейсенов Р.Е.

«25» мая 2021г.

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТИ

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра инженерной физики

5B071000 – Материаловедение и технология новых материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой ИФ

Д-р философии (PhD)

 Р.Е. Бейсенов

«25» мая 2021 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломной работы

Обучающимся: Нұрғалиев Ілияс Есімұлы

Тема: Синтез углеродных нанотрубок на никелевом катализаторе методом плазмохимического осаждения.

Утверждена приказами ректора университета 2131-б от 24.11.2020 г.

Срок сдачи законченной работы «25» мая 2021 г.

Исходные данные к дипломной работе: Работа посвящена синтезу углеродных нанотрубок на никелевом катализаторе методом плазмохимического осаждения и исследованию их морфологии.

Краткое содержание дипломной работы:

а) литературный обзор: общие сведения, методы получения, области применения;

б) Синтез углеродных нанотрубок на никелевом катализаторе методом плазмохимического осаждения;

в) анализ полученного образца: исследование морфологи с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Рекомендуемая основная литература:

1 Сухно И. В., Бузько В. Ю. Углеродные нанотрубки. Часть I. Высокотехнологичные приложения //Краснодар, –2008.–55 с. – 2008.

2 Kumar M., Ando Y. Chemical deposition of carbon nanotubes from the gas phase: an overview of the mechanism of growth and mass production // Journal of Nanosciences and Nanotechnologies. - 2010. - Т. 10. - No. 6. - С. 3739-3758.

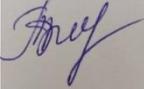
3 Martinez P. M. et al. Dual use of carbon nanotube selective coatings in evacuated tube solar collectors //Carbon. – 2017. – Т. 119. – С. 133-141.

ГРАФИК
подготовки дипломного проекта

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Литературный обзор	01.03.21 – 01.04.21	
Экспериментальная часть	01.04.21 – 20.04.21	
Анализ полученного образца	20.04.21 – 15.05.21	

Подписи

консультантов и нормоконтролёра на законченный дипломный проект
с указанием относящихся к ним разделов проекта

Наименование разделов	Консультанты И.О.Ф. (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролёр	Телешева А.Б., Доктор PhD.	«25» мая 2021г.	

Научный руководитель Бейсенов Р. Е.

Задание приняли к исполнению обучающийся Нурғалиев І. Е.

Дата

«25» мая 2021г.

АНДАТПА

Зерттеу объектісі: карбон нанотүтікшелері.

Мақсаты: карбон нанотүтікшелерін кремний субстратына түскен никель катализаторында PECVD әдісі арқылы синтездеу. Электронды сканерлейтін микроскоппен морфологиясын зерттеу.

Өзектілігі: нанотехнология - бұл нано өлшемді материалдарды шығарумен айналысатын жаңа ғылым саласы. Олардың ішінде көміртекті нанотүтікшелер (КНТ) нано ғылымдары мен технологиялар саласындағы ең перспективалы материалдардың бірін ұсынады. КНТ арқылы күн батареяларын немесе күн су жылытқыштарын жасауға болады. Қазіргі уақытта күн энергиясын фотоэлектрлік технологияның көмегімен электр энергиясына немесе жылу коллекторларын, атап айтқанда күн су жылытқыштарын (КСЖ) қолдана отырып жылу энергиясына айналдыруға болады. КСЖ жүйесінде болған күн энергиясы күн коллекторын пайдаланып жылу энергиясына айналады және жылу тасымалдағыш арқылы, мысалы, суды жылу сақтайтын ыдысқа жібереді. КСЖ-нің ең маңызды бөлігі - күн сәулесін таңдайтын жабын ; бұл түсетін күн радиациясын жылуға айналдыратын белсенді ингредиент, сондықтан оның энергия түрлендіру тиімділігі құрылғының жалпы пайдалылығымен ажырамас болып табылады. Күн жылу энергиясын оңтайлы түрлендіру үшін күн сәулесін таңдайтын жабын күн спектрінің толқын ұзындығын және қара дененің сәулеленуін ажыратуы керек. Көміртекті нанотүтікшелердің маңызды қасиеттерінің бірі - олардың жақсы шағылыстырғыш қабілеті мен сіңірілуі. Нәтижесінде оны күн сәулесімен таңдалған жабын ретінде пайдалануға болады.

АННОТАЦИЯ

Объект исследования: углеродные нанотрубки.

Цель работы: синтезировать углеродных нанотрубок методом PECVD на никелевом катализаторе осажденным на кремневой подложке. Исследовать морфологию с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Актуальность работы: нанотехнологии – это новая область науки, которая занимается производством материалов наноразмеров. Из них углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой один из самых многообещающих материалов в области нанонауки и технологий. УНТ можно будет использовать для создания солнечных элементов или солнечных водонагревателей. В настоящее время солнечная энергия может быть преобразована в электрическую с помощью фотоэлектрической технологии или в тепловую с помощью тепловых коллекторов, в частности солнечных водонагревателей (СВН). В системе СВН падающая солнечная энергия преобразуется в тепловую с помощью солнечного коллектора и передается через теплоноситель, например воду, в резервуар для хранения тепла. Наиболее важной частью СВН является солнечное селективное покрытие (ССП); это активный компонент, который преобразует падающее солнечное излучение в тепло, и его эффективность преобразования энергии, следовательно, является неотъемлемой частью полезности устройства в целом. Для оптимального преобразования солнечной тепловой энергии СПП должен различать длины волн солнечного спектра и излучения черного тела. Одним из важных свойств углеродных нанотрубок является то, что они могут обладать хорошим коэффициентом отражения и поглощения. Благодаря этому его можно использовать как солнечное селективное покрытие.

ABSTRACT

Research object: carbon nanotubes.

Project aim: to synthesize carbon nanotubes by PECVD on a nickel catalyst deposited on a silicon substrate. Research morphology with a scanning electron microscope.

Actuality of the work: nanotechnology is a new field of science that deals with the production of nano-sized materials. Of these, carbon nanotubes (CNTs) represent one of the most promising materials in the field of nanoscience and technology. CNTs can be used to create solar cells or solar water heaters. Currently, solar energy can be converted to electrical energy using photovoltaic technology or thermal energy using thermal collectors, in particular solar water heaters (SVH). In an SVH system, incident solar energy is converted into thermal energy using a solar collector and transferred through a heat carrier, such as water, to a heat storage tank. The most important part of the SVH is solar selective coating (SSC); it is an active ingredient that converts incident solar radiation into heat, and its energy conversion efficiency is therefore integral to the overall utility of the device. For optimal conversion of solar thermal energy, the SSC must distinguish between the wavelengths of the solar spectrum and black body radiation. One of the important properties of carbon nanotubes is that they can have good reflectivity and absorption. As a result, it can be used as a solar selective coating.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
1 Литературный обзор	10
1.1 Углеродные нанотрубки	10
1.2 Получение углеродных нанотрубок	15
1.3 Свойства и потенциальные области применения	22
2 Экспериментальная часть	32
2.1 Подготовка подложки	32
2.2 Магнетронное распыление	32
2.3 Сканирующая электронная микроскопия (SEM)	34
2.4 Синтез углеродной нанотрубки	36
3 Анализ полученного образца	38
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	39
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	40

ВВЕДЕНИЕ

В этой работе мы синтезировали УНТ с помощью метода PECVD и изучили морфологию с помощью сканирующего электронного микроскопа. Так же мы рассматриваем зависимость соотношения потоков газов при синтезе. Мы рассмотрели возможные применения в аэронавтике, космонавтике, медицине и в других областях.

Нанотехнология – это обширная область исследований, которая является новейшей и передовой производственной технологией, набирающей популярность во всем мире. Он имеет дело с различными материалами, производимыми в нанометровом масштабе с помощью различных химических и физических методов. Все больший интерес в области нанотехнологий вызывают нано структурированные материалы, составляющие основу нанотехнологий. Наноматериалы имеют размеры менее 100 нм. Эта широкая группа материалов обеспечивает доступ к различным новым вариантам магнитных, электронных, механических или оптических свойств.

С момента их открытия в 1991 году (Иидзима) интерес научного сообщества и промышленности к углеродным нанотрубкам (УНТ) резко возрос. Углеродные нанотрубки обладают такими свойствами, как высокая тепловая и электрическая проводимость, механическое сопротивление, низкая плотность и настраиваемая полупроводимость, что делает их полезными в различных промышленных применениях, таких как компоненты в электронике, устройствах хранения энергии, солнечных элементах, датчиках и в качестве наполнителя в полимерных композитах в механических приложениях. Сегодня ежегодный мировой рынок УНТ оценивается в сотни тонн. Углеродные нанотрубки в основном используются в качестве компонентов электродов в литиевых батареях или в качестве наполнителя для электрического разряда в композитах. Поскольку физические свойства УНТ во многом зависят от их структуры, исследователи стремятся создавать различные типы инженерных УНТ с индивидуальными физико-химическими характеристиками. Следовательно, углеродные нанотрубки следует рассматривать не как одно вещество, а как семейство различных материалов.

Углеродные нанотрубки вызвали большой интерес в связи с их применением в медицине. Было показано, что, как и фуллерены, УНТ быстро пересекают клеточные мембраны, и поэтому они были предложены в качестве нановекторов. Для этого применения УНТ необходимо модифицировать, чтобы повысить их совместимость с водой и связать другие объекты, такие как лекарства или биомолекулы. Кроме того, некоторые авторы предложили использовать УНТ в производстве альтернативных искусственных твердых тканей, материалов тканевых каркасов для формирования костей, микрокатетеров и в качестве субстратов для роста нейронов при расстройствах нервной системы [5].

1 Литературный обзор

1.1 Углеродные нанотрубки

Нанотрубки относятся к многообещающей группе наноматериалов. Хотя многие другие нанотрубки на основе бора и молибдена были широко заявлены, в настоящее время углеродные нанотрубки являются наиболее важной группой. Углеродные нанотрубки содержат один или несколько концентрических графитоподобных слоев диаметром от 0,4 нм до десятков нанометров. Область углеродных нанотрубок была открыта Иидзимой в 1991 году путем раннего экспериментального наблюдения углеродных нанотрубок с помощью просвечивающей электронной микроскопии и последующих отчетов об условиях синтеза больших количеств нанотрубок.

Нанотрубки состоят из нескольких десятков графитовых оболочек (так называемых многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ)) с разделением между соседними оболочками 0,34 нм, диаметрами 1 нм и высоким отношением длина / диаметр. В целом углеродные нанотрубки обычно имеют диаметр от <1 нм до 50 нм. Их длина обычно составляет несколько микрон, но недавние достижения сделали нанотрубки намного длиннее и измеряются в сантиметрах. Лист графена можно свернуть более чем одним способом, создавая различные типы углеродных нанотрубок. Таким образом, углеродные нанотрубки можно разделить на категории по их структуре:

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ)

Большинство однослойных нанотрубок (ОУНТ) имеют диаметр, близкий к 1 нанометру, а длина трубки может быть во много миллионов раз больше. Структуру ОУНТ можно концептуально представить, обернув слой графита толщиной в один атом, называемый графеном, в бесшовный цилиндр. Способ обертывания листа графена представлен парой индексов (n , m), называемых хиральным вектором.

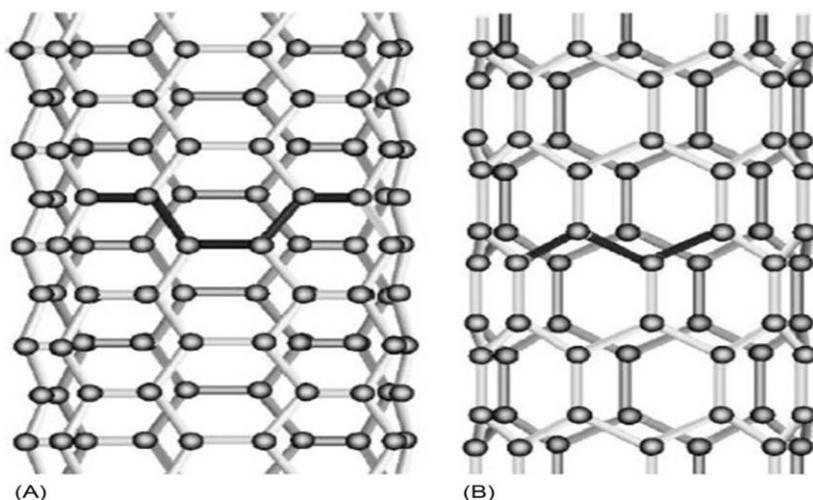


Рисунок 1 – Типы однослойных углеродных нанотрубок:

a – типа «кресло»; z – типа «зигзаг» [4]

Целые числа n и m обозначают количество единичных векторов вдоль двух направлений в сотовой кристаллической решетке графена. Если $m = 0$, нанотрубки называются «зигзагом», который назван в честь рисунка шестиугольников, когда мы движемся по окружности трубки. Если $n = m$, нанотрубки называются «креслом», что описывает один из двух подтверждающих элементов, циклогексена – это шестиугольник из атомов углерода (рисунок 1). В противном случае их называют «хиральными», в которых значение m находится между зигзагообразной и кресельной структурами (рисунок 2) [2].

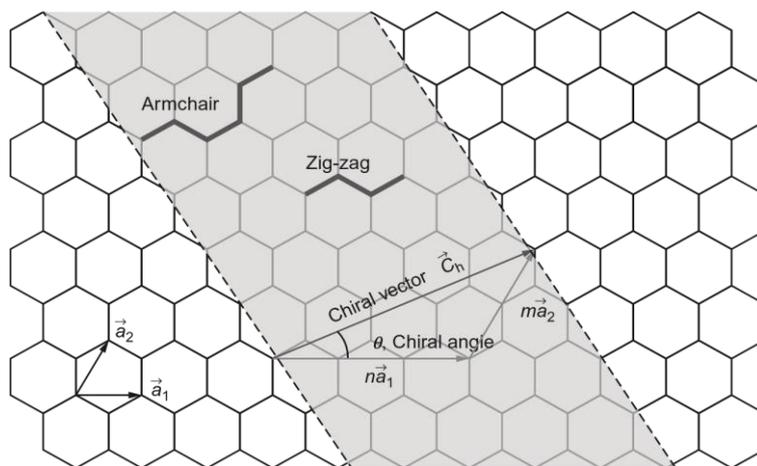


Рисунок 2 – Принципиальная схема, показывающая, как гексагональный лист графита свертывается с образованием углеродной нанотрубки [4]

Хиральность характеризуется двумя целыми числами (m, n) , которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником в начале координат [1].

Хиральность, в частности определяет электрические свойства нанотрубок.

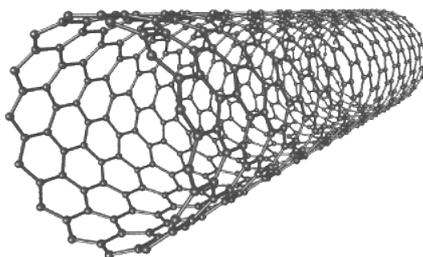


Рисунок 3 – Идеальная однослойная углеродная нанотрубка [2]

Индексы хиральности однослойной нанотрубки (m, n) однозначным образом определяют ее диаметр D . Эта связь очевидна и показана в формуле (1):

$$D = \sqrt{m^2 + n^2} - nm \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi} \quad (1)$$

где $d_0 = 0,142$ нм – это расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. На рисунке 3 показана идеальная схема ОУНТ.

Многослойные углеродные нанотрубки

Есть две модели, которые можно использовать для описания структуры многослойных нанотрубок (рисунок 4). В модели «Русская матрешка» листы графита расположены концентрическими цилиндрами, например однослойная нанотрубка (ОУНТ) внутри другой однослойной нанотрубки большего размера. В модели «Пергамент» один лист графита свернут вокруг себя, напоминая свиток пергамента или свернутую газету. Расстояние между слоями в многослойных нанотрубках близко к расстоянию между слоями графена в графите, примерно $3,3 \text{ \AA}$ (330 пм). Здесь следует подчеркнуть особое место двустенных углеродных нанотрубок (ДУНТ), поскольку их морфология и свойства аналогичны ОУНТ, но их устойчивость к химическим веществам значительно улучшена (рисунок 5). Это особенно важно, когда требуется функционализация для добавления новых свойств УНТ. В случае ОУНТ ковалентная функционализация разрывает некоторые двойные связи $C = C$, оставляя «дыры» в структуре на нанотрубке и, таким образом, изменяя как ее механические, так и электрические свойства. В случае ДУНТ модифицируется только внешняя стена. Синтез ДУНТ в граммах был впервые предложен в 2003 году методом CCVD, основанным на селективном восстановлении растворов оксидов в метане и водороде [2].

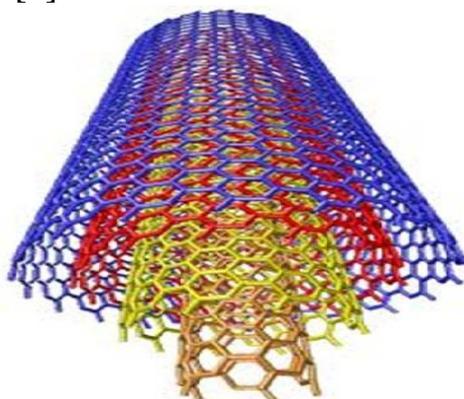


Рисунок 4 – Многослойная углеродная нанотрубка [2]

Здесь следует подчеркнуть особое место двустенных углеродных нанотрубок (ДУНТ), поскольку их морфология и свойства аналогичны ОУНТ, но их устойчивость к химическим веществам значительно улучшена (рисунок 5). Это особенно важно, когда требуется функционализация для добавления новых свойств УНТ. В случае ОУНТ ковалентная функционализация разрывает некоторые двойные связи $C = C$, оставляя «дыры» в структуре на нанотрубке и,

таким образом, изменяя как ее механические, так и электрические свойства. В случае ДУНТ модифицируется только внешняя стена. Синтез ДУНТ в граммах был впервые предложен в 2003 году методом CCVD, основанным на селективном восстановлении растворов оксидов в метане и водороде [2].

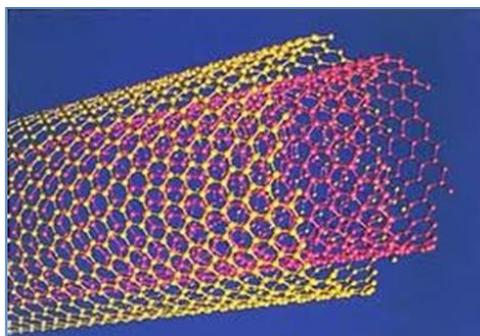


Рисунок 5 – Двустенная углеродная нанотрубка [2]

Свойства фуллеренов и нанотрубок кроется в особенностях электронной и атомной структур их соединения. Если в «классических» плоских структурах σ - и π -связи геометрически являются ортогональными, то в нанотрубках и фуллеренах, за счет нулевой кривизны – нет. Это и определяет отличие и многообразие из свойств (таблица 1).

Таблица 1 – Сравнение ОСНТ и МУНТ [2]

№	ОСНТ	МУНТ
1	Однослойный графен	Многослойный графен
2	Катализатор необходим для синтеза	Может производиться без катализатора
3	Массовый синтез затруднен, так как требует атмосферных условий.	Легкий массовый синтез
4	Чистота низкая	Чистота высокая
5	Вероятность дефекта выше при функционализации	Вероятность дефекта меньше, но при возникновении, исправить его сложно.
6	Он легко скручивается и более гибкий	Сложно скрутить

Нанотор(*nanotorus*)

Нанотор теоретически описывается как углеродная нанотрубка, изогнутая в тор (форму пончика) (рисунок 6). Предполагается, что наноторы будут обладать многими уникальными свойствами, такими как магнитные моменты в 1000 раз больше, чем ожидалось ранее для определенных радиусов. Такие свойства, как магнитный момент, термическая стабильность и т. д., широко варьируются в зависимости от радиуса тора и радиуса трубки. Частицы нанотора перспективны для нано фотоники [2].

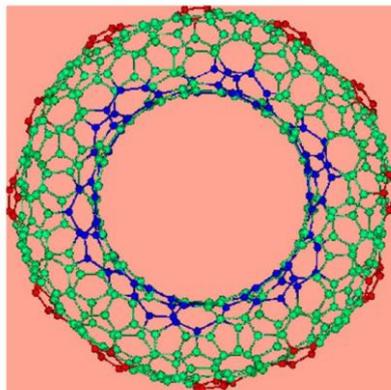


Рисунок 6 – Полная структура нанотора (**Nanotorus**) [2]

Нано-почки(*nano-buds*)

Углеродные нанопочки – это недавно созданный материал, сочетающий в себе два ранее открытых аллотропных углерода: углеродные нанотрубки и фуллерены (рисунок 7). В этом новом материале фуллереноподобные «почки» ковалентно связаны с внешними боковыми стенками нижележащей углеродной нанотрубки. Этот гибридный материал обладает полезными свойствами как фуллеренов, так и углеродных нанотрубок. В частности, они оказались исключительно хорошими излучателями поля. В композитных материалах прикрепленные молекулы фуллерена могут функционировать как молекулярные якоря, предотвращающие скольжение нанотрубок, тем самым улучшая механические свойства композита [2].

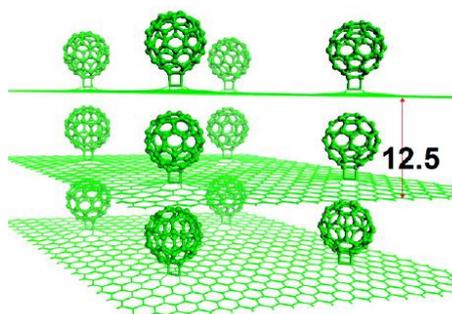


Рисунок 7 – Нано-почки (**Nano-buds**) [2]

Нано рога (*nano horns*)

Впервые о них сообщили Харрис и Иидзима. Однослойные углеродные нано рога (ОУНГ) представляют собой роговидные однослойные трубочки с коническим концом (рисунок 8). Основным преимуществом ОУНГ является то, что для синтеза не требуется катализатор, поэтому можно производить материалы высокой чистоты. Их большая площадь поверхности и отличные электронные свойства привели к многообещающим результатам их использования в качестве электродного материала для накопления энергии. В настоящее время ОУНГ широко изучаются для различных применений, таких как хранение газа, адсорбция, поддержка катализатора, система доставки лекарств, магнитно-резонансный анализ, электрохимия, применение биосенсоров, фотоэлектрические и фотоэлектрохимические элементы, фотодинамическая терапия, топливные элементы и так далее.

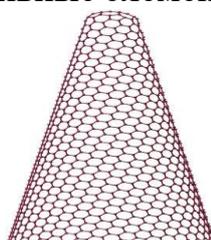


Рисунок 8 – Углеродные нано рога (**Nanohorns**) [2]

1.2 Получение углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки могут быть получены в двух формах: на подложке и в виде порошков (без подложки). Первая форма включает вертикально ориентированные УНТ (ВОУНТ). Как в электронных устройствах, так и в датчиках полупроводниковые УНТ должны взаимодействовать с подложкой. Следовательно, ВОУНТ являются наиболее интересным продуктом для этих приборов. Было предложено большое количество методов синтеза, хотя наиболее подходящими методами для массового производства являются лазерная абляция, дуговой разряд и химическое осаждение из газовой фазы (CVD).

Метод дугового разряда

В методе дугового разряда используется высокая температура, то есть (> 3000 С), необходимая для испарения атомов углерода в плазму с образованием как многослойных, так и однослойных УНТ. Принципиальная схема установки дугового разряда изображена на рисунке 9. Наличие каталитического агента не является обязательным для МУНТ, тогда как во время приготовления индивидуальных ОУНТ требуется каталитический агент, такой как кобальт, иттрий, никель, железо и т. д. Метод химического осаждения из паровой фазы включает источники углеводородов, такие как кобальт, метан, этилен и др.

Метод дугового разряда известен синтезом ОУНТ и МУНТ с высоким качеством. В исследовании Рават [71] метод дугового разряда переменного тока

используется для синтеза МУНТ. Используются два различных графитовых электрода прямоугольной формы (125x60x10) и цилиндрической формы (10x300) с чистотой 99,9%.

Когда дуга генерируется на открытом воздухе, поддерживается постоянное напряжение на протяжении всего процесса. Таким образом, в результате дугового разряда образуется сажа.

Дробление и очистка порошка:

Измельчение порошка производится с помощью машины «Pin Mill». Порошок измельчается до микронного уровня, а затем проводится дальнейшая очистка с использованием различных этапов.

Этап 1. Для сжигания аморфных углеродных материалов в измельченном порошке используется закрытая муфельная печь в течение 60 минут при температуре 620–680 °С.

Этап 2. Промывка УНТ в дистиллированной воде, промытой с помощью магнитной мешалки и фильтрованной с помощью фильтровальной бумаги.

Этап 3. Промытые УНТ обрабатывают толуолом в течение 300–330 минут. На этапах 2 и 3 удаляются растворимые примеси и фуллерены. Наконец образец сушат в воздушной печи при 80–120 °С.

Этап 4: Удаление аморфного углерода осуществляется обработкой образца жидкофазным окислением 20% перекисью водорода в течение 120 минут.

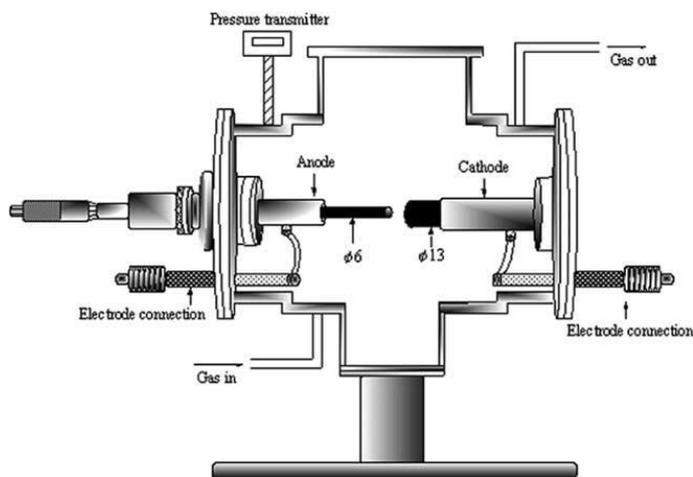


Рисунок 9 – Принципиальная схема установки дугового разряда [2]

Метод лазерной абляции (испарения)

Метод лазерной абляции предполагает испарение графита в электрической печи, нагретой до 1200°С. Чистота графита обеспечивает высокую степень чистоты получаемых продуктов и высокий коэффициент конверсии. Для биоматериалов важен высокий уровень чистоты; поэтому макроскопическая обработка также используется для улучшения качества материалов углеродных нанотрубок и для получения конкретных характеристик, таких как длина, ориентация и т. д.

Принципиальная схема метода лазерной абляции изображена на рисунке

10. Графитовая мишень помещается в трубку, которая помещается в печь при контролируемой температуре 1000 °С. Вакуумный насос используется для снижения давления в трубке до уровня ниже 200 Торр, а затем трубка заполняется потоком инертного газа, обычно аргона, со скоростью 100 кубических сантиметров в минуту. Луч лазера фокусируется на мишени и испаряет графит. Образовавшиеся атомы углерода перемещаются потоком газа и, наконец, собираются на охлаждающем устройстве, которое устанавливается на конце трубки, где образуются углеродные нанотрубки. Наличие печи необходимо для предотвращения рекомбинации атомов углерода, образующихся в процессе лазерной абляции. Следовательно, роль охлаждающего устройства очень важна, поскольку оно создает градиент температуры и делает возможным образование и рост нанотрубок. Охлаждающее устройство представляет собой металлическую поверхность с водяным охлаждением, которая обычно изготавливается из меди или стали. Конструкция охлаждающего устройства должна быть такой, чтобы она поддерживала температуру коллектора, близкую к комнатной, и позволяла воде выходить до достижения точки кипения. Кроме того, важно, чтобы конструкция охлаждающего устройства была простой, а конструкция недорогой.

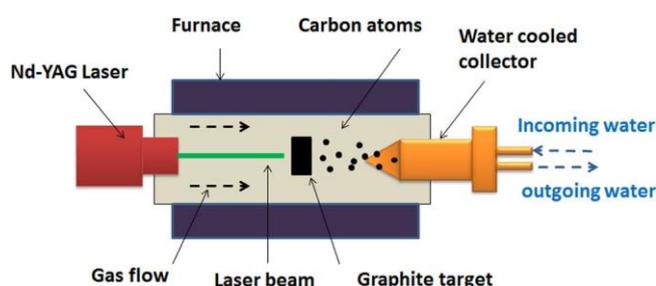


Рисунок 10 – Принципиальная схема метода лазерной абляции [30]

Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD)

МУНТ были впервые обнаружены Иидзимой методом химического осаждения из газовой фазы (CVD). Этот метод является самым древним методом, использовавшимся ранее для производства углеродных волокон. Этот метод может быть использован для синтеза как субстратных, так и свободных от субстрата УНТ.

Метод CVD заключается в каталитическом разложении углеродсодержащего газа на гомогенном или гетерогенном катализаторе. Этим методом можно изготавливать УНТ длиной до миллиметров. Однако, поскольку температуры, используемые в процессе, ниже, чем для дугового разряда и лазерной абляции, УНТ могут иметь большое количество дефектов. Принципиальная схема установки CVD изображена на рисунке 11.

Процесс включает пропускание паров углеводорода (обычно 15–60 мин) через трубчатый реактор, в котором материал катализатора присутствует при

достаточно высокой температуре (600–1200 ° C) для разложения углеводорода. На катализаторе в реакторе растут УНТ, которые собираются при охлаждении системы до комнатной температуры. В случае жидкого углеводорода (бензол, спирт и т. д.) жидкость нагревается в колбе и через нее продувается инертный газ, который, в свою очередь, переносит пары углеводорода в зону реакции. Если в качестве прекурсора УНТ будет использоваться твердый углеводород, его можно хранить непосредственно в низкотемпературной зоне реакционной трубы. Летучие материалы (камфора, нафталин, ферроценция и т. д.) напрямую превращаются из твердого вещества в пар и проводят химическое осаждение из паровой фазы, проходя над катализатором, находящимся в зоне высоких температур. Как и прекурсоры УНТ, прекурсоры катализатора в CVD могут использоваться в любой форме: твердой, жидкой или газовой, которые могут быть подходящим образом размещены внутри реактора или поданы извне. Пиролиз паров катализатора при подходящей температуре высвобождает металлические наночастицы на месте (такой процесс известен как метод плавающего катализатора). В качестве альтернативы подложки с каталитическим покрытием могут быть помещены в горячую зону печи, чтобы катализировать рост УНТ.

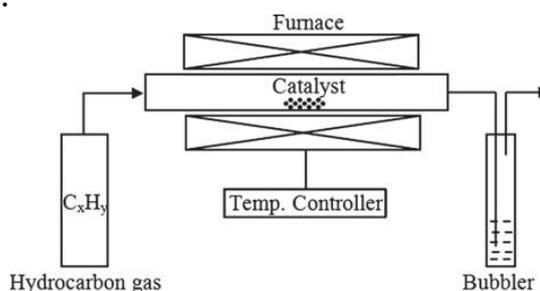


Рисунок 11 – Принципиальная схема установки CVD в простейшем виде [29]

Метод PECVD

Системы химического осаждения из паровой фазы (PECVD), усиленные плазмой, использовались для производства как ОСНТ, так и МУНТ. PECVD – это общий термин, охватывающий несколько различных методов синтеза. Обычно PECVD может быть прямым или удаленным. Системы прямого PECVD могут использоваться для производства мачт полевых излучателей МУНТ и некоторых ОСНТ. Удаленный PECVD также может использоваться для производства как МУНТ, так и ОСНТ. Для синтеза ОСНТ в системе прямого PECVD исследователи нагрели подложку до 550-850°C, использовали газовую смесь CH₄ / H₂ при мощности плазмы 900 Вт, а также внешнее магнитное поле.

Метод PECVD создает тлеющий разряд в камере или реакционной печи с помощью высокочастотного напряжения, приложенного к обоим электродам. На заземленный электрод помещается подложка. Для образования однородной пленки реакционный газ подается с противоположной пластины. Каталитический металл, такой как Fe, Ni и Co, напыляется на Si, SiO₂ или

стеклянной подложке с использованием термического химического осаждения из паровой фазы или распыления. Таким образом, PECVD, по сути, представляют собой комбинацию между плазменным ростом и синтезом CVD. В отличие от дугового разряда, лазерной абляции и солнечной печи, углерод для синтеза PECVD поступает из исходных газов, таких как CH₄ и CO, поэтому нет необходимости в твердом источнике графита. Плазма с использованием аргона используется для разложения исходных газов на C₂, CH и другие химически активные углеродные частицы (C_xH_y) для облегчения роста при низкой температуре и давлении.

Метод химического осаждения из газовой фазы, усиленный микроволновой плазмой (MPECVD), был расценен как один из наиболее многообещающих кандидатов для синтеза УНТ из-за вертикального выравнивания, большого роста площади, более низкой температуры роста, равномерного распределения тепла и хорошего контроля разные параметры роста. В литературе много сообщений о получении УНТ с помощью MPECVD. Недавно исследования Фэнг показали эффект от использования катализатора Fe в элементарной и окисленной формах. Исследования показали, что использование окисленного катализатора обеспечивает получение хорошо диспергированных наночастиц Fe для роста однородных УНТ за счет предотвращения реакции Fe-катализаторов с Ti-подложкой. В статье [5] было описано сравнительное исследование радиочастотных (RF) и импульсных источников плазмы постоянного тока для PECVD УНТ. Плазма с импульсным постоянным током имеет более высокую плотность мощности и электронную температуру, что приводит к более высокой плотности ионов и усилению ионной бомбардировки подложки. В этой работе представлены результаты по приготовлению УНТ различной морфологии. Влияние отношения метана к водороду и давления на образование УНТ исследуется с помощью SEM. УНТ с различной морфологией были приготовлены с использованием MPECVD.

Механизм роста УНТ

Механизм роста УНТ вызывает споры с момента его открытия. Основываясь на условиях реакции и анализах продуктов после осаждения, несколько групп предложили несколько возможностей, которые часто противоречат друг другу. Таким образом, до настоящего времени не существует единого механизма роста УНТ. Тем не менее, общепринятый наиболее общий механизм можно описать следующим образом. Углеводородный пар при контакте с наночастицами «горячего» металла сначала разлагается на углерод и водород; водород улетает, а углерод растворяется в металле. После достижения предела растворимости углерода в металле при этой температуре растворенный углерод выпадает в осадок и кристаллизуется в виде цилиндрической сетки, не имеющей оборванных связей и, следовательно, энергетически стабильной. Разложение углеводородов (являющееся экзотермическим процессом) выделяет некоторое количество тепла в открытую зону металла, в то время как кристаллизация углерода (являясь эндотермическим процессом) поглощает некоторое количество тепла

из зоны осаждения металла. Этот точный температурный градиент внутри металлической частицы поддерживает процесс [3].

Есть два общих случая механизма роста

Первое, (Рисунок 12а) когда взаимодействие катализатор-подложка слабое (металл имеет острый угол контакта с подложкой), углеводород разлагается на верхней поверхности металла, углерод диффундирует вниз через металл, а УНТ осаждается через нижнюю часть металла, отталкивая всю металлическую частицу от подложки (рисунок 12а(i)). Пока верхняя часть металла открыта для разложения свежего углеводорода, в металле существует градиент концентрации, допускающий диффузию углерода, и УНТ продолжает расти все дольше и дольше (рисунок 12а(ii)). Как только металл полностью покрывается избыточным углеродом, его каталитическая активность прекращается и рост УНТ прекращается (рисунок 12а(iii)) [3].

В другом случае (рисунок 12b), когда взаимодействие катализатора с подложкой является сильным (металл имеет тупой угол контакта с подложкой), начальное разложение углеводорода и диффузия углерода происходят аналогично тому, как это происходит в случае роста иглы, но осаждение УНТ не может подтолкнуть металлическую частицу вверх; таким образом, осадки вынуждены выходить из вершины металла (наиболее удаленной от подложки, имея минимальное взаимодействие с подложкой). Сначала углерод кристаллизуется в виде полусферического купола (наиболее подходящая замкнутая углеродная сеть на сферической наночастице), который затем расширяется в виде бесшовного графитового цилиндра. Последующее разложение углеводородов происходит на нижней периферийной поверхности металла, а растворенный углерод диффундирует вверх. Таким образом, УНТ растет вместе с частицами катализатора, укоренившимися на их основе [3].

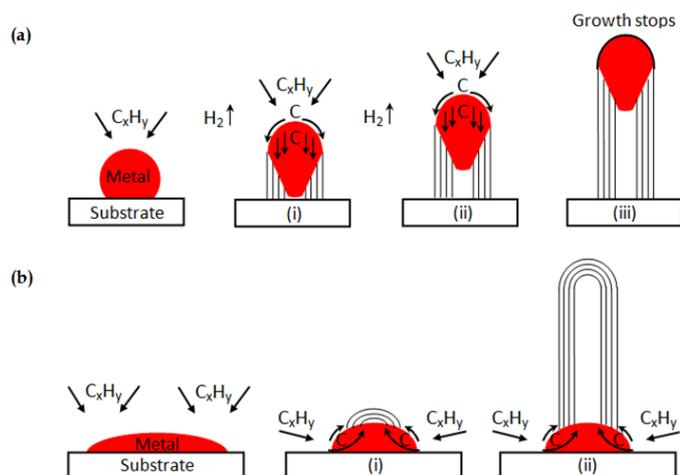


Рисунок 12 – Широко распространенные механизмы роста УНТ: (а) металл имеет острый угол контакта с подложкой, (б) металл имеет тупой угол контакта с подложкой [29]

Однако в вышеупомянутом общем механизме роста УНТ есть несколько разногласий. Мы не уверены, находится ли металл в твердом или жидком состоянии во время роста УНТ, является ли диффузия углерода в металле объемной диффузией или поверхностной диффузией, является ли фактический катализатор роста УНТ чистым металлом или карбидом металла и т. д.

Модификации углеродных нанотрубок

Выход и свойства УНТ могут до некоторой степени зависеть от условий, используемых во время их синтеза. Тем не менее, как правило, получают смеси УНТ с различными морфологическими и структурными свойствами. Изображения двух имеющихся в продаже образцов УНТ, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), показаны на рисунке ниже. Образцы состоят из УНТ разной длины, собранных в основном в жгуты. Обнаруживаются несколько агрегированных наночастиц аморфного углерода.

Для производства высококачественных УНТ необходимо применять пост синтезирующую обработку. Вкратце, обработка после синтеза используется для следующих целей: (1) улучшение кристалличности путем удаления структурных дефектов, обычно выполняемых процессами термического отжига (графитизации); (2) введение дефектов, например, облучением ионами; (3) разделение металлических и полуметаллических УНТ; (4) разделение УНТ с разной хиральностью; и (5) удаление загрязняющих веществ. Методы очистки включают физическое отделение УНТ от примесей, газофазное или жидкофазное окисление и термические процессы.

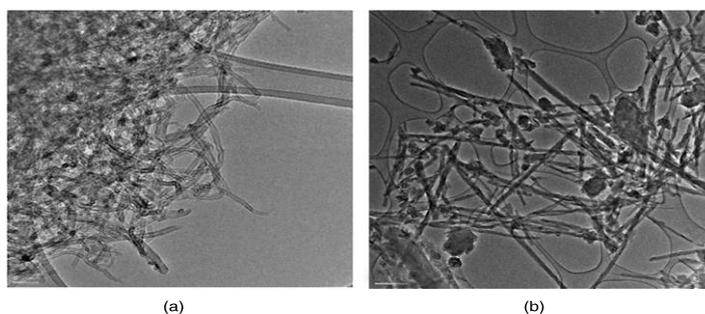


Рисунок 13 – Морфология углеродных нанотрубок. Типичные изображения ПЭМ двух различных образцов МУНТ разного диаметра.

(a) Тонкие МУНТ, организованные в пучки. МУНТ на (b) толстые и выглядят как прямые фрагменты разной длины. Видны агрегаты наночастиц аморфного углерода. Предоставлено Дж. Агостини и Ф. Чезано [5]

Физическое разделение основано на обработке ультразвуком, фильтрации, центрифугировании или хроматографическом разделении водных дисперсий УНТ. Химические и термические процессы часто приводят к модификации структуры УНТ. Фактически термические процессы могут увеличивать кристалличность УНТ, в то время как окислители (например,

азотная кислота или перекись водорода) приводят к введению на поверхность оксигенированных поверхностных функциональных групп. На рисунке 13 изображена морфология УНТ полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

1.3 Свойства и потенциальные области применения

Нанотрубки из-за своих размеров являются переходным мостом между отдельными молекулами и кристаллами. Сейчас активно обсуждается применения различных углеродных наноструктур в электронике (ансамбли квантовых точек, одноэлектронные транзисторы, ячейки памяти на один электрон, самые маленькие проводники тока, квантовые нити и др.), при создании квантовых компьютеров, спектроскопии, энергетике, конструировании различных перспективных композитных материалов. Обсудим здесь некоторые применения нанотрубок и проблемы, связанные с этим [1].

Нанотрубки имеют в шесть раз меньшую плотность и в 50–100 раз прочнее стали. Модуль Юнга у нанотрубок вдвое выше, чем у обычных углеродных волокон. Нанотрубки не только прочные, но и гибкие, и напоминают по своему поведению не ломкие соломинки, а жесткие резиновые трубки. Под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки не рвутся, а просто перестраиваются. Эти свойства можно использовать для создания искусственных мускулов, которые при одинаковом объеме могут быть вдесятеро сильнее биологических, не боятся вакуума, высоких температур и химических реагентов. Из нанотрубок можно создать сверхпрочные и сверхлегкие композиционные материалы, чтобы шить из них одежду, не стесняющую движений, для космонавтов и пожарных, создавать безопасные здания и автомобили, пуленепробиваемые бронежилеты. Нано кабель от Луны до Земли из однослойной трубки можно было бы намотать на катушку размером с маковое зернышко. Небольшая нить диаметром 1 мм, состоящая из нанотрубок, могла бы выдержать груз в 20 т, что на много раз больше ее собственной массы [1].

Физико-химические свойства углеродных нанотрубок и их использования

Открытие УНТ увеличило количество возможных применений традиционных графеновых материалов, таких как графит, углеродные волокна, фуллерены и углеродная сажа, из-за универсальности этих материалов. Возможность адаптации физико-химических свойств УНТ с помощью протоколов синтеза или пост-синтеза является одной из причин интереса к УНТ в различных отраслях промышленности. Здесь мы даем обзор наиболее интересных свойств УНТ и связанных применении в таблице 2. Медицинские применения будут обсуждаться отдельно [5].

Таблица 2 – Физико-химические свойства углеродных нанотрубок и применения [5]

Физико-химические свойства	Основные области промышленного применения
Механическая прочность / плотность	Композиты, портативные электронные устройства
Проводимость	Электроника, электротехнические материалы
Полупроводимость	электроника, биосенсоры
Теплоемкость / теплопроводность	Электроника
Гидрофильность / заряд	Медицина, композиты
Эмиссия электронов	Дисплеи с автоэмиссией

Электрические, механические и термические свойства углеродных нанотрубок и их применения

Металлические УНТ - исключительно хорошие проводники электричества. Кроме того, полупроводниковые УНТ считаются перспективными заменителями кремния в электронных устройствах. Их нанометрический диаметр, низкая плотность и анизотропный характер делают УНТ перспективными кандидатами для широкого круга электронных приборов, включая транзисторы, проводящие непрерывные волокна и нанокомпозиты. Электрические свойства УНТ вместе с их высоким соотношением сторон также делают их полезными при производстве датчиков. В то время как металлические УНТ в настоящее время коммерчески используются в качестве замены графита в устройствах накопления энергии, до использования полуметаллических ОУНТ пока рано. Действительно, в настоящее время современные методы синтеза обеспечивают смесь металлических и полуметаллических УНТ, и для разделения различных форм УНТ необходимо трудоемкое разделение после синтеза. Еще одно важное потенциальное

применение УНТ – это полевые эмиттеры в катодах и автоэмиссионных дисплеях (**FED - field emission displays**) [5].

Углеродные нанотрубки также являются многообещающими материалами для механических применений из-за их превосходных механических свойств, в частности их отношения прочности / плотности, которое выше, чем у углеродных волокон, и гибкости. Однако применение УНТ в качестве усиливающих добавок в композитах пока нереально. Характеристики композитов на основе УНТ ухудшаются из-за слабой границы раздела УНТ-полимер и внутренних свойств УНТ, таких как небольшая длина и наличие дефектов в структуре трубки. Благодаря своим замечательным механическим свойствам УНТ также вызывают интерес в медицине для производства имплантируемых материалов или устройств [5].

Как и графит, УНТ обладают низкой теплоемкостью и высокой теплопроводностью. Действительно, экспериментальные измерения одиночных УНТ показывают, что теплопроводность выше, чем у алмазов, в диапазоне от 3000 до 3500 Вт / мК. Это свойство полезно в электрических приборах, особенно в микропроцессорах, поскольку оно снижает тепловыделение, и может быть использовано для производства теплопроводящих композитов для замены металлических деталей в нескольких приборах, в том числе в двигателях и генераторах. Теплопроводность УНТ строго зависит от их структурных свойств, включая диаметр, длину и хиральность трубок, количество структурных дефектов, а также наличие каких-либо примесей [5].

Наконец, УНТ интересны и как микропористые материалы. Наличие пор снижает плотность УНТ и увеличивает их площадь поверхности, что делает их полезными в качестве электродов в накопителях энергии для портативных электронных устройств. Углеродные нанотрубки также являются хорошими сорбентами для газов и поэтому были предложены для хранения водорода. Хотя емкость ОУНТ и МУНТ для водорода низкая при комнатной температуре, ее можно повысить за счет введения дефектов и гетероатомов, внедрения переходных металлов, в частности палладия [5].

Углеродные нанотрубки в наномедицине

Использование наноматериалов в медицине быстро растет и дает надежду на разработку новых стратегий диагностики и лечения заболеваний. Наноматериалы, используемые в наномедицине, включают широкий спектр органических веществ (например, липосомы, дендримеры, твердые липидные наночастицы, полимеры). Некоторые препараты на основе неорганических материалов (золото, оксиды железа) одобрены или проходят испытания. Несколько других неорганических материалов (квантовые точки, наночастицы металлов или оксидов металлов, углеродные нанотрубки) в настоящее время используются в медицинских целях. Среди них УНТ выглядят очень многообещающими не только как система доставки лекарств и биомолекул, но также как терапевтические и контрастирующие агенты, а также как каркас в тканевой инженерии или имплантируемых устройствах. Основным препятствием для широкого применения УНТ в медицине является их

безопасность. Будучи полностью нерастворимыми в любом растворителе при любом рН, считается, что УНТ остаются неизменными в биологических жидкостях и, следовательно, потенциально биоперсистентны [5].

Среди систем доставки лекарств УНТ оказались одними из самых многообещающих нановекторов для высокоэффективной доставки лекарств и биомолекул. Богатый химический состав УНТ позволяет ковалентно и нековалентно сопрягать различные молекулы на боковых стенках, а также инкапсулировать лекарства и биоактивные молекулы внутри УНТ. Углеродные нанотрубки по своей природе гидрофобны и поэтому не могут использоваться напрямую для доставки лекарств и биомолекул. Для улучшения их биосовместимости и диспергируемости необходимо разработать индивидуальный синтез и функционализацию поверхности. Большинство систем доставки лекарств на основе УНТ, как с МУНТ, так и с ОУНТ, использовались для доставки противоопухолевых препаратов, таких как доксорубицин, эпирубицин, фолиевая кислота и противоопухолевые препараты на основе платины. Системы доставки лекарств из углеродных нанотрубок также оценивались для лечения многих воспалительных и аутоиммунных заболеваний (например, дексаметазон, дапсон, кетопрофен) [5].

Недавно для доставки биомолекул, таких как ДНК, РНК и белки, были предложены УНТ, в частности УНТ с аминогруппами или УНТ с привитыми полиэтиленимином. Как правило, ДНК и белки связаны с УНТ электростатическими взаимодействиями или через аминогруппы, вставленные на боковые стенки УНТ, чтобы улучшить как диспергируемость УНТ в водных растворителях, так и способствовать трансфекции генов / белков без использования вирусных векторов, которые очень эффективны, но не совсем безопасны. Разработка эффективных систем доставки лекарств и биомолекул требует защиты биомолекулы от деградации, хорошего проникновения через мембрану и низкой иммуногенности. В этом контексте УНТ, по-видимому, являются наиболее подходящими из-за их способности пересекать клеточную мембрану путем эндоцитоза без какой-либо связанной с этим токсичности и защищать лекарства и молекулы, которые могут храниться внутри пробирки [5].

Токсичность унт

Предотвращение возможных неблагоприятных последствий для здоровья, вызываемых УНТ, важно не только в наномедицине. Воздействие на рабочих и потребителей как в профессиональных условиях, так и в окружающей среде становится все более вероятным с появлением нанотехнологических продуктов на основе УНТ, и поэтому срочно требуются проверенные методики оценки риска, связанного с этими материалами. К сожалению, некоторая необходимая информация (например, сценарий воздействия) все еще отсутствует. Очевидно, что риск, связанный с порошковыми УНТ, выше, чем риск, связанный с УНТ, встроенными в полимерную матрицу. Тем не менее, экологический риск композита на основе УНТ может быть высоким в зависимости от жизненного цикла материалов и

возможного биоаккумуляции УНТ в окружающей среде. Токсикологические данные по-прежнему отсутствуют, и консенсус относительно опасности, которую представляют УНТ, не достигнут. Мы суммируем здесь результаты, полученные на сегодняшний день для основных конечных точек, но не будем исчерпывающими [5].

Токсические эффекты ОУНТ

Однослойные углеродные нанотрубки демонстрируют потенциальное токсическое воздействие на здоровье человека и окружающую среду. В процессе синтеза ОУНТ присутствует очень много остаточных металлов катализатора, таких как Co, Ni, Mo и Fe, даже после обработок доочисткой. Эти тяжелые металлы представляют собой токсическую угрозу для биологических клеток, что было хорошо известно в металлообрабатывающей промышленности на протяжении веков. Но молекулярные механизмы, лежащие в основе этого патологического поведения, еще полностью не изучены [11].

Токсические эффекты МУНТ

Имеется ограниченная информация о том, как МУНТ могут реагировать с живыми клетками. Поэтому были проведены некоторые экспериментальные исследования для оценки токсического воздействия МУНТ на живые клетки. Здесь мы демонстрируем токсические эффекты МУНТ на легкие крыс.

Предварительные исследования показали, что необработанные УНТ очень легкие. Поэтому они могут достичь легких и затем повредить легочную ткань. Исследования показали острую легочную токсичность МУНТ, введенных в трахею крысам. В этом эксперименте в легкие крысы интратрахеально вводили 0, 1, 3, 5 и 7 мг / кг МУНТ. После 3 месяцев воздействия эти крысы были умерщвлены смещением шейных позвонков. Затем были проведены гистопатологические исследования для оценки воспалительной инфекции легких у всех крыс, подвергшихся воздействию УНТ. Единственным общим наблюдением было увеличение веса крыс с возрастом. Но у крыс с высокой дозировкой УНТ было очевидно выраженное воспаление в клетках, таких как макрофаги, лимфоциты, нейтрофилы, эозинофилы и другие клетки воспаления. Также наблюдалась трещина в альвеолах легких при дозировке 3, 5 и 7 мг / кг УНТ. Эти МУНТ могут откладываться даже после воздействия УНТ в течение 3 месяцев, и они могут изменять ультраструктурные особенности клетки легочной ткани [11].

Другие применения УНТ

1) Противораковое лекарство. Полифосфазеновая платина, вводимая с нанотрубками, обладает повышенной проницаемостью, распределением и удерживанием в головном мозге из-за контролируемой липофильности нанотрубок [6].

2) Антибиотик доксорубин, вводимый с нанотрубками, способствует усиленному внутриклеточному проникновению. Смесь желатиновых УНТ (гидрогель) использовалась в качестве потенциальной системы-носителя для биомедицины [6].

3) Система-носитель на основе УНТ может предложить успешное

пероральное альтернативное введение эритропоэтина (ЕРО), что до сих пор было невозможно из-за денатурации ЕРО условиями желудочной среды и ферментами [6].

4) Их можно использовать в качестве смазок или скользящих веществ при производстве таблеток из-за наноразмеров и свойств скольжения графитовых слоев, связанных силами Ван-дер-Ваальса [6].

Искусственные имплантаты

Обычно организм демонстрирует реакцию отторжения имплантатов с болью после введения, но нанотрубки и нано рога миниатюрных размеров прикрепляются к другим белкам и аминокислотам, избегая отторжения. Также их можно использовать в качестве имплантатов в виде искусственных суставов без реакции отторжения хозяина. Более того, благодаря своей высокой прочности на разрыв углеродные нанотрубки, наполненные кальцием и расположенные / сгруппированные в структуре кости, могут действовать как заменитель кости [7].

Диагностический инструмент

Инкапсулированные белком или заполненные белком / ферментом нанотрубки из-за их флуоресцентной способности в присутствии определенных биомолекул были опробованы в качестве имплантируемых биосенсоров. Даже нанокапсулы, наполненные магнитными материалами, радиоизотопными ферментами, могут быть использованы в качестве биосенсоров. Роботы с наноразмерными размерами и двигатели с нанотрубками могут быть использованы для изучения клеток и биологических систем [8].

Как катализатор

Нано рога обладают большой площадью поверхности, и, следовательно, катализатор на молекулярном уровне может быть включен в нанотрубки в большом количестве и одновременно может высвободиться с необходимой скоростью в определенное время. Следовательно, уменьшение частоты и количества добавления катализатора может быть достигнуто за счет использования УНТ и УНР [8].

Как биосенсоры

УНТ действуют как чувствительные материалы в датчиках давления, потока, тепла, газа, оптики, массы, положения, напряжения, деформации, химических и биологических датчиков.

Ожидается, что сенсоры, содержащие УНТ, в биомедицинской промышленности приведут к революционным изменениям в различных областях, особенно в секторе биомедицинской промышленности. Примером может служить приложение для определения уровня глюкозы, в котором пациенты с диабетом должны регулярно проводить самотестирование глюкозы для измерения и контроля уровня сахара в крови. Другой пример - мониторинг воздействия опасной радиации, например, на атомных станциях / реакторах, в химических лабораториях или на промышленных предприятиях. Основная цель во всех этих случаях - выявить воздействие на разных этапах, чтобы можно было назначить соответствующее лечение. Наносенсоры на основе УНТ

хорошо подходят в качестве имплантируемых сенсоров. Имплантированные датчики можно использовать для контроля пульса, температуры, уровня глюкозы в крови, а также для диагностики заболеваний. Одним из таких примеров является использование нанотрубок для отслеживания уровня глюкозы в крови, что позволило бы диабетикам проверять свой уровень сахара без необходимости брать образцы, уколами пальцы [9].

Возможная роль УНТ в авиации

К самолетам следующего поколения, винтокрылым аппаратам, беспилотным летательным аппаратам и ракетам будут предъявляться более строгие требования в отношении легкости, визуальной и тепловой сигнатуры, повышенной скорости и маневренности. Эти требования, однако, вызывают потребность в современных материалах и системах, которые могут включать эти функции. УНТ - идеальные кандидаты для удовлетворения этих требований, поскольку они могут быть включены в различные технологии. Исследование [14] определяет ряд ключевых технологий для применения нанотехнологий в авиации. В частности, он делает упор на использование нанотехнологий в информационных и коммуникационных технологиях (ИКТ), дистанционном и беспилотном наведении и энергоснабжении как на перспективных областях применения в авиации. Хотя это исследование охватывает весь спектр нанотехнологий, в этой статье будут освещены только аспекты, связанные с УНТ, и некоторые возможные области их применения. В частности, в этом разделе рассматривается снижение веса за счет замены материалов корпуса и проводки, используемых в настоящее время, что приводит к снижению расхода топлива. Кроме того, обсуждаются потенциальные преимущества внедрения УНТ для защиты от обледенения самолетов, молниезащиты самолетов, силовых установок и аспектов безопасности.

УНТ и коммерческие самолеты

Учитывая, что наномеханика является важной областью развития авиационной и космической промышленности [28], преимущества использования УНТ в аэрокосмических приложениях проистекают из исключительных свойств, которые предлагают эти материалы, в том числе превосходного отношения прочности к весу [15], механических свойств, электрические и тепловые свойства. Как для коммерческих, так и для военных самолетов и космических аппаратов будущего вес транспортного средства будет играть значительную роль, поскольку он напрямую влияет на стоимость эксплуатации. Проблема, с которой постоянно сталкивается аэрокосмическая промышленность, – это создание легких самолетов или космических аппаратов без ущерба для структурной целостности. Недавнее исследование, проведенное Гохардани [16] определили общий вес и тяговую мощность как два доминирующих фактора, которые, скорее всего, повлияют на будущие коммерческие самолеты, использующие технологию распределенной тяги. Вдобавок, в сочетании с первым предложенным Гохардани официальным определением технологии распределенной тяги в дозвуковых самолетах с

неподвижным крылом, материалы с применением CNT считаются решающими для будущих разработок в аэрокосмической промышленности.

Планер

Нанокompозиты были предметом многих исследований в различных областях науки, включая аэронавтику, из-за их комбинации большой площади поверхности для данного объема и усиливающих эффектов, обусловленных их высоким соотношением сторон. Дисперсия наночастиц и их адгезия на границе раздела частиц с матрицей имеют решающее значение с немедленным отрицательным воздействием на механические свойства. Исследования по моделированию коммерческих самолетов, проведенные О'Доннеллом [17] и его коллегами [18,19], были одними из немногих исследований, в которых влияние УНТ на коммерческие самолеты изучались в категории «тяжелых» самолетов с классификацией тяжелых самолетов. в соответствии с определением Федерального авиационного управления. В этом исследовании, проведенном О'Доннеллом [19], армированный углеродными нанотрубками полимер (carbon nanotube reinforced polymer - CNRP) был использован в качестве основного материала планера на четырех концептуальных конструкциях самолетов, а именно Boeing 747-400, Boeing 757-200, Airbus A320 и Embraer E145. Моделирование проводилось при замене обычного алюминиевого материала, в основном из конструкционного материала, на такой же объем CNRP. Нанотрубки, выбранные для этого моделирования, составляли 70% по объему ОУНТ. Профили полетов и экономия топлива в исследовании были дополнительно актуализированы за счет использования базы данных о самолетах (Base of Aircraft Data - BADA) Евроконтроля и усовершенствованной системы управления движением (Enhanced Traffic Management System – ETMS). Последующее снижение взлетной массы в результате замены алюминиевого материала на CNRP привело к снижению веса в среднем на 14,1% с соответствующим увеличением дальности полета на 13,2% и уменьшением расхода топлива на 9,8%. Хотя авторы этого исследования указывают, что такая замена обычных алюминиевых материалов для вышеупомянутых типов самолетов невозможна для текущего парка самолетов, это моделирование дает представление об экономии, которую может повлечь за собой внедрение CNRP. УНТ могут в дальнейшем использоваться на существующих планерах и улучшать ремонт алюминиевых конструкций самолетов и регулировать поведение при гальванической коррозии. Другие исследования показывают, что проводящие эпоксидные клеи на основе МУНТ связываются с металлическими подложками с контактным сопротивлением, на несколько порядков превышающим адгезионное сопротивление.

Молниезащита

Более частое использование композитных материалов в аэрокосмической отрасли предлагает многочисленные рентабельные преимущества, такие как повышенная топливная эффективность, снижение акустической эмиссии и загрязняющих веществ. Равным образом такие изменения создают новые проблемы из-за изменения характеристик материала. Одна из областей,

подверженных такой опасности, – это угроза удара молнии по самолетам. Для коммерческих авиалайнеров статистический анализ в полете показывает, что самолет подвергается удару молнии в диапазоне от 1000 до 10 000 летных часов, что приблизительно равно одной молнии в год [20, 21]. При ударе молнии по незащищенной поверхности электричество с силой тока до 200 000 А проходит по пути наименьшего сопротивления. Потенциальное повреждение конструкции самолета может включать резистивный нагрев, акустический удар, воспламенение паров в топливных баках, а также плавление или горение в точках удара молнии [22,23]. В этом контексте обычные металлические планеры, например, сделанные из алюминия, обладают высокой проводимостью, но современные планеры из композитных материалов, например, из армированных углеродным волокном полимеров (carbon fiber reinforced polymers - CFRP), обладают более низкой электропроводностью. Диэлектрическая характеристика композита с полимерной матрицей означает, что общая проводимость многослойного композита значительно снижается, несмотря на присутствие углеродных волокон, которые обладают высокой проводимостью. На рисунке и в таблице ниже показаны зоны поражения молнии самолета, как было определено в SAE Aerospace Recommended Practices 5414 [24,25]. В статье Свирса [24] указывается, что, несмотря на преобладающую молниеносную активность на высоте 5000–15000 футов (1524–4572 м), большинство ударов молний происходит по реактивным самолетам, когда они находятся в облаках во время фаз набора высоты и снижения. Кроме того, авторы указывают, что воздушные суда, пересекающие области с высокой степенью молниеносной активности, более восприимчивы к ударам молнии по сравнению с дальнемагистральными самолетами, которые работают в более благоприятных условиях молнии. Потенциальное использование УНТ и УНВ, в частности, в области применения молний в самолетах, очевидно, поскольку эти нано наполнители способны превращать непроводящие полимеры в проводящие материалы. Несмотря на применение идентифицированных материалов, в фотоэлектрических устройствах и экранировании электромагнитных помех (EMI), Гоу и соавторы [26] выявили отсутствие достаточного уровня достигнутой электропроводности для защиты от удара молнии, высокие уровни повторной агломерации. УНТ и УНВ при высокой вязкости полимерной смолы, а также ограничение повышенной проводимости сверх порога перколяции, возникающее из-за отсутствия эффективного соединения между нано наполнителями. Чтобы решить эти проблемы, Гоу представила никелевые нано нити для перекрытия индивидуальных УНВ и для модификации электрических путей внутри углеродных нано волоконных бумаг (carbon nanofiber papers - CNFP). Другие исследователи также провели исследования, в которых УНТ использовались для защиты от ударов молнии. Недавнее исследование, проведенные Ганье и Террио, дает более подробное представление о мерах защиты самолетов от ударов молнии, связанных с композитными материалами [27]. Помимо УНТ, клейкую бумагу, которую обычно определяют как макроскопическую сборку перепутанных УНТ, можно

использовать для обеспечения пропускной способности по сильному току при ударах молнии в самолет и для защиты электрических цепей и устройств на борту самолета.

Безопасность

Перспективные преимущества использования УНТ с их превосходными механическими, электрическими и тепловыми свойствами часто затмевают потенциальную опасность для здоровья, которую следует учитывать, в частности, из-за промышленного производства этих материалов. Примечательно, что будущее внедрение УНТ, в частности, для пилотируемых воздушных и космических аппаратов, следует рассматривать исключительно после того, как будет проведена полная оценка воздействия на здоровье и возможных последствий, которые такое внедрение может иметь для здоровья пассажиров и экипажа. Такая реализация, скорее всего, будет иметь место только после тщательной сертификации, в которой были учтены вышеупомянутые факторы. Этот конкретный процесс сертификации является еще одной из причин, по которым быстрое внедрение УНТ в авиастроении и, в частности, в коммерческих самолетах еще не реализовано. Причиной этой задержки заключается в том, что производители стремятся обеспечить, чтобы здоровье и безопасность персонала и пассажиров не пострадали от внедрения этих передовых материалов, несмотря на их многочисленные преимущества.

Стелс

Во многих военных применениях стелс-технология имеет решающее значение для выживания системы, в то время как стелс стремится сделать систему менее заметной для радаров. В этом контексте мера характеристик скрытности представлена радиолокационным разрезом (radar cross section-RCS), которое должно быть минимизировано. Радиолокационный разрез (RCS) – это мера того, насколько объект обнаруживается радаром. Поэтому он называется электромагнитной сигнатурой объекта. Более крупный RCS указывает на то, что объект легче обнаружить. RCS можно минимизировать, используя различные подходы, такие как изменение внешних характеристик цели, использование радиопоглощающих материалов и радиопоглощающих структур. В то время как первые два метода имеют недостатки в отношении увеличения RCS в других областях цели, а также увеличения веса и толщины, УНТ могут использоваться в качестве компонентов в радиопоглощающих структурах для достижения характеристик невидимости. Пример такой радиопоглощающей структуры с УНТ был исследован Кимом и Ли [182], в котором нано композит, состоящий из E-стеклоткани, эпоксидной смолы и УНТ, был приклеен к внешней поверхности многослойной конструкции для поглощения электромагнитных волн. В этом исследовании использованная композитная многослойная конструкция продемонстрировала поглощение падающих электромагнитных волн до 90% в частоте X-диапазона и, кроме того, обеспечивала примерно в три раза большую прочность на отслаивание по сравнению с соответствующей алюминиевой фольгой.

2 Экспериментальная часть

2.1 Подготовка подложки

Пластина кремния n-типа (100) с оксидным слоем (SiO_2) толщиной ~ 80 нм. Удельное сопротивление кремниевой пластины составляло $500 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, она подвергалась ультразвуковой очистке ацетоном в течение 20 мин, при комнатной температуре, а затем многократно промывалась дистиллированной водой (рисунок 14).



Рисунок 14 – Ванна для ультразвуковой очистки

Затем очищенный образец вводился в магнетронное распыление для создания слоя катализатора. Магнетрон – это электровакуумный прибор, где величина тока управляется магнитным полем. Ставший практически единственным случаем реализации прибора является вариант с выполнением анодного блока в виде резонаторных структур [10].

2.2 Магнетронное распыление

Распыление как явление впервые было обнаружено еще в 1850-х годах, но оставалось научной диковинкой до 1940-х годов, когда диодное распыление впервые в значительной степени использовалось в качестве коммерческого процесса нанесения покрытий. Распыление – это процесс, при котором атомы или молекулы материала выбрасываются из мишени за счет бомбардировки частицами высокой энергии. Однако основные недостатки диодного распыления были связаны с очень низкой скоростью напыления и большой стоимостью. Затем, в середине 1970-х годов, появился магнитно-усиленный вариант диодного распыления, известный как магнетронное распыление. Магнетронное напыление – это высокоскоростная технология нанесения покрытий в вакууме для осаждения металлов, сплавов и соединений на широкий спектр материалов толщиной до миллиметра. Он демонстрирует несколько важных преимуществ по сравнению с другими методами нанесения покрытия в вакууме, свойство, которое привело к развитию большого числа коммерческих приложений, от изготовления микроэлектроники до простых

декоративных покрытий. Есть различные преимущества магнетронного распыления, такие как:

- высокая производительность наплавки;
- простота распыления любого металла, сплава или соединения;
- пленки высокой чистоты;
- чрезвычайно высокая адгезия пленок;
- отличное покрытие ступенек и мелких деталей;
- возможность покрытия термочувствительных оснований;
- простота автоматизации;
- отличная однородность на основаниях большой площади, например, на архитектурном стекле.

В качестве принципа работы, когда питание подается на магнетрон, к цели прикладывается отрицательное напряжение обычно 300 В или более. Это отрицательное напряжение притягивает положительные ионы к поверхности мишени, вызывая в то же время большую кинетическую энергию. Хорошо известно, что передача энергии происходит, когда положительный ион сталкивается с атомами на поверхности твердого тела. Если энергия, передаваемая узлу решетки, больше, чем энергия связи, могут быть созданы первичные атомы отдачи, которые могут далее сталкиваться с другими атомами и распределять свою энергию через каскады столкновений. Распыление происходит, если энергия, передаваемая в направлении, нормальном к поверхности, примерно в три раза больше энергии связи поверхности (примерно равна теплоте сублимации). Распыление атома мишени - лишь один из возможных результатов ионной бомбардировки поверхности. Помимо распыления, вторым важным процессом является испускание вторичных электронов с поверхности мишени. Эти вторичные электроны позволяют поддерживать тлеющий разряд. Процесс напыления практически не имеет ограничений по типу материалов мишени, начиная от чистых металлов, где может использоваться мощность постоянного тока, до полупроводников и изоляторов, которые требуют либо ВЧ-мощности, либо импульсного постоянного тока. Осаждение может производиться либо в инертном (только инертный газ), либо в реактивном (инертный и реактивный газ) разряде с одиночными или многоэлементными мишенями. На рисунке 15 изображена фотография магнетрона микроволновой печи Samsung.

Подложка в процессе осаждения находилась при комнатной температуре.

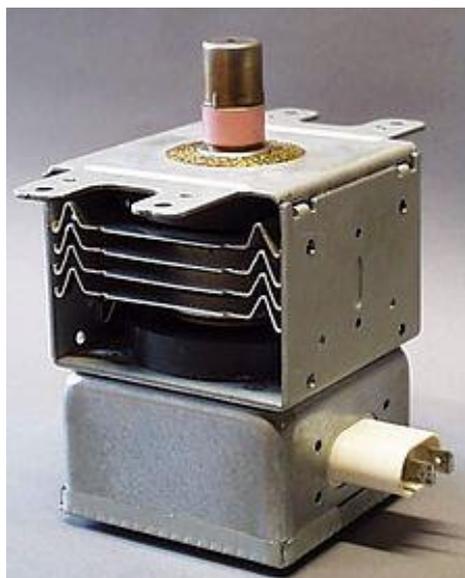


Рисунок 15 – Фотография магнетрона микроволновой печи Samsung. Сверху — излучающая антенна, справа снизу — разъем для накала катода и анодного напряжения, на передней панели кожуха — рёбра охлаждения [10]

2.3 Сканирующая электронная микроскопия (SEM)

Сканирующая электронная микроскопия (SEM) отображает поверхность образца путем сканирования его высокоэнергетическим пучком электронов в растровом шаблоне сканирования. Первичный электронный пучок, который создается в высоком вакууме, сканируется по поверхности образца. Когда электроны сталкиваются с образцом, изменение сигнала создает изображение поверхности или ее элементного состава вместе с энерго дисперсионным рентгеновским излучением (EDX). На рисунке 16 (а) показано изображение SEM. В нижней половине изображения видны четкие бороздки. Это указывает на то, что в контакте застряли осколки, образовавшиеся в результате трибологических контактов. Они царапают поверхность образца, что приводит к износу. Несколько функций были разработаны с использованием принципов SEM для лучшего понимания поверхностей материала. Обратное рассеянные электроны (BSE) – это электроны, которые отражаются от образца за счет упругого рассеяния. Изображения BSE могут предоставить информацию о распределении различных элементов в образце в соответствии с их атомным номером. Автоэмиссионные пушки SEM (FEG SEM) обеспечивают более высокое разрешение и увеличение, что широко используется в нанотехнологиях и биомедицине. На рисунке 16 (b) показана наночастица, полученная с помощью FEG SEM. Одно из последних нововведений в SEM – это сканирующая электронная микроскопия окружающей среды (ESEM). Он отличается от обычного SEM двумя важными аспектами. Во-первых, это

позволяет вводить газовую среду в камеру для образца, хотя электронная пушка поддерживается в стандартном высоком вакууме SEM. Во-вторых, непроводящие образцы, такие как волокна, дерево, полимер и т. д. не нужно покрывать углеродным или металлическим слоем, как в случае с обычным SEM.

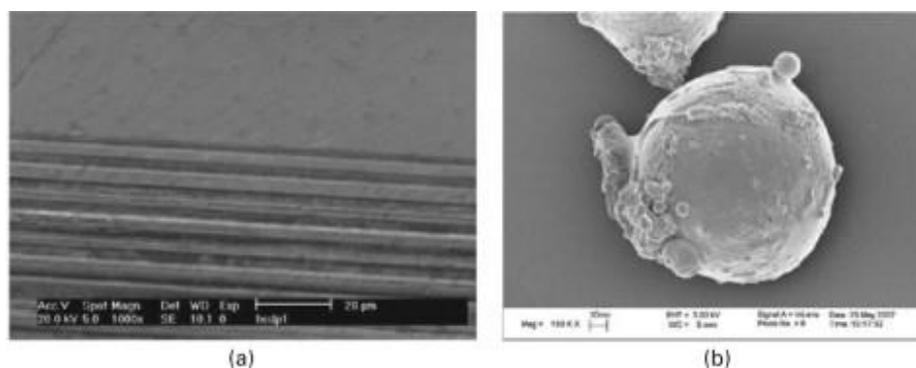


Рисунок 16 – СЭМ-изображения (а) рубца износа на сплаве Co – Cr – Mo и (б) нано металлической частицы [31]

В нашем эксперименте мы работали на низковакуумном растровом электронном микроскопе Jeol **JSM - 6490 LA** (рисунок 17).



Рисунок 17 – Сканирующий электронный микроскоп Jeol **JSM - 6490 LA**

2.4 Синтез углеродной нанотрубки

УНТ был выращен с использованием микроволнового PECVD-реактора SEKI AX5200S (рисунок 18). Подогрев подложки осуществлялся радиочастотным источником питания мощностью 3,5 кВт.



Рисунок 18 – Блок управления PECVD

Образцы кремния с катализатором вводили в реактор MPECVD, который затем откачивали примерно до 10^{-3} Па с помощью форвакуумного насоса, после до 10^{-6} Па с помощью турбомолекулярного насоса. После достижения нужного давления, в камеру пустили газообразный водород H_2 высокой чистоты (99,999), для предварительной обработки, травления. Обработка проводилась при температуре 650 °С. Мощность плазмы (рисунок 19) составляла 500 Ватт, скорость потока H_2 80 кубических сантиметров в минуту, а время обработки составляла 3 минуты. После окончания травления подложки впустили газообразный метан с высокой чистотой (99,999) на 10 секунд перед включением плазмы, чтобы обеспечить устойчивый поток метана со скоростью 20 кубических сантиметров в минуту. Эти параметры оказались самыми оптимальными (таблица 3).

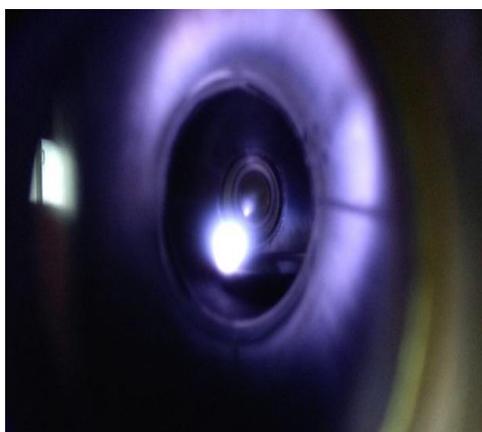


Рисунок 19 – Процесс горения плазмы в реакторе при росте УНТ

Условия синтеза были зафиксированы: мощность плазмы 500 Ватт, давление газов 18 Торр (~2,399 кПа). Скорость потока H₂ 80 кубических сантиметров в минуту и CH₄ 20 кубических сантиметров в минуту, время роста составляла 3 минуты и 10 секунд, а температура 650 °С. Морфология поверхности выращенных УНТ была исследована с помощью аналитического сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490LA с разрешением (3 нм) и максимальным рабочим потенциалом 30 кВ. После синтеза постепенно понижаем температуру и впускаем воздух в камеру. На рисунке 20 изображен готовый образец

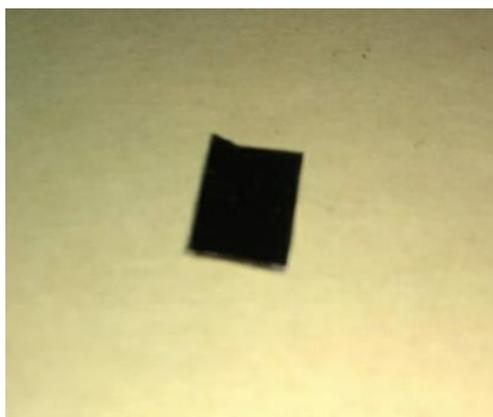


Рисунок 20 – Готовый образец

Таблица 3 – Заданные параметры для синтеза

Катализатор	Скорость потока газа (sccm)	Давление газов (Торр)	Температура (°С)	Время синтеза (с)	Толщина катализатора (nm)
Ni	H2-80 CH4-20	18	500	10	70
		18	600	10	70
		18	650	10	70
	H2-70 CH4-30	18	500	10	70
		18	600	10	70
		18	650	10	70
	H2-90 CH4-10	18	500	10	70
		18	600	10	70
		18	650	10	70

3 Анализ полученного образца

СЭМ-изображения выращенной пленки УНТ показаны на рисунке 22. Они указывают на то, что нанотрубки имеют диаметр около 30–50 нм и в длину до 10 микрометров. Изображения показывают, что выращенные УНТ содержат частицы углерода, прилипающих к стенкам нанотрубок при использовании небольшого количества метана (20 кубических сантиметров в минуту), так из изображения видно, что нанотрубки случайным образом распределены на подложке и выращены плотно. Из исследования Никитина и соавторов [12], обнаружено что скорость роста нанотрубок сильно зависит от количества метана. Например, при скорости потока метана 10 кубических сантиметров в минуту, скорость роста варьировалась от 1,34 мкм / мин, а при скорости потока метана до 50 ксм, скорость роста была более чем 14 мкм / мин. Эти скорости роста больше, чем сообщается в литературе Ляо К. Соотношение между скоростью роста и отношение метана к водородному газу показано на рисунке 21 [13].

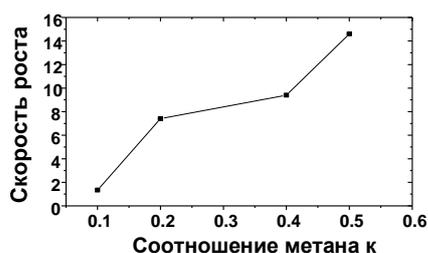


Рисунок 21 – Влияние соотношения метана и водорода на скорость роста УНТ [13]

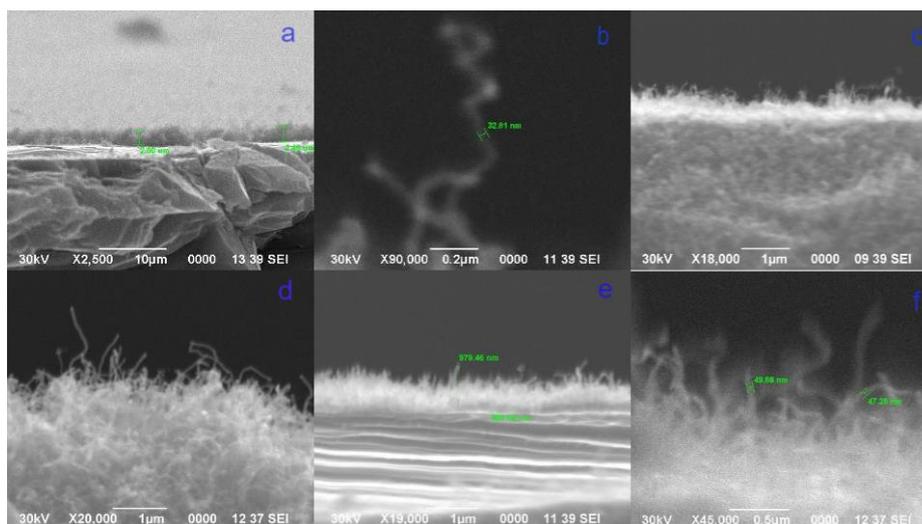


Рисунок 22 – Углеродные нанотрубки, выращенные методом PECVD с использованием метана при скорости потока 20 кубических сантиметров в минуту

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеродные нанотрубки с разной морфологией были получены с использованием метода плазмохимического осаждения из газовой фазы, PECVD. Влияние соотношения водорода H_2 и метана CH_4 на морфологию и структуру нанотрубки был изучен с помощью сканирующей электронной микроскопии. Было изучено что существует линейная зависимость между скоростью роста и отношению метана к водороду. Так же было выведено оптимальное значение соотношения метана к водороду, при котором можно получить нанотрубки с хорошей структурой и меньшей дефектностью. Так же помимо соотношения газов, на характеристики роста влияют такие параметры как температура и электрическая мощность, подаваемая на источник.

Одним из важных свойств углеродных нанотрубок является то, что они могут обладать хорошим коэффициентом отражения и поглощения. Благодаря этому их можно будет использовать для солнечных водонагревателей, в частности как солнечное селективное покрытие.

Еще одним полезным применением является получение краски Vantablack, которая поглощает видимый свет до 99,965%. Когда видимый свет попадает на краску перпендикулярно поверхности, он попадает в ловушку и в конце концов поглощается и рассеивается в тепло.

Я надеюсь, что проделанная мною работа поможет в будущем выбрать более оптимальные параметры для синтеза углеродных нанотрубок методом плазмохимического осаждения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Сухно И. В., Бузько В. Ю. Углеродные нанотрубки. Часть I. Высокотехнологичные приложения //Краснодар, –2008.–55 С. – 2008.
- 2 Varshney K. Carbon nanotubes: a review of synthesis, properties and applications // International Journal of Engineering Research and General Sciences. - 2014. - Т. 2. - No. 4. - С. 660-677.
- 3 Kumar M. Synthesis of carbon nanotubes and growth mechanism // Carbon nanotubes - synthesis, characteristics, applications. - 2011. - С. 147-170.
- 4 Hines NR J. et al. Synthesis, properties, and characteristics of composites with a metal matrix, reinforced with carbon nanotubes // Nanocarbon and its composites. - Woodhead Publishing, 2019. -- С. 805-830.
- 5 Giazza M., Vietti G., Fenoglio I. Carbon nanotubes: properties, application and toxicity // Health and environmental safety of nanomaterials. - Woodhead Publishing, 2014. -- С. 147-174.
- 6 Pai P., Nair K., Jamade S., Shah R., Ekshing V., Jadhav N. Pharmaceutical applications of carbon tubes and nanorows. Current Pharma esearch Journal; C.11-15, 2006.
- 7 Deng P., Xu Z., Li J. Simultaneous determination of ascorbic acid and rutin in pharmaceuticals by electrochemical method based on a modified composite film electrode made of multilayer carbon nanotubes and chitosan. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.; С. 234-242, 2013.
- 8 Kuznetsova A., Mohinney D. Increase of adsorption inside single-walled nanotubes: opening of inlets. Chem Phys Lett; С. 292-296,2000.
- 9 Prabhakar R. Bandaru. Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Volume 7, С. 1-29, 2007.
- 10 <https://ru.wikipedia.org/wiki/Magnetron>
- 11 Teiral G., Panyala NR, Havel J. Carbon nanotubes: toxicological effects on human health and the environment // Journal of Applied Biomedicine. - 2009. - Т. 7. – №.1.
- 12 Duraiya, El-Shazli M.A. et al. "INFLUENCE OF GAS FLOW RATE AND GAS PRESSURE ON CARBON NANOTUBES PREPARED BY MPECVD". Recent Contributions to Physics (Rec. Contr. Phys.) 29.2 (2009), С. 24-34.
- 13 Liao K. Kh., Ting JM Characteristics of oriented carbon nanotubes synthesized using a high-speed low-temperature process // Diamond and related materials. - 2006. - Т. 15. - No. 9. - С. 1210-1216.
- 14 Schilthuizen S, Simonis F. Nanotechnology: Innovative Opportunities to Protect Tomorrow; 2009.
- 15 Tsach S., Tatievsky A., London L. Prospects for the development of civil aviation. Q: Fifty-second Annual Aerospace Science Conference in Israel. Tel Aviv and Haifa, Israel; 2012.
- 16 Gohardani A., Doulgeris G., Singh R. Problems of Future Aircraft Engines: An Overview of Distributed Engine Technology and Their Potential Applications for All Electric Commercial Aircraft. Prog Aerosp Sci 2011; 47 (5): С. 369-91.

17 O'Donnell S. The effect of nanomaterials in airplane gliders on commercial aviation. Q: Third Annual AIAA Aviation Technology, Integration and Operations (ATIO) Conference. American Institute of Aeronautics and Astronautics, Denver, Colorado; 2003. AIAA-2003-6774.

18 O'Donnell S., Smith D. Potential effects of carbon nanotube-reinforced polymer composite on heavy commercial aircraft. Technical report. MITER Corporation; 2004. Project number. 02MSR055-F3.

19 O'Donnell S, Sprong K, Haltli B. Potential Impact of Carbon Nanotube Reinforced Polymer Composite on Commercial Aircraft Performance and Economics. Q: Fourth AIAA Forum on Aviation Technology, Integration and Operations (ATIO), Chicago, Illinois; 2004. Project number. 02MSR055-F3.

20 Bazelyan E., Raizer Yu. Physics of lightning and lightning protection. Technical report. Physics Publishing Institute, Philadelphia; 2000.

21 Larsson A., Delannoy A., Lalande P. Voltage drop along the lightning channel during airplane strikes. *Atmos Res* 2005; 76: C. 377-85.

22 Fisher F., Plumer J., Perala R. Handbook of Aircraft Lightning Protection. Technical report. Lightning Technologies Inc.; 1989. DOT / FAA / CT-89/22.

23 Rupke E. Handbook of direct effects of lightning. Technical report. Lightning Technologies Inc.; 2002. AGATE-WP3.1-031027-043-Design Guide.

24 Suers J., Birch B., Gekchen J. Lightning Strikes: Protection, Inspection, and Repair, Boeing Aero QTR-04 Quarterly Report. *AERO magazine*. USA: Boeing; 2012, C. 19-28.

25 SAE. Aerospace Recommended Practice ARP 5414. Technical Report; 1999.

26 Gou J, Tang Yi, Liang F, Zhao Z, Firsich D., Fielding J. Carbon nanofiber paper for lightning protection of composite materials. *Compos Part B: Eng* 2010; 41 (2): C. 192-8

27 Gagne M., Terrio D. Protection of composites from lightning strikes. *Prog Aerosp Sci* 2014; 64: C. 1-16.

28 Tan B. Nanomechanics: Prospects for Aviation and Astronautics. *J Aeronaut Aerosp Eng* 1 (E1167), 2012.

29 Kumar M., Ando Y. Chemical deposition of carbon nanotubes from the gas phase: an overview of the mechanism of growth and mass production // *Journal of Nanosciences and Nanotechnologies*. - 2010. - T. 10. - No. 6. - C. 3739-3758.

30 Kazemizade, Fatemeh and Malekfar, Rasul. (2015). Installation for the synthesis of carbon nanotubes by plasmon laser ablation. *Quarterly journal of physics of molecular and atomic physics*.

31 Z.-P. Yang, L. Qi, J. A. Boer, S.-Yu. Lin, P. Ajayan, Experimental Observation of Extremely Dark Material Produced by an Array of Low-Density Nanotubes, (undated). DOI: 10.1021 / nl072369t.

32 Yan, 7 - Tribology and Tribo Corrosion Testing and Analysis of Metallic Biomaterials, Editor (s): Mitsuo Niinomi, Woodhead Biomaterials Series, Metals for Biomedical Devices, Woodhead Publishing, 2010, ISBN 9781845694340.

33 N. Selvakumar, S. Krupanidi, H. Barshilia, Tandem Carbon Nanotube

Absorber with Tunable Spectral Selectivity: Moving from a Near-Ideal Blackbody Absorber to a Solar Selective Absorber, *Adv. Mater.* 26 (2014) C. 2552–2557. DOI: 10.1002 / adma.201305070.

34 Martinez P. M. et al. Dual use of carbon nanotube selective coatings in evacuated tube solar collectors //Carbon. – 2017. – T. 119. – C. 133-141.