

Ryndin Eugene Adalbertovich  
Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: ryn@fep.tsure.ru.  
44, Nekrasovskiy, Taganrog, 347928, Russia.  
Phone: 8(8634)311-584.

Pristupchik Nikita Konstantinovich  
Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”

E-mail: nix@fep.tsure.ru.  
44, Nekrasovskiy, Taganrog, 347928, Russia.  
Phone: 8(8634)311-584.

УДК 001.89: 539.2 (621.382.132)

**О.А. Агеев, Ю.В. Сюрик, В.С. Климин, А.А. Федотов**

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ  
НАНОСТРУКТУРАМИ, НА ОСНОВЕ НАНОФАБ НТК-9**

*Целью работы является отработка методик изготовления нанокompозитных полимерных материалов, модифицированных углеродными наноструктурами, для создания структур микро- и наносистемной техники и солнечных элементов на основе использования многофункционального кластерного сверхвысоковакуумного нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9.*

*Нанотехнологии; полимерные нанокompозиты; углеродные нанотрубки; солнечные элементы; наносистемная техника.*

**O.A. Ageev, Yu.V. Syurik, V.S. Klimin, A.A. Fedotov**

**PRODUCTION OF NANOCOMPOUND POLYMERIC MATERIALS  
BASED ON MULTIFUNCTIONAL MODULAR NANOTECHNOLOGICAL  
PLATFORM NANOFAB NTK-9**

*The work's idea is a development of production methods of nanocompound polymeric materials, modified by carbon nanostructures, for manufacturing of micro- and nanosystem technique's structures and solar elements based on high-vacuum multifunctional modular nanotechnological platform NANOFAB NTK-9.*

*Nanotechnology; polymeric nanocompound; carbon nanotubes; solar cell; nanosystem technique.*

Полимерные нанокompозиты (НКПМ) – материалы, состоящие из двух или более различных фаз, одной из которых является полимерная основа, а другой наноразмерные частицы, создаваемые в целях получения специальных свойств (магнитных, оптических, диэлектрических, радиопоглощающих, по-

вышения прочности и др.). Главным преимуществом НКПМ является возможность получения материалов в широком диапазоне физических свойств [1].

Актуальность тематики создания новых полимерных нанокомпозитов определяет интенсивное использование полимерных композитных материалов и постоянное расширение области их применения. Полимерные композиционные материалы применяются для производства космической и авиационной техники, транспортных средств, изделий бытового и спортивного назначения, в горной промышленности и гражданском строительстве, а также в микронасосах, микроклапанах, датчиках различных конструкций, при изготовлении различных мембранных и мостиковых структур. Пленки НКПМ используются в качестве элементов солнечных батарей [3].

Разрабатываемые НКПМ отличаются друг от друга типом полимерного материала, используемого в качестве матрицы, характеристиками, степенью очистки и количеством вводимых частиц, а также характером исследования полученного НК.

В качестве полимерной матрицы используются эпоксидные смолы, нефтяные смолы, полигидроксиаминоэфир, полидиметилсилоксановая резина, эластомер на основе нематического жидкого кристалла, полиуретал/диакрил, полиметилметакрилат, поливиниловый спирт, полиимид, полипиррол, поликарбонаты различного сорта, полидиметилсилоксан и др.

Перспективным является использование полиимида (ПИ) в силу его термостабильности, радиационной устойчивости, эластичности, механической прочности и простоте нанесения. Структура ПИ волокон высоко ориентированная, кристаллическая, высокоупорядоченная вдоль.

В качестве наполнителя используются наночастицы металлов, полимеров, фуллерены, астралены, а также углеродные нанотрубки (УНТ) [2].

УНТ представляют собой тончайшие полые цилиндры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрометров. Нанотрубки обладают уникальными сорбционными и прочностными свойствами, а также электронными свойствами, определяющимися их геометрией. Модуль Юнга УНТ по расчетным данным равен  $0,81 \pm 0,41$  ТПа, что сопоставимо с модулем Юнга для графита в направлении, параллельном гексагональной плоскости. Применение УНТ в создании НК в качестве армирующих волокон на наноуровне сопоставимо с использованием углеродных волокон в композитах в микромасштабе [2].

Углеродные нанотрубки формируются в результате высокотемпературных химических реакций углеродсодержащих материалов. Условия, способствующие этим реакциям, разнообразны достигаются различными методами (электродуговое распыление графита, метод лазерного испарения графита, химическое осаждение из газовой фазы) [4].

Наиболее совершенным методом получения массивов вертикально-ориентированных УНТ является метод плазменного химического осаждения из газовой фазы (ГФХО). При использовании метода ГФХО существует возможность контролируемого роста УНТ за счет действия электрического поля, возникающего в области плазмы. При этом возможно получение массивов вертикально-ориентированных УНТ. Процесс осуществляется при температу-

рах (600-700) °С, что позволяет использовать для роста УНТ подложки из различных материалов.

УНТ образуются на предварительно подготовленных поверхностях с каталитическими структурами. При этом структура и свойства УНТ зависят от характеристик каталитических центров (КЦ) (размер, химический и фазовый составы, структура). В качестве КЦ для синтеза УНТ широко используются индивидуальные 3d-металлы – Fe, Ni, Co и их бинарные смеси [4].

Важными параметрами в создании НКПМ является адгезия между наночастицами и полимерной матрицей, без наличия которой не может быть достигнут значительный эффект усиления и дисперсия УНТ в полимере, определяющие качество композита. Известно, что УНТ имеют свойство соединяться в пучки, снижая механическую прочность НКПМ [2]. Таким образом, для получения хорошего упрочнения, необходимо обеспечить разделение пучков на отдельные УНТ и адгезию отдельных УНТ к матрице.

Эффективным способом улучшения межповерхностного связывания и дисперсии является модификация поверхности УНТ, которая может проводиться как химическими (обработка композитов ПАВ и химическая функционализация введенных УНТ), так и физическими (перемешивание в растворителе, полимеризация мономеров *in situ* в присутствии УНТ, облучение, активация в плазме, фотонная стимуляция) методами [1,2].

Разрабатываемые технологические процессы изготовления нанокompозитов на основе УНТ направлены на решение вышеуказанных проблем повышения адгезии УНТ с матрицей, дисперсии УНТ, а также удешевление технологии производства. При этом используются как стандартные, так и нестандартные технологические операции. К нестандартным можно отнести операции получения УНТ.

Исследования и отработка режимов формирования массивов УНТ проводились на специализированном модуле ГФПХО для выращивания УНТ, входящем в состав кластера групповых технологий Нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9 (производство ЗАО "Нанотехнология МДТ", г.Зеленоград). Разработанный технологический процесс выращивания массивов УНТ включает два этапа. На первом этапе происходит образование каталитических центров, на втором – синтез УНТ.

Технологический процесс формирования наноразмерных КЦ на основе металлов переходных групп (Ni, Cr) осуществлялся следующим образом. На первом этапе формировались пленки катализатора (Ni, Cr) методом вакуумно-резистивного испарения. Затем происходил нагрев подложки с напыленной пленкой катализатора с заданными параметрами температуры и времени (табл.1) при подаче в камеру Ag и малого объема NH<sub>3</sub>. Ag использовался для предварительной продувки камеры, вытеснения воздуха.

Морфология поверхности полученных образцов исследовалась на зондовой нанолaborатории NTEGRA Vita (производство ЗАО "Нанотехнология МДТ", г. Зеленоград). На рис. 1 и 2 представлены 3D СЗМ-сканы поверхностей КЦ Ni при нагревании подложки до температур 650 °С и 850 °С. При увеличении температуры нагрева подложки с 650 °С до 850 °С размер каталитических центров уменьшается  $0,259 \pm 0,022$  мкм до  $0,106 \pm 0,016$  мкм. Средняя

шероховатость поверхности равна 1,5 нм и 2,61 нм, перепад высот 14,35 нм и 24,47 нм соответственно (рис. 1 и 2).

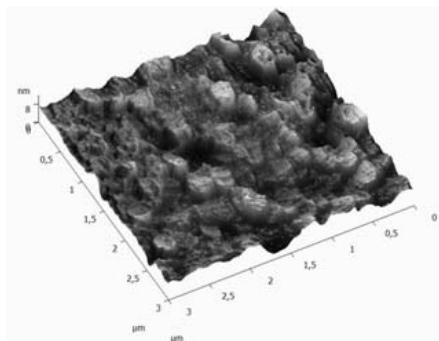


Рис. 1. 3D СЗМ - скан 3х3 мкм каталитические центры Ni при нагреве подложки до 650 °С

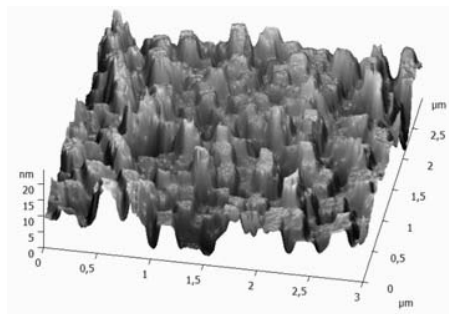


Рис. 2. 3D СЗМ - скан 3х3 мкм каталитические центры Ni при нагреве подложки до 850 °С

На третьей стадии производится активация КЦ - процесс, в результате которого на обрабатываемой поверхности создаются каталитически активные центры в виде металлических частиц. Процесс длится ~1мин, при воздействии  $\text{NH}_3$  в присутствии плазмы.  $\text{NH}_3$  необходим для формирования коагулированных частиц заданного диаметра УНТ. Активные КЦ создаются на этапе нагрева и уменьшаются в диаметре при химической реакции с  $\text{NH}_3$ .

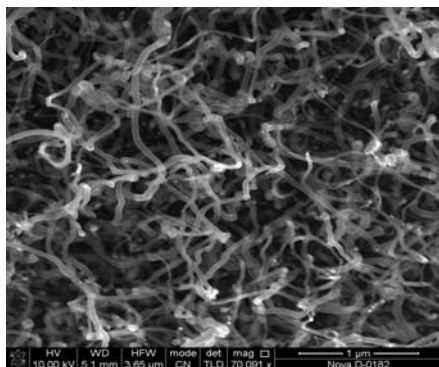
На этапе осаждения УНТ происходит подача углеродсодержащего газа  $\text{C}_2\text{H}_2$  и «контролирующего» газа  $\text{NH}_3$ .

Экспериментальные результаты технологических процессов формирования каталитических центров и УНТ внесены в таблицу 1 и представлены на рисунках 3-5. Сравнение результатов процессов 1 и 3 (рис. 3 и 5) показало, что при повышении давления в камере ГФХО растет упорядоченность получаемых массивов УНТ при диаметре, равном 30-50нм, УНТ для обоих процессов.

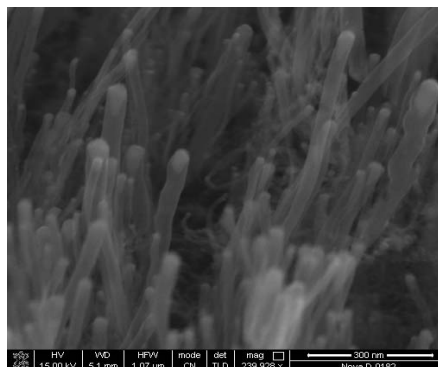
Таблица 1

**Параметры процессов, при которых производился рост УНТ**

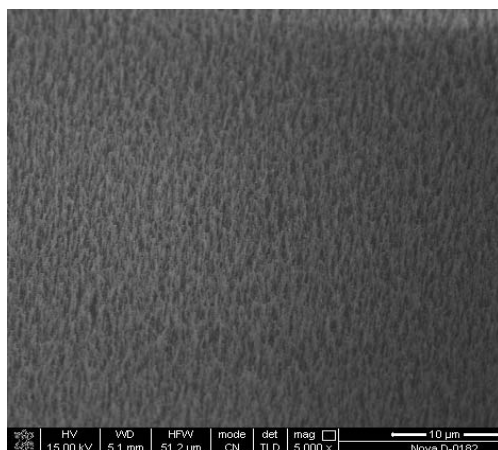
№ процесса	Стадия	T, °С	t, мин	$\text{NH}_3$ , см <sup>3</sup> /мин	$\text{C}_2\text{H}_2$ , см <sup>3</sup> /мин	Ar, см <sup>3</sup> /мин	P, торр	КЦ
1	Нагрев	700	20	15		40	3,5	Ni
	Активация	700	1	210			3,5	
	Рост	700	20	210	70		3,5	
2	Нагрев	700	20	15		40	4,5	Cr
	Активация	700	1	210			4,5	
	Рост	700	20	210	70		4,5	
3	Нагрев	700	20	15		40	4,5	Ni
	Активация	700	1	210			4,5	
	Рост	700	20	210	70		4,5	



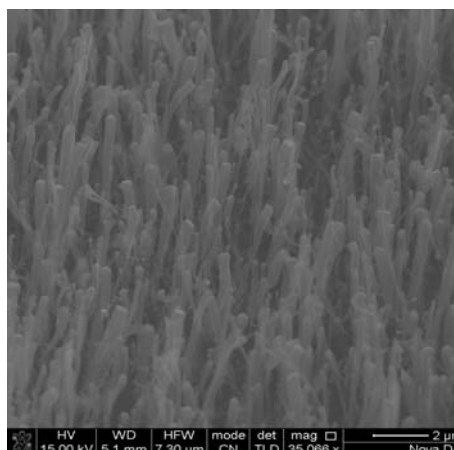
*Рис. 3. РЭМ-изображение УНТ, выращенного на КЦ Ni при параметрах процесса 1*



*Рис. 4. РЭМ-изображение массива УНТ, выращенного на КЦ Cr, при параметрах процесса 2*



*Рис. 5. РЭМ-изображение массива УНТ, выращенного на каталитических центрах Ni при параметрах процесса 3*



Изменение технологических режимов модуля ГФПХО (уровня мощности плазмы, напряженности электрического поля, температуры, объема  $C_2H_2$  и  $NH_3$ , длительности процесса и давления в реакторе) позволяет получать УНТ различной длины, диаметра, хиральности и, следовательно, обладающие различными физико-механическими и электрическими свойствами.

Таким образом, модуль ГФПХО позволяет создавать наполнители для нанокompозитных материалов в широком диапазоне физико-механических, электрических и оптических свойств для широкого применения в технике, в т.ч. для создания элементов наносистемной техники и солнечных элементов.

Разработанный технологический процесс [5] включает растворение ПИ в растворителе при температуре  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , обработку ультразвуком (УЗ) находящегося в растворителе УНТ, смешивание растворенного ПИ с раствором УНТ и обработку УЗ полученного раствора в течение времени, достаточного для распределения УНТ по всей матрице ПИ, нанесение композита на подложку и

термообработку; и дает возможность получения пленки НКМП, содержащую диспергированные в объеме пленки УНТ.

Таким образом, модуль ГФПХО автоматизированной платформы кластерного типа НАНОФАБ НТК-9 является мощным инструментом разработки перспективных процессов нанотехнологии, изготовления и исследования массивов УНТ для создания нанокompозитных полимерных материалов. Разработаны и экспериментально исследованы технологии выращивания ориентированных массивов УНТ на различных каталитических центрах; проведен анализ материалов, применяемых для создания различных НКМП; разработан технологический процесс изготовления НКМП на основе УНТ. Технология получения массивов УНТ и НКМП на их основе являются предметом исследования и требуют дальнейшей проработки.

Работа выполняется в рамках проведения НИР по ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику / Ю.И. Головин – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.
2. Shaffer M.S.P., Sandler J.K.W. Carbon Nanotube/Nanofibre Polymer Composites / M.S.P. Shaffer, J.K.W. Sandler// Appl. Phys. Lett. – 2001. № 1. – P. 17-44.
3. Wong W.-Y., Wang X.-Z.; He Z. et al. Metallated conjugated polymers as a new avenue towards high-efficiency polymer solar cells/ W. Wong et al// Nat. Mater. – 2007. – № 6. – P. 521-527.
4. Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон / П.В.Фурсиков, Б.П.Тарасов // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. – 2005. – № 1. – С. 24-40.
5. Заявка на патент РФ № 2009113378, 09.04.2009.
6. Агеев О.А., Сюрик Ю.В. Способ изготовления композита полимер/углеродные нанотрубки // Заявка на патент РФ № 2009113378.

Агеев Олег Алексеевич

Технологический институт федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге.

E-mail: ageev@tsure.ru.

347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44.

Тел.: 8(8634)371-611.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры.

Заведующий кафедрой.

Климин Виктор Сергеевич

Технологический институт федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге.

E-mail: KliminV.S@mail.ru.

347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44.

Тел.: 8(8634)371-611.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры.

Магистрант.

Сюрлик Юлия Витальевна

Технологический институт федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге.

E-mail: IULa-la@rambler.ru.

347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44.

Тел.: 8(8634)371-611.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры.

Аспирант.

Федотов Александр Александрович

Технологический институт федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге.

E-mail: falex@fep.tsure.ru.

347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44.

Тел.: 8(8634)371-611.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры.

Доцент.

Ageev Oleg Alekseevich

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: ageev@tsure.ru.

44, Nekrasovskiy, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: 8(8634)371-611.

Department of Micro- and Nanoelectronics.

Head of department.

Klimin Victor Sergeevich

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: KliminV.S@mail.ru.

44, Nekrasovskiy, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: 8(8634)371-611.

Department of Micro- and Nanoelectronics.

Magistran.

Syurik Yuliya Vitalievich

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: IULa-la@rambler.ru.

44, Nekrasovskiy, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: 8(8634)371-611.

Department of Micro- and Nanoelectronics.

Аспирант.

Fedotov Alexandr Aleksandrovich

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.