

От лаборатории до промышленности

Углеродные нанотрубки выводят материалы на новый уровень

Ученые лаборатории гибридных наноматериалов Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук первыми в России разрабатывают технологию получения новых композитных материалов, основанную на использовании многостенных углеродных нанотрубок, декорированных различными нанопокрытиями методом осаждения из газовой фазы металлоорганических соединений

Углеродные нанотрубки — это уникальные одномерные наноструктуры из атомов углерода. Одностенную углеродную нанотрубку можно представить в виде свернутой в цилиндр плоскости графена (графен — это аллотропная модификация углерода, слой углерода толщиной в один атом). В настоящее время существует несколько общепринятых подходов для их синтеза. Один основан на использовании графитовых электродов, между которыми создается электрическая дуга, так называемый электродуговой синтез. Второй основан на испарении графитовой мишени

► При рассмотрении нанотрубок в электронном микроскопе они похожи на трубочки, но если смотреть невооруженным глазом — на обычную сажу



◀ Илья Владимирович Вилков

с помощью лазера — метод лазерной абляции. Третий и наиболее распространенный — каталитическое химическое осаждение из паровой фазы, основанный на химической реакции пиролиза углеродсодержащего газа на поверхности наночастиц катализатора. Чтобы реализовать эти подходы, нужно создать и поддерживать неспецифические условия: инертную атмосферу, высокие температуры, пониженное давление (вакуум) или, наоборот, повышенное, поэтому для синтеза углеродных нанотрубок требуются уникальные установки.

Действительно, при рассмотрении нанотрубок в электронном микроскопе они похожи на трубочки, но если смотреть невооруженным глазом — на обычную сажу. Удивительно, но именно это предположение, что они являются трубчатыми структурами, и принято считать моментом их открытия и началом новой эры в исследованиях одномерных наноматериалов. Советские ученые наблюдали их еще в 1953 году, но в силу отсутствия технологий не смогли описать их на требуемом уровне. И это вполне понятно, так как толщина углеродной нанотрубки составляет от одного до нескольких десятков нанометров, что меньше длин волн видимого спектра. Для сравнения: человеческий волос примерно в 1000 раз толще.

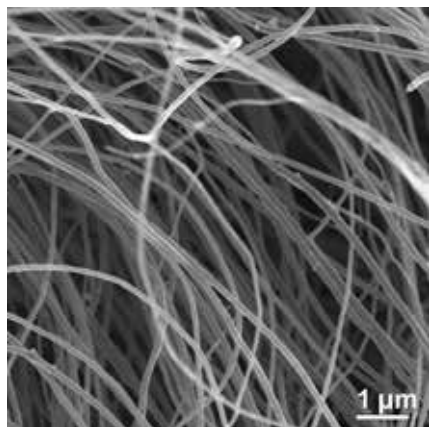
Эти наноразмерные трубки обладают уникальными свойствами. Например, прочность на разрыв у них как минимум на порядок выше, чем у специальных высоколегированных сталей, у которых она может достигать до 1,5 ГПа. Для углеродных нанотрубок прочность варьируется в широком диапазоне и зависит от их вида и наличия дефектов и составляет от 10 до 100 ГПа. Кроме того, благодаря высокой удельной поверхности они являются прекрасным носителем для катализатора. Существуют методы, которые позволяют наносить на них каталитические наночастицы, при этом нанотрубки обеспечивают доступность поверхности частиц для реакционной среды и при этом препятствуют их слипанию. Еще два немаловажных свойства углеродных нанотрубок — высокая электро- и теплопроводимость, что используется при изготовлении материалов для различных теплопроводов и датчиков. Углеродные нанотрубки широко применяются для создания сверхпрочных нитей, композитных материалов, транзисторов, переносчиков лекарственных веществ, биосенсоров, электронных наноконструкций, радиопоглощающих и проводящих композиционных материалов.

— Для своих исследований мы используем модифицированные углеродные нанотрубки, — отмечает младший научный сотрудник лаборатории гибридных наноматериалов ИМХ им. Г.А.Разуваева РАН (ИМХ РАН) Илья Владимирович Вилков. — В современной науке практикуются два подхода к модификации углеродных нанотрубок: функционализация, то есть подшивка различных функциональных

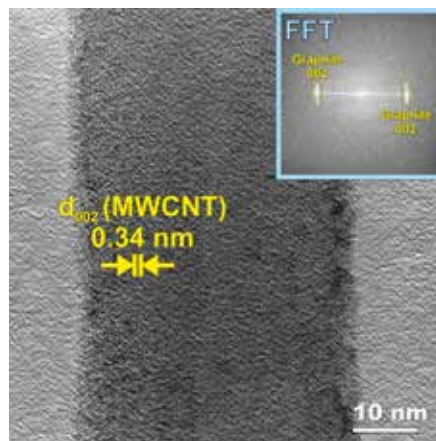
групп, и осаждение на поверхность этих углеродных нанотрубок наночастиц или нанопокровов. Сотрудники нашей лаборатории занимаются вторым методом. Дело в том, что функционализированные нанотрубки используются в качестве упрочняющих добавок, например, в полимерной матрице, но совершенно не подходят для получения композитных материалов на основе металлов. Второй метод позволяет преодолеть эту трудность: если мы создадим на поверхности нанотрубки защитный слой, то в ходе высокотемпературной и высокоэнергетической обработки при создании композита она не деградирует и будет в таком случае изменять свойства конструктивных композитов металлов, сплавов, упрочняя их или придавая им какие-либо другие характеристики.

Мы получаем углеродные нанотрубки хорошо известным методом — пиролизом углеводородов с использованием ферроцена, то есть металлоорганического прекурсора, из которого формируются наночастицы, и на кварцевой подложке в процессе газовой фазной синтеза растут углеродные трубки. Затем мы их снимаем, перемалываем и в результате получаем порошок, с которым в дальнейшем работаем. Наша основная задача — модифицировать этот порошок, нанести на поверхность каждой трубочки покрытие толщиной в несколько нанометров какого-либо неорганического соединения — например, карбида вольфрама, карбида титана, оксида алюминия.

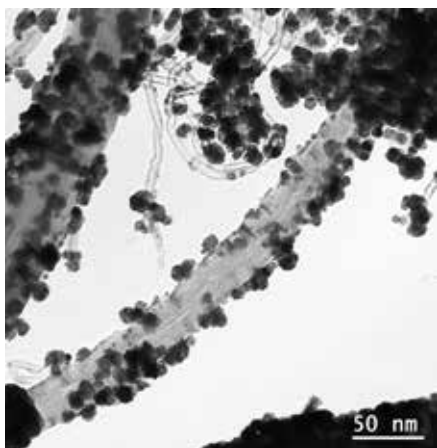
Получаемые нами гибридные наноматериалы уже апробированы в ходе работы с Владимирским государственным университетом



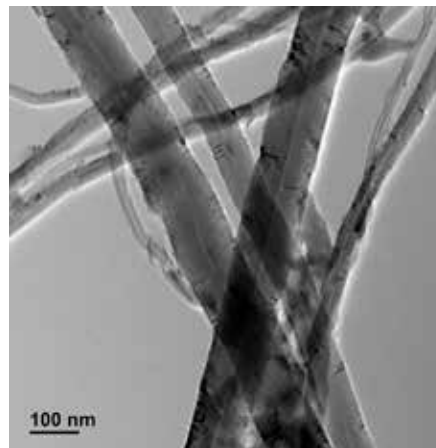
◀ Снимок сканирующей электронной микроскопии получаемых в ИМХ РАН «чистых» малодефектных многостенных углеродных нанотрубок



◀ Снимок просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения одиночной многостенной углеродной нанотрубки. На фотографии можно увидеть слои атомов углерода, которые формируют многостенную углеродную нанотрубку



◀ Снимок просвечивающей электронной микроскопии получаемого в ИМХ РАН гибридного наноматериала WC/MUNT методом МОСVD, являющегося уникальной упрочняющей микродобавкой в Al композиты (MUNT — многостенная углеродная нанотрубка)



◀ Снимок просвечивающей электронной микроскопии получаемых в ИМХ РАН многостенных углеродных нанотрубок



◀ Лаборатория гибридных наноматериалов ИМХ РАН является в России единственной научной группой, которая занимается химическим осаждением защитных нанопокровов из паров металло-органических соединений

имени Столетовых и Нижегородским государственным техническим университетом имени Алексея. В результате сотрудничества мы смогли получить композит на основе алюминиевого сплава с нашими добавками, прочность которого возросла на 250–300 процентов по сравнению с исходным алюминиевым сплавом. Эти высокопрочные композиты могут применяться в ответственных конструктивных узлах в авиации, в машиностроении и других отраслях. На данный момент эта технология имеет ограничение, связанное с производством самих нанотрубок. Многие научные группы исследуют новые методы их получения; мы же взяли хорошо известный с первого десятилетия XXI века метод, оптимизировали его и сегодня готовы получать и производить углеродные нанотрубки почти в промышленных количествах.

По словам Ильи Вилкова, лаборатория гибридных наноматериалов ИМХ РАН была основана в 2018 году и является в России единственной научной группой, которая занимается осаждением защитных нанопокровов (химическим осаждением из паров металлоорганических соединений, чем и объясняется создание в институте этой группы).

— Для осаждения тонких пленок из газовой фазы металлоорганических соединений мы ориентируемся в первую очередь на легковогоняющиеся, легколетучие металлоорганические соединения, стабильные на воздухе, что немаловажно, — продолжает Илья Вилков. — Большинство металлоорганических соединений нестабильны и с ними можно работать либо в инертной атмосфере, либо в вакууме. Мы же стараемся проводить исследования с прицелом на последующее внедрение наших разработок в промышленность, поэтому одним из критериев является использование стабильных соединений, которые не требуют особых условий хранения и транспортировки.

Мы используем в своей работе либо карбонилы, либо ацетилацетонаты, либо металлоцены большинства металлов. Большинство из них используются в разных областях химической промышленности, поэтому их получение сейчас достаточно развито и они не являются труднодоступными веществами. Сам процесс осаждения подразумевает использование

инертной атмосферы аргона или азота или среднего вакуума, называемого форвакуумом. Температуры осаждения находятся обычно в пределах от 250 до 400 градусов Цельсия, и лишь за редким исключением температуру приходится поднимать до 900 градусов. Такие условия позволяют проводить энергетически выгодные осаждения, то есть нет необходимости подвода каких-то серьезных мощностей, в том числе электрических. И теплотери при этих температурах достаточно сносные. В нашей лаборатории разработано несколько подходов к их получению: в статических условиях, в потоке при постоянной откачке продуктов пиролиза и с предварительным нанесением прекурсора из растворов. Каждый метод подразумевает использование специально разработанной и сконструированной установки и, что немаловажно, — различных видов испарителей металлоорганических соединений. Для каждого материала используется индивидуальный подход, который зачастую нельзя применить для получения других.

Если говорить про использование наших материалов в металлургии, то это одно из самых перспективных направлений. С коллегами из Владимирского госуниверситета мы остановились на том, что показали принципиальную возможность получения таких материалов привычными для металлургии методами. В Нижегородской области развита металлургическая и металлообрабатывающая промышленность, работают машиностроительные и авиастроительные заводы, и ряд предприятий уже готов потреблять такие композиты. Полагаю, что необходимо и дальше вести исследования в данном направлении и получить сравнительно быстрый результат: за шесть-восемь лет выполнить две НИОКР, что позволит внедрить наши методы и наладить производство новых и нужных материалов.

Название учреждения, где я работаю и где провожу свои исследования — Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, — говорит само за себя. Здесь проводится весь спектр исследований, связанных с металлоорганическими соединениями, начиная от проектирования их структуры, синтеза, изучения зачастую уникальных свойств и заканчивая практическим их применением для создания новых материалов. Как вы уже поняли, в нашей лаборатории мы как раз-таки и применяем эти соединения для синтеза нанотрубок и гибридных материалов, а также для осаждения нанопокровов из газовой фазы металлоорганических соединений. Роль института в работе нашей лаборатории огромна, потому что большинство исследований — все физико-химические исследования, термогравиметрия, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ и другие — проводится на мощностях института. В рамках нашего госзадания мы хорошо вписываемся в его научную тематику. Наши разработки поддерживаются руководством ИМХ РАН, сотрудники с интересом слушают наши доклады на семинарах, конференциях и конкурсах для молодых ученых. Порой нам задают каверзные вопросы, над которыми приходится серьезно подумать, и из такой научной коллаборации



◀ Роль ИМХ РАН в работе лаборатории гибридных наноматериалов огромна, потому что большинство исследований проводится на мощностях института

иногда рождаются темы для новых исследований.

Обмен опытом происходит не только на профильных конференциях, посвященных углеродным наноструктурам. Мы сотрудничаем с различными институтами в области исследования и получения этих нанотрубок, но путь других научных групп зачастую связан с разработкой нового метода их получения, а наш метод позволяет в одну стадию получить углеродные нанотрубки с чистотой по углероду порядка 98 процентов. Реакция научного сообщества на наши работы достаточно высокая. Дело в том, что мы решаем разные задачи, начиная от фундаментальных (методы получения и модификации углеродных нанотрубок, основы и модели их роста, исследования их свойств, методы осаждения нанопокрываний, характер связи нанопокрываний и нанотрубок, к этой части мы привлекаем коллег из других научных центров) и заканчивая практическим применением своих разработок.

* * * * *

— Мой путь в науку начал формироваться еще в школе, и к старшим классам я точно понял, что хочу учиться на физическом факультете Университета Лобачевского, — рассказывает о себе Илья Вилков. — Это желание не в последнюю очередь объяснялось тем, что мне в подростковом возрасте очень понравился термин «нанотехнологии». Я стал интересоваться этой темой и прочитал немало околонуточных и научно-фантастических книг, в которых говорилось об электронных микроскопах, об исследовании наноструктур, о нанороботах и многих других «нано...». В 2013 году я поступил на физфак, выбрав направление «Нанотехнологии», которое на старших курсах сменил на «Кристаллофизику», окончил бакалавриат и магистратуру физфака.

Мои первые студенческие научные работы были связаны со спектроскопией и изучением микродобавок в кристаллы (по образованию я кристаллограф, ученые-кристаллографы изучают структуру кристаллов, их строение, методы выращивания), и мой научный руководитель доцент кафедры кристаллографии и экспериментальной физики Михаил Андреевич Фаддеев предложил мне заняться оптико-эмиссионным анализом. Этот анализ позволяет определить содержание примесей на уровне сотых и тысячных долей процента, и на третьем курсе бакалавриата я уже подготовил соответствующую курсовую работу. Возможно, впоследствии я мог бы трудиться либо в Институте прикладной физики РАН, либо остаться на кафедре кристаллографии

▶ За время работы в ИМХ РАН Ильей Вилковым разработано порядка 15 гибридных наноматериалов, два из которых используются для дальнейших исследований по созданию композитных материалов

и экспериментальной физики, но из Института металлоорганической химии РАН пришел запрос на молодого физика, работающего в области роста кристаллов, то есть роста наноструктур. Дело в том, что рост наноструктур — практически тот же рост кристаллов, и меня в тексте запроса института привлекли словосочетания «углеродные нанотрубки» и «электронная микроскопия». С электронной микроскопией и исследованиями в области роста углеродных нанотрубок, а главное — с технологией получения гибридных наноматериалов я и связал свой профессиональный путь.

Результатами моей научной работы за годы учебы в магистратуре и аспирантуре стали 16 научных статей в высокорейтинговых лицензированных журналах, более 30 выступлений на конференциях различного уровня от региональных до международных, три ноу-хау и один патент на изобретение нового гибридного материала, который нашел применение в качестве катализатора. Еще два патента находятся на стадии рассмотрения.

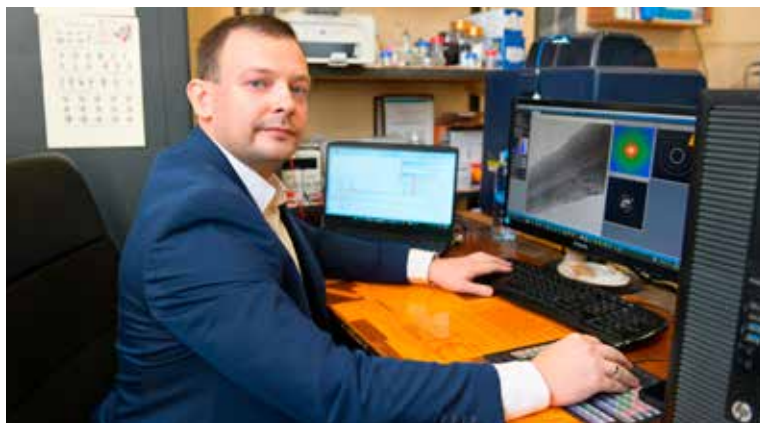
В 2023 году я окончил аспирантуру ИМХ РАН, в рамках которой проводилась часть исследований по осаждению нанопокрываний на углеродные нанотрубки, и в настоящее время готовлюсь к защите кандидатской диссертации. Тема мой диссертационной работы звучит так: «Физико-химические закономерности осаждения нанопокрываний из газопаровой фазы металлоорганических соединений на поверхность углеродных нанотрубок». Работа объединила в себе исследования, которые проводились мной на протяжении семи-восьми лет. Она посвящена обсуждению фундаментальных принципов осаждения нанопокрываний такого рода, как карбид вольфрама и карбид титана, на углеродные наноструктуры. Также в своей диссертации я рассматриваю методики получения и возможное применение гибридных наноматериалов, которые продемонстрировали впечатляющие результаты в упрочнении алюминиевых сплавов. Научный руководитель моей диссертационной работы — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИМХ РАН, специалист в области расчетной химии и термодинамики, заведующий лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений Сергей Юлиевич Кетков. Поскольку в рамках работы сконструированы различные



установки, руководителем технической части стал заведующий лабораторией гибридных наноматериалов ИМХ РАН, ведущий научный сотрудник Анатолий Михайлович Объедков. С обоими руководителями мы обсуждаем результаты исследований и планируем дальнейшие шаги.

Собственно, за недолгую по сравнению с моими коллегами работу в институте при моем участии разработано порядка 15 гибридных наноматериалов, два из которых используются для дальнейших исследований по созданию композитных материалов. Полагаю, что есть все предпосылки к продолжению и развитию научной темы, заявленной в моей диссертации. Сегодня у реального сектора экономики имеется запрос на получение новых композитных материалов. За моими плечами огромный опыт проектных работ по разработке и внедрению углеродных нанотрубок и гибридных материалов: это и участие в трех грантах РНФ и РФФИ, и личное успешное руководство двумя грантами правительства Нижегородской области в сфере науки, технологий и техники 2021–2022 годов. В результате этих грантов мы получили и разработали новые перспективные материалы для получения композитов методом порошковой металлургии. Так, в 2022 году нами реализован проект по получению композитной нити для 3D-печати. А в текущем году я выиграл грант правительства Нижегородской области для молодых ученых, по которому мы сейчас разрабатываем новую технологию получения гибридных наноматериалов с использованием индукционного нагрева, что в будущем позволит нам расширить как спектр разрабатываемых материалов, так и увеличить эффективность их получения. В результате этого проекта мы планируем получить гибридные материалы, пригодные для использования в катализе.

Другая моя научная страсть лежит в области исследований электронной спектроскопии и атомной структуры, и в этом плане все отталивается от наших материалов. Они интересны для этих исследований, и мы с удовольствием изучаем их на своих электронных микроскопах, а также возим коллегам в Институт физики микроструктур, где есть мощный электронный микроскоп, который позволяет получать атомное разрешение и проводить уникальные спектроскопические исследования. В том числе, благодаря такому плодотворному сотрудничеству, такой технике и возможностям мы утоляем наш голод по фундаментальным исследованиям. Благодаря этим современным методам мы можем получать информацию о структуре и электронном строении границы между углеродной нанотрубкой и нанопокрывтием, что позволит заглянуть немного глубже в природу химических связей и, возможно, открыть что-то новое. Далеко не каждый регион может позволить себе такой мощный электронный микроскоп, как в Институте физики микроструктур. В ИМХ РАН есть аналогичный просвечивающий электронный микроскоп 1980-х годов выпуска, но он не позволяет осуществлять исследования на таком уровне, тем не менее с его использованием мы тоже проводим ряд исследований.



На данный момент я вижу себя в науке, приближенной к практике. Мы участвуем в различных конкурсах на получение проектов и грантов для разработок и исследований в области новых композитов и гибридных наноматериалов. Если к нам обратится какая-либо технологическая компания с предложением внедрения наших разработок, мы с энтузиазмом возьмемся бы за это. Как правило, большинство из этих работ имеет под собой некую практическую задачу. Однако, как показывает практика, нам всегда удается найти что-то новое, новые свойства или эффекты, которые заслуживают внимания — так часто рождаются новые фундаментальные вопросы, так нами была решена не одна фундаментальная задача в области материаловедения. Думаю, что вектор моих дальнейших исследований будет определяться новыми проектами и грантами с учетом запроса от предприятий реального сектора экономики и государства. 🇷🇺

▲ Вектор дальнейших исследований Ильи Вилкова будет определяться новыми проектами и грантами с учетом запроса от предприятий реального сектора экономики

СПРАВКА



И.В. Вилков родился в 1995 г. в Нижнем Новгороде. В 2019 г. окончил магистратуру физического факультета Университета Лобачевского, в 2023 г. — аспирантуру по направлению «Физическая химия» в ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН. Заместитель председателя Совета молодых ученых ИМХ РАН. Член профсоюзного комитета ППО ИМХ РАН.

Область научной деятельности: разработка и оптимизация новых подходов в области синтеза многостенных углеродных нанотрубок; разработка технологий получения новых гибридных наноматериалов на основе многостенных углеродных нанотрубок, декорированных различными нанопокрывтиями методом осаждения из газовой фазы металлоорганических соединений. Специалист в области кристаллографии, исследований структуры порошковых материалов и просвечивающей электронной микроскопии. Результатом научной работы И.В. Вилкова являются 16 статей в научных рецензируемых журналах, более 30 докладов на конференциях различного уровня и один действующий патент. Индекс Хирша — пять.

Награжден Почетной грамотой министерства образования и науки Нижегородской области за достигнутые результаты в развитии научно-образовательного комплекса региона. Получатель двух грантов Нижегородской области в сфере науки, технологий и техники 2021 и 2022 гг., получатель гранта правительства Нижегородской области для молодых ученых 2024 г.

Свободно владеет английским языком. В студенческие годы профессионально занимался пауэрлифтингом, выступал за сборную ННГУ. В наши дни увлекается спортом и игрой на гитаре.

Супруга Александра окончила физический факультет и магистратуру Института филологии и журналистики Университета Лобачевского, основала студию графического дизайна и онлайн-продвижения AVILLEXA.