N E W S
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224-5286
Volume 6, Number 414 (2015), 105 – 108

CREATING A COMPOSITE MATERIAL "SILICON DIOXIDE – CARBON NANOTUBES"

S. I. Ivanov, P. U. Tsigankov, I. I. Hudeev, N. V. Menshutina

D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.
E-mail: pauchemy@gmail.com

Key words: inorganic aerogels, carbon nanotubes, supercapacitors.

Abstract. Methods for producing a functional material "silicon dioxide - multiwall carbon nanotubes" was carried out. A number of aerogels with embedded nanotubes obtained. We consider two fundamentally different approaches to their implementation. We obtained the first analytical data. The structure of aerogels was characterized by scanning electron microscopy (SEM).

УДК 66.086.4

СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА «ДИОКСИД КРЕМНИЯ – УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ»

С. И. Иванов, Б. Хусаин, П. Ю. Цыганков, И. И. Худеев, Н. В. Меньшутина

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Ключевые слова: неорганические аэрогели, углеродные нанотрубки, суперконденсаторы.

Аннотация. Разработаны способы получения функционального материала «диоксид кремния – многослойные углеродные нанотрубки». Получен ряд образцов аэрогелей с внедренными нанотрубками. Рассмотрены два принципиально разных подхода к их внедрению. Получены первые аналитические данные. Структура аэрогеля была охарактеризована с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Аэрогели были впервые получены в 1932 году и на данный момент являются очень перспективным материалом для сохранения энергии. Уникальные свойства аэрогелей, такие как высокая площадь удельной поверхности, узкое распределение пор по размерам, низкий коэффициент теплопроводности и высокая сорбционная емкость продолжают делать эти материалы привлекательными для ученых из широкого круга дисциплин [1].

В настоящее время актуальной задачей является создание новых типов накопителей энергии, обладающих большой электрической емкостью. Основная проблема современных накопителей заключается в низком значении отношения электрической емкости к весу самого накопителя. В данной работе будет рассмотрен процесс внедрения углеродных нанотрубок в неорганические аэрогели для дальнейшего исследования данного композита в качестве материала для суперконденсаторов.

Неорганические аэрогели стабильны при различных значениях pH и выдерживают широкий диапазон температур, также они вызывают интерес в качестве потенциальных электродных материалов из-за их большой площади поверхности и низкой теплопроводности. Для создания композитов использовалась стандартная методика получения кремниевых монолитов на основе тэтроэтоксисилана (ТЭОС) [2].

Углеродные нанотрубки имеют высокую площадь удельной поверхности (до 1500 $м^2/г$). Проблемой использования углеродных нанотрубок в этой области является относительная сложность структурирования нанотрубок таким образом, чтобы все они были замкнуты между собой и могли быть представлены в виде единой обкладки конденсатора.

В данной статье предлагается два подхода с использованием неорганического аэрогеля на основе диоксида кремния, с помощью которых можно решить задачу структуризации и фиксации углеродных нанотрубок в заданном положении. Неорганический аэрогель выступает в качестве диэлектрика между проводящими нанотрубками и в роли «жесткой» структуры, которая удерживает нанотрубки в заданном положении. Кроме того, за счет высокой пористости и низкой плотности аэрогеля, новый функциональный материал получается легким, что увеличивает значение отношения электрической емкости к весу материала.

Первый подход заключается во внедрении углеродных нанотрубок на стадии получения золя. Это достигается добавлением суспензии углеродных нанотрубок (НТ) в изопропиловом спирте с добавлением поверхностно активного вещества (ПАВ) в золь. После этого золь помещается в магнитное поле, создаваемое соленоидом (обеспечение прямых линий магнитного поля). При действии магнитного поля происходит процесс гелеобразования, что позволяет зафиксировать углеродные нанотрубки в заданном положении. После проводится процесс старения гелей и их последующая сверхкритическая сушка (СКС) (рисунок 1).

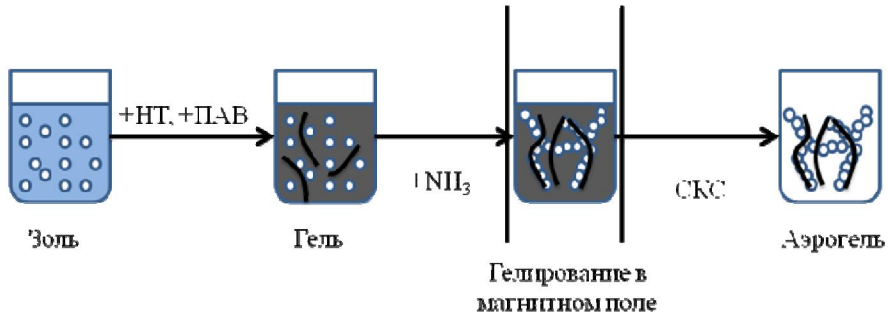
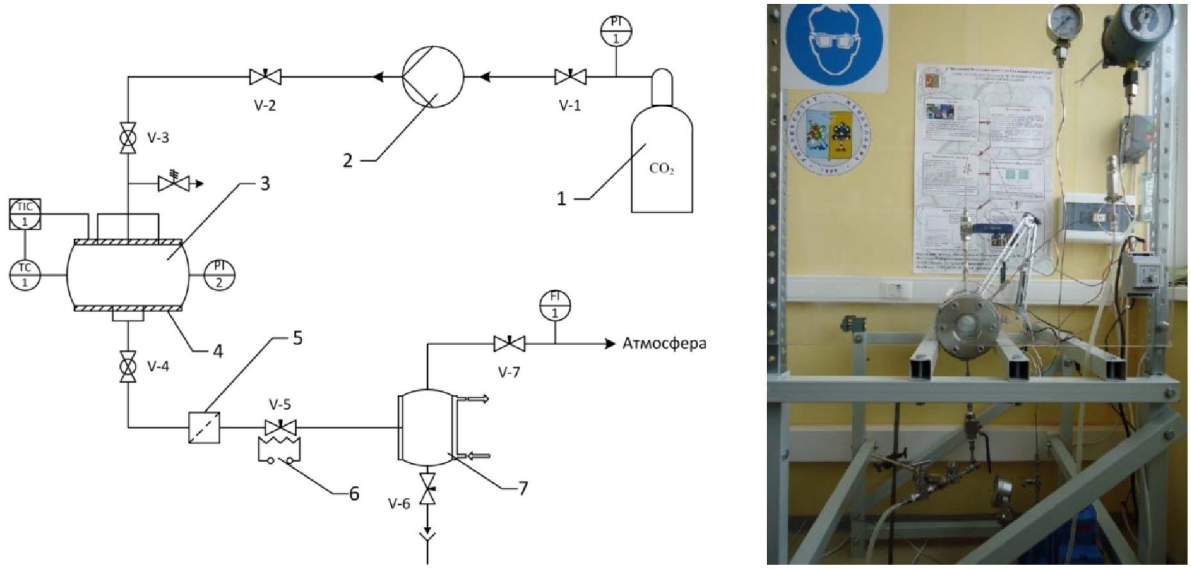


Рисунок 1 – Схема получения функциональных материалов с добавлением нанотрубок на стадии золя

Технологическая схема и внешний вид установки для сверхкритической сушки изображены на рисунке 2.



а б

Рисунок 2 – а) Схема установки: 1 – баллон с жидким CO2; 2 – жидкостной мембранный насос; 3 – реактор высокого давления; 4 – нагревательная рубашка; 5 – фильтр; 6 – нагревательный элемент; 7 – сепаратор с охлаждающей рубашкой; PI – манометр; TIC – терморегулятор; TC – термопара; FI – расходомер; б) внешний вид установки

Известно также, что параллельно ориентированные углеродные нанотрубки в виде «леса» вырастают на поверхности плоских подложек, на которые нанесен тонкий слой катализатора, как раз на этом основан второй подход по созданию функциональных материалов [3]. Второй подход заключается во внедрении ионов кобальта и молибдена (центров роста углеродных нанотрубок) в аэрогель с последующим проращиванием углеродных нанотрубок в порах аэрогеля. Ионы молибдена внедряются на этапе получения геля, так как молибден образует растворимое соединение с 0,5 М раствором гидроксида аммония – гелирующим агентом. В свою очередь ионы кобальта внедряются после процесса гелеобразования, выдерживанием гелей в растворе нитрата кобальта в изопропиловом спирте в течение 96 часов. На рисунке 3 представлен весь процесс. После образцы загружаются в специальный реактор где проходит процесс производства углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза углеводородов.

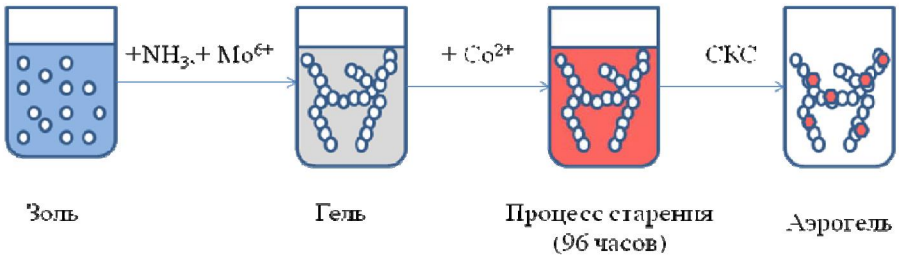


Рисунок 3 – Схема внедрения центров роста углеродных нанотрубок в структуру геля

Рисунок 4 – Соленоид

Магнитное поле, используемое в первом подходе, создается с помощью соленоида собственной конструкции (рисунок 4). Соленоид – это катушка индуктивности в виде намотанного на цилиндрическую поверхность изолированного проводника, по которому течет электрический ток. Электрический ток в обмотке создает в окружающем пространстве магнитное поле соленоида.

На рисунке 5 представлена фотография образцов функционального материала с добавлением нанотрубок на стадии золя, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа. Как видно, нанотрубки равномерно распределены по объему и не спутываются в клубки.

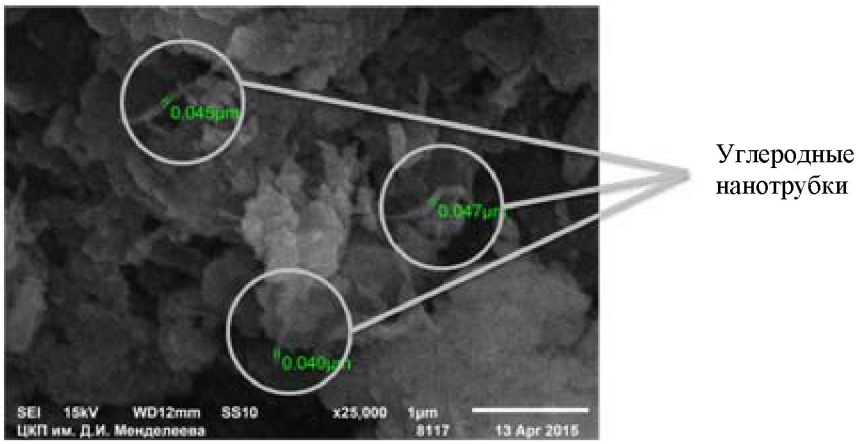


Рисунок 5 – Снимок кремниевого аэрогеля с загрузкой нанотрубок в 30 масс.%

На рисунке 6 представлена фотография образцов функционального материала полученного по средствам внедрения центров роста углеродных нанотрубок в аэрогель. Достигается хорошее однородное распределение центров роста по объему аэрогеля.

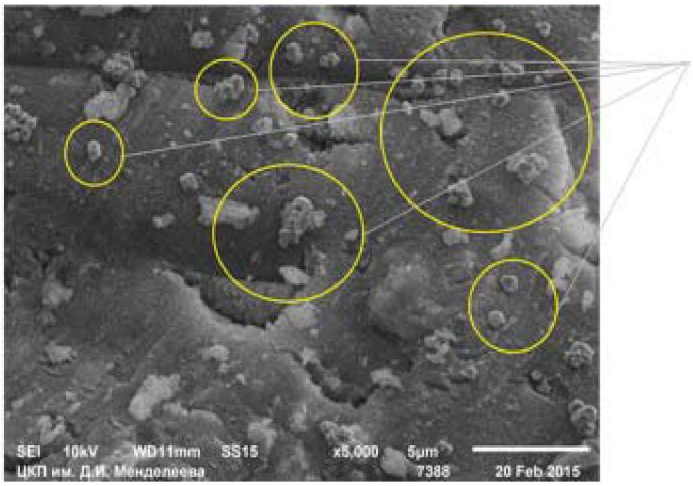


Рисунок 6 – Кристаллы солей кобальта и молибдена на поверхности аэрогеля

Выводы. Основной задачей данной работы было внедрение и ориентирование углеродных НТ в структуре аэрогеля на основе ТЭОС. Разработанные способы внедрения углеродных нанотрубок в кремниевые аэрогели позволяют добиться равномерного распределения нанотрубок внутри аэрогеля. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение свойств полученного функционального материала, будет определена электроемкость полученных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.574.21.0111.

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Ulker Z., Sanli D., Erkey C. – application of aerogels and their composites in energy-related technologies // Supercritical Fluid Technology for Energy and Enviromental Applications. – 2014. – chapter 8. – pp 157- 180.

[2] Ловская Д.Д., Каталевич А.М., Лебедев А.Е. Аэрогели – современные системы доставки лекарств // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27, №1(141). – С. 79-85.

[3] Bronikowski M.J. CVD growth of carbon nanotube bundle arrays // Carbon, 2006, vol.44, p.2822-2832.

REFERENCES

[1] Ulker Z., Sanli D., Erkey C. – application of aerogels and their composites in energy-related technologies // Supercritical Fluid Technology for Energy and Enviromental Applications. – 2014. – chapter 8. – P. 157- 180.

[2] Lovska D.D., Katalevich A.M., Lebedev A.E. Aerogels - advanced drug delivery systems // Advances in chemistry and chemical technology. - 2013. - V. 27, №1 (141). - P. 79-85. (in Russ.).

[3] Bronikowski M.J. CVD growth of carbon nanotube bundle arrays // Carbon, 2006, vol.44, p.2822-2832.

«КРЕМНИЙ ДИОКСИДІ – КӨМІРТЕКТІ НАНОТҮТІКТЕР» ФУНКЦИОНАЛДЫҚ МАТЕРИАЛ ҚҰРУ

С. И. Иванов, Б. Хусаин, П. Ю. Цыганков, И. И. Худеев, Н. В. Меньшутина

Ресей Д. И. Менделеев атындағы химика-технологиялық университеті, Мәскей, Ресей

Ті сөздер: бейорганикалық аэрогельдер, көміртек нанотүтіктер, суперконденсаторлар.

Аннотация. «Кремний диоксиді – көпқабатты көміртекті нанотүтікшелер» функционалдық материалды алу тәсілдері әзірленді. Енгізілген нанотүтіктермен аэрогельдердің бірқатар үлгілері айырып алынды. Оларды енгізу мақсатында екі түрлі қағидаға негізделген тәсілдер қарастырылған. Бірінші талдамалық мәліметтер алынды. Аэрогельдердің құрылымы сканерлейтін электронды микроскопияның көмегімен сипатталған.

Поступила 03.12.2015г.