

ЭКОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЖАРАТЫЛЫСТАНУ ҒЫЛЫМДАР

ЭКОЛОГИЯ И ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

ҒТАМР 31.23.12

Г.К.Шамбилова., Т.Т.Бақтығалиева

Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті
Қазақстан Республикасы, Атырау қ.

t_b_t@inbox.ru

НАНОТЕХНОЛОГИЯНЫҢ НЕГІЗГІ БОЛАШАҒЫ- КӨМІРТЕКТІ НАНОМАТЕРИАЛДАР СИНТЕЗІ

Аңдатпа

Мақалада қазіргі таңда көшбасшы технологиялардың бірі- нанотехнология туралы баяндалады. Соның ішінде, нанотехнологияның салалары арасындағы, болашағы зор деп танылатын, көміртекті наноматериалдар туралы және оларды синтездеу жолдары мен кең қолданыс тапқан катализаторлары туралы жалпы мәліметтер қамтылған.

Негізгі сөздер: нанотехнология, наноматериалдар, нанотүтіктер, фуллерендер, катализаторлар.

Көміртекті нанотүтікшестер 1991 жылғы ашылуынан бастап қазіргі уақытқа дейін ғылыми ортада неғұрлым перспективалы және талқыланатын материалдардың бірі болып табылады. Көміртекті нанотүтікшестер бірегей физикалық және химиялық қасиеттерінің арқасында оларды қолдану аясы үнемі кеңейтіледі, оларға наноэлектроника, композициялық материалдар, катализ, медицина, энергияны сақтау және т. б. жатқызуға болады.

Бүгінгі күні nanoиндустрия объектілерінің даму бағыты мен жай-күйіне назар аударатын болсақ, нанотехнология саласының болашағы зор болып табылатын бағыттарының бірі - көміртек наноматериалдары синтезі болып табылады. Ол көміртектің жабық макромолекулярлық жүйе түріндегі жаңа аллотропты формадағы фуллеренге ұқсас құрылым. Бұл материалдар ішіндегі ең ерекшесі диаметрі 1ден 50нм-ге дейін, ал ұзындығы бірнеше микрометрге дейін баратын көміртекті нанотүтікшелер немесе нанотубулендер болып табылады. Көміртекті нанотубулендер оны құраушы нанофрагменттердің реттелген құрылымымен тікелей қатысты біршама ерекше қасиеттерге ие болып табылады. Олар: жақсы токөткізгіштік және адсорбиционды қасиеттері, электрондарды салқын эмиссиялау және газдарды топтау қабілеттілігі, диамагниттілік, химиялық және жылу тұрақтылығы, серпімді деформацияның жоғарғы деңгейімен сәйкес келетін беріктік. Көміртекті нанотүтікшелер негізінде жасалған материалдар

конструкциялық материалдардың құрылымдық модификаторы, сутекті жинақтаушы, радиоэлектроника элементі, майлаушы материалдар қоспасы, лактар, бояулар, жоғары әсерге ие адсорбенттер ретінде қолданыла алады. Бүгінгі күні, көміртекті нано-құрылымдардың химиялық синтезде, биология мен медицинада пайдалануы кеңінен талқыланып жатыр.

Көміртекті нанотүтікшелерді алудың екі жолы бар. Біріншісі: графитті буландырып, конденсация өнімінен буды салқындату арқылы алу (доғал әдіс). Екінші: металкатализаторларда кристалды нанокөміртекті газфазалық химиялық тұндырумен бірге іске асатын, көміртекті газдарды (chemical vapour deposition), жылулық ыдырауы арқылы алынады. Атап өтілген әдіс, сонымен қатар, CVD-процесс деген де атпен таныс. Көмірсутекті нанотүтікшелерді алудың бұл тәсілдерін өнеркәсіптік өндірісте дамуы тұрғысынан бағалай келе, көмірсутекті пиролиз процесінде көміртекті нанотүтікшелердің каталитикалық синтездегі артықшылығының бар екенін айта кеткен жөн. Бұл сөздерге дәлел ретінде, салыстырмалы түрде процесстің аз энергия сыйымдылығын, арзан және қолжетімді көмірсутекті шикізаттың қолданылуын, салыстырмалы түрде синтездің «жұмсақ» технологиялық параметрлерін, қолданылатын аппаратураның жасалуының, технологиялылығы мен құрастырудың жеңілдігін, қоспалардан қымбат тәсілмен тазалудың жоқтығын келтіруге болады. Көміртекті нанотүтікшелерді өндіруде шетелдік тәжірбиеде көш бастап тұрған АҚШ, Жапония, Қытай және Оңтүстік Корея сияқты елдердің көмірсутекті наноқұрылымдар синтезінің CVD әдісі өндірістік қолданысқа әлдеқайда жақсырақ бейімделгенін көрсетеді [1].

Көміртекті нанотрубкаларды синтездеу әдістерінің арасында екі негізгі топ бөлінеді: жоғары температура 3000-4000 К кезінде графиттің булануы суыту кезінде будың кейінгі конденсациясына және 1000 °С аспайтын температурада өтетін көміртекті қосылыстардың каталитикалық пиролизі. Әдістердің екінші тобы неғұрлым перспективалы болып саналады, себебі көбінесе өнеркәсіптік өндіріс үшін қолайлы. Бұл әдіс көміртекті нанотүтікшетер едәуір санын алуға мүмкіндік береді, қол жетімді бастапқы реагенттердің көп саны, салыстырмалы түрде жоғары емес энергия сыйымдылығы және аппаратуралық безендіру қарапайымдылығы бар. Көміртегі құрылымдарының өсу процесіне және сипаттамаларына прекурсордың газ қоспасының құрамы, катализатор бөлшектерінің табиғаты мен мөлшері, төсеніш түрі, температура, қысым және процестің ұзақтығы және т. б. сияқты факторлар елеулі әсер етеді. Көміртекті нанотүтікшетер түзілуінің катализаторлары ретінде ең жиі Fe, Ni, Co жеке және олардың қоспаларын пайдаланады, оларға промоторлар қосылады.

2002 жылы жапон зерттеушілері тобы Fe-Co катализаторында төмен температуралы пиролиз әдісімен бастапқы реагент ретінде этанол буын пайдалану кезінде бір қабатты көміртекті нанотүтікшетер алынды, оларда аморфты көміртек, көп қабатты нанотүбектер және басқа да көміртекті қоспалары жоқ. Авторлардың пікірінше, процестің ерекшелігі этанол буының

пиролизінде ақаулы көміртекке қатысты жоғары реакциялық қабілеті бар ОН-радикалдары түзіледі.

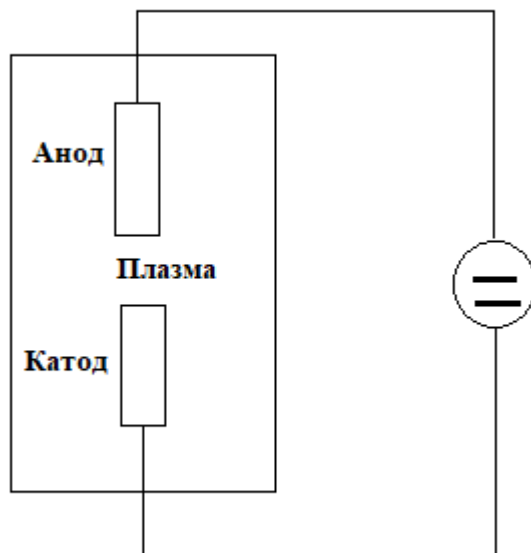
Көміртекті нанотүтікшелер синтезі үшін осы әдіспен басқа катализаторлар да қолданылды. Мысалы, бір қабатты КНТ синтезінің оңтайлы шарттарын табу үшін жұмыста катализатордың үш түрі салыстырылды: Fe/Co, Mo/Co, Rh/Pd. Этанол үшін осы үш катализаторлар арасында ең жақсысы молибден-кобальт екені анықталды.

Жалпы алғанда, жоғарыда атап өткендей көміртекті наноматериалды алудың 3 тәсілі бар:

- доғалық;
- лазерлік абляция;
- көмірсутек пиролизі.

Доғалық әдіс

Гелий (He) атмосферасында жанатын, доғалық плазма разрядында графит электродын жылулық тұмандандыруды пайдаланалатын, көміртекті нанотүтікшелерді алудың кеңінен таралған тәсілі. Бұл тәсіл 1991 жылы қолданылған жапондық ғалым Иджиманың фуллерендерді алу тәсілінен, электродтар бір-бірімен жанаспай, керісінше доғаның жануы кезінде бір-бірінен қашықта орналасуымен ерекшеленді. Бұл жағдайда анодтан буланған көміртек қалдық түрінде катодқа цилиндр формасын түзіп конденсацияланады. Доғалық разрядтың тұрақты тогы кезінде көміртекті электродтың қарама-қарсы тұсында ұзындығы 1 мкм және диаметрі 4-тен 30нм-ге дейінгі үшкір ине формасында көміртекті нанотүтікшелер алынады. Графитті электродтар аргонды ортаға толық көлемде орналасады ($P = 100$ торр).

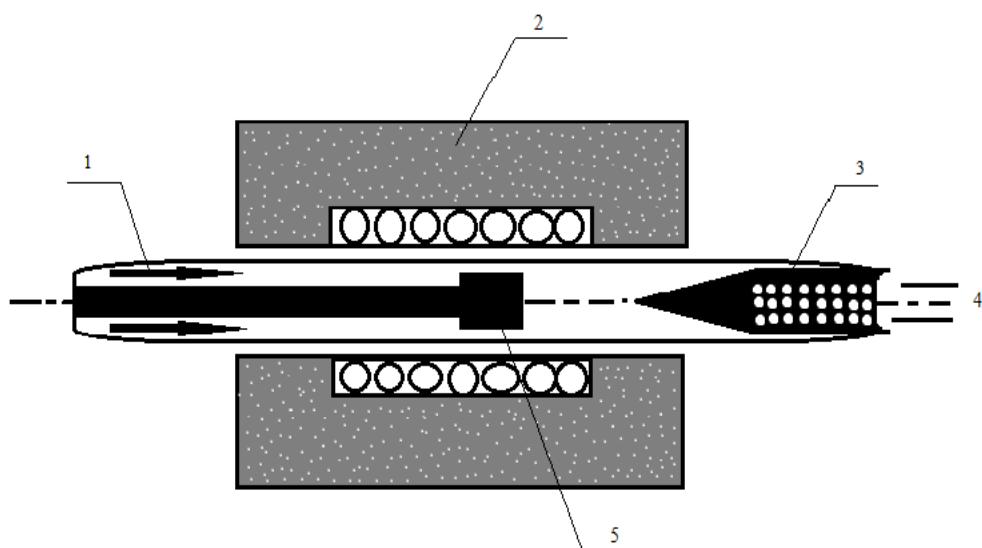


Сурет 1 – Электр доғасы плазмасында графиттің булану сызбасы

Жарық электронды микроскоппен ине құрылысын зерттеу әр ине коаксильді түтікшеден тұратынын көрсетті. Өз кезегінде бір – біріне салынған түтікшелер көміртек атомдары орналасқан гексагональды тор құрайды. Мұндай түтікшелер саны 2-ден 50-ге дейін болуы мүмкін. Көміртекті нанотүтікшелердің морфологиясын зерттей келе синтезделген электрлік доғада, жарық микроскопымен көрген кезде, нанотүтікшелердің түзілуінің түрлі нұсқалары болуы мүмкін екенін көрсеткен [2].

Графиттің лазерлі булануы

1995 жылы Р. Смолли көміртекті нанотүтікшелерді лазерлі булану (абляция) арқылы синтезделуі жайлы алғаш айтқан. 2 суретте жалпы сызба-нұсқасы келтірілген:



Сурет 2 – Көміртегі нанотүтікшелерін лазерлі булану әдісімен алу аппаратының сызбасы: 1 – инертті газ, 2 – пеш, 3 – салқындататын мыс коллектор, 4 – салқындатқыш су, 5 – графит нысана.

Импульсті лазер пеште 1200 °C-қа дейін ысытылған графит нысананы буландыру үшін қолданылған. Пеш камерасы шекті 500 торр қысымдағы гелий мен аргон газымен толтырылған. Булау кезінде, әуелі, өте ыстық бу бұлт пайда болады, кейін ол сейіліп жылдам суыйды. Көміртек атомдары мен молекулалары фуллерен мен үлкен молекулалар түзеді. Катализаторлар да конденсацияланып, көміртек молекулаларына олардың жабылуының алдын алып, баяу қосыла бастайды. Осы алғашқы молекула жинақтарынан көміртекті нанотүтікшелерді құрылады. Бұл әдістің тиімділігіне көбіне

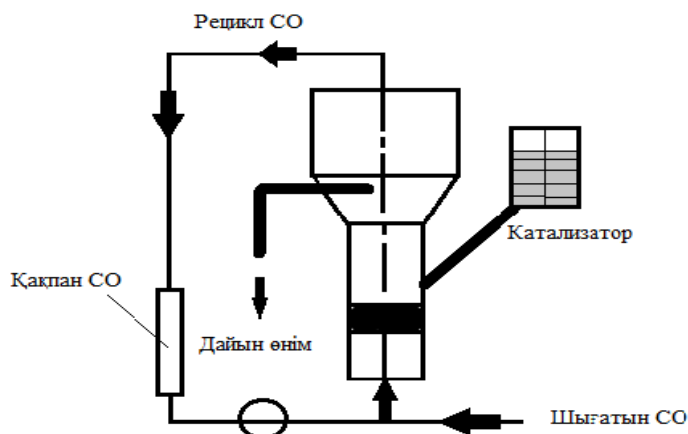
катализатор құрамы әсер етеді. Ең жиі кездесетіні – биметалдар (Ni/Co, Ni/Fe, Co/Fe, Pd/Pt).

Лазер еркін электрондарда субпикосекундтық импульс жиілігімен $5 \cdot 10^{11}$ Вт/см² тығыздықта, 1 кВт қуатпен, 1000 °C –қа айналма нысананы қыздырғанда 1,5 г/сағ бір қабатты көміртекті нанотүтікшелерді түзіледі. Қуатты 10 кВт-қа жеткізсе, 45 г/сағ. Өнімділікке қол жеткізуге болады. Қарастырылып отырған әдісте доғалық параметрге қарағанда көрсеткіш пен көміртекті нанотүтікшелер морфологиясы әлдеқайда төмен. Сондықтан, көміртекті нанотүтікшелер синтезінің бұл әдісінің болашағы, өндірістік қолдануда әлдеқайда нақтырақ. Оған қоса, лазерлік синтезді жүзеге асыру өте қымбат және пайдалануы қиын құралдары өте көп энергияны қажет етеді. Көміртек буы 3000 °C қатты фазада, күшті теңсіздік жағдайында пайда болады. Материал нысанасымен араласа, осылай пайда болған көміртекті нанотүтікшелерді пайдалану да, оны тазалап қолдануда қиынға соғады [3].

Көміртек пролизи әдісі

Бастапқы шикізат бойынша, көміртекті наноматериалдарды екі топқа бөлуге болады: біріншісі - СО-ның диспропорциялануы, екіншісі - көміртек пиролизи.

Р. Смоллидің еңбектері HiPCO (The High pressure CO) процесінің негізін салды. HiPCO (The High pressure CO) дегеніміз, СО-ның үздіксіз ағынында $Fe(CO)_5$ -ны темір катализаторы ретінде бірқабатты көміртекті нанотүтікшелердің каталитикалық өндіріске әдіснамасы. Нанотүтікшелер СО-ны өткізе отыра, араластырылған $Fe(CO)_5$ -ны қызған реактор арқылы алады. HiPCO процесін өткізетін реактор сызбасы төмендегі суретте берілген. Осы әдіс арқылы 0,7 нм диаметрдегі нанотүтікшелер өндірілген. Осы процесте алынған бір қабатты көміртекті нанотүтікшелердің диаметр жобамен 1,1 нм-ді құрайды. АҚШ-тың Оклахома қаласында орналасқан университетте CoMoCAT атты процесс жасалып шығарылды. Бұл әдісте, көміртекті материалдарды СО диспропорциясымен $t = 700...950$ °C жағдайында жасайды. Бұл әдіс Со-ның бөлігінің булануын баяулататын Со/Мо катализаторының ерекше құрамына негізделген. Сондықтан да, күтілмеген көміртек формаларының да пайда болуын тежейді. Реакция кезінде, Со оксидтік жағдайдан металдық жағдайға дейін жетеді. Онымен қоса, Мо карбид Mo_2C түзеді [4].



Сурет 3 - CoMoCAT процесінің жүргізілуі

Пиролиз процесін ұйымдастыруы бойынша 2 топқа бөлуге болады:

- тасымалдаушыдағы катализаторымен;
- ұшпа катализатормен.

Бірінші жағдайда, белсенді компонентті реакция аймағына қатты түрде салады, ал, екіншісінде, бу түрінде не тамшыларға бөлінген сұйықтық түрінде салынады. Бу ретінде карбонилді, металлоценді, фталоцианинді және басқа да металдарды салады. «Сұйықтық» нұсқасы инжекторлы реакторда жүзеге асады.

Көміртекті наноматериалдар, атап айтқанда көміртекті нанотрубкалар өзінің бірегей қасиеттерінің арқасында көптеген ғылыми-зерттеу топтарын зерттеу объектілері болып табылады. Этанол пиролизі әдісімен көміртекті нанотрубкаларды синтездеу ең перспективті әдіс болып табылады, себебі көміртегі материалының өзіндік құны жоғары болмасада, жоғары өнім алуға мүмкіндік беретін катализатордың қол жетімділігіне және де көміртекті материалдар мен көміртекті нанотүтікшелер алу үшін қарапайым қондырғыларды қолдануыда байланысты. Катализатор және сокатализатор синтез процесінде өте маңызды рөл атқарады, себебі негізінен оларға көміртекті нанотүтікшелер шығымы және олардың құрылымы байланысты [5].

Әдебиеттер тізімі:

1. С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. Углеродные наноматериалы. Производство, свойство, применение. – М.: Машиностроение, 2008 – 320 б.
2. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур: монография/ А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. М - .: Машиностроение – 1, 2007. – 316 б.

3. Логвиненко Д.Д. Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем / Д.Д. Логвиненко, О.П. Шеляков. – М.: Техника, 1976.- 144 б.

4. Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф Оуенс.– М.: Техносфера, 2005. – 336 б.

5. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров / Ю.К. Годовский. – М.: Химия, 1982. – 280.

Abstract

The article describes one of the currently leading technologies-nanotechnology. In particular, there is General information between the branches of nanotechnology, promising, carbon nanomaterials, the ways of their synthesis and widely used catalysts.

Key words: nanotechnology, nanomaterials, nanotubes, fullerenes, catalysts.

ҒТАМР 34.29.35

Т.Е.Дарбаева - биология ғылымдарының докторы., профессор,
М.Өтемісов атындағы Батыс Қазақстан мемлекеттік университеті
Орал қ, Қазақстан Республикасы
aljanB@mail.ru.,

С.М.Кенжина - М.Өтемісов атындағы Батыс Қазақстан
мемлекеттік университетінің магистранты
Орал қ, Қазақстан Республикасы
salta130@mail.ru

ОРАЛ ҚАЛАСЫ МАҢЫ МЕН ҚАЛАҒА ЖАҚЫН АЙМАҚТАРДЫ ДАЛА БҰТАЛАРЫМЕН КӨҒАЛДАНДЫРУ

Аңдатпа

Мақалада Орал қаласы маңы мен қалаға жақын аймақтар: Деркөл өзені мен Шаған өзеніне дала бұталарын өсіру арқылы көгалдандыру жұмыстарын жүргізу көрсетілген. Көгалдандыру жұмыстарының маңызы анықталған. Көгалдандыруға тиімді өсімдіктер түрлері ұсынылған.

Негізгі сөздер. Көгалдандыру, бұталар, ағаштар, фитонцидтер, өзендер, жыралар мен сайлар.

Көгалдандыру - бұл белгілі бір аймақты безендірудің негізгі бағыты. Көгалдандыру объектісі ретінде далалы және қала маңы, жыралар мен ойыстарды алуымызға болады. Қазіргі кезде халық саны, өнеркәсіп объектілері мен көліктердің санының үздіксіз өсуі көгалдандыру жұмыстарының неғұрлым заманауи әдістерін қолдануды талап етеді. Жасыл