



СЕРЕБРИСТАЯ МЕЧТА

В 1991 году Сумио Иидзима из корпорации NEC заявил об открытии углеродных нанотрубок. А четыре года спустя появились работы, где сообщалось о создании нанотрубок из нитрида бора. Среди научных групп, в которых сделаны эти пионерские работы, была одна из лабораторий Национального института материаловедения университета Цукубы в Японии. Сегодня на основе нанотрубок из нитрида бора создаётся «материал мечты»: сверхлёгкий, сверхпрочный и к тому же красивый.

«**В**ся история началась в 1995 году, — рассказывает Дмитрий Гольберг, профессор университета Цукубы. — Мы изучали плавление кристаллов нитрида бора в ячейке с алмазной наковальней*, позволяющей создавать огромное давление, сравнимое с давлением в недрах Земли. А поскольку алмазная наковальня прозрачна, то, воздействуя на образец направленным лазерным лучом, можно ещё и создавать очень высокие температуры. Таким образом, мы исследовали нитрид бора при температуре пять тысяч градусов и давлении двадцать гигапаскалей.

Изучая полученный материал в электронный микроскоп, я и обнаружил новые необычные структуры. Незадолго до этого профессор Сумио Иидзима заявил об открытии углеродных нанотрубок. А трубки из нитрида бора были предсказаны только теоретически группой американских физиков во главе с Марвином Коэном в 1994 году. Эти изображения в микроскопе, которые я получил в

1995 году, — одни из самых первых. К сожалению, мы немного опоздали с публикацией полученных нами данных, поэтому научная группа Алекса Зеттла (Alex Zettl, университет Калифорнии, лаборатория Беркли) стала первой, официально заявившей об открытии нанотрубок из нитрида бора».

BN vs C?

Нитрид бора в природе не существует, его получают синтетическим путём**.

Одна из модификаций нитрида бора по структуре схожа с графитом — недаром нитрид бора называют «белым графитом». У обоих материалов — гексагональная кристаллическая решётка, где шесть атомов расположены как будто по углам пчелиных сот. Но нитрид бора, в отличие от углерода, состоит из двух различных элементов, бора и азота, они чередуются в кристаллической решётке и по горизонтали и по вертикали. Между двумя элементами с различными зарядами существует частичная ионная связь,

* Ячейка с алмазной наковальней — прибор для исследования вещества при заданных температуре и давлении. Основа конструкции — два алмаза конической формы, передающих сжимающее усилие на рабочие площадки диаметром менее 1 мм. Давление в алмазной наковальне может достигать 20 ГПа и более.

** В 2009 году открыли природный нитрид бора кубической модификации, он получил название «кингсонгит» (qingsongite).

Японский город Цукуба считается одним из самых успешных в мире примеров создания центра науки и высокотехнологичной промышленности «с нуля». Строительство началось в конце 1960-х годов, а уже в 1985 году город космических, ядерных, электронных технологий, возникший на месте рисовых полей и мелких деревушек, принимал Всемирную выставку «Экспо-85». В Цукубе, который называют «городом мозгов», расположено около 170 научно-исследовательских институтов, среди них — Национальный институт материаловедения.

так что материал обладает совершенно иными свойствами, чем графит.

Чем же нанотрубки из нитрида бора предпочтительнее углеродных? Углеродные трубки разрушаются при температуре около 500—600°C, а нанотрубки из нитрида бора «стоят» и при 1000—1100°C.

Углеродные трубки «спутаны» в хаотический клубок, что усложняет их использование для создания композитов: они могут распределяться внутри основного материала неравномерно, что приводит к возникновению напряжений и возможных разрушений. Нанотрубки из нитрида бора прямые, эластичные, их расположением легче управлять, добиваясь равномерной и соответственно более прочной текстуры материала.

Углеродные трубки черны, как уголь, а нанотрубки из нитрида бора белые и оптически прозрачные, благодаря чему их можно использовать в оптике.

Бор-азотная структура определяет ещё одну особенность: нанотрубки из нитрида бора обладают высокими электроизоляционными и теплопроводными свойствами одновременно — уникальное сочетание характеристик, которое может найти разнообразное применение в электронике.

Но прежде чем исследовать замечательные свойства нитридборных нанотрубок и реальные возможности их практического применения, необходимо научиться их синтезировать. Поиск оптимального метода занял у лаборатории Гольберга более 10 лет.

На том первом снимке 1995 года во всём образце насчитывалось всего семь или восемь нанотрубок. Было понятно, что метод высокого давления не подходит для получения наноматериала в количестве, достаточном для проведения экспериментов (хотя бы десятые доли грамма за один синтез).

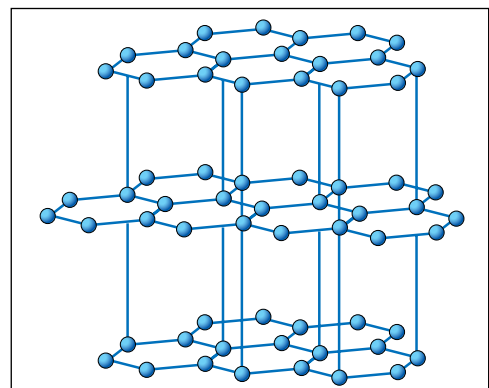
В течение трёх лет в Цукубе изучали формирование различных наноструктур из нитрида бора, и в результате был предложен метод, основанный на структурном сходстве

нитрида бора с углеродом. Если многослойные углеродные нанотрубки окислять в оксиде бора в атмосфере азота, происходит так называемое замещение. Углерод окисляется оксидом бора, в его кристаллической решётке образуются вакансии, куда попеременно встраиваются атомы азота и бора, и вместо углеродной нанотрубки получается нанотрубка из нитрида бора. Это достаточно простой синтез, однако после нескольких лет исследований выяснилось, что полностью избавиться от углерода не удаётся, а присутствие даже небольшого числа его атомов полностью изменяет свойства трубки. Поэтому и от этого метода пришлось отказаться.

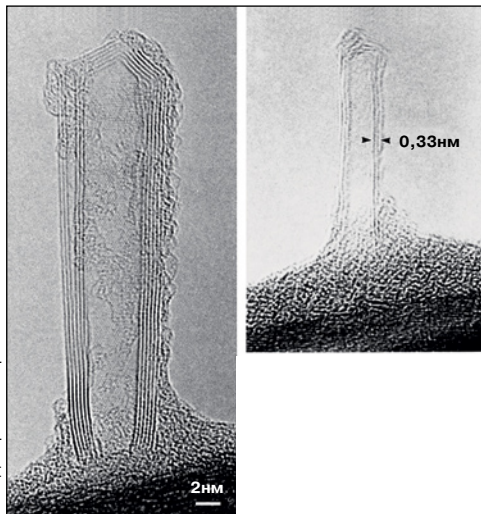
НАУЧНАЯ «ФАБРИКА»

Исследователи провели ещё много проб и экспериментов, итогом которых стал метод индукционного нагрева. Токи высокой частоты нагревают расположенный в центре индукционной катушки тигель, где находится оксид железа или оксид олова, оксид магния и бор. Снизу в печь подаётся поток нейтрального газа, аргона или азота, который играет роль «носителя»: захватывает и поднимает вверх продукты, образующиеся в тигле. Сверху в печь закачивается реакционный газ аммиак. В результате цепи химических реакций образуются вода и капельки жидкого магния, которые служат катализатором формирования нанотрубок нитрида бора.

На сегодняшний день в японской лаборатории профессора Гольберга работает шесть печей. Эта «фабрика» поставляет нанотрубки из нитрида бора и для собственных научных изысканий, и для исследовательских подразделений различных корпораций. Учёные не всегда знают, где именно используется произведённое ими «сырьё» — здесь уже начинаются промышленные секреты, — но могут догадываться. Например, полиэтиленовые плёнки с добавлением нитридборных



Слоистая структура графита. Его кристаллическая решётка имеет форму пчелиных сот.



Микрофотографии первых нанотрубок нитрида бора, полученных в 1995 году в Национальном институте материаловедения (г. Цукуба, Япония) под руководством профессора Д. Гольберга. На фото видно, что полученные трубки многослойные — у них от трёх до шести слоёв.

ЧТО ДЕЛАЮТ В РОССИИ?

Одно из самых перспективных применений нанотрубок из нитрида бора — создание композиционных материалов на основе лёгких металлов и их сплавов, в первую очередь алюминия. Над этим работает лаборатория «Неорганические наноматериалы», созданная под руководством Дмитрия Гольберга в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» (на средства правительственного мегагранта) в 2011 году. Это принципиально новое направление применения нитридборных нанотрубок.

нанотрубок хорошо отводят тепло, но не пропускают электрический ток, поэтому могут применяться в качестве подложки для компьютерных плат.

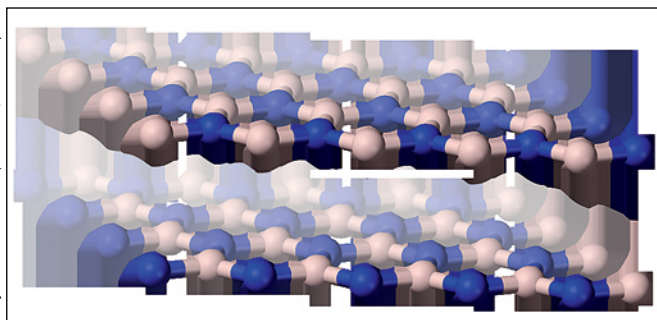
А ещё эти плёнки абсолютно гидрофобны — не смачиваются водой. Если покрыть стекло автомобиля такой плёнкой, капли дождя будут мгновенно скатываться.

Возможная сфера применения нанотрубок из нитрида бора — водородная энергетика. Наночастицы бора хорошо поглощают водород и могут использоваться для безопасного хранения этого топлива. К профессору Гольбергу уже обращались представители американских компаний, работающих в сфере водородной энергетике, с просьбой поставить для них нитридборные нанотрубки. Преимущество его метода синтеза — высокое качество и хороший выход трубок. Эксперименты с нанотрубками из нитрида бора сейчас проводят во многих лабораториях мира, но пока нигде не могут получить их в количестве, достаточном для проведения исследований по изучению их свойств, и добиться требуемого качества (чтобы трубки были прямые, а не скрученные).

Чтобы справиться с непростой задачей, необходимо решить ряд фундаментальных проблем. Первая связана с наличием у металла кристаллической решётки. По этой причине внедрить нанотрубки из нитрида бора в алюминий намного сложнее, чем в полимеры. Металлы имеют зернистое строение, более того, кристаллическая решётка металла обладает дефектами структуры, внутренними напряжениями. Пока трудно прогнозировать, как поведут себя нанотрубки, введённые внутрь металлической матрицы, — исследования этой проблемы только начинаются.

Другая сложность — обеспечить адгезию (сцепление) трубки с металлом. Ведь нанотрубки из нитрида бора, как мы уже упоминали, абсолютно не смачиваются; нитрид бора химически пассивен. Поэтому, чтобы создать целостную структуру материала, необходимо найти способ «сцепить» трубку и алюминиевую решётку. Иначе, например, при растяжении композита «алюминий-нанотрубки» трубки из него просто вытягиваются.

Один из вариантов решения проблемы предложили физики-теоретики, работающие в составе исследовательского коллектива лаборатории: создавать дефекты по внешнему диаметру синтезированных нанотрубок, чтобы туда «затекал» алюминий. Для этого можно облучить



Структура нитрида бора схожа с таковой для графита. Но в узлах его кристаллической решётки чередуются атомы азота и бора.

нанотрубки ионами либо использовать плазменное или химическое травление. Получаются своего рода «кактусы»: внутренние слои трубки жёсткие и прямые, а внешние — изломанные, остроугольные, которые и обеспечивают сцепление с зёрнами алюминия.

Идеи и технологии сразу проверяются на практике. Для этого используются методы порошковой металлургии, горячее прессование, прокатка — словом, все передовые технологии и оборудование в Москве плюс широкие возможности лаборатории Гольберга в Цукубе, которые предоставляются для исследований в рамках проекта. Между Россией и Японией идёт активный обмен сотрудниками, опытом, идеями.

Лаборатория «Неорганические наноматериалы» действует менее двух лет, но в ней уже налажено производство нанотрубок из нитрида бора и получены опытные образцы композитов Al-BN. Всё это можно увидеть и ощутить. Правда, ощущение будет очень лёгким, ведь малый удельный вес — одна из основных характеристик и одно из преимуществ нанотрубок.

Один из композитов (алюминий-нанотрубки BN), полученный в лаборатории, вызывает новогодние ассоциации, потому что похож на сверкающий ёлочный «дождик». Его получают методом спиннингования. Порошок из нанотрубок смешивается с порошком из алюминия, затем смесь быстро расплавляется и выливается на медный барабан, который вращается с большой скоростью, благодаря чему достигается мгновенное охлаждение расплава. Кроме того, быстрый нагрев смеси не даёт нанотрубкам «всплыть» при затвердевании расплава и отделиться от металлической матрицы. Размер получаемых лент (длиной до 1 м, шириной до 5 мм и толщиной 50 мкм) позволяет исследовать их на прочность на обычных машинах для механических испытаний.

«Наша цель звучит просто: создать материал, который будет легче, чем алюминий, но прочнее, чем сталь, — говорит Дмитрий Гольберг. — Моя мечта сделать материал прочностью один гигапаскаль. Такую прочность имеет высоколегированная специальная сталь. Но она очень тяжёлая. А у нас уже получены образцы материала, прочность которого достигает 350 мегапаскалей, при этом его удельный вес в несколько раз мень-



Алюминиевая лента с внедрёнными нанотрубками нитрида бора, полученная методом спиннингования.



Композит на основе сплава алюминия с нанотрубками нитрида бора, полученный методом искрового плазменного спекания.

Фото Сергея Гнусова (2).

ше, чем у любого существующего сплава». Настоящий «материал мечты» — слоган, придуманный профессором Гольбергом для своих разработок.

В планах лаборатории — расширение экспериментов с композитами на основе магниевых и титано-алюминиево-никелевых сплавов, создание нанографена из нитрида бора. Химическая инертность нанотрубок из нитрида бора открывает перспективы их использования при создании биоматериалов, покрытий, имплантатов, медицинских инструментов, для точечной доставки лекарств в организме человека. Подобные эксперименты уже проводили в Цукубе, а теперь, после создания лаборатории в НИТУ «МИСиС», стали возможны и в России.

Ирина ИЛЬИНА.