

Көміртекті нанотүтікшелер: синтез әдістерін салыстырмалы зерттеу және олардың мәселелері

А.Р. Керимкулова^{1,2}, А.Н. Шырынбек^{1*}, С.А. Таупихова¹, Н.М. Асанбек¹,
Е.Ж. Ермолданов^{1,2}, А.Н. Сабитов^{1,2}

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Әл-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан

²Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көшесі, 172, Алматы, Қазақстан

АНДАТПА

Көміртекті нанотүтікшелер (КНТ) бірегей құрылымдық, электрлік және механикалық қасиеттеріне байланысты нанотехнологияның негізі болып табылады. Бір қабатты (БҚКНТ) және көп қабатты (КҚКНТ) пішіндерді қамтитын бұл наноқұрылымдар ғылыми-зерттеу және өнеркәсіптік қолданбаларда үлкен қызығушылық тудырды. КНТ синтезі олардың сипаттамаларын анықтауда шешуші рөл атқарады, олардың синтезінің негізгі әдістері химиялық буларды тұндыру (CVD), доғалық разряд және лазерлік абляция сияқты әдістер болып табылады. Әрбір технология алынған нанотүтіктердің сапасына, кірістілігіне және ауқымдылығына әсер ететін бірегей артықшылықтар мен қиындықтарды ұсынады. Жақында жүргізілген салыстырмалы зерттеулер осы синтез әдістерін оңтайландыру туралы құнды түсініктер берді. Мысалы, катализаторлардағы, прекурсорлық газдардағы және реакция жағдайларындағы ауытқулар КНТ-нің құрылымдық тұтастығы мен тазалығына айтарлықтай әсер етеді. Бұл мақалада негізгі жетістіктерді, катализаторлардың рөлін және процесс параметрлерінің ықпалын көрсететін осы синтез әдістерінің салыстырмалы талдауы берілген. Бақыланатын морфологиясы бар кең ауқымды өндіріске уәде берген қалқымалы катализатор мен сұйық қабат техникасын қоса алғанда, CVD негізіндегі тәсілдерге ерекше назар аударылады. Бұған қоса, көмірді прекурсор ретінде қолданатын лазерлік абляция жоғары өнімді БҚКНТ синтезі үшін үнемді балама ретінде пайда болды. Зерттеу ағымдағы мәселелерді шешу және соңғы инновацияларды зерттеу арқылы әртүрлі ғылыми және технологиялық қолданбалар үшін КНТ өндірісін оңтайландыруға үлес қосуға бағытталған.

Түйін сөздер: көміртекті нанотүтікшелер, химиялық буда тұндыру, доғалық разряд, лазерлік абляция, хиральдылық

1. Кіріспе

Көміртекті нанотүтікшелер (КНТ) ерекше механикалық, электрлік және жылулық қасиеттеріне байланысты нанотехнология саласында үлкен назар аударды. Графеннің оралған қабаттарынан алынған бұл цилиндрлік наноқұрылымдар sp^2 гибридизациясымен және ерекше ұзындығының диаметріне 1000 000-нан асатын қатынасымен сипатталады [1, 2].

КНТ-лердің жоғары созылу беріктігі, тамаша электр өткізгіштігі және жылу тұрақтылығы сияқты қасиеттері олардың құрылымына байланысты. Диаметр, хиральдылық және қабат конфигураци-

ясы сияқты параметрлер КНТ өзін металл өткізгіш немесе жартылай өткізгіш ретінде әрекет ететінін анықтайды. Бұл сипаттамалар электроникадағы, сенсорлардағы және жетілдірілген материалдардағы қолданбалар үшін үлкен қызығушылық тудырады. Дегенмен, синтез кезінде осы қасиеттерді нақты бақылауға қол жеткізу КНТ зерттеулерінде үлкен мәселе болып қала береді.

КНТ жасау үшін әртүрлі синтез әдістері бар. Олардың ең көп қолданылатыны химиялық буда тұндыру (CVD), доғалық разряд және лазерлік абляция. Әрбір әдістің өзіндік артықшылықтары мен шектеулері бар. Мысалы, CVD температура, газ ағынының жылдамдығы және катализатор түрі сияқты параметрлерді бақылау арқылы КНТ құрылымын масштабтауды қамтамасыз етеді. Керісінше, доғалық разряд және лазерлік абляция жиі жоғары тазалықтағы КНТ шығарады,

*Ответственный автор

E-mail: shyrynbek.aydana@gmail.com

бірақ энергияны көбірек тұтынуды талап етеді және өнеркәсіптік өндіріс үшін азырақ масштабталады. Синтез әдісін таңдау КНТ сапасына, шығымдылығына және біркелкілігіне, сондай-ақ олардың қасиеттерін нақты қолданбаларға бейімдеу мүмкіндігіне айтарлықтай әсер етеді.

Катализаторлар синтез процесі кезінде көміртегі атомдары үшін нуклеация орталықтары ретінде әрекет ете отырып, КНТ өсуінде маңызды рөл атқарады. Жиі қолданылатын катализаторларға темір (Fe), никель (Ni) және кобальт (Co) сияқты ауыспалы металдар қолданылады. Олар көбінесе кварц, кремний немесе керамикалық материалдар сияқты табақшаларға орналастырылады. Катализатор мен көміртегі прекурсоры арасындағы өзара әрекеттесу олардың біртектілігін, ұзындығын және қабаттарының санын қоса алғанда, КНТ түзілуіне айтарлықтай әсер етеді. Мысалы, зерттеулер CVD процестері кезінде, әсіресе реакция тиімділігін арттыру үшін керамикалық табақша немесе электромагниттік өріспен біріктірілген кезде, КНТ өсуін ынталандыруда Fe негізіндегі катализаторлардың тиімділігін көрсетті [3, 4].

Соңғы жылдары КНТ синтездеу әдістерінің айтарлықтай дамуы байқалды, синтез әдістерінің көптеген модификацияларын байқауға болады. Бұл жұмыста әдістердің заманауи жетілдірілуіне баса назар аударып, соңғы 5 жылдағы әдебиеттерге талдау жасалды: жалған сұйықтықта қалқымалы катализаторды және CVD синтезінде катализатор тасымалдаушысы ретінде диатомитті қолдану, доғалық разрядтағы магнит өрісінің әсері, сондай-ақ суда импульстардың пайда болуымен лазерлік абляцияны қолдану ерекшеліктері. Осылайша, бұл зерттеу КНТ синтезінің соңғы тенденцияларына жүйелі шолу жасайды.

2. Көміртекті нанотүтікшелердің негізгі қасиеттері

Көміртекті нанотүтікшелердің (КНТ) екі негізгі түрі бар: бір қабатты көміртекті нанотүтікшелер (БҚКНТ) және көп қабатты көміртекті нанотүтікше-

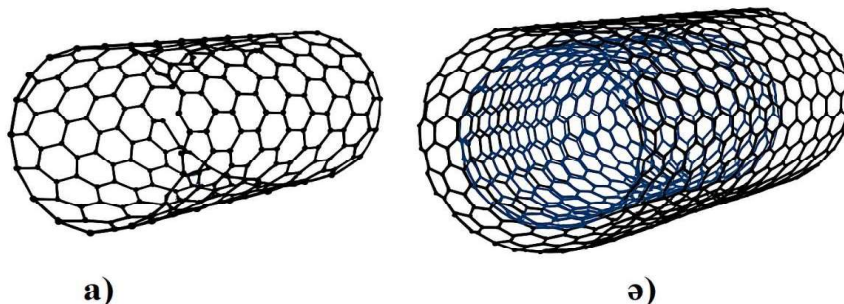
лер (КҚКНТ). БҚКНТ графеннің бір қабаты өздігінен жинала алатын шексіз цилиндрлік түтікке айналдыру арқылы қалыптасады. Керісінше, КҚКНТ бірнеше нанотүтікшелерден тұрады, олардың әрқайсысы бірінің ішінде орналасқан, түтік ішіндегі бірнеше түтіктерге ұқсайды [5].

БҚКНТ 1-ші а-суретте көрсетілгендей графеннің бір қабатын цилиндрлік пішінге айналдыру арқылы қалыптасады. Олардың қасиеттері графен парағының қалай бүктелгеніне байланысты ерекшеленеді. КҚКНТ 1-ші ә-суретте көрсетілгендей қабат аралық қашықтығы шамамен 0,34 нм болатын графеннің бірнеше қабаттарынан тұрады [6].

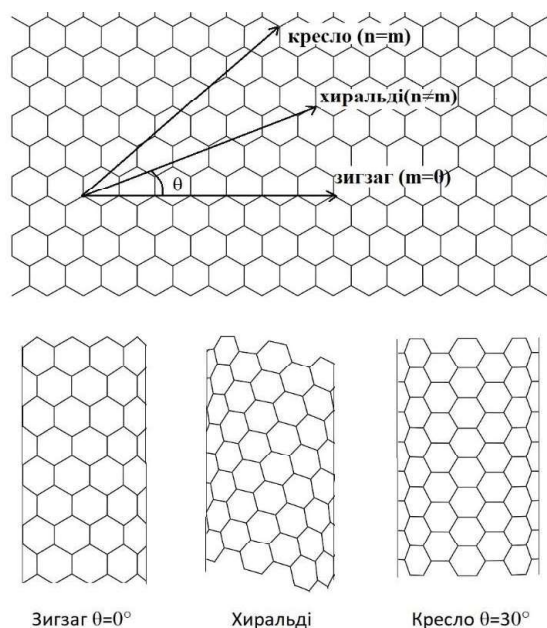
БҚКНТ жоғары қозғалғыштығы, өткізгіштігі және бірегей электрлік, оптикалық, механикалық, жылу қасиеттері арқасында электрониканың келесі буыны үшін маңызды материал болып табылады. Атомдық орналасуына қарай олар жартылай өткізгіш немесе металдық болуы мүмкін. Жартылай өткізгіш БҚКНТ (s-БҚКНТ) тығыздығы жоғары наноқұрылғылар мен макроэлектроникада негізгі белсенді материал ретінде қолданылады. Зерттеулер s-БҚКНТ цифрлық электроникада, радиожиілік схемаларда, сенсорларда және икемді электроникада перспективалы екенін көрсетті. Сондай-ақ, олардың наноөлшемді ажыратымдылығы, сезімталдығы және тұрақтылығы сенсорлық технологияларда жоғары дәлдікті биологиялық талдауға мүмкіндік береді [7-13].

2.1. Хиральдылық

Көміртекті нанотүтікшелердің (КНТ) хиральдылығы олардың электронды және механикалық қасиеттерін анықтайтын негізгі фактор болып табылады. Хиральдылық көміртегі атомдарының нанотүтікшенің шеңбер бойымен нақты орналасуын білдіреді және хиральды бұрыш пен диаметрмен анықталады. Хиральдылығына байланысты КНТ металлдық немесе жартылай өткізгіштік қасиеттерді көрсете алады, бұл оларды транзисторлар мен икемді электроника мен сенсорларға дейін кең ауқымды электронды қолданбалар үшін әмбебап материал етеді.



Сурет 1. Көміртекті нанотүтікшелердің құрылымы (а) - БҚКНТ және (ә) - КҚКНТ.



Сурет 2. Бір қабатты көміртекті нанотүтікшелердің хиральды индекстері (n, m) немесе диаметрі (d) және хиральды бұрышы (θ) бойынша жіктелуі [12].

Хиральдылық КНТ механикалық қасиеттеріне, атап айтқанда олардың созылу беріктігіне де әсер етеді. Эксперименттік зерттеулер БҚКНТ созылу беріктігі олардың хиральды құрылымына байланысты екенін көрсетті, бұл жерде құрылымы креслоға жақын нанотүтікшелер ең жоғары созылу беріктігін көрсетеді. Беріктіліктің бұл өзгерісі нақты нанотүтікшелерге тән құрылымдық ақауларға шоғырланатын атомаралық кернеудің таралуымен түсіндіріледі [14-17]. 2-ші суретте көрсетілген БҚКНТ хиральдылығы, олардың құрылымдық және электрондық қасиеттерін анықтайтын іргелі сипаттама болып табылады.

КНТ-да хиральдылықтың үш негізгі түрі бар:

- 1) Кресло ($n=n$, $m=n$)
- 2) Зигзаг ($n=n$, $m=0$)
- 3) Хираль ($n \neq m$ және $m \neq 0$)

2.2. КНТ функционализациясы

КНТ функционализациясы оның реактивтілігін, ерігіштігін немесе басқа материалдармен үйлесімділігін жақсарту үшін олардың бетін өзгерту процесін білдіреді. Бұл түрлендіруге әртүрлі химиялық, физикалық немесе биологиялық әдістер арқылы қол жеткізуге болады, бұл дәрі-дәрмек жеткізу, композиттік материалдар, сенсорлар және электрониканы қоса алғанда, КНТ-ні қолданудың кең ауқымында пайдалануға мүмкіндік береді [18-20].

Функционализация – бұл ерімейтіндігімен және бетінің инертті сипаттамаларымен шектелетін КНТ-тің пайдалану мүмкіндігін жақсартудың негізгі әдістемесі.

КНТ функционализациясының көпшілігіне үсәуелелену сияқты химиялық әдістерді қолдану арқылы қол жеткізілді. Функционализацияны ковалентті және ковалентті емес әдістерге бөлуге болады. Ковалентті функционализация КНТ беттерімен күшті химиялық байланыстардың түзілуін қамтиды, бұл олардың электрондық және механикалық қасиеттерінің айтарлықтай өзгеруіне әкеледі. Бұл әдіс көбінесе әртүрлі орталарда нанотүтікшелерді бөлуге және тұрақтандыруға көмектесетін КНТ бүйір қабырғаларының тікелей модификациясын қамтиды. π - π қабаттастыру немесе ван-дер-Ваальс күштері сияқты әлсіз өзара әрекеттесу арқылы функционалдық топтарды қосуды қамтитын ковалентті емес функционализация, олардың дисперсиясы мен өңделуін жақсартатырып, КНТ-нің ішкі қасиеттерін сақтайды [21, 22].

Сыртқы бетті модификациялаудан басқа, басқа тәсілдерге КНТ арналарын толтыру және КНТ құрылымындағы атомдарды ауыстыру кіреді, олардың әрқайсысы нақты қолданбалар үшін КНТ қасиеттерін бейімдеудің әртүрлі артықшылықтарын ұсынады [23, 24].

3. Синтез

3.1. Химиялық буда тұндыру (CVD)

Химиялық буда тұндыру (CVD) оның масштабуына, әмбебаптығына және жоғары таза нанотүтікшелерді шығару қабілетіне байланысты КНТ синтезі үшін ең көп қолданылатын әдіс болды. CVD әдісі алғаш рет 1996 жылы нанотүтікшелерді синтездеу үшін ашылды, содан бері құрылымын басқару және нанотүтікшелердің үлкен мөлшерін тиімді өндіру үшін нақтыланды. Бұл процесте метан, ацетилен немесе этилен сияқты құрамында көміртегі бар газ жоғары температурада (әдетте 700–900 °C) металл катализаторының, көбінесе темір, никель немесе кобальттың қатысуымен ыдырайды. Каталитикалық қоспалары деп аталатын бұл газдар реакция камерасына аргон және сутегі сияқты тасымалдаушы газдармен бірге енгізіледі [25, 26].

Көміртегі газдары ыдыраған кезде көміртек атомдары катализатор бөлшектеріне адсорбцияланады, онда олар КНТ-ге айналады. Нанотүтікшелер нанобөлшектердің шеттерінде көміртек

атомдары жиналып, өсу жалғасады, нәтижесінде жоғары өнімді және жоғары таза КНТ пайда болады. Сонымен қатар, өнімнің шығымы көбінесе 90% жетеді. CVD әдісі тиімді, себебі ол өсу процесін көбірек бақылауға мүмкіндік береді, КНТ диаметрін, ұзындығын және біртектілігін дәл реттеуге мүмкіндік береді. Катализаторды таңдауға және өсу жағдайларына байланысты БҚКНТ және КҚКНТ екеуін де осы әдістеме арқылы синтездеуге болады.

CVD сондай-ақ КНТ қасиеттерін одан әрі жақсартуды қамтамасыз ететін және нақты табақшада өсуге мүмкіндік беретін плазмалық CVD (PECVD) сияқты әртүрлі тәсілдерге бейімделген. Дегенмен, CVD артықшылықтарына қарамастан, жоғары температура, ауқымды өндіріс және ауқымды тазарту қадамдарының қажеттілігі сияқты қиындықтар әлі де бар. Химиялық буда тұндыру арқылы КНТ синтезінің механизмі нәтижелі нанотүтікшелердің тиімділігін, масштабталуын және сапасын жақсарту бойынша үздіксіз белсенді зерттеу саласы болып қала береді [27].

В. Сивараман және әріптестері өз зерттеулерінде көміртекті наносфералардың (КНС) және көміртекті нанотүтікшелердің (КНТ) синтезін бір мезгілде өндіру үшін процесс параметрлерін оңтайландыру үшін химиялық буларды тұндыру (CVD) процесі арқылы бір катализаторды пайдалана отырып зерттеді. Бұл тәсіл әртүрлі наноматериалдар алуда ерекше назар аударады, өйткені ол бір эксперименттік қондырғыда әртүрлі көміртекті наноқұрылымдардың түзілуін бақылау мәселесін шешеді. Осы қос синтезге қол жеткізу үшін NiO/Al катализаторын пайдалану әсіресе инновациялық болып табылады, өйткені зерттеулердің көпшілігі әдетте КНТ немесе КНС үшін катализаторларды оңтайландыруға бағытталған, бірақ бір процесте екеуі үшін сирек.

КНТ немесе КНС синтезін анықтау үшін маңызды болып табылатын температура (800, 900, 1000 °C), газ ағынының жылдамдығы және реакция уақыты сияқты CVD параметрлерін мұқият реттеуді қамтиды. Авторлар агрегация, көлем және біркелкі таралу аймақтары сияқты катализатор бөлшектерінің әртүрлі аймақтарының КНС-мен салыстырғанда КНТ өсуіне қалай әсер ететінін егжей-тегжейлі талдауды қамтамасыз етеді. Нәтижелер әртүрлі шарттарда синтезделген наноматериалдардың құрылымдық айырмашылықтарын растайтын FESEM, HRTEM, Раман спектроскопиясы және XRD қоса алғанда, жан-жақты сипаттау әдістерімен расталады. Синтездің температура мен газ ағынының жылдамдығының өзгеруіне

сезімталдығы тағы бір алаңдаушылық тудырады. КНТ жоғары температурада (шамамен 1000 °C) синтезделетінін байқауға болады, ал төмен температуралар КНС түзілуіне ықпал етеді [28]. И.В. Новиков және т.б. өз зерттеулерінде аэрозольді химиялық буда тұндыру (CVD) процесін пайдалана отырып, БҚКНТ синтезін терең зерттеуді ұсынды. Зерттеу бірінші кезекте синтез уақыттының БҚКНТ өсуіне әсерін зерттейді. Синтез көміртегі көзі ретінде көміртегі тотығын (CO) және катализатор ретінде ферроценді пайдалана отырып, аэрозольдық CVD реакторында жүзеге асырылды. Зерттеудің негізгі бағыты реакторда синтез уақытын бақылау болды, ол жалпы газ ағынының жылдамдығын реттеу арқылы өзгерді.

Зерттеу көрсеткендей, синтез уақытын ұлғайту оптоэлектрондық қасиеттердің жақсаруымен тікелей байланысты БҚКНТ байламдарының ұзындығының айтарлықтай ұлғаюына әкелді. Дегенмен, зерттеу сонымен қатар реактордағы аэрозоль концентрациясының төмендеуіне байланысты болуы мүмкін ұзағырақ тұру уақытымен БҚКНТ шығымының төмендеуін атап өтті.

Бұл зерттеу аэрозольдік CVD көмегімен БҚКНТ синтезі туралы құнды түсінік береді, нанотүтікшелердің ұзындығы мен сапасын бақылаудың маңызды параметрі ретінде тұру уақытын көрсетеді. Нәтижелер бұл процесті одан әрі жетілдіру оптоэлектронды құрылғыларға арналған БҚКНТ өндірісінде айтарлықтай жетістіктерге әкелуі мүмкін екенін көрсетеді [29].

Керісінше, Дж. Лин әріптестерімен каталитикалық CVD көмегімен титан борид (TiB_2) беттерінде КНТ in situ синтезі бойынша зерттеуі КНТ сапасы мен санын жақсарту үшін синтез температурасы мен өсу уақытын оңтайландыруға бағытталған. Нәтижелер өсу температурасы мен уақытын жоғарылату КНТ тазалығы мен графиттенуін арттырып, материалдың жалпы беріктігін жақсартатынын көрсетті [30].

Екі зерттеуді салыстыра отырып, екеуі де КНТ сапасы мен шығымдылығын бақылау үшін процесс параметрлерін оңтайландырудың маңыздылығын көрсетеді – аэрозольдік CVD үшін синтез уақыты және каталитикалық CVD үшін температура/уақыт маңызды. Дегенмен, И.В. Новиков және әріптестері БҚКНТ және оптоэлектроникаға назар аударғанымен, Дж. Лин және әріптестерімен TiB_2 бойынша зерттеуі КНТ күшейту арқылы механикалық қасиеттерді жақсартуға бағытталған.

М. Нәжіпқызы әріптестерімен CVD әдісімен катализатор тасымалдаушысы ретінде диатомитті пайдалана отырып, КҚКНТ синтезін зерттеді. Олар

никель мен кобальт катализаторларын 650-ден 800 °C-қа дейінгі температурада қолданды, ең жақсы сапалы КҚКНТ 1,5 М Со катализаторымен 750-800 °C температурада түзілетінін анықтады. СЭМ мен Раман спектроскопиясы диаметрі 30-170 нм және графиттенудің жоғары дәрежесі бар жақсы құрылымдалған нанотүтікшелерді растады. Бұл зерттеу диатомитті катализатордың үнемді тасымалдаушысы ретінде көрсетеді [31].

Г.Т. Смағұлова әріптестерімен бірге CVD әдісімен Fe және Ni/NiO нанобөлшектерімен қапталған Al_2O_3 жасанды сұйық қабатынан тұратын сфераларын катализатор ретінде пайдалана отырып, бензолдан КНТ синтезін зерттеді. Зерттеу көрсеткендей, 830 °C температурада Fe негізіндегі катализаторлар диаметрі 27-135 нм КНТ шығарды, ал 850 °C температурада Ni/NiO катализаторлары КҚКНТ (40-120 нм) және графен тәрізді құрылымдардың түзілуіне әкелді. СЭМ мен Раман спектроскопиясы жақсы қалыптасқан нанотүтікшелердің бар екендігін растады, Fe негізіндегі катализаторлар жоғары тиімділікті көрсетті. Бұл зерттеу нанотехнологиялар мен көміртегі негізіндегі материалдардағы әлеуетті қолданбаларды ұсынатын бензолдан КНТ синтезінің тиімді әдісін көрсетеді [32].

3.2. Лазерлік абляция

Лазерлік абляция әдісі КНТ, атап айтқанда БҚКНТ синтезінде қолданылатын танымал әдіс болып табылады. Бұл процесс әдетте никель, кобальт немесе темір сияқты металл катализаторлары қосылған графит нысанасын буландыру үшін жоғары қуатты лазерді пайдалануды қамтиды. Синтез инертті газ атмосферасында, әдетте аргон немесе гелий, жоғары температуралы ортада жүреді. Процесс барысында лазер сәулесі графит нысанасына бағытталып, көміртегі атомдары мен металл катализаторларының булануын тудырады. Бұл буланған атомдар кейін салқындап, конденсацияланады, нәтижесінде КНТ түзіледі. Металл катализаторлары өте маңызды, өйткені олар көміртегі атомдары қосылып, түтік тәрізді құрылымдарға өсетін нуклеация алаңдарын қамтамасыз етеді, ал инертті газ ағыны көміртегі бұйының енуіне көмектеседі, жоғары сапалы КНТ түзілуіне ықпал етеді. Лазерлік абляция әдісінің негізгі артықшылықтарының бірі оның доға разряды сияқты басқа синтез әдістерімен салыстырғанда жоғары тазалығы және құрылымдық ақаулары аз болатын КНТ шығару мүмкіндігі болып табылады. Бұл әдіс салыстырмалы түрде біркелкі

диаметрі бар БҚКНТ жасау үшін әсіресе тиімді, бұл нақты электрондық қасиеттерді қажет ететін қолданбалар үшін маңызды. Сонымен қатар, лазерлік абляция арқылы өндірілген КНТ-де әдетте аморфты көміртегі қоспалары аз болады, бұл олардың өткізгіштігі мен механикалық беріктігін арттырады [33].

Дегенмен, оның артықшылықтарына қарамастан, лазерлік абляция әдісі елеулі проблемалармен байланысты. Бұл лазермен байланысты жоғары шығындарға және процестің көп энергияны қажет ететін сипатына байланысты салыстырмалы түрде қымбат. Бұған қоса, бұл әдісті пайдаланатын КНТ өндіру жылдамдығы химиялық буларды тұндыру (CVD) сияқты басқа әдістерге қарағанда төмен, бұл оны кең ауқымды өндіріске жарамсыз етеді. Қажетті жоғары температура сонымен қатар табақша ретінде пайдалануға болатын материалдардың түрлерін шектейді. Сонымен қатар, көптеген қолданбалар үшін маңызды болып табылатын КНТ хиральділігі мен ұзындығын бақылау лазерлік абляцияда қиындық болып қала береді. Лазерлік абляция арқылы синтезделген КНТ жиі наноэлектроника, фотоника және жетілдірілген композиттер сияқты жоғары тазалық пен құрылымдық тұтастық маңызды болып табылатын қолданбаларда қолданылады. Әдістің жоғары қасиеттері бар КНТ шығару мүмкіндігі оны қоспалар немесе құрылымдық сәйкессіздіктерге жол бермейтін жоғары өнімді КНТ негізіндегі құрылғыларды зерттеу және әзірлеу үшін өте қолайлы етеді [34].

С. Чен зерттеулерінде көмірді көміртегі көзі ретінде және БҚКНТ синтезі үшін Со-Ni катализаторын лазерлік абляция әдісінде пайдаланды. Олар температура, қысым және аргон ағынының жылдамдығы сияқты әртүрлі параметрлердің синтез процесіне әсерін зерттеді. Алынған БҚКНТ-тердің диаметрі 1,1-ден 1,4 нм-ге дейін болды, бұл кремнимен салыстырылатын жартылай өткізгіш қасиеттеріне байланысты электронды қолданбалар үшін өте қолайлы. Олар интегралдық схемалар мен басқа жүйелерді құру мүмкіндігі бар табиғи көмірді электронды құрылғыларға айналдыру стратегиясын ұсынады (3-сурет). Бір қызығы, БҚКНТ қосымша тазарту қадамдарынсыз алынған, бұл шығымды сақтап қалды. Зерттеу көмірдің күрделі құрамына қарамастан, дәстүрлі графит көздерімен салыстырғанда диаметрі кішірек және синтез температурасы төмен жоғары сапалы БҚКНТ алу үшін тиімді көміртек көзі болып табылатынын көрсетті [35].



Сурет 3. Табиғи көмір көздерінен электронды құрылғыларды жасау.

Дж. Хшановска зерттеулерінде лазерлік абляция әдісін қолдана отырып, көміртекті нанотүтікшелердің синтезін зерттеді, әсіресе лазерлік толқын ұзындығының БҚКНТ шығымы мен қасиеттеріне әсерін зерттеді. Тәжірибеде никель және кобальт нанобөлшектерімен безендірілген графит нысандарын булану үшін 355 нм және 1064 нм толқын ұзындығында жұмыс істейтін қос импульстік Nd-лазері қолданылды. Зерттеу көрсеткендей, лазерлік толқын ұзындығы алынған КНТ сипаттамалары мен шығымына айтарлықтай әсер етеді. Нәтижелер лазерлік абляция көмегімен синтезделген КНТ сапасы мен шығымдылығын анықтаудағы лазерлік толқын ұзындығы мен тығыздығының маңызды рөлін көрсетеді. 1064 нм толқын ұзындығы аз диаметрлі таралуларды және БҚКНТ жоғары шығымдылығын алуда тиімдірек болды, ал 355 нм толқын ұзындығы салыстырмалы нәтижелерге қол жеткізу үшін синтез параметрлерін дәлірек бақылауды талап етті [36].

Р.А. Исмаил және әріптестерінің зерттеуі катализаторсыз судағы графит нысанасын импульстік лазермен абляциялау арқылы КҚКНТ дайындауды көрсетеді. Зерттеушілер лазерлік толқын ұзындығының синтезделген наноматериалдардың оптикалық абсорбциясы мен құрылымдық қасиеттеріне әсерін зерттеді. Толқын ұзындығы 532 нм лазерді қолдану нәтижесінде орташа диаметрі 20 нм және ұзындығы бірнеше микрометр болатын КНТ пайда болды. Керісінше, 1064 нм толқын ұзындығы орташа диаметрі 75 нм үлкенірек және ұзындығы қысқарған КНТ-ге әкелді. Синтез абляцияланған графит пен су молекулаларының өзара әрекеттесуіне байланысты болды, бұл процесс кезінде плазмадан КНТ және КНС пайда болуына әкелді. Нәтижелер лазерлік толқын ұзындығының алынған КҚКНТ өнімділігіне елеулі әсерін көрсе-

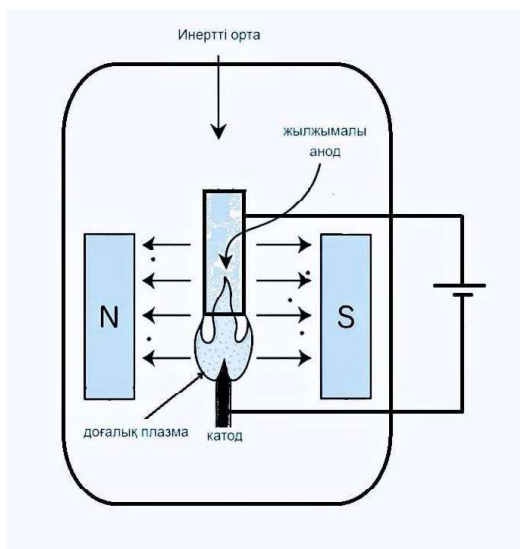
теді [37]. Ф.С. Аламро әріптестерімен су тазарту материалдарын жақсартуға бағытталған, әсіресе нафталин сияқты қауіпті органикалық қосылыстардың адсорбциясы үшін сұйық лазерлік абляция әдісін қолдана отырып, күміспен легирленген көміртекті нанотүтікшелерді (Ag-КНТ) синтездеді. Лазерлік абляция уақытын реттеу арқылы олар КНТ күміс нанобөлшектерінің (Ag НБ) мөлшерін басқарды. Зерттеулер 29 нм шағын өлшемді Ag НБ-нің біркелкі таралуымен анықтады. Ag және КНТ арасындағы өзара әрекеттесу құрылымдық бұзылысты күшейтті және діріл шыңдарын ауыстырды, бұл безендірілген КНТ қоршаған ортаны қалпына келтіру үшін тиімді адсорбенттер ретінде, әсіресе судан нафталинді кетіру үшін маңыздылығын көрсетеді [38].

3.3. Доғалық разряд

Доғалық разряд әдісі КНТ синтездеу үшін кеңінен қолданылатын әдіс болып табылады. Бұл әдіс инертті газ, әдетте гелий немесе аргон атмосферасында шамамен 100 торр қысымда екі графит электродтары арасында электр доғасын құруды қамтиды. Доғаның жоғары температуралары (шамамен 4000–6000 К) электродтардағы көміртекті буландырады, содан кейін ол салқындатылады және КНТ, фуллерендер және басқа көміртекті құрылымдарға конденсацияланады [39].

Әдеттегі доғалық разряд қондырғысында анод көміртегі прекурсорымен және металл катализаторымен толтырылған графит таяқшасы, ал катод – таза графит таяқшасы. Электр тогы электродтар арқылы өткенде, қарқынды жылу анодтан көміртегі атомдарын буландырады, содан кейін олар катодта немесе камераның ішінде конденсацияланып, КНТ түзеді. Процесске кернеу, доға тоғы, қуат көзінің түрі, инертті газ ортасы және электрод геометриясы сияқты бірнеше параметрлер үлкен әсер етеді. Бұл параметрлерді реттеу өндірілетін КНТ сапасына, өнімділігіне және түріне айтарлықтай әсер етуі мүмкін [40].

Доғалық разряд әдісінің ең маңызды аспектілерінің бірі – КНТ тазалығы мен құрылымдық тұтастығын бақылау. Зерттеушілер плазма қуаты, катализатор құрамы және доға тоғы сияқты факторлар КНТ өлшемі мен құрылымына тікелей әсер ететінін анықтады. Мысалы, жоғары плазмалық реактивті температуралар үлкенірек және құрылымдық жағынан жетілдірілген КНТ-ге әкелуі мүмкін, ал катализатор өлшемі мен құрамын оңтайландыру КНТ шығымы мен қалыптасуын жақсартады.



Сурет 4. Магниттік қолданумен доғалық разряд әдісін орнату.

С.М.З Мехди әріптестерімен КҚКНТ тазалығы мен кристалдылығын жақсарту үшін термиялық тазалаумен біріктірілген магнитті пайдалана отырып доғалық разрядты (ДР) қолданды. 4-ші суретте ДР әдісіне арналған эксперименттік қондырғы ұсынылған. КНТ синтезі кезінде магнит өрісінің болуы иондық көміртегі түрлерінің тығыздығын және плазма температурасын арттырды, бұл КНТ өндірісін жақсартты. Оңтайлы магнит өрісінің күші керемет тазалығы, кристалдылығы және термиялық тұрақтылығы бар КҚКНТ-ге әкелді. Сонымен қатар, Раман спектроскопиясы жоғары тазалықты және тұрақты аналитикалық нәтижелерді растады, бұл әдістің тамаша өрістік эмиссиялық қасиеттері бар жоғары өнімді КНТ алу үшін тиімділігін көрсетті [41].

Г. Чжоу және әріптестері көміртегі көзі ретінде жоғары таза графит ұнтағы және катализатор ретінде темір бар азот атмосферасында тұрақты тоқ доғасының разряды әдісін қолдана отырып, ақаусыз КҚКНТ синтездеді. Зерттеу азот қысымының және катализаторды таңдаудың КНТ шығымы мен морфологиясына әсерін зерттеді. Олар жоғары азот қысымы (60 кПа) темірдің ақауларды жөндеудегі тиімділігіне байланысты арақатынасы 1000-нан асатын ұзынырақ, түзу КҚКНТ және таза қабаттарды түзетінін анықтады, нәтижесінде жоғары сапалы, ақаусыз КҚКНТ алынады. Әдіс дәстүрлі ДР әдістерімен салыстырғанда үнемді және тиімді болып табылды [42].

Б.Т. Ермағамбет әріптестерімен зерттеу барысында көміртегі көзі ретінде Шұбаркөл көмірінен алынған Кокс бар электр доғалық разряд

әдісін қолдана отырып, КҚКНТ және құрамында графен бар наноматериалдар сәтті синтезделді. Зерттеу көрсеткендей, 150 А КНТ негізінен реактордың жоғарғы жағында пайда болды, бұл СЭМ кескіндерімен және Раман спектроскопиясымен расталды, ал графиттеу дәрежесі 40,65% жоғары құрылымдық сапаны ұсынды. Керісінше, 300 А-да материал негізінен ақаулары аз және электрлік қасиеттері жақсартылған графен болды. Бұл зерттеу көмірді КНТ және графен өндіру үшін үнемді прекурсор ретінде пайдалану мүмкіндігін көрсетеді, бұл оны кең ауқымды наноматериалдар синтезі үшін қызықты тәсіл етеді [43].

Б.Т. Ермағамбет және әріптестері басқа зерттеулерінде аргон атмосферасында прекурсор ретінде графитпен электр доғалық разряд әдісімен КНТ синтезін зерттеді. 50 В тұрақты кернеуде ток күшін (120-200 А) өзгерту арқылы олар жоғары токтар (170 А) бетінің меншікті ауданы жақсартылған және графиттену дәрежесі жоғарылаған КНТ-нің түзілуіне әкелетінін байқады. Электрондық микроскопия диаметрі 58-ден 370 нм-ге дейінгі КНТ түзілуін растады. Олардың зерттеулері жоғары құрылымдық және жақсартылған физика-химиялық қасиеттері бар КНТ өндірісі үшін перспективалы тәсілдердің бірі екенін растайды [44].

3.4. КНТ синтездеу әдістерін салыстырмалы талдау

КНТ синтездеу әдістерін зерттеу және талдау, соның ішінде химиялық бу тұндыру (CVD), лазерлік абляция және доғалық разряд, әрбір әдіске қатысты негізгі артықшылықтар мен мәселелерді анықтады.

CVD ауқымдылығы, жоғары өнімділігі арқасында ең көп қолданылатын әдіс ретінде ерекшеленеді. Ол диаметрі мен туралануы сияқты КНТ қасиеттерін дәл бақылауға мүмкіндік береді, бұл оны БҚКНТ және КҚКНТ үшін қолайлы етеді. Дегенмен, ол жоғары температураны және синтезден кейін тазалау қадамдарын қажет етеді.

Лазерлік абляция құрылымдық ақаулары аз жоғары таза БҚКНТ өндіру үшін өте тиімді. Ол нанотүтікшелердің қасиеттерін тамаша басқаруды қамтамасыз етеді, бірақ төмен өнімділік пен жоғары шығындардан зардап шегеді, бұл оны ауқымды қолданбалар үшін өміршең емес етеді.

Доғалық разряд CVD-ге қарағанда аз ақаулар шығаратын жоғары сапалы КНТ синтезі үшін танымал әдіс болып қала береді. Алайда, бұл әдетте тазартуды қажет ететін өнімдердің қоспасына әкеледі және нанотүтікшелердің мөлшерін дәл

1-кесте. Үш түрлі синтез әдісінің салыстырмалы талдауы

Синтез әдісі	Артықшылығы	Кемшілігі	Алынған КНТ	Катализатор	Прекурсор	Әдебиет
Диатомиттегі CVD	Үнемді, масштабтала- тын, жақсы адсорб- циялық қасиеттерге ие	Төмен температурада аморфты көміртек түзілуі, катализатор агломера- циясы	КҚКНТ диаметрі 30–170 нм	CoCl ₂ ·6H ₂ O, Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Пропан- бутан қоспасы	[31]
Аэрозоль (қалқы- малы катализатор) CVD	Жоғары сапалы КНТ, жақсы электрондық қасиеттер	Ұзақ уақыт болған кезде төменгі шығым, катализа- тордың кейбір дезакти- вациясы	БҚКНТ	Fe (ферроцен)	Көміртек тотығы (CO)	[29]
TiB ₂ матрицасында CVD	Жоғары графиттену, тұрақты құрылым	Жоғары температура ка- тализатордың сөндірілуі- не, диаметрдің шектелуі- не әкеледі	КҚКНТ диаметрі 35-80 нм	Co	Ацетилен (C ₂ H ₂)	[30]
Сұйықталған CVD	Кең ауқымды синтез, CNT біркелкі өсуі	Ni/NiO катализаторын- дағы ақаулардың жоғары тығыздығы, >850 °C температурада графен тәрізді құрылымдар	КҚКНТ диаметрі 27-135 нм (Fe), 40-120 нм (Ni)	Fe (ферроцен), Ni/NiO сфера- сындағы Al ₂ O ₃	Бензол (C ₆ H ₆)	[32]
Магниттік-доғалық разряд + термиялық тазарту	Тазалығы жоғары КНТ (21,5% → 38,1%), жақсартылған кри- сталдылық және тер- миялық тұрақтылық	Плазмалық доғаны на- шар басқару, CVD-ге қа- рағанда төмен өнімділік, жоғары температурада магниттік беріктік нашар- лайды	КҚКНТ қарапай- ым ДР әдісімен салыстырғанда ұзындығы екі есе көп	Ni, Al ₂ O ₃	Графит Электроды (99,9%)	[41]
Азот атмосфера- сындағы доғалық разряд	Жоғары тазалық, ақа- уы жоқ көп КҚКНТ, құны төмен (инертті газдардың орнына азотты пайдаланады)	Графит қоспаларының болуы, бағытталған өсу- дің болмауы, диаметрін шектеулі бақылау	КҚКНТ диаметрі ~ 12 нм, Ұзындығы ~ 25 мкм ішкі ядро: ~ 3 нм	Fe	Графит ұнтақ (99%)	[42]
Электр доғалық разряд	Өнеркәсіптік өндіріс үшін масштабталатын жоғары кристалды, ақаусыз	Энергияны көп тұтыну, аморфты көміртектің белгілі бір мөлшері бар, доға жағдайларына байланысты мөлшердің өзгеруі	КҚКНТ диаметрі 58-370 нм, Ұзындығы он- даған микро- метр	катализатор жоқ	Графит Электроды	[44]
Электр доғалық раз- ряд (көмір негізін- дегі прекурсор)	Өндірістің төмен құны, катализатор қажет емес, жақсы электрлік қасиеттері	КНТ-де кездесетін ақаулар, өлшемдердің өзгермелілігі, аморфты көміртектің түзілуі	КҚКНТ және графен тәрізді құрылымдар Диаметрі 64,2-69,9 нм	катализатор жоқ	Шұбаркөл көмірінен алынған кокс	[43]
Лазерлік абляция	Графиттен жоғары шығым, төменгі син- тез температурасы, шағын диаметрлі	Қоспалардың болуы, аморфты көміртегі түзілуі	БҚКНТ: диаметрі 1,1-1,4 нм	Ni, Co	Көмір	[35]
Лазерлік абляция	Жоғары құрылымдық тұтастық, жоғары тазалық, энергияны тиімді тасымалдау	Жоғары энергия қажет- тілігі, Лазер параметр- лерінің сезімталдылығы, аморфты көміртектің түзілуі, металл катализа- торының қалдықтары	БҚКНТ: диаметрі 1,1-1,4 нм (1064 нм); 1,2-1,3 нм (355 нм)	Ni, Co	Графит	[36]
Судағы импульстік лазерлік абляция	Қарапайым, катали- заторсыз процесс, жоғары тазалық, экологиялық таза, өлшемі мен морфо- логиясын бақылау	Шығымы төмен, КНТ агрегациясы, өлшемнің өзгермелілігі, масштабтау қиындығы	КҚКНТ: диаметрі 20 нм (532 нм); 75 нм (1064 нм)	катализатор жоқ	Графит	[37]

бақылауда шектеулер бар. Магниттік көмекші доғалық разряд сияқты жетістіктер өнімділік пен тазалықты жақсартты.

1-кестеде үш түрлі синтез әдісінің салыстырмалы қорытындысы берілген.

4. Қорытынды

КНТ өзінің керемет қасиеттері мен қолдану мүмкіндіктерінің зор болуына байланысты нанотехнологиялық зерттеулердің алдыңғы қатарында болуды жалғастыруда. КНТ синтезі, әсіресе CVD, доғалық разряд және лазерлік абляция сияқты әдістер арқылы олардың құрылымдық және функционалдық сипаттамаларын анықтауда шешуші рөл атқарады. Әрбір синтез әдісінің тазалығы, шығымы, ауқымдылығы және хиральдылығы мен диаметрін бақылау сияқты факторларға әсер ететін бірегей артықшылықтары, қиындықтары және шектеулері бар.

CVD өсу параметрлерін дәл бақылауды ұсына-тын әмбебап және масштабталатын тәсіл ретінде ерекшеленеді, ал доғалық разряд және лазерлік абляция кішірек ауқымда жоғары сапалы КНТ өндіруде жақсы нәтиже береді. Катализаторлар мен табақшалар синтез процесінде орталық рөл атқарады және олардың құрамы мен көміртегі прекурсорларымен әрекеттесуі КНТ өсуі мен құрылымына айтарлықтай әсер етеді. Электромагниттік өрістер және табақшасыз әдістер сияқты инновациялар біркелкілік пен масштабтаудың негізгі мәселелерін шеше отырып, КНТ өндірісін жақсартудың жаңа жолдарын ашты.

Жетістіктерге қарамастан, әсіресе хиральдылықты дәл бақылауға қол жеткізуде, синтез әдістерін жақсартуда және ауқымды өндіріс үшін экономикалық тиімділікті оңтайландыруда айтарлықтай қиындықтар әлі де бар. Болашақ зерттеулер жетілдірілген қолданбалар үшін арнайы қасиеттері бар КНТ-ді теңшеуге мүмкіндік беретін синтез әдістерін жетілдіруге бағытталуы керек.

Бұл шолу КНТ синтезінің маңызды аспектілеріне тоқталып, процесті оңтайландырудың маңыздылығын және катализаторлар мен табақша рөлін атап өтті. Осы уақытқа дейін қол жеткізілген жетістіктерге сүйене отырып, зерттеушілер КНТ-ге электроникадағы, материалтанудағы және басқа салалардағы трансформациялық технологиялардағы толық әлеуетін іске асыруға жол аша алады.

Алғыс

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және

жоғары білім министрлігінің Ғылым комитетінің қаржылық қолдауымен № AP22786556 «Улы газдарды тиімді сорбциялау үшін биоқалдықтардан кеуекті наносорбенттерді әзірлеу» бағдарламасы бойынша жүргізілді.

Әдебиеттер тізімі

- [1]. Gupta N., Gupta S.M., Sharma S.K. Carbon nanotubes: Synthesis, properties and engineering applications // Carbon Letters. – 2019. – Vol. 29. – P. 419-447.
- [2]. Rahman G., Najaf Z., Mehmood A., Bilal S., Shah A. U. H. A., Mian S. A., Ali G. An overview of the recent progress in the synthesis and applications of carbon nanotubes // C. – 2019. – Vol. 5. – No. 1. – P. 3.
- [3]. Shoukat R., Khan M.I. Carbon nanotubes/nanofibers (CNTs/CNFs): A review on state of the art synthesis methods // Microsystem Technologies. – 2022. – Vol. 28. – No. 4. – P. 885-901.
- [4]. Gacem A. et al. Recent advances in methods for synthesis of carbon nanotubes and carbon nanocomposite and their emerging applications: A descriptive review // Journal of Nanomaterials. – 2022. – Vol. 2022. – No. 1. – P. 7238602.
- [5]. Alhashmi Alamer F., Almalki G.A. Fabrication of conductive fabrics based on SWCNTs, MWCNTs and graphene and their applications: a review // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – No. 24. – P. 5376.
- [6]. Ferreira F.V., Franceschi W., Menezes B.R., Biagioni A.F., Coutinho A.R., Cividanes L.S. Synthesis, characterization, and applications of carbon nanotubes // Carbon-based nanofillers and their rubber nanocomposites. – Elsevier, 2019. – P. 1-45.
- [7]. Brady G.J., Way A.J., Safron N.S., Evensen H.T., Gopalan P., Arnold M.S. Quasi-ballistic carbon nanotube array transistors with current density exceeding Si and GaAs // Science Advances. – 2016. – Vol. 2. – No. 9. – P. e1601240.
- [8]. Cao Y., Cong S., Cao X., Wu F., Liu Q., Amer M. R., Zhou C. Review of electronics based on single-walled carbon nanotubes // Single-walled carbon nanotubes: preparation, properties and applications. – 2019. – P. 189-224.
- [9]. Zhong D., Zhang Z., Peng L. M. Carbon nanotube radio-frequency electronics // Nanotechnology. – 2017. – Vol. 28. – No. 21. – P. 212001.
- [10]. Soylemez S., Yoon B., Toppare L., Swager T.M. Quaternized polymer-single-walled carbon nanotube scaffolds for a chemiresistive glucose sensor // ACS Sensors. – 2017. – Vol. 2. – No. 8. – P. 1123-1127.

- [11]. Qiu S., Wu K., Gao B., Li L., Jin H., Li Q. Solution-processing of high-purity semiconducting single-walled carbon nanotubes for electronics devices // *Advanced Materials*. – 2019. – Vol. 31. – No. 9. – P. 1800750.
- [12]. Hofferber E., Meier J., Herrera N., Stapleton J., Calkins C., Iverson N. Detection of single-walled carbon nanotube-based sensors in a large mammal // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. – 2022. – Vol. 40. – P. 102489.
- [13]. Hendler-Neumark A., Wulf V., Bisker G. Single-walled carbon nanotube sensor selection for the detection of microRNA biomarkers for acute myocardial infarction as a case study // *ACS Sensors*. – 2023. – Vol. 8. – No. 10. – P. 3713-3722.
- [14]. Tang D.M. et al. Chirality engineering for carbon nanotube electronics // *Nature Reviews Electrical Engineering*. – 2024. – Vol. 1. – No. 3. – P. 149-162.
- [15]. Takakura A. et al. Strength of carbon nanotubes depends on their chemical structures // *Nature Communications*. – 2019. – Vol. 10. – No. 1. – P. 3040.
- [16]. Charoenpakdee J., Suntijitrungruang O., Boonchui S. Chirality effects on an electron transport in single-walled carbon nanotube // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10. – No. 1. – P. 18949.
- [17]. Nishihara T. et al. Statistical verification of anomaly in chiral angle distribution of air-suspended carbon nanotubes // *Nano Letters*. – 2022. – Vol. 22. – No. 14. – P. 5818-5824.
- [18]. Liu D. et al. Functionalization of carbon nanotubes for multifunctional applications // *Trends in Chemistry*. – 2024. – Vol. 4. – No. 4. – P. 186-210.
- [19]. Luo S.X.L., Swager T.M. Chemiresistive sensing with functionalized carbon nanotubes // *Nature Reviews Methods Primers*. – 2023. – Vol. 3. – No. 1. – P. 73.
- [20]. Tian W. et al. Influence mechanism of functionalization of CNTs on the thermal transport property of their nanofluids // *Journal of Molecular Liquids*. – 2023. – Vol. 392. – P. 123433.
- [21]. Lavagna L. et al. Functionalization as a way to enhance dispersion of carbon nanotubes in matrices: A review // *Materials Today Chemistry*. – 2021. – Vol. 20. – P. 100477
- [22]. Krishna R.H. et al. Carbon nanotubes and graphene-based materials for adsorptive removal of metal ions—a review on surface functionalization and related adsorption mechanism // *Applied Surface Science Advances*. – 2023. – Vol. 16. – P. 100431.
- [23]. Díez-Pascual A.M. Chemical functionalization of carbon nanotubes with polymers: a brief overview // *Macromolecules*. – 2021. – Vol. 1. – P. 64-83.
- [24]. Hareesha N. et al. A fast and selective electrochemical detection of vanillin in food samples on the surface of poly (glutamic acid) functionalized multiwalled carbon nanotubes and graphite composite paste sensor // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – Vol. 626. – P. 127042.
- [25]. Pant M. et al. A comprehensive review on carbon nanotube synthesis using chemical vapor deposition // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 46. – P. 11250-11253.
- [26]. Mohamed A.E.M.A., Mohamed M.A. Carbon nanotubes: synthesis, characterization, and applications // *Carbon Nanomaterials for Agri-Food and Environmental Applications*. – Elsevier, 2020. – P. 21-32.
- [27]. Rathinavel S., Priyadharshini K., Panda D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application // *Materials Science and Engineering: B*. – 2021. – Vol. 268. – P. 115095.
- [28]. Sivamaran V. et al. Combined synthesis of carbon nanospheres and carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition process // *Chemical Physics Impact*. – 2022. – Vol. 4. – P. 100072.
- [29]. Novikov I. V. et al. Residence time effect on single-walled carbon nanotube synthesis in an aerosol CVD reactor // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 420. – P. 129869.
- [30]. Lin J. et al. Preparation of CNT-Co@ TiB₂ by catalytic CVD: effects of synthesis temperature and growth time // *Diamond and Related Materials*. – 2020. – Vol. 106. – P. 107830.
- [31]. Nazhipkyzy M. et al. The use of diatomite as a catalyst carrier for the synthesis of carbon nanotubes // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – No. 11. – P. 1817.
- [32]. Smagulova G.T. et al. Synthesis of carbon nanotubes from benzene in a fluidised bed reactor // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2020. – Vol. 22. – No. 3. – P. 235-239.
- [33]. Yahyazadeh A., Nanda S., Dalai A. K. Carbon Nanotubes: A Review of Synthesis Methods and Applications // *Reactions*. – 2024. – Vol. 5. – No. 3. – P. 429-451
- [34]. Shoukat R., Khan M.I. Carbon nanotubes: A review on properties, synthesis methods and applications in micro and nanotechnology // *Microsystem Technologies*. – 2021. – P. 1-10
- [35]. Chen S. et al. Single-walled carbon nanotubes synthesized by laser ablation from coal for field-effect transistors // *Materials Horizons*. – 2023.

- Vol. 10. – No. 11. – P. 5185-5191
- [36]. Chrzanowska J. et al. Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: Effect of laser wavelength // *Physica Status Solidi (b)*. – 2015. – Vol. 252. – No. 8. – P. 1860-1867.
- [37]. Ismail R.A. et al. Preparation and characterization of carbon nanotubes by pulsed laser ablation in water for optoelectronic application // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2020. – Vol. 119. – P. 113997.
- [38]. Alamro F.S. et al. Synthesis of Ag nanoparticles-decorated CNTs via laser ablation method for the enhancement the photocatalytic removal of naphthalene from water // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – No. 8. – P. 2142.
- [39]. Sharma S. Current synthetic methodologies of carbon nanotubes: a review // *Mini Reviews in Organic Chemistry*. – 2022. – Vol. 20. – P. 55.
- [40]. Arora N., Sharma N. N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review // *Diamond and Related Materials*. – 2014. – Vol. 50. – P. 135-150.
- [41]. Mehdi S.M.Z. et al. Enhancing purity and crystallinity of carbon nanotubes by magnetically assisted arc discharge and thermal purification and their field emission characteristics // *Surfaces and Interfaces*. – 2024. – Vol. 49. – P. 104442.
- [42]. Zhou G. et al. Synthesis of high-quality multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in nitrogen atmosphere // *Vacuum*. – 2024. – Vol. 225. – P. 113198.
- [43]. Yermagambet B.T. et al. Synthesis of graphene-containing nanomaterials based on a carbon product using electric arc discharge // *Solid Fuel Chemistry*. – 2021. – Vol. 55. – P. 380-390.
- [44]. Yermagambet B.T. et al. Synthesis of carbon nanotubes by the electric arc-discharge method // *Известия НАН РК. Серия химии и технологии*. – 2020. – No. 5. – P. 126-133.
- [6]. Ferreira FV, Franceschi W, Menezes BR, Biagioni AF, Coutinho AR, Cividanes LS (2019) Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites:1-45. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813248-7.00001-8>
- [7]. Brady GJ, Way AJ, Safron NS, Evensen HT, Gopalan P, Arnold MS (2016) *Sci Adv* 2(9):e1601240. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1601240>
- [8]. Cao Y, Cong S, Cao X, Wu F, Liu Q, Amer MR, Zhou C (2019) Single-Walled Carbon Nanotubes: Preparation, Properties and Applications: 189-224.
- [9]. Zhong D, Zhang Z, Peng LM (2017) *Nanotechnology* 28(21):212001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6a9e>
- [10]. Soylemez S, Yoon B, Toppare L, Swager TM (2017) *ACS Sens* 2(8):1123-1127. <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00323>
- [11]. Qiu S, Wu K, Gao B, Li L, Jin H, Li Q (2019) *Adv Mater* 31(9):1800750. <https://doi.org/10.1002/adma.201800750>
- [12]. Hofferber E, Meier J, Herrera N, Stapleton J, Calkins C, Iverson N (2022) *Nanomedicine* 40:102489. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2021.102489>
- [13]. Hendler-Neumark A, Wulf V, Bisker G (2023) *ACS Sens* 8(10):3713-3722. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c02471>
- [14]. Tang DM, et al. (2024) *Nat Rev Electr Eng* 1(3): 149-162. <https://doi.org/10.1038/s44287-023-00011-8>
- [15]. Takakura A, et al. (2019) *Nat Commun* 10(1): 3040. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10959-7>
- [16]. Charoenpakdee J, Suntijitrungruang O, Boonchui S (2020) *Sci Rep* 10(1):18949. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76047-9>
- [17]. Nishihara T, et al. (2022) *Nano Lett* 22(14): 5818–5824. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c01473>
- [18]. Liu D, et al. (2024) *Trends Chem* 4(4): 186-210. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2024.02.002>
- [19]. Luo SXL, Swager TM (2023) *Nat Rev Methods Primers* 3(1):73. <https://doi.org/10.1038/s43586-023-00255-6>
- [20]. Tian W, et al. (2023) *J Mol Liq* 392: 123433. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123433>
- [21]. Lavagna L, et al. (2021) *Mater Today Chem* 20:100477. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100477>
- [22]. Krishna RH, et al. (2023) *Appl Surf Sci Adv* 16:100431. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100431>
- [23]. Díez-Pascual AM (2021) *Macromolecules* 1:64-83. <https://doi.org/10.3390/macromol1020006>
- [24]. Hareesha N, et al. (2021) *Colloids Surf A*

Reference

- 626:127042. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127042>
- [25]. Pant M, et al. (2021) Mater Today Proc 46: 11250-11253. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.646>
- [26]. Mohamed AEMA, Mohamed MA (2020) Carbon Nanomaterials for Agri-Food and Environmental Applications: 21-32. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819786-8.00002-5>
- [27]. Rathinavel S, Priyadharshini K, Panda D (2021) Mater Sci Eng B 268:115095. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>
- [28]. Sivamaran V, et al. (2022) Chem Phys Impact 4:100072. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2022.100072>
- [29]. Novikov IV, et al. (2021) Chem Eng J 420:129869. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129869>
- [30]. Lin J, et al. (2020) Diam Relat Mater 106:107830. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107830>
- [31]. Nazhipkyzy M, et al. (2022) Nanomaterials 12(11): 1817. <https://doi.org/10.3390/nano12111817>
- [32]. Smagulova GT, et al. (2020) Eurasian Chem Tech J 22(3):235-239. <https://doi.org/10.18321/ectj982>
- [33]. Yahyazadeh A, Nanda S, Dalai AK (2024) Reactions 5(3):429-451. <https://doi.org/10.3390/reactions5030022>
- [34]. Shoukat R, Khan MI (2021) Microsyst Technol: 1-10. <https://doi.org/10.1007/s00542-021-05211-6>
- [35]. Chen S, et al. (2023) Mater Horiz 10(11):5185-5191. <https://doi.org/10.1039/D3MH01053H>
- [36]. Chrzanowska J, et al. (2015) Phys Status Solidi B 252(8):1860-1867. <https://doi.org/10.1002/pssb.201451614>
- [37]. Ismail RA, et al. (2020) Physica E 119:113997. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.113997>
- [38]. Alamro FS, et al. (2021) Nanomaterials 11(8): 2142. <https://doi.org/10.3390/nano11082142>
- [39]. Sharma S (2022) Mini Rev Org Chem 20:55. <https://doi.org/10.2174/1570193X19666220224093459>
- [40]. Arora N, Sharma NN (2014) Diam Relat Mater 50:135-150. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.10.001>
- [41]. Mehdi SMZ, et al. (2024) Surf Interfaces 49:104442. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2024.104442>
- [42]. Zhou G, et al. (2024) Vacuum 225:113198. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2024.113198>
- [43]. Yermagambet BT, et al. (2021) Solid Fuel Chem 55:380-390.
- [44]. Yermagambet BT, et al. (2020) Izvestiya NAN RK Seriya Khimii i Tekhnologii 5:126-133. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.89>

Carbon Nanotubes: A Comparative Study of Synthesis Methods and Their Problems

A.R. Kerimkulova^{1,2}, A.N. Shyrynбек^{1*},
S.A. Taupikhova¹, N.M. Asanbek^{1,2},
Ye.Zh. Yermoldanov^{1,2}, A.N. Sabitov^{1,2}

¹Al-Farabi Kazakh National University, 71 Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, 172 Bogenbai batyr str., Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNTs) are the backbone of nanotechnology due to their unique structural, electrical and mechanical properties. These nanostructures, which include single-layer (OSUNT) and multilayer (MSUNT) forms, are of great interest in research and industrial applications. The method of synthesis of CNTs plays a key role in their characterisation. The dominant methods for their synthesis are: chemical vapour deposition (CVD), arc discharge and laser ablation. Each technique has unique advantages and disadvantages that affect the quality, yield and scalability of the resulting nanotubes. Recent comparative studies have provided valuable information on optimising these synthesis methods. For example, changes in catalysts, precursor gases and reaction conditions significantly affect the structural integrity and purity of CNTs. This article presents a comparative analysis of these synthesis methods, highlighting key advances, the role of catalysts and the influence of process parameters. Particular attention is given to CVD-based approaches, including floating catalyst and fluidised bed methods, which show promise for large-scale production with controlled morphology. In addition, laser ablation using carbon as precursor can be a cost-effective alternative for high-throughput synthesis of OSUNTs. The aim of the study is to review CNT synthesis methods for various scientific and technological applications.

Keywords: carbon nanotubes, chemical vapor deposition, arc discharge, laser ablation, chirality.

Углеродные нанотрубки: сравнительное исследование методов синтеза и их проблем

А.Р. Керимкулова^{1,2}, А.Н. Шырынбек^{1*},
С.А. Таупихова¹, Н.М. Асанбек¹,
Е.Ж. Ермолданов^{1,2} А.Н. Сабитов^{1,2}

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются основой нанотехнологий благодаря своим уникальным структурным, электрическим и механическим свойствам. Эти наноструктуры, включающие однослойные (ОСУНТ) и многослойные (МСУНТ) формы, вызывают большой интерес в исследовательских и промышленных приложениях. Метод синтеза УНТ играет ключевую роль в определении их характеристик. Доминирующими методами их синтеза являются: химическое осаждение из паровой фазы (CVD), дуговой разряд и лазерная абляция. Каждая технология обладает уникальными преимуществами и недостатками, которые влияют на качество, выход и масштабируемость получаемых нанотрубок. Недавние

сравнительные исследования предоставили ценную информацию об оптимизации этих методов синтеза. Например, изменения в катализаторах, газах-предшественниках и условиях реакции существенно влияют на структурную целостность и чистоту УНТ. В этой статье представлен сравнительный анализ этих методов синтеза, подчеркиваются ключевые достижения, роль катализаторов и влияние параметров процесса. Особое внимание уделяется подходам на основе CVD, включая методы плавающего катализатора и псевдооживленного слоя, которые являются многообещающими для крупномасштабного производства с контролируемой морфологией. Кроме того, лазерная абляция с использованием угля в качестве прекурсора может быть экономически эффективной альтернативой для высокопроизводительного синтеза ОСУНТ. Целью исследования является обзор методов синтеза УНТ для различных научных и технологических приложений.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, химическое осаждение из газовой фазы, дуговой разряд, лазерная абляция, хиральность.