

ОТ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН — К НАНОТРУБКАМ

Сергей Ким

Человечество постоянно совершенствует имеющиеся и изобретает новые материалы, пытается проникнуть в структуры молекулярного и надмолекулярного уровня. Еще в конце XIX века ученые обратили внимание на вещества, содержащие углерод, при определенной обработке которых получались материалы с уникальными свойствами. Впоследствии появились углеродные волокна, которые могут выдерживать воздействие высоких температур, обладают хорошими теплоизоляционными свойствами, коррозионной стойкостью к воздействию газовых и жидких сред, высокими удельными прочностью и жесткостью. Но прогресс не стоит на месте, наука вышла на молекулярный и атомарный уровень, перешла на наноуровень (области с размерами 0,1–100 нм). Вслед за углеродными волокнами появились углеродные нанотрубки.

Мировой рынок углеродных волокон

С момента начала коммерческого использования, в середине XX века, мировой спрос на углеродные волокна переживал как бурный рост, так и снижение. Это связано с тем, что ситуация в основных сферах применения углеродного

волокна — аэрокосмическая отрасль, автомобилестроение, энергетика — зависит от темпов экономического роста мировой экономики. Замедление в экономиках развитых стран тут же сказывается на объемах потребления углеродных волокон. Так, в период с 2001 по 2003 годы, когда отмечался спад экономики в Западной Европе и США, спрос на CF значительно снизился, но как только, начиная с 2004 года, экономическая ситуация начала восстанавливаться, ежегодный рост объемов производства в данном секторе составлял порядка 8–10 %, а в некоторые периоды и несколько десятков процентов.

Мировое производство углеродных волокон в 2008 году выросло до 38 тыс. т, а по данным некоторых источников — до 40 тыс. т/год, однако начавшийся мировой экономический кризис отрицатель-

но повлиял на ситуацию в основных секторах — потребителях CF. В большей степени это коснулось самолетостроения, где углеродные волокна используются в виде первичных и вторичных структур в композиционных материалах.

Согласно данным General Aviation Manufacturers Associations, количество собранных самолетов в 2008 году снизилось на 7,1 %, до 3 969 единиц (оборот при этом составил 24,8 млрд долларов), по сравнению с уровнем 2007 года. В связи с возникшими проблемами у авиаперевозчиков, заказы на пользующиеся наибольшим спросом модели самолетов (на 100 пассажирских мест) у Airbus и Boeing в 2008 году снизились на 4 %. Производители откладывают сроки вывода на рынок новых моделей, причем как пассажирского, так и коммерческого назначения.

Углеродные волокна (carbon fibers, CF) получают путем высокотемпературного воздействия в инертной среде на органические волокна (чаще всего вискозные и полиакрилонитрильные, ПАН). Отличительные особенности материала: высокая термостойкость, электропроводность, высокая прочность и модуль упругости, инертность по отношению к большинству химических сред, малый удельный вес. Среди основных видов CF различают волокна с обычным, средним и высоким модулем упругости. Основные сферы применения: аэрокосмическая отрасль, оборонная промышленность, автомобиле/кораблестроение, товары для спорта и отдыха, энергетика, в том числе альтернативная, электротехника.

Падение объемов производства автомобилей также отрицательно сказывается на глобальном рынке CF.

Влияние кризиса

В этих условиях некоторые производители углеродного волокна были вынуждены сократить объемы производства и пересмотреть планы перспективного развития. Так, японская Mitsubishi Rayon Co. перенесла на более поздний срок запуск нового завода в Otake. Строительные работы были приостановлены, хотя, согласно ранее озвученным планам, к концу 2009 года производство должно быть введено в эксплуатацию. Запуск производства, мощность которого составит порядка 2,7 тыс. т/год, перенесен на 4 квартал 2010 года, объем инвестиций оценивается в 120 млн долларов.

В тоже время компания намерена увеличить свои мощности на другом заводе, принадлежащем дочерней компании — Grafil Inc. (США).

Руководство еще одного производителя — компании Cytec Industrie's (Piedmont, S.C.) — ожидает общее снижение спроса на углеродные волокна в текущем году. В связи с этим, компания перенесла сроки завершения проекта по увеличению мощностей на заводе в Greenville, S.C., США. Руководство компании готово завершить начатый проект, как только ситуация со спросом улучшится.

Стабилизация экономической ситуации, начиная со второй половины 2009 года, вселяет оптимизм в будущее рынка CF. Кроме того, снижение объемов потребления в одних секторах может компенсироваться увеличением в иных. Так, сектор альтернативной энергетики, а именно ветряная энергетика, по-прежнему демонстрирует высокие темпы роста, несмотря на кризис. Согласно данным Global Wind Energy Council, мощности ветряных турбин в мире в 2008 году выросли на 29 %, объем рынка оценивается в 47,5 млрд долларов. Углеродное волокно используется в конструкциях лопастей ветряных мельниц, к тому же наблюдается тенденция увеличения размеров самих лопастей, что приводит к увеличению количества CF, используемого в единичной конструкции. Так, в период с 2000 по 2008 годы средняя длина лопастей выросла практически в два раза, до 45 м.

Около 2/3 имеющихся мощностей ветроустановок сосредоточены в США, Германии, Испании, Китае и Индии. Перспективы роста рынка в некоторых из перечисленных стран весьма оптимистичны, особенно в Китае и США, где мощности могут увеличиться в несколько раз в течение ближайших лет.

Сферы применения

Несмотря на падение цен на нефть, альтернативная энергетика остается актуальной для многих стран, что в долгосрочной перспективе положительно скажется на объемах производства ветряных энергоустановок и объемах потребления CF данным сектором.

Кроме того, не стоит забывать и о секторе спортивного инвентаря, на который к настоящему моменту приходится не менее 18–20 % объемов потребления CF.

Чтобы удержаться в условиях высокой конкуренции, производители спортивного снаряжения вынуждены постоянно разрабатывать не только новый дизайн, но и использовать новые материалы для их изготовления. Ключки для гольфа стали первыми, где были использованы углеродные волокна, затем их стали применять при изготовлении клюшек хоккейных, лыжных палок, спиннингов, сноубордов, до-

сок для серфинга, бейсбольных бит и т. д. Новые виды спортивных товаров, которые благодаря использованию CF имели более высокие эксплуатационные характеристики, нежели их предшественники на основе стекловолокна и дерева, очень быстро обрели популярность среди спортсменов и любителей спорта/отдыха. Глобальный спрос на CF со стороны производителей товаров для спорта и отдыха будет расти до 2014 года примерно на 3 % в год.

Примечателен тот факт, что сектор спортивного снаряжения является в своем роде испытательной площадкой для иных, более ответственных областей применения CF. Разработанные новые виды CF и композиционные материалы на их основе очень часто сначала проходили коммерческие и эксплуатационные испытания у спортсменов, а лишь затем, при положительных результатах, применялись, например, в изготовлении материалов для аэрокосмической отрасли.

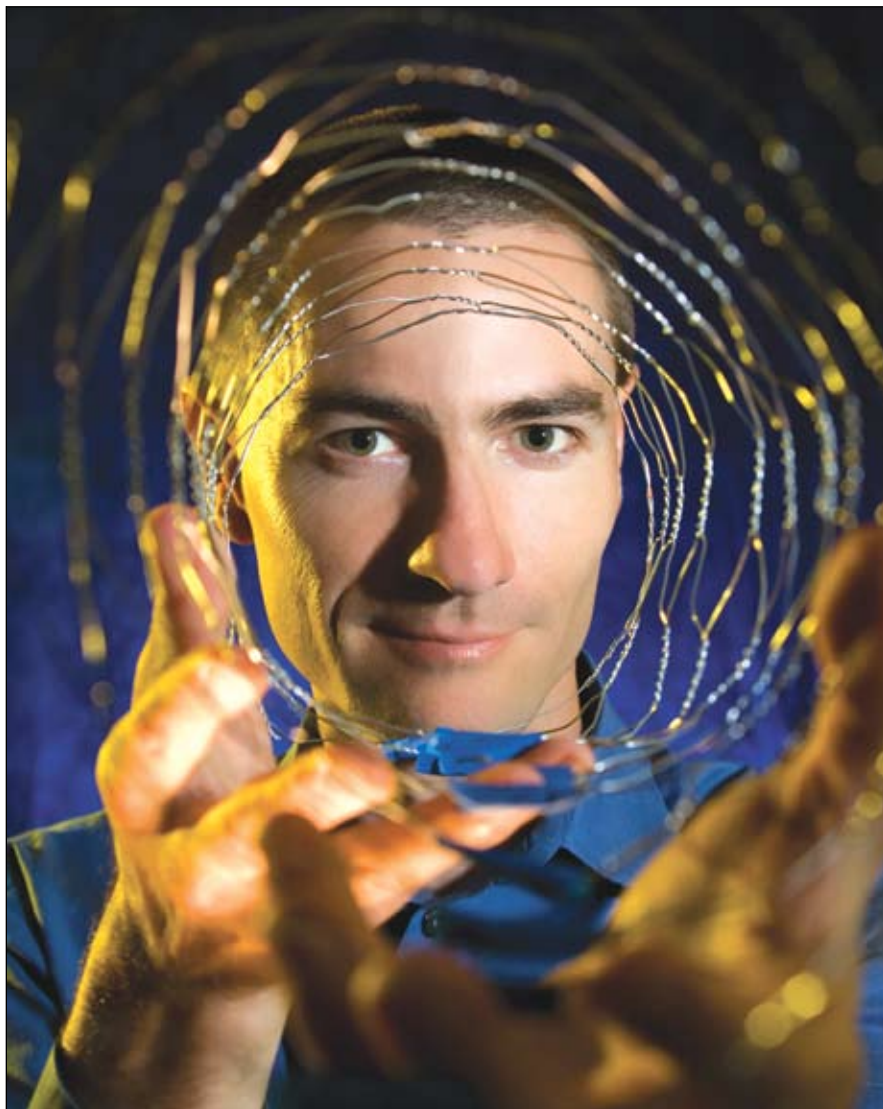
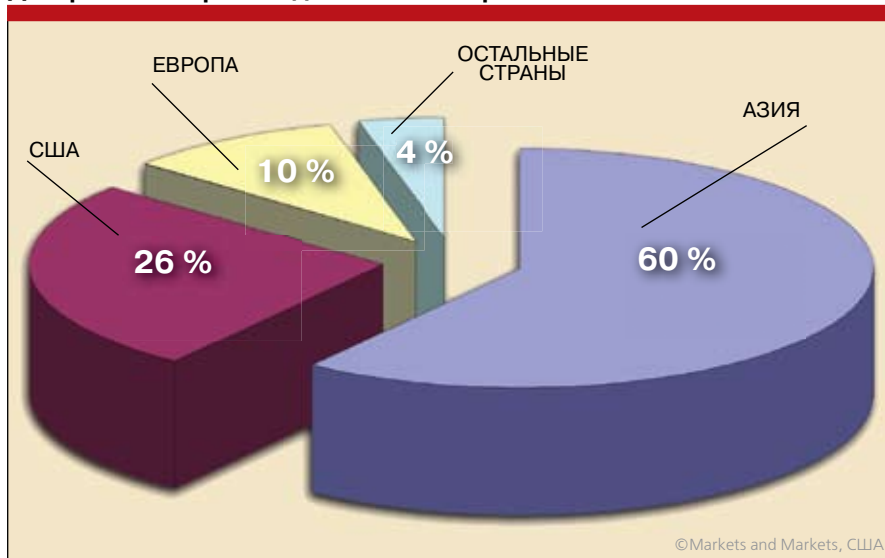


Диаграмма 1. Производство CNT в мире в 2008 г.



Строительство современного судна невозможно без применения углеродных волокон



В целом, в ближайшие 4–5 лет эксперты ожидают ежегодный рост объемов потребления CF в мире в среднем на 9,8 %, что все же подталкивает производителей к новым инвестициям в эту сферу.

Мировые лидеры

Глобальный рынок CF достаточно монополизирован, основные мощности сосредоточены у 6–7 производителей, среди которых можно отметить: Toray, Toho, Zoltek, Mitsubishi, Cytec, Hexcel, SGL.

Один из лидеров рынка — японская компания Toray Industries — к концу 2008 года располагала суммарными мощностями по производству CF порядка 18 тыс. т/год и занимала около 34 % рынка стандартных жгутов. Компания располагает производственными участками в самой Японии, а также в США (компания Carbon Fibers America, Inc.) и Франции (Société des Fibres de Carbone S.A., SOFICAR). В планах компании, озвученных ранее, — увеличение мощностей к 2010 году до 24 тыс. т/год.

Cytec Industries Inc. (West Paterson, N.J.) еще в 2007 году заявляла о намерении удвоить мощности завода в США к 2010 году.

Компания Hexcel (Dublin, Calif.) недавно запустила новый завод в Испании и новую линию в США, доведя суммарные мощности к середине 2009 года до 7,3 тыс. т/год.

Планы по увеличению мощностей реализует и тайваньская Formosa Plastics, что позволит ей достичь к 2010 году объемов производства в 7,3 тыс. т/год.

Компания Zoltek Inc. (St. Louis, Mo.) недавно приобрела мексиканского производителя ПАН волокон — компанию Cydsa, на мощностях которой планируется наладить выпуск прекурсора и CF.

К началу 2009 года немецкий производитель — компания SGL Carbon — увеличил количество производственных линий в Шотландии и планирует

установить дополнительную линию на заводе в Германии. К 2012 году компания утроит имеющиеся суммарные мощности по CF.

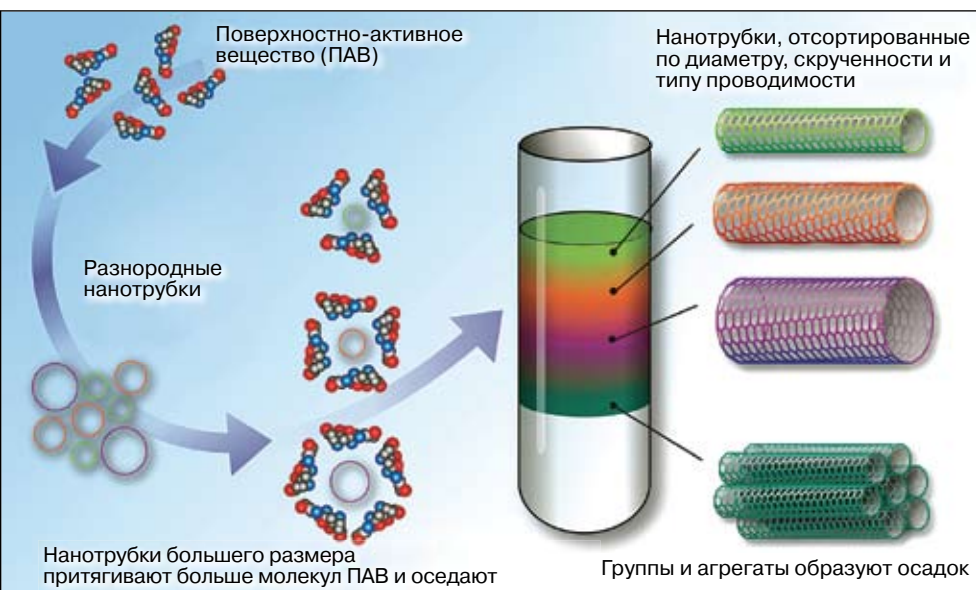
Наличие спроса на рынке способствует появлению новых игроков. Некоторые традиционные производители акриловых (ПАН) волокон намерены заняться производством CF. Так, турецкий производитель — компания AKSA, в 2009 году запустила пилотную установку по производству прекурсора и CF, при этом мощность по выпуску углеродных волокон составит порядка 1,5 тыс. т/год.

В Китае Dalian Xingke Carbon Fiber и Yingyou Group Corp. в текущем году запустят небольшие установки по произ-

Основным сектором потребления углеродных волокон остается самолетостроение



ОАО «НПК „ХимпромИнжиниринг“» — 100 % дочерняя компания ОАО «Техснабэкспорт» (входит в состав госкорпорации «Росатом»). «НПК „ХимпромИнжиниринг“» объединяет три производственных участка по выпуску ПАВ жгутов, CF и композиционных материалов на их основе. В планах компании — выйти к 2020 году на объем производства не менее 3 тыс. т CF в год.



водству CF, суммарная мощность которых составит около 0,8 тыс. т/год. А еще одна китайская компания — Sichuan Xinwanxing (Group) Ceramics Co. — начала строительство завода по производству CF мощностью 1 тыс. т/год в провинции Sichuan. Объем инвестиций оценивается в 175 млн долларов.

О новых проектах по выпуску CF заявляют и производители из Индии, Канады и Саудовской Аравии.

Если указанные проекты будут реализованы, то уже к началу 2010 года суммарная мощность по производству углеродных волокон в мире может вырасти до 76 тыс. т/год, при этом спрос, по различным оценкам, составит около 60–70 тыс. т. Таким образом, продукт, который долгое время считался достаточно дефицитным, может перейти в разряд широко доступных. Безусловно, это вынудит производителей снизить цены, но с другой стороны — позволит увеличить продажи CF потребителям, которые раньше не могли использовать углеродные волокна из-за их дороговизны.

Российский производитель

В России имеется собственное производство CF — ОАО «Научно-производственная компания «Химпром-инжиниринг», единственный российский производитель углеродного волокна, занимающийся развитием инновационных проектов в области производства химических волокон и углеродных композиционных материалов.

Нанорурень

В настоящее время объем производства углеродных нанотрубок (CNT) состав-

ляет свыше 500 т/год. Конечно, цифра просто смехотворная по сравнению, например, с объемами производства того же углеродного волокна, но рынок CNT растет и развивается значительными темпами.

Наиболее распространенными методами синтеза нанотрубок являются электродуговой метод, лазерная абляция и химическое осаждение из газовой фазы (CVD).

Дуговой разряд (Arc discharge). Сущность этого метода заключается в получении углеродных нанотрубок в плазме дугового разряда, горящей в атмосфере гелия, на технологических установках для получения фуллеренов. Однако при этом используются другие режимы горения дуги: низкие плотности тока дугового разряда, более высокое давление гелия (~ 500 Торр), катоды большего диаметра.

Для увеличения выхода нанотрубок в продуктах распыления в графитовый

стержень вводится катализатор (смесь металлов группы железа), изменяется давление инертного газа и режима распыления. Содержание нанотрубок в катодном осадке достигает 60 %.

Лазерная абляция (Laser ablation). Метод был изобретен Ричардом Смали и сотрудниками Rice University, он основан на испарении графитовой мишени в высокотемпературном реакторе. Нанотрубки появляются на охлажденной поверхности реактора как конденсат испарения графита. Водоохлаждаемая поверхность может быть включена в систему сбора нанотрубок. Выход продукта составляет около 70 %. С его помощью получают преимущественно однослойные углеродные нанотрубки с контролируемым с помощью температуры реакции диаметром. Однако стоимость данного метода намного дороже остальных.

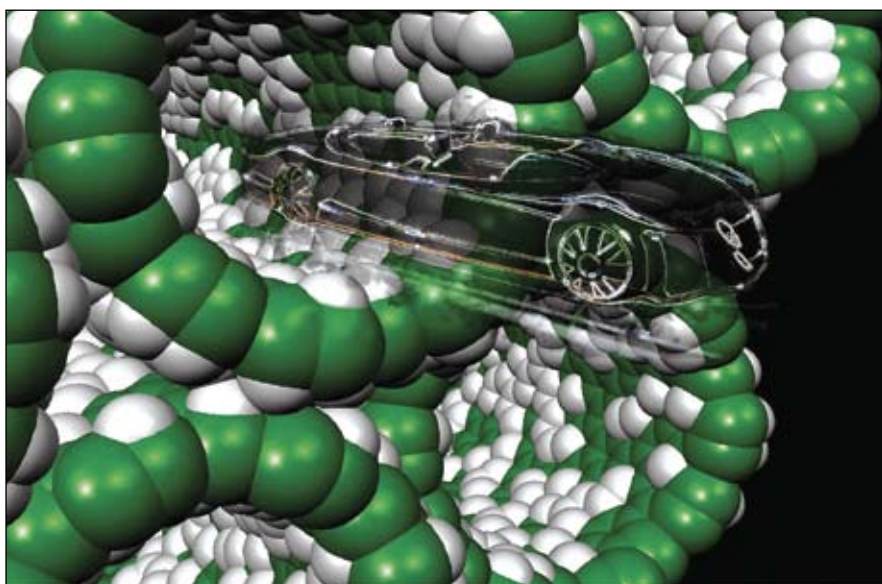
Химическое осаждение из газовой фазы (Chemical vapor deposition, CVD). Метод каталитического осаждения паров углерода был разработан еще в 1959 году, однако до 1993 года никто не предполагал, что в этом процессе можно получить нанотрубки. Осаждение происходит на подложке со слоем катализатора — частиц металла (чаще всего никеля, кобальта, железа или их смеси). Диаметр нанотрубок, выращенных таким способом, зависит от размера металлических частиц. Подложка нагревается примерно до 700°C. Для иницирования роста нанотрубок в реактор вводят два типа газов: технологический (аммиак, азот, водород и др.) и углеродосодержащий (ацетилен, этилен, этанол, метан). Нанотрубки начинают расти на участках с металлическим катализатором. Этот метод является наиболее распространенным среди коммерческих методов производства углеродных нанотрубок.

Метод получения нанотрубок CVD наиболее перспективен в промышленных масштабах благодаря меньшей ▶

Углеродные нанотрубки (carbon nanotubes, CNTs) — молекулярные соединения, принадлежащие к классу аллотропных модификаций углерода. Они представляют собой протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной от одного до нескольких микрон.

Нанотрубки состоят из одной или нескольких свернутых в трубку слоев, каждый из которых представляет гексагональную сетку графита (графен), основу которой составляют шестиугольники с расположенными в вершинах углов атомами углерода. Во всех случаях расстояние между слоями равно 0,34 нм, то есть такое, как между слоями в кристаллической решетке графита. Верхние концы трубок закрыты полусферическими крышечками, каждый слой которых составлен из шести- и пятиугольников.

Нанотрубки классифицируются по способу сворачивания графитовой плоскости на прямые (ахиральные) нанотрубки: «кресло» или «зубчатые» (armchair), зигзагообразные (zigzag) и спиральные (хиральные), а также по числу «слоев» — на однослойные (Single-walled, SWNT) и многослойные (Multi-walled, MWNT). Углеродные нанотрубки — самый жесткий и прочный материал с высокими электронными характеристиками, которые могут применяться практически везде: одежда, спортивная экипировка, бронезилеты, космическое оборудование, компоненты электронных схем и т. п.



цене на единицу продукции. Кроме того, он позволяет получать вертикально ориентированные нанотрубки на железяке субстрате без дополнительных операций, а также контролировать их рост с помощью катализатора. Данную технологию получения CNT применяют такие компании как Bayer, Arkema, Nanocyl, Nanothinx, NanoLab, Hyperion Catalysis, Mitsui, Showa Denko и др.

Производители

Несмотря на достаточно молодой рынок CNT, среди производителей уже появились свои лидеры: Nanocyl S.A. (Бельгия); Nanoledge, CNRI, Arkema (Франция); Thomas Swan, Dynamics Lab. (Великобритания); Bayer (Германия); Carbon Nanotechnologies, Hyperion Catalysis, Ebay, NanoLab, CarboLex, MER, Tailored Materials Corp., SweNT (США); Shenzhen Nanotech Port Co. (Китай); Mitsui, Showa Denko (Япония); Raymor Industries Inc. (Канада) и др.

В 2008 году Азиатский регион занял лидирующие позиции по выпуску CNT, на долю США и Европы приходилось 26 % и 10 % соответственно (диагр. 1).

Увеличение спроса на CNT подталкивает производителей к оперативному наращиванию мощностей. Компания Bayer, располагая в Германии заводом по выпуску CNT мощностью 80 тыс. т/год, заявила о намерении запустить к концу текущего года в Лауфенбурге, на юге Германии, новый завод CNT мощностью 200–260 т/год. В планах компании в ближайшие несколько лет довести суммарную мощность по CNT до 3 тыс. т/год.

Компания CNano (США) к середине 2009 года завершила строительство крупного завода в Китае, мощностью 500 т/год. В планах компании строительство еще одного завода аналогичной мощности.

Об увеличении суммарных мощностей до 550 т/год заявила и Arkema, первый завод компании был построен

во Франции и имел мощность по CNT всего 20 т/год.

Японская Showa Denko намерена нарастить объемы до 650 т/год, а бельгийская Nanocyl — до 150 т/год.

Перспективы

В стоимостном выражении объем рынка углеродных нанотрубок в 2009 году может достичь 252 млн долларов, а к 2014 года эта цифра может вырасти более чем в 4 раза и составить более 1 млрд долларов (см. диагр. 2). По сравнению с 2007 годом производство углеродных нанотрубок к 2014 году вырастет в 13 раз.

Такое значительное увеличение рынка станет возможным благодаря расширению сфер применения CNT и удешевлению данного вида продукции.

Если ранее нанотрубки использовались в основном в электронике, автомобильной, аэрокосмической и оборонной промышленности, то в 2014 году такие сферы применения как одежда специального назначения, медицина и спортивные товары суммарно будут занимать более 30 %, но традиционные сферы применения — автомобилестроение и электроника — будут оставаться наиболее емкими.

Использование углеродных нанотрубок для придания полимерам антистатических и проводящих свойств сегодня является мировой практикой и распространяется в таких секторах, как электроника (технологические инструменты и оборудование, каскеты для полупроводниковых пластин, объединительные блоки и т. п.) и автомобильная промышленность (детали топливной системы и топливопроводы, внешние кузовные детали для электроокраски).

Перспективным представляется использование нанотрубок в химической технологии, что связано, с одной стороны, с их высокой удельной поверх-

Диаграмма 2. Объем рынка CNT в 2007–2014 гг.

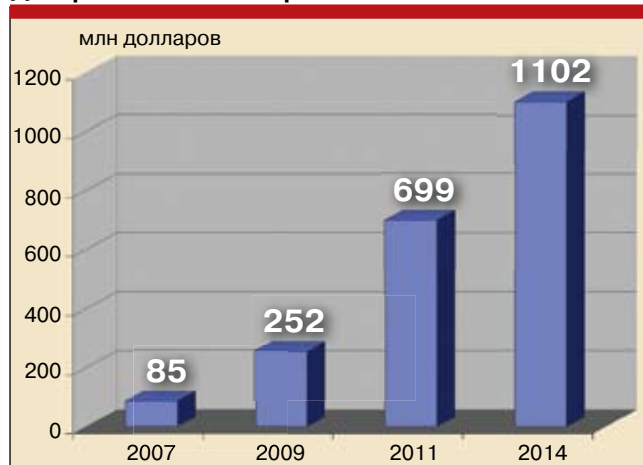


Таблица 1. Распределение по основным сферам применения CNT (из стоимостного выражения объема рынка)

СФЕРА ПРИМЕНЕНИЯ	ДОЛЯ, %		
	2007	2009	2014
Электроника	36	42	36
Автомобилестроение	17	14	15
Аэрокосмическая отр.	16	6	6
Спорт	11	10	11
Одежда специальная	8	9	13
Медицина	6	5	10
Химия	5	5	3
Энергетика	—	4	3
Иные сферы	1	5	3

ностью и химической стабильностью, а с другой — с возможностью присоединения к поверхности нанотрубок разнообразных радикалов, которые могут служить в дальнейшем либо каталитическими центрами, либо зародышами для осуществления разнообразных химических превращений. Возможность заполнения нанотрубок открывает перспективу использования их в качестве хранилища газообразного водорода и создания высокоэффективного экологически безопасного автомобильного транспорта на водородном топливе. Кроме того, обсуждается вопрос использования нанотрубок для изоляции и хранения радиоактивных отходов.

Преимущества такого способа хранения связаны с тем обстоятельством, что радиоактивный материал, инкапсулированный внутри нанотрубки, в химическом отношении инертен, и тем самым обеспечивается высокая степень безопасности его хранения.

Среди недавних разработок материалов и процессов на основе CNT можно отметить:

- новые виды высокочувствительных микросхем;
- бумага из углеродных нанотрубок, которая может сужаться при растяжении в продольном направлении и расширяться при растяжении в поперечном направлении;
- модель наномотора, приводимого в движение электронным ветром, основой которого является двухслойная углеродная нанотрубка с разрывом посередине;
- процесс искусственного фотосинтеза с использованием CNT;
- пленки различной длины и толщины, которые найдут применение в электронике и энергетике.

Способность выдерживать высокие механические и температурные нагрузки — свойство, благодаря которому углеродные материалы незаменимы в космосе



Цена вопроса

Технология получения CNT постоянно совершенствуется, себестоимость продукции снижается, а в условиях роста спроса, на рынке появляется все большее количество игроков.

За период с 2005 по 2009 год средний уровень цен на MWNT снизился на 43 %, а на SWNT — на 33 %. Тенденция сохранится в ближайшие несколько лет, и цена на однослойные углеродные трубки может снизиться до 30–40 долл./кг.

Рынок углеродных нанотрубок продолжит бурный рост, благодаря отличным физическим, электрическим и химическим свойствам, сферы применения данных материалов будут расширяться. Производители по-прежнему будут стараться снизить себестоимость CNT и укрупнить собственные производства.

Российское начало

Несколько российских компаний уже приступили к производству углеродных нанотрубок. Так, НТЦ «ГраНаТ» (Московская область) располагает разработанной собственными силами пилотной установкой синтеза углеродных наноматериалов производительностью до 200 г/ч.

ОАО «Тамбовский завод „Комсомолец“ им. Н. С. Артемова», который начиная с 2005 года занимается разработкой нового направления — производство нанотехнологического оборудования. Результатом проведенных работ стало производство не имеющего аналогов в России реактора синтеза углеродного наноматериала, зарегистрированного под торговой маркой «Таунит». Многослойные углеродные нанотрубки получают методом газофазного химического осаждения кристаллического наноуглерода на металлическом катализаторе — CVD-процесс.

В Зеленограде (Московская область) в 1989 году было создано ЗАО «Нанотехнологии МДТ». Цель акционерного общества — применить накопленные опыт и знания в области нанотехнологий для обеспечения исследователей приборами, способными решать широкий спектр задач в области нанометровых размеров.

Суммарная мощность реакторов по производству CNT российских производителей составляет не более 5–10 т в год.

Основной проблемой для России остается сложность и длительность внедрения имеющихся инновационных разработок в промышленное производство, без которого невозможно получить и распространить новый коммерческий продукт. ■

Таблица 2. Особенности развития рынка CNT

СВОЙСТВА	СФЕРА ПРИМЕНЕНИЯ
<i>ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЕ</i>	
Хорошая электропроводность (в тысячу раз выше, чем у меди)	Возможное замещение меди в электрических и электронных компонентах
Модуль упругости выше в 4–10 раз по сравнению со сталью	Отличные прочностные свойства, которые можно использовать в оборонной и аэрокосмической промышленности
Практически отсутствует трение между слоями/поверхностями	Перспективные разработки роторов и двигателей
Высокая теплопроводность	Использование в камерах сгорания космических аппаратов, ВПК, разработка новых видов полупроводников
Способность генерировать фотоны	Разработка новых технологий с использованием нанофотонов
<i>ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ</i>	
Высокая себестоимость производства	Сужение сфер применения
Значительные отличия свойств CNT крупных производителей (особенно характерно для SWNT)	Ограничивает повсеместное применение CNT в электронике
Высокая токсичность	Ограниченное использование в производстве потребительских товаров