

УДК 538.975, 66.017

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР**Б.З. Мансуров**

Центр инновационных технологий Института проблем горения, ул. Полежаева, 20, Алматы, Казахстан
E-mail: mansurov_batyr@mail.ru

Аннотация

В статье представлен обзор основных результатов экспериментов по синтезу углеродных наноструктур методом низкотемпературного термического химического осаждения из газовой фазы, полученных в лаборатории вакуумных нанотехнологий Центра инновационных технологий Института проблем горения. Приведены результаты комплексного исследования структуры и морфологии металлических нанопорошков, синтезированных методом электрического взрыва проводников, которые использовались в качестве катализаторов. В ходе проведённых экспериментов были определены технологические параметры, оптимальные для низкотемпературного роста углеродных наноструктур. Исследования позволили определить существование температурного диапазона между низкотемпературным и высокотемпературным (стандартным) режимами синтеза, в котором не происходит рост углеродных наноструктур. Впервые были найдены экспериментальные режимы низкотемпературного химического осаждения из газовой фазы углеродных нанотрубок с использованием в качестве катализатора нанопорошков железа и никеля.

Ключевые слова: термическое химическое осаждение, углеродные наноструктуры, нанопорошок металла, низкотемпературный синтез, химическое осаждение из газовой фазы.

Введение

Официально принято считать, что углеродные нанотрубки (УНТ) впервые были обнаружены в 1991 году в саже, которая образовывалась на электродах в условиях дугового разряда [1]. Однако о существовании углеродных нанотрубок сообщали ранее советские ученые Л.В. Радужкевич и В.М. Лукьянович в 1952 г. [2]. Эти работы не привлекли широкого внимания научного сообщества в связи с их публикацией только на русском языке.

На сегодняшний день для производства УНТ и нановолокон (УНВ) успешно применяются различные методики, такие как лазерная абляция, синтез в пламенах углеводородов и химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) [3-7]. Однако электродуговой разряд и различные виды ХОГФ (в ВЧ и СВЧ разряде, плазме на постоянном токе, а также метод горячей нити) являются наиболее перспективными и уже применяемыми методами в крупномасштабном производстве углеродных нанотрубок и нановолокон [8].

В настоящее время метод каталитического термического ХОГФ рассматривается как единственная экономически выгодная технология для крупномасштабного производства УНТ, УНВ и их интеграции с целью применения в различных устройствах [9]. Как правило,

в температурном диапазоне 600-900 °С синтезируются многостенные УНТ, в то время как при более высоких температурах (900-1200 °С) преобладает рост одностенных УНТ [10]. При проведении ХОГФ в качестве катализаторов наиболее часто используются частицы металлов Ni, Co, Fe и Cu размером в несколько нанометров.

Несмотря на то, что эти методы достигли высокого уровня качества, они всё ещё далеки от полного технологического контроля над важными структурными свойствами, такими как длина нанотрубок, их диаметр и хиральность [11].

На сегодняшний день применяются несколько методик подготовки металлических нанокластеров для синтеза углеродных наноструктур (УНС). Одним из перспективных методов получения нанопорошков (НП) является электрический взрыв проводников (ЭВП) – неравновесный процесс, при котором под действием импульсного электрического тока проводник диспергируется, и продукты взрыва перемешиваются с окружающей средой. Электровзрывные НП обладают рядом преимуществ в сравнении с НП, полученными другими способами: они устойчивы к окислению и спеканию при комнатной температуре, при нагревании характеризуются высокой химической и диффузионной активностью [12].

В методике термического ХОГФ при использовании металлических катализаторов, как правило, эксперименты проводятся при высоких температурах (700-1200 °С) и давлениях ниже атмосферного. При этом применяются различные углеводородные прекурсоры (метан, ацетилен, бензол и др.), чаще всего в сочетании с инертными газами, а также водородом, азотом и др. [13, 14].

В последние годы всё большее внимание исследователей привлекают низкотемпературные режимы получения УНС методом ХОГФ. Интерес вызван несколькими причинами. Во-первых, углеводороды, применяемые в процессе роста УНС (например, CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4) как правило, взрывоопасны и, соответственно, синтез при более низких температурах, намного безопаснее. Также проведение синтеза в низкотемпературных режимах ХОГФ значительно упрощает необходимое оборудование и, следовательно, уменьшает его стоимость. Во-вторых, процессы ХОГФ часто сопровождаются закоксовыванием. Синтез при более низких температурах снижает нежелательное осаждение на стенках реакционной камеры, а также в газовых каналах. И самое главное, рост при низких температурах обладает высоким прикладным потенциалом, в том числе, когда кристаллофизические свойства материала подложки не позволяют использование высоких температур. Например, для применения УНС в полупроводниковой промышленности, процесс осаждения из газовой фазы должен быть совместим с КМОП-технологиями (КМОП – комплементарная структура металл-оксид-полупроводник). Это означает, что температура ХОГФ должна быть ниже 400-450 °С, чтобы избежать температурных искажений решетки и соответственно механических деформаций подложки [15, 16]. Синтез УНС при низкотемпературных режимах ХОГФ проводится при различных температурах, от 195 до 450 °С. Низкотемпературное ХОГФ позволяет синтезировать различные типы УНС, включая углеродные нанотрубки, нановолокна, наноспираль, нанокатушки, наноленты и большое многообразие разветвленных структур. Подробный обзор работ по низкотемпературному синтезу УНС приведён в работе [15]. В настоящее время известные в литературе нижние пределы температур каталитического синтеза УНС для кластеров разных металлов составляют: Fe – 350 °С [16], Ni – 400 °С [17], Cu – 250 °С [18] (для наноспиралей 195 °С [18]).

8 декабря 2014 г. на заседании Научно-технического совета Института проблем горения по инициативе генерального директора было одобрено решение о создании группы вакуумных нанотехнологий. Предлагаемый обзор является своеобразным отчетом перед проф. З.А. Мансуровым в его юбилейный год о проделанной работе по одному из научно-исследовательских направлений группы.

Целью проведения исследований являлось определение нижней температурной границы роста углеродных наноструктур (УНС) на ЭВП НП с разными типами физико-химического взаимодействия углерод-металл, а также поиск оптимальных условий низкотемпературного (энергетически выгодного) синтеза с использованием наиболее доступных углеводородов и без добавок дорогостоящих инертных и других газов.

Детали эксперимента

НП были приобретены в Томском политехническом университете с целью использования их в качестве катализаторов при синтезе углеродных наноструктур. В Отделе поверхности и технологий новых материалов Института Материаловедения Университета г. Зиген (Германия) (Institute of Materials Engineering, University of Siegen, Siegen, Germany) были проведены совместные исследования структуры и морфологии ЭВП НП, их каталитической активности и возможности синтеза на них УНС методом термического ХОГФ [19-29].

Синтез УНС

Рост УНС проводился в объеме кварцевого реактора с внутренним диаметром 90 мм, помещенным внутри горизонтальной трехзонной трубчатой печи (Carbolite Limited) длиной 1150 мм. Катализатор загружался в керамическую лодочку, и после установки образца в реактор производилась откачка объема механическим форвакуумным насосом в течение 30 минут (до давления 10^{-2} бар). Далее реактор нагревался до необходимой температуры с контролируемой скоростью (скорость нагрева варьировалась от 5 до 10 °С/мин.). После достижения заданной температуры в реактор подавался рабочий газ – ацетилен до необходимого значения давления. По окончании проведения синтеза (время экспериментов от 1 до 3 часов) производилась откачка остаточных газов и охлаждение реактора до комнатной температуры, также с заданной скоростью. Схема установки для синтеза УНС показана на рис. 1.

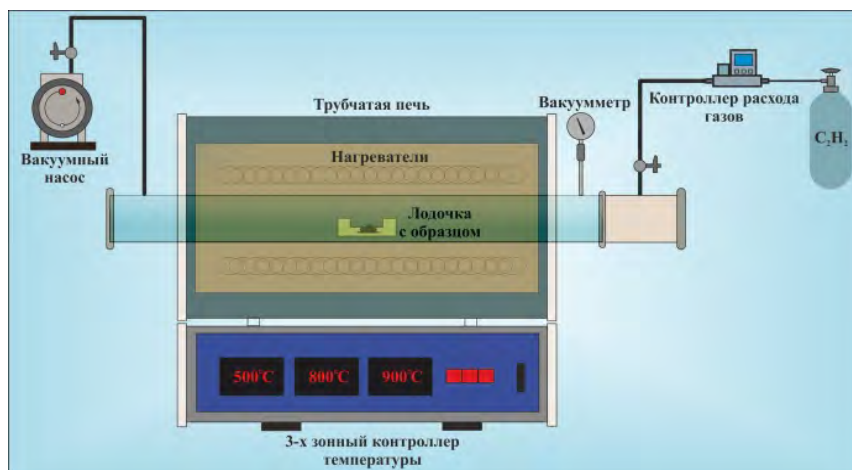


Рис. 1. Схема технологической установки

Для определения оптимальных условий низкотемпературного синтеза УНС были проведены эксперименты при различных температурах (200-700 °С) и давлениях (100-400 мбар).

Методики и аппаратура для изучения морфологии и структуры

Для изучения морфологии образцов использовался автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) сверхвысокого разрешения фирмы Zeiss модели Gemini Ultra 55 вместе с устройством для рентгеноспектрального микроанализа исследуемого образца в микроскопе от фирмы – «Thermo Scientific». Для исследований были выбраны два основных режима съёмки – In Lens и SE2. InLens-метод позволяет получить СЭМ-изображения морфологии поверхности сканируемого образца или его торцевого среза с наилучшим разрешением. Режим съёмки SE2 является наиболее предпочтительным для получения точных характеристик о рельефе поверхности сканируемого образца. Исследования были выполнены в Институте Материаловедения Университета г. Зиген (Германия).

Изучение структуры НП и УНС проводилось методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометров Philips X'Pert PRO MRD (Институт Материаловедения Университета г. Зиген, Германия) и Rigaku D/max/2400 XRD (Шеньянская Национальная лаборатория материаловедения Китайской академии наук). Рентгенограммы образцов были получены с применением медного излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) в цифровом виде. Обработка рентгенограмм для определения углового положения и интенсивностей рефлексов проводилась программой OriginPro 8.1. При проведении фазового анали-

за использовалась программа PCPDFWIN с базой дифрактометрических данных PDF-2.

В Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа (г. Алматы, Казахстан) образцы были исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с помощью спектрометра NT-MDT NTegra Spectra (длина волны лазерного излучения $\lambda = 473 \text{ нм}$).

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) был проведен в Институте Ядерной Физики (г. Алматы, Казахстан) с помощью микроскопа JEOL JEM-2100F.

Результаты и обсуждение

Исследование ЭВП НП

Физико-химические свойства, структура и морфология нанокластеров металлов играют определяющую роль в формировании и росте УНС при ХОГФ. В связи с этим для экспериментов были выбраны металлы с разными кристаллографическими и теплофизическими свойствами, а также типами физико-химического взаимодействия углерод-металл: Ni, Fe, Cu. Для изучения структуры и морфологии образцы НП были исследованы методами растровой (СЭМ) и просвечивающей электронных микроскопий (ПЭМ), а также рентгеноструктурного анализа. Также в программе ChemBio3D Ultra были проведены компьютерные эксперименты. Детально результаты исследований НП представлены в работах [19-24].

Гистограммы распределения нанокластеров металлов по размерам, построенные на основании ПЭМ-исследований, показали следующие результаты:

- в образцах НП никеля преобладают частицы диаметром 40-70 нм, средний диаметр которых равен 50 нм, распределение наночастиц по размерам является гауссовым со значением среднеквадратического отклонения $\sigma = 36.6$ нм;

- преобладающий диаметр частиц НП железа 40-70 нм, средний диаметр которых равен 65.5 нм, с гауссовым распределением по размерам и значением среднеквадратического отклонения $\sigma = 30$ нм;

- НП меди имеют бимодальное распределение по размерам, со средним диаметром частиц первой и второй фракций 23.6 и 81 нм, соответственно.

Наиболее интересные результаты показали данные рентгеноструктурного анализа и электронографии, представленные на рис. 2.

Из результатов рентгеноструктурного анализа (рис. 2) следует, что основными фазами в составе исследованных образцов являются термодинамически устойчивые кристаллические модификации, свойственные массивному состоянию.

Однако на рентгенограммах были обнаружены расщепление и асимметричность пиков. Для НП Ni расщепление пиков наблюдается в области максимумов – (220), (311) и (222). Для всех трех плоскостей выявлено увеличение межплоскостного расстояния ($\Delta'_{(220)} = 0.005$ Å, $\Delta''_{(220)} = 0.002$ Å, $\Delta'_{(311)} = 0.0036$ Å, $\Delta''_{(311)} = 0.0006$ Å, $\Delta'_{(222)} = 0.0028$ Å, $\Delta''_{(222)} = 0.0002$ Å). На рентгенограммах порошка Fe расщепление пиков наблюдается в области максимумов для плоскостей (200), (211) и (220). Для всех трех плоскостей отмечено уменьшение межплоскостного расстояния ($\Delta'_{(200)} = 0.008$ Å, $\Delta''_{(200)} = 0.011$ Å, $\Delta'_{(211)} = 0.004$ Å, $\Delta''_{(211)} = 0.007$ Å, $\Delta'_{(220)} = 0.002$ Å, $\Delta''_{(220)} = 0.003$ Å). У НП Cu расщепление наблюдается в области максимумов – (311) и (222). Для этих плоскостей выявлено уменьшение межплоскостного расстояния ($\Delta'_{(311)} = 0.038$ Å, $\Delta''_{(311)} = 0.031$ Å, $\Delta'_{(222)} = 0.008$ Å, $\Delta''_{(222)} = 0.01$ Å).

Полученные результаты расщепления пиков могли себя проявить за счет размерных эффектов. В частности, в работе [30] это связывают с влиянием оксидного слоя. При формировании на границе раздела металл/оксид возможно искажение решетки вследствие ори-

ентирующего влияния оксида металла (энергии кристаллических решеток отличаются в несколько раз). Однако в работе [31] расщепление пиков объясняется изменением параметра решетки нанокластеров металлов. На сегодняшний день не существует модели, позволяющей с единой точки зрения описать изменение температуры плавления, параметра решетки, а также экспериментально наблюдаемое огрубление поверхности нанокластеров металлов. Одним из эффектов, возникающих при уменьшении размеров кластеров, является изменение параметра решетки [32-38]. При этом в ряде случаев знак изменения параметра различен для частиц одних и тех же веществ и зависит от условия их получения. Так, например, имеются экспериментальные данные по уменьшению [39, 37], увеличению [32, 36] и отсутствию изменений [35, 40, 41] параметра решетки в пределах ошибок для кластеров золота, по сравнению с объемными образцами. Такая неоднозначность в экспериментальных результатах в значительной мере затрудняет ответ на вопрос, в какой мере изменение параметра обусловлено малостью размера, а в какой – другими факторами, например, примесями, и каков механизм размерного изменения параметра решетки [40].

Исходя из результатов рентгеноструктурного анализа и данных энергодисперсионных спектров [19-23] для НП Ni и Fe, которые показывают незначительное содержание в образцах кислорода, можно предположить, что для случая ЭВП НП Ni и Fe расщепление пиков связано именно с изменением параметра решетки нанокластеров. При этом, учитывая интенсивности максимумов расщепленных пиков на рентгенограммах, можно говорить о том, что разница параметров между стандартными значениями и исследуемыми образцами увеличивается от ядра кластера к его поверхностным слоям.

Морфология многогранников нанокластеров меди не совсем соответствует простым формам роста кристаллов, характерным для кубической сингонии и точечной группы $m\bar{3}m$. Можно сказать, что это несколько искаженные (деформированные) простые формы, соответствующие кристаллам с точечной группой $m\bar{3}m$.

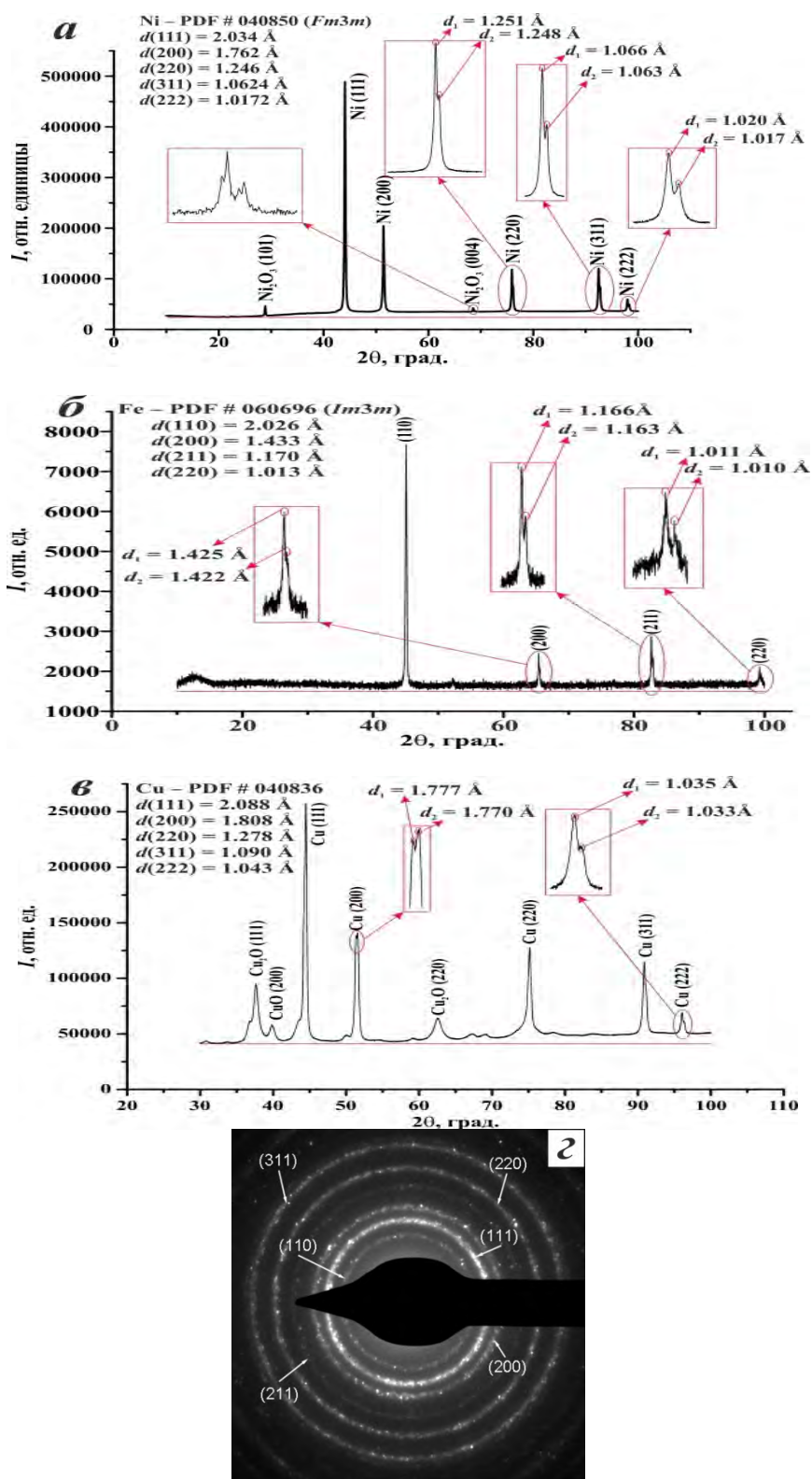


Рис. 2 – Рентгенограммы ЭВП нанопорошков Ni (а), Fe (б), Cu (в) и электроннограмма нанокластеров меди (г)

По-видимому, это объясняется сверх-неравновесными условиями получения порошков. Это подтверждает и электроннограмма нанокластера меди, приведенная на рис. 2г, где

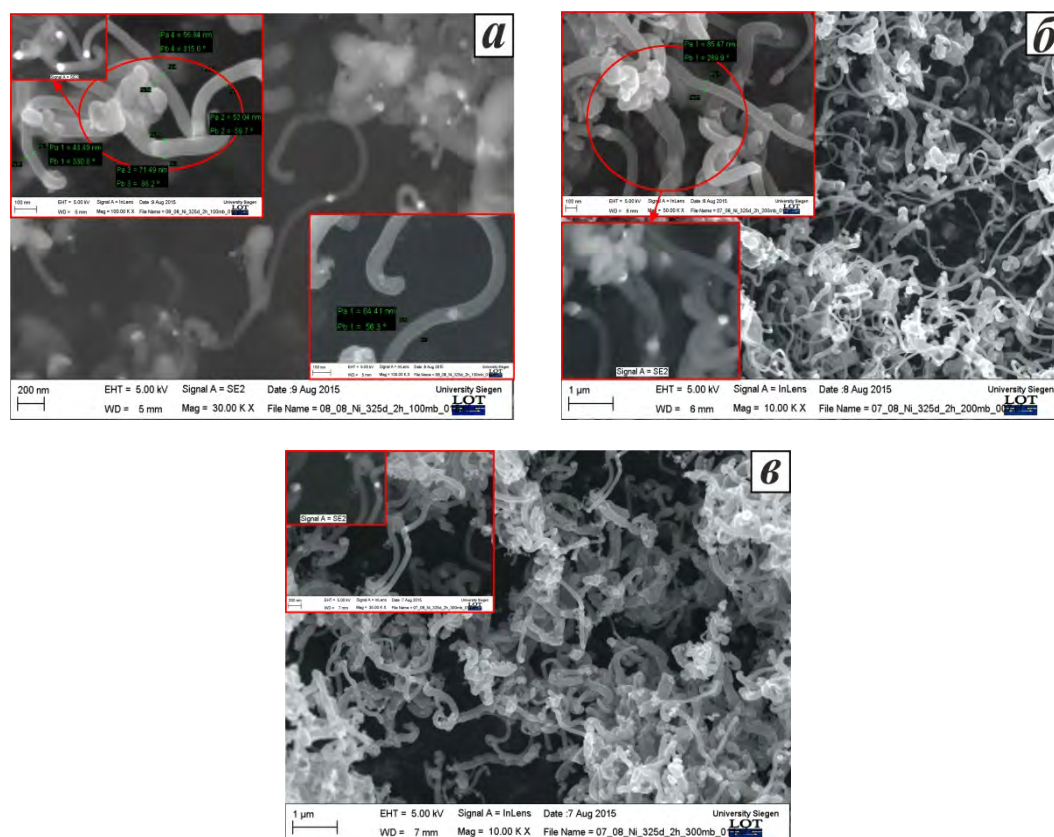
присутствуют запрещенные для гранцентрированной кристаллической решетки и характерные для примитивной кубической структуры максимумы от плоскостей (110) и (211).

Возможно, что искажение формы кристаллитов происходит за счет встраивания в структуру не типичной для меди сверхрешетки с примитивной решеткой. Изменение межплоскостного расстояния на порядок больше чем у Ni и Fe, но характер отклонения параметра решетки от стандартного значения сохраняется: от ядра кластера к его поверхностным слоям.

Таким образом, исследования НП Ni, Fe и Cu, полученных в сверх-неравновесных условиях электровзрыва проводников показали, что наночастицы металлов обладают кристаллической структурой с параметром решетки, отличным от стандартного. При этом эта разница увеличивается от ядра кластера к его поверхностным слоям. Это, безусловно, влияет на физико-химическую активность кластеров (особенно поверхностные слои) и, соответственно, на каталитические свойства НП металлов.

Исследование УНС, синтезированных на НП Ni

Эксперименты показали, что нижней температурной границей при синтезе УНС на НП Ni является $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ во всем исследуемом диапазоне давлений. Очевидно, что при более низких температурах не происходит каталитического разложения ацетилена. При температурах выше $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдалось зауглероживание кластеров. Таким образом, в ходе предварительных экспериментов были определены оптимальные экспериментальные параметры для низкотемпературного синтеза: температура – $325\text{--}375\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление – $100\text{--}300$ мбар [25,26]. Дальнейшие, более детальные исследования проводились в этих экспериментальных диапазонах. СЭМ-исследования наглядно указали на существование температурного диапазона между низкотемпературным и высокотемпературным (стандартным) режимами синтеза, в котором не происходит рост УНС. На рисунке 3 представлены СЭМ-изображения УНС на ЭВП НП Ni, полученных при температуре $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ (определенной как оптимальной) и давлениях $100\text{--}300$ мбар, с шагом 100 мбар.



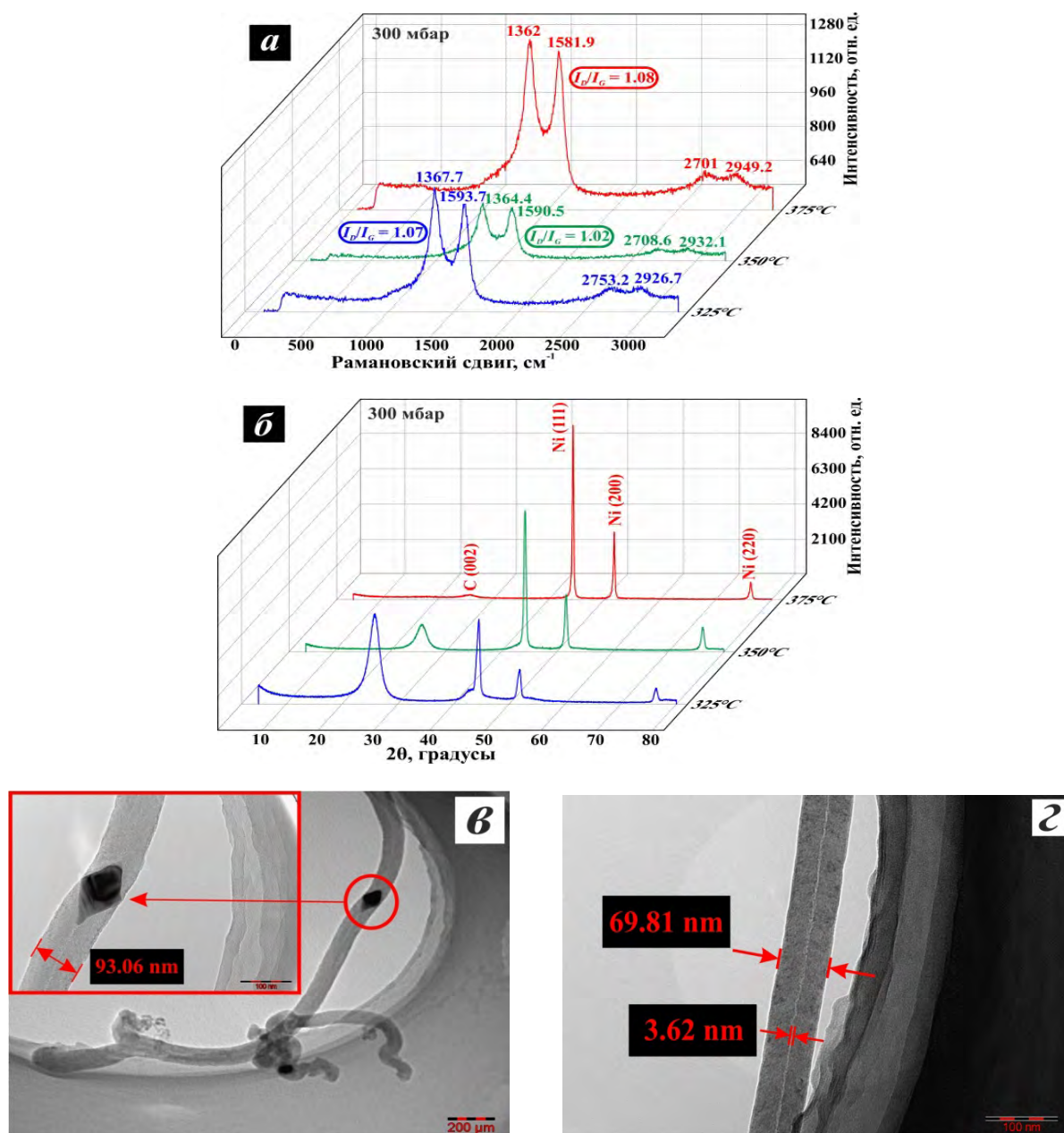
a – 100 мбар; *б* – 200 мбар; *в* – 300 мбар

Рис. 3 – СЭМ-изображения УНС (температура синтеза 325°C) и их фрагменты

Как видно на СЭМ-изображениях, синтезированные УНС обладают достаточно большим разбросом диаметра от 40 до 100 нм и разной морфологией (от спиралевидных до прямых). Режим съемки SE2 позволил опреде-

лить, что кластеры никеля находятся как на концах, так и внутри УНС.

На рисунке 4 представлены результаты исследований УНС на НП Ni, полученных при оптимальных параметрах эксперимента.



a – спектры КРС (300 мбар, 325-375 °С);
б – рентгенограммы (300 мбар, 325-375 °С);
в, г – ПЭМ-изображения (300 мбар, 325 °С)

Рис. 4 – Результаты исследований УНС, синтезированных при оптимальных параметрах эксперимента

Анализ спектров КРС показал, что по отношению интенсивностей групп *D* и *G*, наиболее высокую кристалличность имеют наноструктуры, выращенные на НП при следующих условиях экспериментов: давление 300

мбар, температуры 325 °С и 375 °С (рис. 4*а*). На дифрактограммах всех образцов (рис. 4*б*) присутствует наиболее характерное для графита отражение от плоскости (002) ($2\theta \approx 26.38^\circ$, PDF # 41-1487). Также наблюдается увеличе-

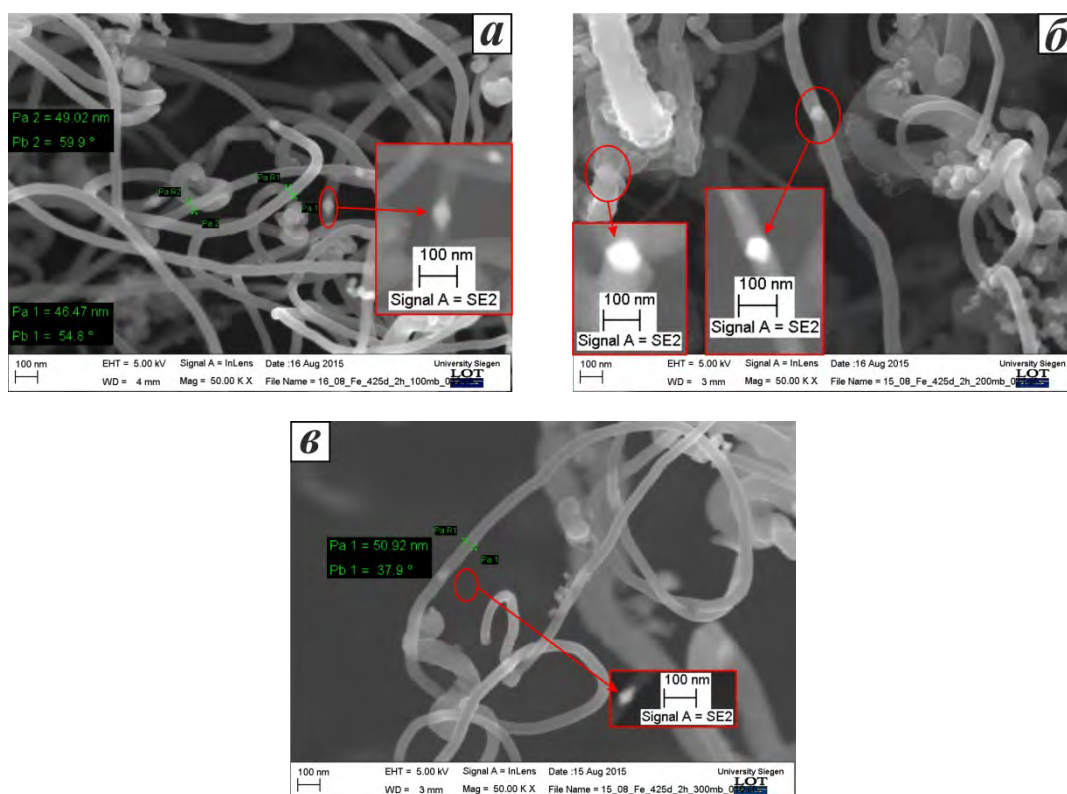
ние интенсивности графитового пика с уменьшением температуры. Наиболее интенсивный пик, характерный для углеродных нанотрубок наблюдается для образца, полученного при температуре синтеза – 325 °С и давлении – 300 мбар. Это хорошо согласуется с результатами спектроскопии КРС. Результаты ПЭМ подтвердили, что образующиеся УНС являются многостенными нанотрубками с кластерами металла внутри канала (рис. 4в и 4з), что коррелирует с результатами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии КРС. При этом диаметр канала очень узкий (3.62 нм). На ПЭМ-изображении видно, что УНТ обволакивает нанокристалл Ni. Расположение кластера никеля позволяет говорить о смешанном механизме роста УНТ. Очевидно, что диффузия углерода проходит в большей степени не через объем кластера, а по приповерхностным слоям. Учитывая низкую температуру синтеза,

такой механизм является наиболее предпочтительным.

Исследование УНС, синтезированных на НП Fe

Исследования показали, что нижней температурной границей роста УНС для НП Fe является 400 °С. Результаты предварительных экспериментов позволили выделить оптимальный диапазон для низкотемпературного синтеза УНС: температура – 400-450 °С, давление – 100-300 мбар [29].

Дальнейшие, более детальные исследования проводились в этих экспериментальных диапазонах. На рисунке 5 представлены СЭМ-изображения (снятые в разных режимах съемки – In Lens и SE2) УНС, полученных при температуре 425 °С (определенной как оптимальной) и давлениях 100-300 мбар.

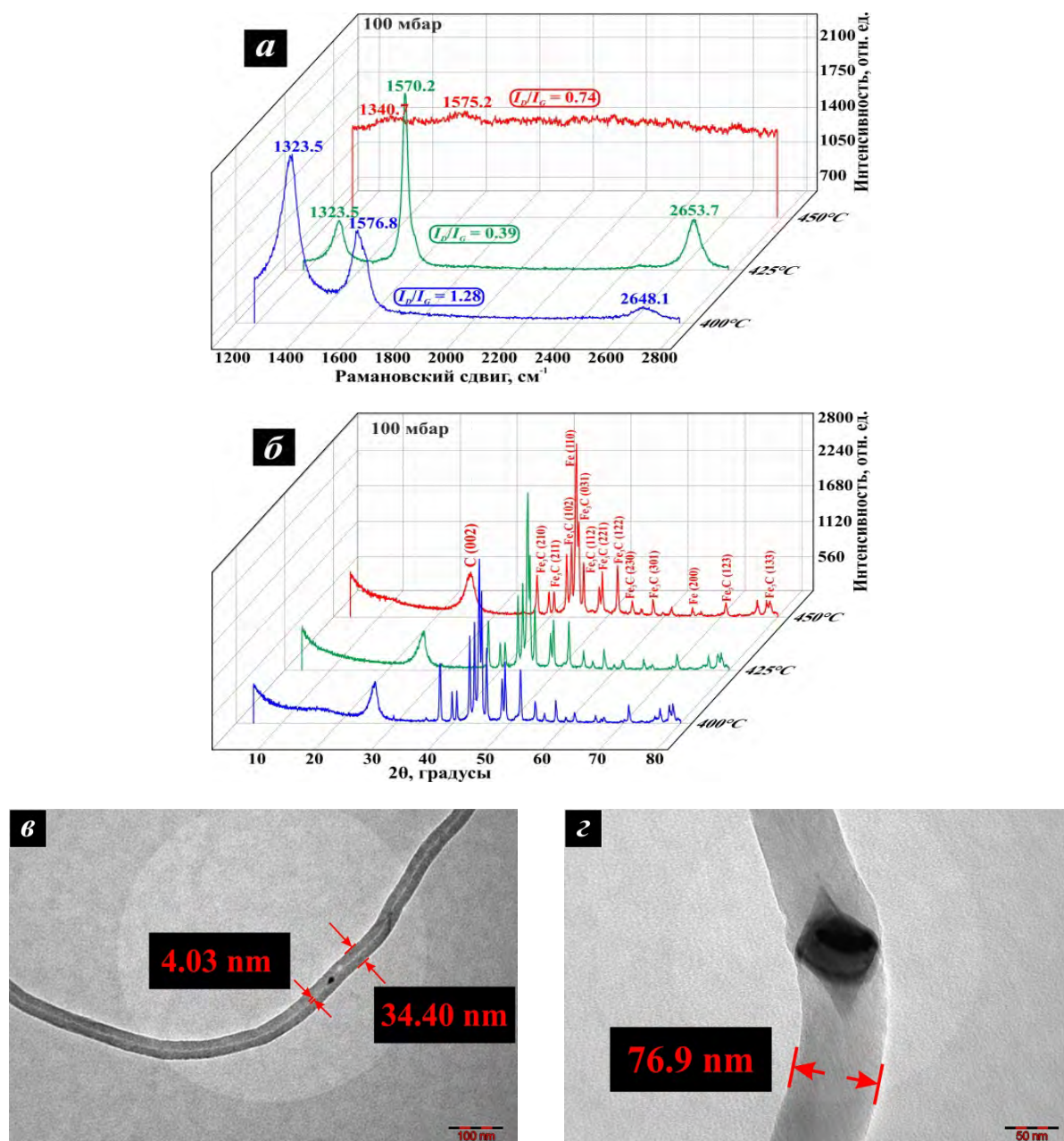


a – 100 мбар; *б* – 200 мбар; *в* – 300 мбар

Рис. 5 – СЭМ-изображения УНС (температура синтеза 425 °С) и их фрагменты

Как видно на СЭМ-изображениях, в определенном в ходе экспериментов диапазоне давлений 100-300 мбар, при температуре синтеза 425 °С наблюдался стабильный рост УНС, с достаточно большим разбросом диаметра от 40 до 100 нм и разной морфологией (от спира-

левидных до прямых). Режим съемки SE2 позволил определить, что кластеры железа находятся внутри УНС. На рисунке 6 представлены результаты исследований УНС на НП Fe, синтезированных при оптимальных параметрах эксперимента.



а – спектры КРС (100 мбар, 400-450 °С);
 б – рентгенограммы (100 мбар, 400-450 °С);
 в, г – ПЭМ-изображения (100 мбар, 425 °С)

Рис. 6 – Результаты исследований УНС,
 синтезированных при оптимальных параметрах эксперимента

Все спектры КРС УНС, выращенных при давлении 100 мбар, показывают две группы первого порядка D и G (рис. 6а). Для образцов, полученных при температуре 400 °С, эти группы расположились в области 1330 cm^{-1} и 1576 cm^{-1} , их ширина на полувысоте (FWHM – full width at half maximum) 66 cm^{-1} и 77 cm^{-1} , соответственно. Но интенсивность D пика по сравнению с G пиком очень высока, что является признаком довольно высокой степени

неупорядоченности образца. УНС, выращенные при температуре 425 °С, показали наилучшее соотношение интенсивностей $I_D/I_G = 0.39$. D пик наблюдается в области 1323 cm^{-1} , а G пик 1570 cm^{-1} . Судя по ширине и интенсивности пиков и наличию гармоники второго порядка $2D$ в области 2653 cm^{-1} , можно говорить о высокой кристалличности образца. FWHM пиков 77 и 34.6 cm^{-1} , соответственно. Образец, синтезированный при температуре

450 °С, показывает размытый спектр, что говорит о дефектной структуре.

На дифрактограммах всех образцов (рис. 6б) присутствует наиболее характерное для графита отражение от плоскости (002). Необходимо подчеркнуть, что с уменьшением температуры интенсивность графитового пика увеличивается. Также рентгеноструктурный качественный анализ фазового состава образца свидетельствует о том, что в составе образца содержатся α -Fe, Fe₃C и C. Присутствие в значительном количестве отражений Fe₃C говорит о том, что рост УНС происходит по механизму пар-жидкость-кристалл с каталитическим разложением ацетилена по карбидному циклу [42, 43].

Как видно на ПЭМ-изображениях, синтезированные УНС являются многостенными УНТ. Это хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии КРС. Кластеры металла расположены внутри канала трубки, что коррелирует с СЭМ-изображениями, снятыми в режиме SE2.

Исследование УНС, синтезированных на НП Си

Эксперименты показали, что нижней температурной границей синтеза является 250 °С во всем диапазоне давлений 100-500 мбар (с шагом 100 мбар). При температурах ниже 250 °С и выше 300 °С наблюдался незначительный рост УНС с преобладанием зауглероживания медных кластеров. Однако, дальнейшие эксперименты показали интересные результаты при температуре синтеза 375 °С и давлении 500 мбар, которые будут приведены ниже. Таким образом, в результате проведенных предварительных экспериментов были обнаружены нижняя и верхняя температурные границы синтеза (250-300 °С) во всем исследуемом диапазоне давлений, при которых происходил бы устойчивый рост УНС.

Для изучения процесса зарождения и роста отдельных УНС, более детальные исследования проводились на сепарированных кластерах меди. Для проведения сепарации образцы НП суспензировались в растворе гексана. Далее производилась ультразвуковая обработка раствора (объем суспензии 30 мл, частота ультразвука 27 кГц, мощность генератора 120 Вт, воздействие проводилось в течение 30 минут), после чего капли суспензии с частицами металла наносились на кремниевую подложку. Синтез УНС проводился в ранее

определенном оптимальном диапазоне экспериментальных параметров. На рисунках 7-9 представлены СЭМ-изображения (снятые в разных режимах съёмки – InLens и SE2), с увеличенными наиболее интересными фрагментами синтезированных УНС на сепарированных кластерах Си.

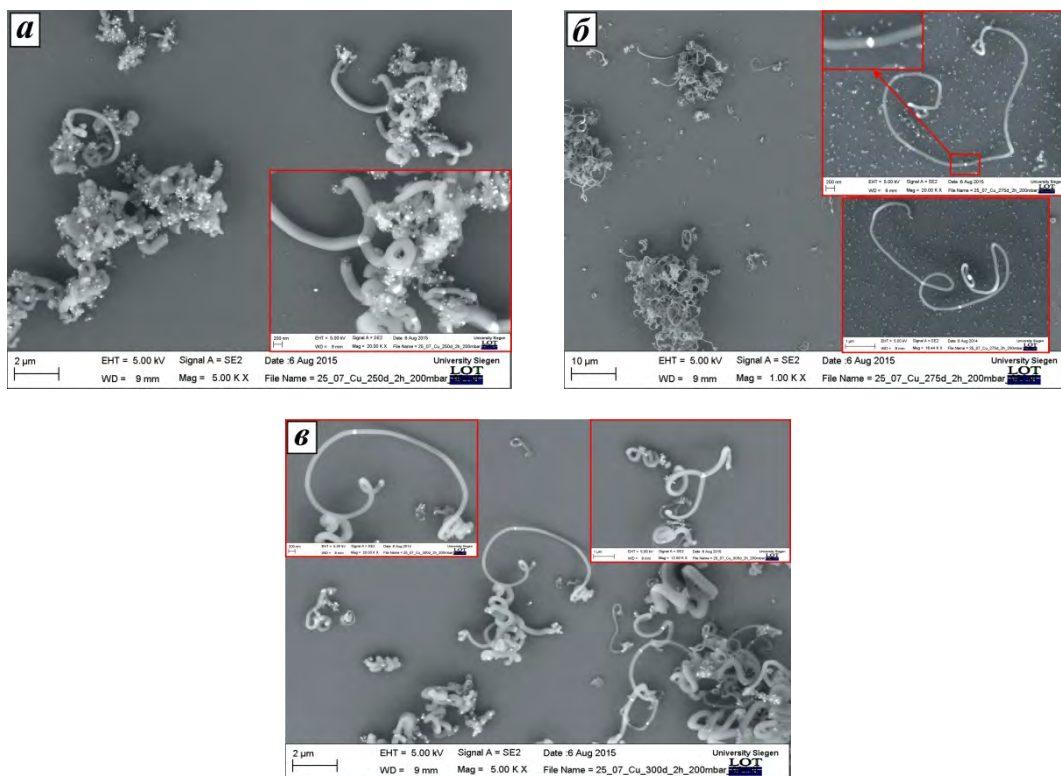
Как видно на СЭМ-изображениях, УНС имеют различный диаметр (50-200 нм) и морфологию (от спиралевидных до разветвлённых и прямых). Кластеры меди находятся как на концах УНС, так и внутри. Так же были обнаружены разветвлённые УНС. На рисунках 7-9 приведены СЭМ-изображения 2-х, 3-х и 4-х разветвленных УНС. Подобные симметричные разветвленные УНС наблюдались в диапазонах температур – 250-300 °С и давлений 300-400 мбар. Очевидно, что диаметр и форма УНС определяется размерами и симметрией нанокластеров меди.

В ходе выполнения экспериментов были обнаружены режимы, при которых происходит рост сильно протяженных УНС. На рисунке 10 представлены СЭМ-изображения образцов с разным разрешением, синтезированных при температуре 375 °С и давлении 500 мбар.

Синтезированные образцы были исследованы методами ИК и КРС спектроскопий, а также рентгеноструктурного анализа. Детальные результаты представлены в работах [27,28].

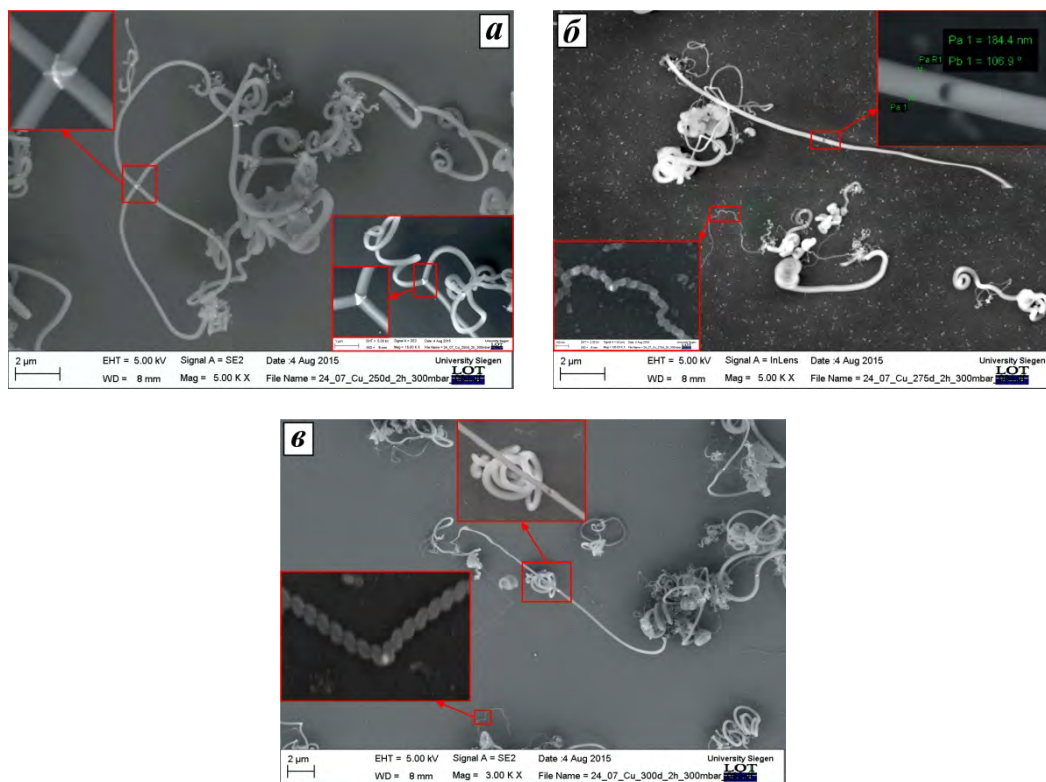
Результаты ИК спектроскопии говорят о том, что структура выращенных УНС носит полимерный характер. Рентгеноструктурный анализ УНС на ЭВП НП Си показал стандартные дифракционные пики металлической меди. На всех рентгенограммах отсутствуют отражения, характерные для графита. При малых значениях угла 2θ присутствует гало, которое указывает на аморфную природу выращенных наноструктур, что подтверждает результаты ИК спектроскопии. Анализ спектров КРС показал, что в целом все образцы УНС не сильно отличаются друг от друга по структуре, так как у многих образцов соотношение интенсивностей D и G пиков лежит в диапазоне от 0.81 до 0.86. Судя по ширине и форме пиков, полученные наноструктуры являются нановолокнами (УНВ) с аморфной структурой, что согласуется с результатами ИК спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

На рисунке 11 показаны наиболее интересные ПЭМ-изображения синтезированных УНС.



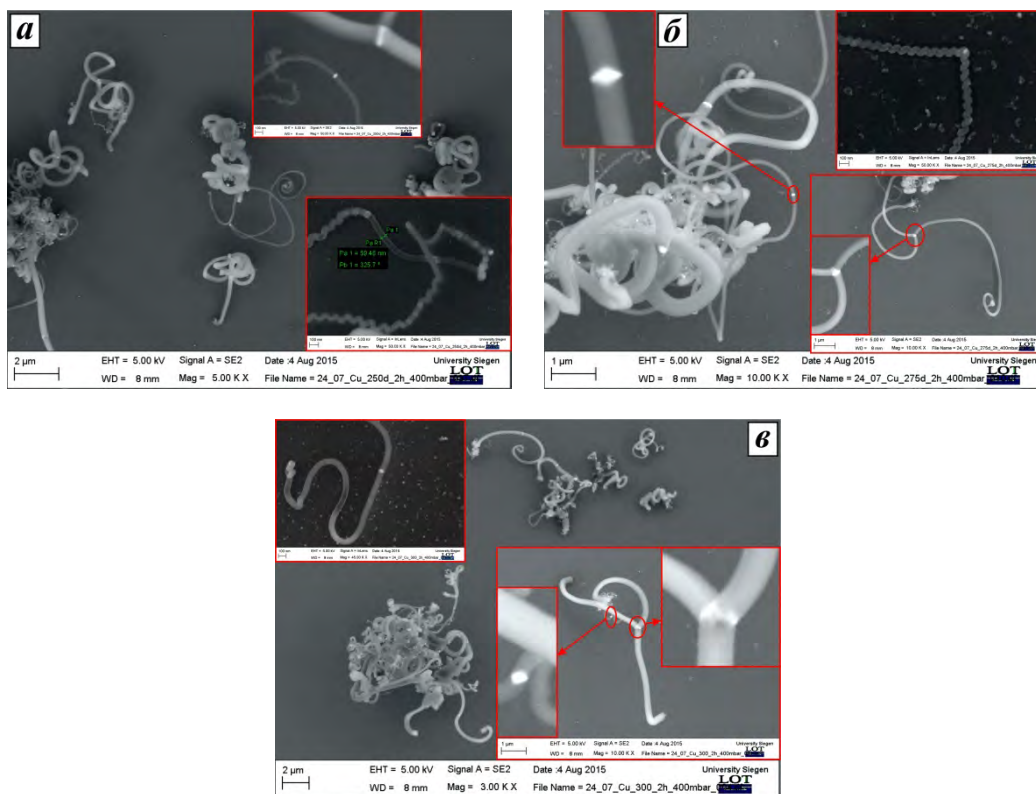
a – 250 °C; *б* – 275 °C; *в* – 300 °C

Рис. 7 – СЭМ-изображения УНС, синтезированных при давлении 200 мбар



a – 250 °C; *б* – 275 °C; *в* – 300 °C

Рис. 8 – СЭМ-изображения УНС на НП, синтезированных при давлении 300 мбар



a – 250 °С, *б* – 275 °С, *в* – 300 °С

Рис. 9 – СЭМ-изображения УНС на НП, синтезированных при давлении 400 мбар

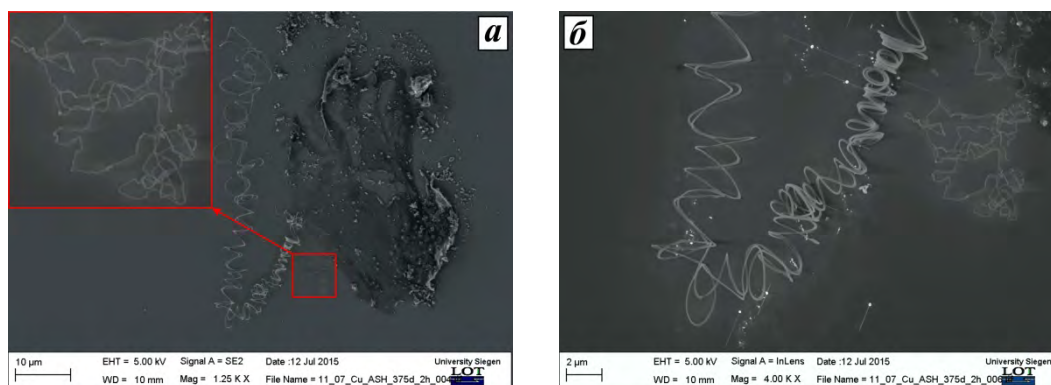


Рис. 10 – СЭМ-изображения протяженных УНС, синтезированных на сепарированных НП меди

Как видно на рисунке 11, синтезированные УНС не обладают внутренним каналом и представляют собой сплошные нановолокна. Таким образом, исследования методом ПЭМ подтверждают выводы, сделанные ранее на основании спектроскопии комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа.

Заключение

В результате проведенных экспериментов была показана возможность использования НП

Ni, Fe и Cu, полученных методом ЭВП в качестве эффективных катализаторов для синтеза УНС. Экспериментально установлено, что стабильный рост осуществляется при температурах, значительно ниже обычно используемых при термическом ХОГФ. Комплексные исследования НП Ni, Fe и Cu, полученных в сверхнеравновесных условиях электровзрыва проводников показали, что наноразмерные частицы металлов обладают кристаллической структурой с параметром решетки, отличным от стандартного. При этом эта разница увеличивается от ядра кластера к его поверхностям.

ным слоям. Это, безусловно, влияет на физико-химическую активность приповерхностных

слоев и, соответственно, каталитические свойства НП металлов.

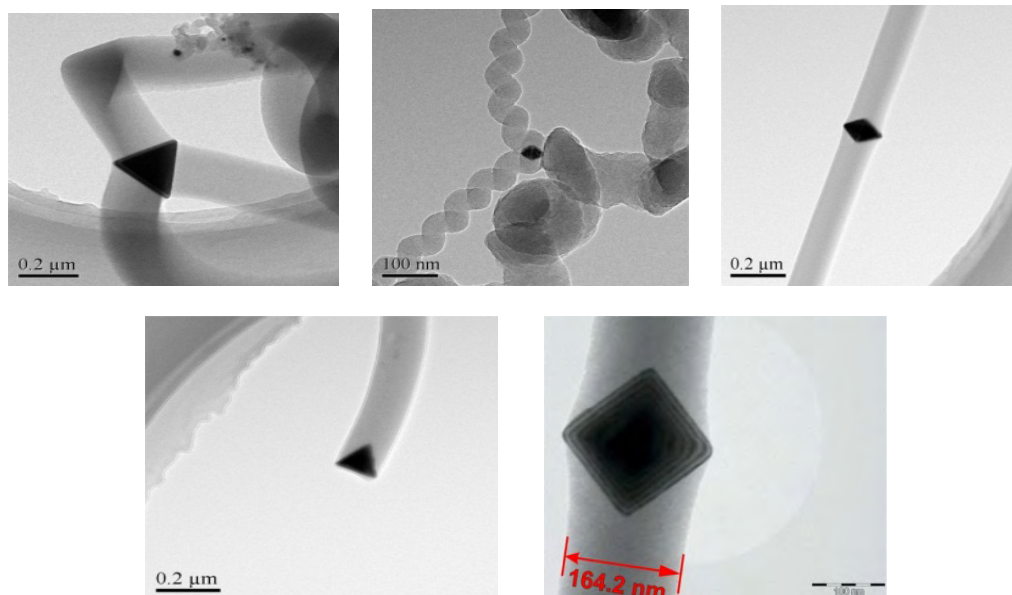


Рис. 11 – ПЭМ-изображения синтезированных на сепарированных НП меди УНС

Обнаружение существования температурного диапазона между низкотемпературным и высокотемпературным режимами синтеза, в котором не происходит рост углеродных наноструктур, позволяет говорить о том, что механизмы зарождения и роста УНС совершенно разные. При этом если для высокотемпературного ХОГФ на сегодняшний день существует несколько общепризнанных моделей роста (для УНТ, УНВ и др.), то для низкотемпературного синтеза это пока не решённая задача.

Полученные в ходе проведения исследований результаты обладают высоким потенциалом для разработки эффективной, энергетически выгодной, недорогой технологии синтеза УНВ и УНТ, без использования дорогостоящих газов и возможностью регулирования структурой и свойствами макроскопическими параметрами. Синтезированные УНС не обладают высокими кристаллографическими свойствами (степень кристалличности, геометрическая направленность и др.). Однако в областях промышленности, где не требуется структурное совершенство (таких как: армирующий компонент в бетоне, полимерах, пластиках, керамике и др. материалах; основы для активных сорбентов; в композиционных материалах при изготовлении медицинских протезов) применение таких УНС является перспективным.

Автор выражает глубокую благодарность: директору Института Материаловедения Университета г. Зиген (Германия) проф. Ксин Джиангу (Xin Jiang) за предоставление аналитической и экспериментальной базы; коллегам по лаборатории – Партизан Г., Медяновой Б.С., Кенжегулову А.К. и Мансуровой М.Е. за совместную работу, понимание и поддержку.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Комитета Науки МОН РК №3823/ГФ4.

Литература

1. Iijima S., & Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // Nature. –1993. –Vol. 363. –P.603-605.
2. Радужкевич Л.В., Лукьянович В.М. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте // Журнал физической химии. – 1952. – Т. 26. – С. 88-95.
3. Krueger A. Carbon Materials and Nanotechnology. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. – 475 p.
4. Merchan-Merchan W., Saveliev A.V., Kennedy L., Jimenez W.C. Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures // Progress in Energy and Combustion Science. – 2010. – Vol. 36. – P. 696-727.

5. Сабитов С., Кошанова А., Медянова Б.С., Партизан Г., Мансуров Б.З., Алиев Б.А. Синтез углеродных наноструктур на никелевых пленках методом кислородно-ацетиленовой горелки // Горение и плазмохимия. – 2015. – Т.13, №1. С. 47-52.
6. Mansurov Z. Soot and Nanomaterials Synthesis in the Flame // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2014. – Vol. 2. – P. 1-6.
7. Мансуров З.А. Получение наноматериалов в процессах горения // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48, №5. – С. 77-86.
8. Szabó A., Perri C., Csató A., Giordano G., Vuono D. and Nagy J.B. Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials // Materials. – 2010. – Vol. 3. – P. 3092-3140.
9. Seo J.W., Magrez A., Milas M., Lee K., Lukovac V., Forro L. Catalytically grown carbon nanotubes: From synthesis to toxicity // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – Vol. 40. – P. 10-120.
10. Purohit R. et al. // Procedia Materials Science. – 2014. – Vol. 6. – P. 716-728.
11. Буранова Ю.С. Физика, электроника, нанотехнологии // Труды МФТИ. – 2011. – Том 3, № 3. – С. 30-41.
12. Лернер М.И., Сваровская Н.В., Псахье С.Г., Бакина О.В. Технология получения, характеристики и некоторые области применения электровзрывных нанопорошков металлов // Российские нанотехнологии. – 2009. – Том 4, №11-12. – С. 56-68.
13. Pakdee U., Srabua S., Phongphala A., Pawong C. Effects of Catalyst on Carbon Nanotubes Synthesized by Thermal Chemical Vapor Deposition Method // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 804. – P. 47-50.
14. Haroon Ur R., Kaichao Yu, Muhammad Naveed U., Muhammad Naveed A., Khalid Kh., Nasir A., Muhammad T.J. Catalyst role in chemical vapor deposition (cvd) process: a review // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2015. – Vol. 40. – P. 235-248.
15. Ma Y., Yang N., Jiang X. One-Dimensional Carbon Nanostructures: Low-Temperature Chemical Vapor Synthesis and Applications. In: N. Yang et al. (eds.), Carbon Nanoparticles and Nanostructures. – Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – 336 p.
16. Ma Y., Weimer Ch., Yang N., Zhang L., Staedler Th., Jiang X. Low-temperature growth of carbon nanofiber using a vapor-facet-solid process // Materials Today Communications. – 2015. – Vol. 2. – P. 55-61 (2015).
17. Na N., Kim D.Y., So Y.-G., Ikuhara Yu., Noda S. Simple and engineered process yielding carbon nanotube arrays with $1.2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ wall density on conductive underlayer at 400°C // Carbon. – 2015. – Vol. 81. – P. 773–781.
18. Qin Y., Jiang X., Cui Z. Low-Temperature Synthesis of Amorphous Carbon Nanocoils via Acetylene Coupling on Copper Nanocrystal Surfaces at 468 K: A Reaction Mechanism Analysis // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – P. 21749-21754.
19. Партизан Г. Формирование углеродных наноструктур на частицах металлических нанопорошков: дис. PhD: 23.12.15. – Алматы, 2015. – 117 с.
20. Партизан Г., Мансуров Б.З., Медянова Б.С., Кошанова А.Б., Алиев Б.А. Исследование электровзрывных нанопорошков никеля // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86, №11. – С. 86-90.
21. Partizan G., Mansurov B.Z., Medyanova B.S., Koshanova A.B., Aliev B.A. Electric Explosion Nickel Nanopowders // Technical Physics. – 2016 – Vol. 61, No. 11. – P. 1689–1693.
22. Партизан Г., Мансуров Б.З., Медянова Б.С., Кошанова А.Б., Мансурова М.Е., Алиев Б.А. Исследование электровзрывных нанопорошков железа // Вестник КазНУ. Серия физическая. – 2016. – Т. 4, №59. – С. 79-84.
23. Partizan G., Mansurov B.Z., Medyanova B.S., Koshanova A.B., Mansurova M.E., Aliyev B.A. Study on the Structure and Morphology of Iron Nanopowders Obtained by the Method of Electric Explosion of Wires // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2016. – V. 18. – P. 13-17.
24. Partizan G., Mansurov B.Z., Medyanova B.S., Koshanova A.B., Mansurova M.E., Aliyev B.A. Investigation of copper nanopowders obtained by the method of electric explosion of wires. Proceedings of the Joint IX International Symposium & International Conference. September 13-15, 2016, Almaty, Kazakhstan. – P. 56-61.
25. Партизан Г., Мансуров Б.З., Медянова Б.С., Кошанова А.Б., Алиев Б.А., Jiang X. Структура и морфология УНТ, синтезированных на нанопорошках Ni // Горение и плазмохимия. – 2016. – Т. 14, №1, – С. 15-26.
26. Partizan G., Mansurov B.Z., Medyanova B.S., Lesbaev B.T., Xin Jiang, Aliev B.A. Synthesis of carbon nanostructures by thermal CVD on nickel nanoparticles // Journal of Engineering

Physics and Thermophysics. – 2015. – Vol. 88, № 6. – P. 1403-1408.

27. Партизан Г., Мансуров Б.З., Медянова Б.С., Кошанова А.Б., Мансурова М.Е., Алиев Б.А., Jiang X. Структура и морфология углеродных нановолокон, синтезированных на нанопорошках меди // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2016. – Т. 11, № 3. – С. 62-71

28. Partizan G., Mansurov B.Z., Medyanova B.S., Koshanova A.B., Mansurova M.E., Aliyev B.A., Jiang X. Synthesis of Carbon Nanofibers on Copper Nanopowders by Low-Temperature CVD // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2016. – Vol. 18.

29. Partizan G., Mansurov B.Z., Medyanova B.S., Koshanova A.B., Mansurova M.E., Aliyev B.A., Jiang X. Low-temperature synthesis of carbon nanotubes on iron nanopowders // Mater. Res. Express. – 2016. – Vol. 3. – Article number: 115010.

30. Коршунов А.В. // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320, №3. – С. 16–22.

31. Васильев О.С. Плавление, огрубление поверхности и электронные свойства нанокластеров металлов различной размерности: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Москва, 2014. 120 с.

32. Partizan G., Mansurov B.Z., Medyanova B.S., Mansurova M.E., Aliyev B.A. Computer Simulations for Calculating of the Strain Energy in Heteroepitaxial Growing Diamond Films // Proceedings of the Annual International World Conference on Carbon (Carbon 2014), Jeju island, Korea, June 29 - July 4, – 2014. – POT3-02.

33. Nepijko S.A., Pippel E., Woltersdorf J. Dependence of lattice parameter on particle size // Physica status solidi (a). – 1980. – Vol. 61, – № 2. – P. 469-475.

34. Boswell F. Precise Determination of Lattice Constants by Electron Diffraction and Variations in the Lattice Constants of Very Small

Crystallites // Proc. Phys. Soc. – 1951. – Vol. 64, – P. 465.

35. Vook R., Onooni M. // J. Appl. Phys. – 1968. – Vol. 39, – P. 2471.

36. Harada J., Yao S., Ichimiya A. X-Ray Diffraction Study of Fine Gold Particles Prepared by Gas Evaporation Technique. I. General Feature // J. Phys. Soc. Japan. – 1980. – Vol. 48, – P. 1625.

37. Montano P., Shenoy G., Alp E. et al. Structure of Copper Microclusters Isolated in Solid Argon // Phys. Rev. Letters. – 1986. – Vol. 56, – No. 19. – P. 2076.

38. Onodera S. Lattice parameters of fine copper and silver particles // Journal of the Physics Society Japan. – 1992. – Vol. 61, – No. 7. – P. 2190-2193.

39. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. М.: СОЛОН-Пресс, 2005. – 535 с.

40. Solliard C., Flueli M. Surface stress and size effect on the lattice parameter in small particles of gold and platinum // Surface Science. – 1985. – Vol. 156, – P. 487-494.

41. Schamp C. T., Jesser W. A. On the measurement of lattice parameters in a collection of nanoparticles by transmission electron diffraction // Ultramicroscopy. – 2005. – Vol. 103, – No. 2. – P. 165-172.

42. Буянов Р.А., Чесноков В.В. О процессах, происходящих в металлических частицах при каталитическом разложении на них углеводородов по механизму карбидного цикла // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – С. 37–40.

43. Buyanov R.A., Chesnokov V.V. Regularities of Catalytic Formation of Carbon Composites for Various Purposes via Decomposition of Hydrocarbons on Iron Subgroup Metals // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2000. – Vol. 2, No. 3-4. – P. 223-230.

LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF CARBON NANOSTRUCTURES**B.Z. Mansurov**

Center of Innovative Technologies of Institute of Combustion Problems, Polezhaeva st., 20, Almaty, Kazakhstan
E-mail: mansurov_batyr@mail.ru

Abstract

The article provides an overview of the main results of experiments of the Laboratory of Vacuum Nanotechnology of Center of Innovative Technologies of Institute of Combustion Problems on the synthesis of carbon nanostructures by low-temperature thermal chemical vapor deposition. The results of a comprehensive study of the structure and morphology of metalnanopowders synthesized by electric explosion of conductors, which are used as catalysts, are presented. The process parameters that are optimal for the low-temperature growth of carbon nanostructures were determined in the course of conducted experiments. Research allowed identifying the existence of a temperature range between the low temperature and high temperature (standard) modes of synthesis in which the growth of carbon nanostructures does not occur. The experimental modes of low-temperature chemical vapor deposition of carbon nanotubes from the gas phase using iron and nickel nanopowders as catalysts were found for the first time.

Keywords: thermal chemical vapor deposition, carbon nanostructures, metal nanopowder, a low-temperature synthesis, chemical vapor deposition.

КӨМІРТЕКТІ НАНОҚҰРЫЛЫМДАРДЫ ТӨМЕН ТЕМПЕРАТУРАДА СИНТЕЗДЕУ**Б.З. Мансуров**

Жану проблемалары институтының инновациялық технологиялар орталығы,
Полежаева көшесі, 20, Алматы, Қазақстан
E-mail: mansurov_batyr@mail.ru

Аннотация

Мақалада Жану проблемалары институтының инновациялық технологиялар орталығының қарамағындағы вакуумды нанотехнологиялар зертханасының көміртекті наноқұрылымдарды төментемпературалы газ фазасынан термиялық химиялық тұндыру әдісімен синтездеу бойынша жүргізілген тәжірибелердің негізгі нәтижелеріне шолу келтірілген. Катализатор ретінде қолдану мақсатында өткізгіштердің электрлік жарылысы әдісімен алынған металл наноұнтақтарының құрылымы мен морфологиясын кешенді зерттеу нәтижелері көрсетілген. Жүргізілген тәжірибелер барысында көміртекті наноқұрылымдардың төмен температурада өсуі үшін оптималды технологиялық параметрлер анықталды. Зерттеулер төмен және жоғары температуралы (қалыпты) синтездеу режимдерінің арасында көміртекті наноқұрылымдардың өсуі байқалмайтын температуралық диапазонды анықтауға мүмкіндік берді. Катализатор ретінде темір және никель наноұнтақтарын пайдаланып көміртекті нанотүтікшелерді газ фазасынан төмен температурада химиялық тұндырудың тәжірибелік режимдері алғаш анықталды.

Кілт сөздер: термиялық химиялық тұндыру, көміртекті наноқұрылымдар, металл наноұнтағы, төментемпературалы синтез, газ фазасынан химиялық тұндыру.