

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА МЕДНОЙ ПОДЛОЖКЕ С ШЕРОХОВОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Б.Е. Жумадилов^{1,2*}, Б.С. Медьянова^{1,2}, Г. Партизан^{1,2},
Г.С. Суюндыкова^{1,2}, А.Т. Оспанали^{1,2*}, А.К. Кенжегулов²,

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

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

Аннотация

В работе описаны результаты экспериментов по получению углеродных наноструктур методом химического осаждения из газовой фазы на поверхности медных пластин. В ходе проведенных экспериментов было изучено влияние температуры на структурообразование осаждаемых образцов. При температурах 500 °С, 550 °С и 600 °С наблюдался рост углеродных наноструктур. Анализ методами комбинационного рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии показал, что при оптимальных параметрах серии экспериментов происходит синтез углеродных наноструктур. Углеродные нановолокна обладают различными диаметрами в диапазоне 50-200 нм и имеют различную морфологию от спиралевидных до разветвленных и прямых. Медные кластеры располагаются на концах углеродных нановолокон, а также внутри. Спектроскопия комбинационного рассеяния света определила по отношению интенсивностей групп, таких как D и G, что синтезированные углеродные нановолокна обладают хорошей степенью упорядоченности и графитизации.

Ключевые слова: углеродные нановолокна, химическое осаждение из газовой фазы, комбинационное рассеяние света, сканирующая электронная микроскопия.

1. Введение

В последние десятилетия быстрое увеличение потребления энергии стало основной проблемой, поскольку зависимость человека от энергии возрастает. Следовательно, развитие чистой, возобновляемой и устойчивой энергетики имеет важное значение для решения такой ситуации, поскольку это также помогает минимизировать глобальное потепление, загрязнение и зависимость от ископаемого топлива для получения энергии. Исследования в области преобразования и хранения энергии привлекают большое внимание. Хорошо известно, что эффективность преобразования и хранения энергии зависит от различных факторов. Однако используемые материалы и их свойства влияют на общую производи-

тельность. Тем не менее, эти технологии необходимы для достижения желаемых характеристик, включая высокую эффективность преобразования, массивную подачу мощности и накопление энергии, разумную стоимость, приемлемый срок службы и эксплуатационную безопасность [1-3]. Углеродные нанотрубки, нановолокна и наноструктурированный графен являются примерами наноматериалов, которые используются в основном для фундаментальных исследований и достижений в области преобразования и хранения энергии. Такие энергетические системы могут применяться в самых разных технологиях: электронных устройствах, портативных приборов и электромобилях, и даже для военной промышленности [4, 5]. В этом контексте многие аспекты наноструктурированного материала

*Ответственный автор

E-mail: zhumadilovbe@gmail.com (Б. Жумадилов)

на основе углерода могут быть улучшены, особенно в отношении применения в топливных элементах и аккумуляторных батареях. Благодаря этому может быть достигнуто производство чистой, возобновляемой и устойчивой энергии [6].

Существуют различные подходы к производству углеродных наноструктур (УНС), включая механическое расщепление и расслоение [7, 8], восстановление оксида графена [9, 10], химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) [11, 12], эпитаксиальный рост углеродных наноструктур [13, 14] и т.д. Кроме того, допирование УНС различными активными компонентами (такими как оксид металла, переходные металлы и проводящий полимер) может улучшить характеристики в устройствах хранения энергии [15, 16]. Солнечный элемент, топливный элемент, литий-ионный аккумулятор и суперконденсатор – вот некоторые из примеров практического применения УНС [17-19]. Следовательно, с помощью таких разработанных наноструктурированных материалов на основе углерода можно удовлетворить постоянно растущие потребности в энергетике, преодолевая все новые и интересные трудности [20].

2. Экспериментальная часть

Медная пластина (15×15×0,45 мм) предварительно полировали до получения шероховатой поверхности, а затем использовали как подложку, а также как катализатор для роста углеродных нановолокон (УНВ).

Предварительно подложки подвергали химической очистке при заданной температуре 20 °С в течение 10 мин с частотой звуковых волн 850 кГц и мощностью 250 Вт. Обработку проводили в растворе смеси гидрата аммиака (NH₄OH), перекиси водорода (H₂O₂) и дистиллированной воды в соотношении объема 1:1:6,5. Далее образцы промывали в дистиллированной воде и сушили.

Синтез УНВ осуществляли в горизонтальной трехзонной трубчатой печи с внутренним диаметром 9 см. После загрузки катализатора в реактор производили откачку вакуума до давления 10⁻² бар. После достижения желаемой температуры со скоростью нагрева 2 °С/мин в реактор подавали рабочий газ – ацетилен до достижения необходимого давления. Время эксперимента по синтезу УНВ составляло 2 ч. Описание установки и процесс проведения синтеза УНС подробно описаны в [21, 22].

Полученные образцы были изучены методом СЭМ и КРС с помощью микроскопа *Quanta 3D 200i*, а также с использованием спектрометра *NT-MDT NTegra Spectra* (с длиной волны лазерного излучения $\lambda = 473$ нм).

С помощью атомно силовой микроскопии (АСМ) была исследована морфология образцов. Анализ образцов и измерение шероховатости поверхности проводили с помощью зондового сканирующего ближнепольного микроскопа *INTEGRA TERMA (NT-MDT)*. Сканирование проводили полуконтактным методом на воздухе в режиме топографии при постоянной амплитуде и в режиме фазового контраста. Фиксировали кадры размером 1×1 мкм, 4×4 мкм и 20×20 мкм с разрешением 1024×1024 точек.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены АСМ изображения образца УНВ, полученных при температуре 550 °С. По размерам сканирования образца УНВ высота неровностей достигает до 12,5 нм. Как видно из распределения высоты поверхности (рис. 1в), неровности с высотами от 0,5 нм до 4 нм обладают преимуществом. Однако по 3D изображению рельефа поверхности заметно, что в структуре образуются отдельные агломераты размером до 100 нм (рис. 1г).

На рис. 2 представлены СЭМ изображения образцов, полученных при различных значениях температуры синтеза.

Незначительный рост УНС с преобладанием зауглероживания медных кластеров наблюдался при температурах ниже 500 °С и выше 600 °С.

Заметно, что на изображениях СЭМ, УНВ имеют диаметр от 50 нм до 200 нм и различную морфологию от спиралевидных до разветвленных и прямых. Кластеры меди располагаются как на концах УНВ, так и внутри.

На рис. 3 представлены спектры КРС УНВ на медной подложке с шероховатой поверхностью, полученные при разных значениях температуры. Две группы первого порядка D и G определены во всех спектрах образцов, полученных при различных значениях температуры синтеза. Данные спектральной группы расположились в диапазоне между 1335,28-1367,88 см⁻¹ и 1602,54-1618,42 см⁻¹, соответственно. Как известно, D группа является одной из основных характеристик неупорядоченных структур в углеродных материалах. А группа G связана с колебаниями гексагональной решетки графита.

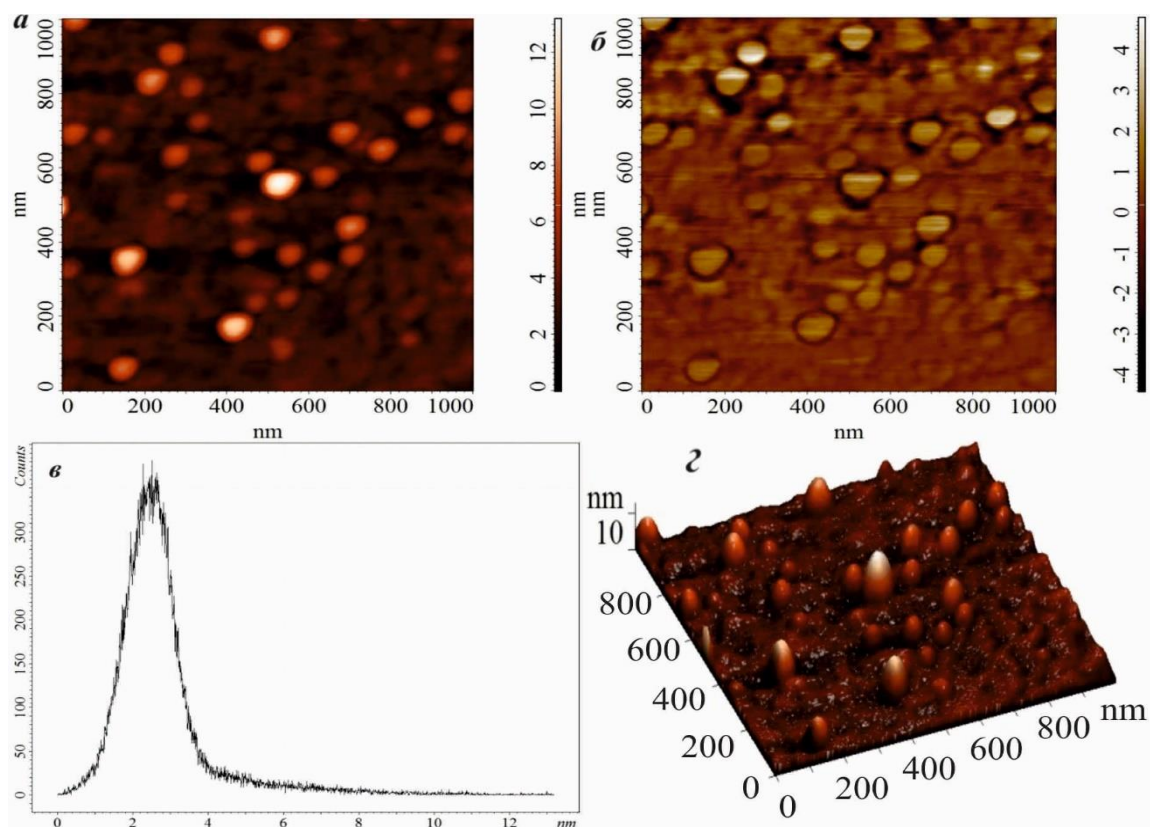


Рис. 1. АСМ изображения участка поверхности медной пластины с $Sq = 5.95$ нм: а – режим топографии; б – режим фазового контраста; в – распределение высоты поверхности пленки; г – изображение рельефа поверхности 1×1 мкм.

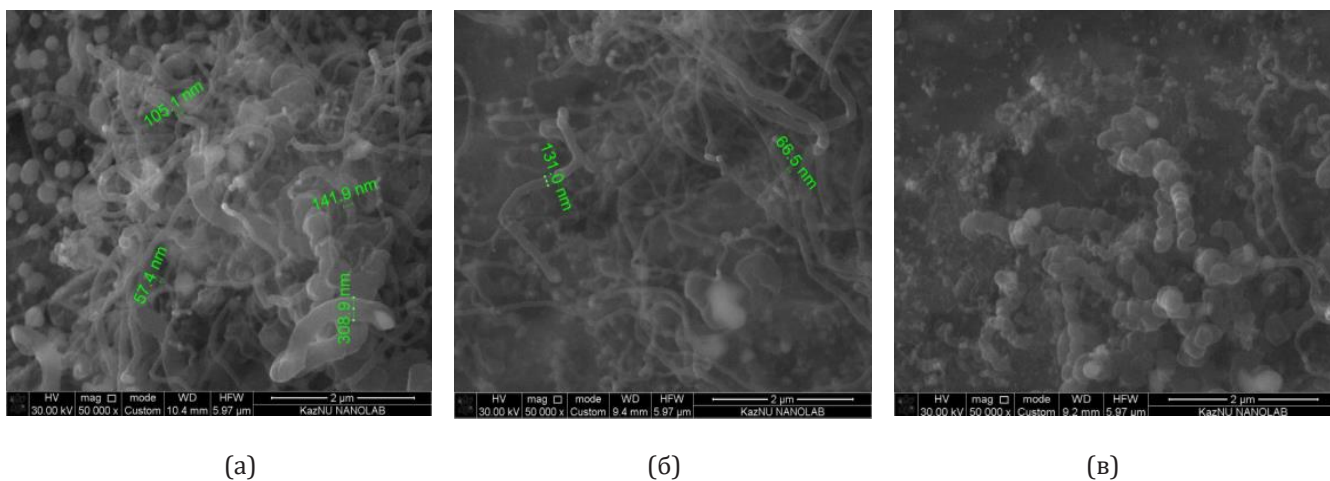


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности наноструктур, синтезированных на медной подложке с шероховатой поверхностью: а – 500 °С; б – 550 °С; в – 600 °С.

та E_{2g} [23, 24]. По интенсивности D пика можно предположить, что синтезированные УНВ относительно упорядоченные.

Отношение интенсивности между группами D и G позволяет оценить есть ли наличие дефектов в структуре и качество полученных нановолокон [25]. Соотношение интенсивностей I_D/I_G спектров КРС представлены в табли-

це 1. Исходя из низкого отношения интенсивности пиков D и G, можно сделать вывод, что УНВ синтезированные на медной подложке с шероховатой поверхностью, обладают хорошей степенью упорядоченности и графитизации [26, 27].

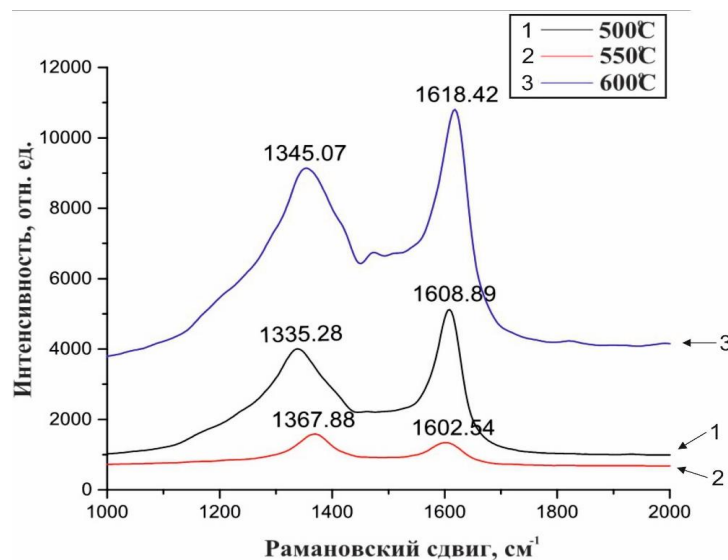


Рис. 3. Спектры КРС УНВ.

Таблица 1. Соотношение интенсивностей I_D/I_G спектров КРС углеродных наноструктур

№	Условия эксперимента	I_D/I_G
1	500 °С	0,83
2	550 °С	0,85
3	600 °С	0,83

4. Заключение

В результате серии экспериментов была продемонстрирована возможность использования медной пластины в качестве катализатора при выращивании УНВ. Рост УНВ проходил при температурах значительно ниже чем обычно используется при термическом ХОГФ на медных катализаторах. Результаты спектроскопий КРС показали, что синтезированные УНВ по отношению интенсивности между группами D и G обладают хорошей степенью упорядоченности и графитизации. Результаты исследований могут быть использованы для разработки полезной, недорогой, энергоэффективной технологии синтеза УНС и УНВ без применения дорогих газов. Синтезированные УНВ не обладают свойствами кристаллов (степень кристалличности, геометрическая направленность и др.). В качестве армирующего элемента в бетоне, в полимерных материалах, в пластиках, в керамике и в др. материалах; и основным компонентом для активных сорбентов; в композиционных материалах при изготовлении медицинских протезов применение таких УНС является перспективным.

Литература

- [1]. Wang Y, Wang Z, Yu X, Li B, Kang F, He Y-B (2018) Journal of Materials Research 33(9):1058-1073. DOI:10.1557/jmr.2017.464
- [2]. Yang Y, Han C, Jiang B, Iocozzia J, He C, Shi D, Jiang T, Lin Z (2016) Mater. Sci. Eng. R Reports 102:1-72. DOI: 10.1016/j.mser.2015.12.003
- [3]. Paul R, Du F, Dai L, Ding Y, Wang ZL, Wei F, Roy A (2019) Advanced Materials 31(13):1805598. DOI: 10.1002/adma.201805598
- [4]. Tae-Hee H, Lee Y, Choi M-R, Woo S-H, Bae S-H, Hong BH, Ahn J-H, Lee T-W (2012) Nat. Photonics 6(2):105-110. DOI: 10.1038/nphoton.2011.318
- [5]. Lyu H, Gao B, He F, Ding C, Tang J, Crittenden JC (2017) ACS Sustainable Chemistry & Engineering 5(11):9568-9585. DOI:10.1021/acssuschemeng.7b02170
- [6]. Xu Y, Chen P, Peng H (2018) Chemistry-A European Journal 24(24): 6287-6294. DOI: 10.1002/chem.201704638
- [7]. Brown J, Hajilounezhad T, Dee NT, Kim S, Hart AJ, Maschmann MR (2019) ACS applied materials & interfaces 11(38):35221-35227. DOI:10.1021/acscami.9b09979
- [8]. Boztepe S, Liu H, Heider D, Thostenson ET (2018) Composite Structures 189:340-348. DOI: 10.1016/j.compstruct.2018.01.033
- [9]. Zhang X, Zhang X, Yuan H, Li K, Ouang Q, Zhu C, Zhang S, Chen Y (2020) Chemical Engineering J. 383:123208. DOI:10.1016/j.cej.2019.123208
- [10]. Zhang X, Xu J, Yuan H, Zhang S, Ouyang Q, Zhu C, Zhang X, Chen Y (2019) ACS applied materials & interfaces 11(42):39100-39108. DOI: 10.1021/acscami.9b13751
- [11]. Kumar U, Yadav BC (2019) Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 96:652-663. DOI:10.1016/j.jtice.2019.01.002

- [12]. Sun L, Yuan G, Gao L, Yang J, Chhowalla M, Gharahcheshmeh MH, Gleason KK, Choi YS, Hong BH, Liu Z. (2021) Nature Reviews Methods Primers 1(1):1-20. DOI:10.1038/s43586-020-00005-y
- [13]. Liu X, Wang L, Zhang G, Sun F, Xing G, Tian C, Fu H (2021) Chemical Engineering Journal. 414:127569. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127569
- [14]. Lu Q, Wang A-L, Gong Y, Hao W, Cheng H, Chen J, Li B, Yang N, Niu W, Wang J, Yu Y, Zhang X, Chen Y, Fan Z, Wu X-J, Chen J, Luo J, Li S, Gu L, Zhang H (2018) Nature chemistry 10(4):456-461. DOI:10.1038/s41557-018-0012-0
- [15]. Mamtani K, Jain D, Dogu D, Gustin V, Gunduz S, Co AC, Ozkan US (2018) Applied Catalysis B: Environmental 220:88-97. DOI:10.1016/j.apcatb.2017.07.086
- [16]. Sivanantham A, Ganesan P, Shanmugam S (2018) Applied Catalysis B: Environmental. 237:1148-1159. DOI:10.1016/j.apcatb.2017.08.063
- [17]. Zang X, Jiang Y, Sanghadasa M, Lin L (2020) Sensors and Actuators A: Physical 304:111886. DOI:10.1016/j.sna.2020.111886
- [18]. Baby R, Saifullah B, Hussein MZ (2019) Nanoscale research letters 14(1):1-17. DOI: 10.1186/s11671-019-3167-8
- [19]. Vinothkannan M, Kim AR, Yoo DJ (2021) RSC advances 11(30):18351-18370. DOI:10.1039/D1RA00685A
- [20]. Temirgaliyeva TS, Nazhipkyzy M, Nurgain A, Turganbay A, Dinistanova B, Mansurov ZA (2020) Journal of Engineering Physics and Thermophysics 93(1):91-94. DOI:10.1007/s10891-020-02094-8
- [21]. Partizan G, Mansurov BZ, Medyanova BS, Koshanova AB, Aliev BA (2016) Combustion and Plasma Chemistry 14(1): 27-34.
- [22]. Partizan G, Mansurov BZ, Medyanova BS, Aliev BA, Xin J (2015) Journal of Engineering Physics and Thermophysics 88(6):1451-1458. DOI:10.1007/s10891-015-1329-9
- [23]. Wang R, Yue M, Xiong Y, Yue J (2021) Construction and Building Materials 268:121189. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2020.121189
- [24]. Lesiak B, Kövér L, Tóth J, Zemek J, Jiricek P, Kromka A, Rangama N (2018) Applied Surface Science 452:223-231. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.04.269
- [25]. Pakdee U, Srabua S, Phongphala A, Pawong C (2015) Applied Mechanics and Materials. 804:47-50. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMM.804.47
- [26]. Haroon UR, Kaichao Y, Muhammad NU, Muhammad NA, Khalid K, Nasir A, Muhammad TJ (2015) Rev. Adv. Mater. Sci. 40(3): 235-248.
- [27]. Le HT, Tran DT, Kim NH, Lee JH (2021) Journal of Colloid and Interface Science 583:425-434. DOI:10.1016/j.jcis.2020.09.068

Study of carbon nanofibers synthesized on copper substrate with rough surface

B.E. Zhumadilov^{1,2*}, B.S. Medianova^{1,2}, G. Partizan^{1,2}, G.S. Suyundykova^{1,2}, A.T. Ospinali^{1,2}, A.K. Kenzhegulov²

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

²Institute of Combustion Problems, 172, Bogenbay Batyr str., Almaty, Kazakhstan

Abstract

The paper describes the results of experiments on the production of carbon nanostructures by chemical vapor deposition on the surface of copper plates. In the course of the experiments, the effect of temperature on the structure formation of deposited samples was studied. At temperatures of 500 °C, 550 °C, and 600 °C, the growth of carbon nanostructures was observed. Analysis by Raman scattering and scanning electron microscopy showed that carbon nanostructures are synthesized under the optimal parameters of a series of experiments. Carbon nanofibers have different diameters in the range of 50-200 nm, and different morphology from helical to branched and straight. Copper clusters are located at the ends of carbon nanofibers, as well as inside. Raman spectroscopy determined from the ratio of intensities of groups such as D and G that the synthesized carbon nanofibers have a good degree of ordering and graphitization.

Keywords: carbon nanofibers, chemical vapor deposition, Raman scattering, scanning electron microscopy.

Беті кедір-бұдырлы мыс төсенішіне синтезделген көміртекті наноталшықтарды зерттеу

Б.Е. Жумадилов^{1,2*}, Б.С. Медьянова^{1,2}, Г. Партизан^{1,2}, Г.С. Суюндыкова^{1,2}, А.Т. Оспанали^{1,2}, А.К. Кенжегулов²

¹эл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, эл-Фараби даңғ. 71, Алматы қ., Қазақстан

²Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы, Қазақстан

Аңдатпа

Жұмыста мыс пластиналарының бетінде газ фазасынан химиялық тұндыру әдісімен көміртекті наноқұрылымдарды алу бойынша тәжірибелердің нәтижелері сипатталған. Тәжірибелер барысында тұндырылған үлгілердің құрылымының қалыптасуына тем-

ператураның әсері зерттелді. 500 °С, 550 °С және 600 °С температурада көміртекті наноқұрылымдардың өсуі байқалды. Жарықтың комбинациялық шашырауы және сканерлеуші электрондық микроскопия әдістерімен жасалған талдау эксперименттер сериясының оңтайлы параметрлері кезінде көміртекті наноқұрылымдардың синтезі жүретінін көрсетті. Көміртекті наноталшықтар 50-200 нм диапазонында әртүрлі диаметрге ие және спиральдан тармақталған және түзуге дейін әртүрлі морфологияға ие. Мыс кластерлері

көміртекті наноталшықтардың ұштарында, сонымен қатар ішінде орналасқан. Жарықтың комбинациялық шашырау спектроскопиясы D және G сияқты топтардың интенсивтілігінің қатынасы бойынша, синтезделген көміртекті наноталшықтар жақсы реттілік пен графитизация дәрежесіне ие екенін анықтады.

Кілт сөздер: көміртекті наноталшықтар, газдық фазадан химиялық тұндыру, жарықтың комбинациялық шашырауы, сканерлі электронды микроскопия.