

06

Синтез гибридных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок, декорированных нанопокрывтиями WC_{1-x} различной морфологии

© К.В. Кремлев¹, А.М. Объедков¹, Н.М. Семенов¹, Б.С. Каверин¹, С.Ю. Кетков¹, И.В. Вилков²,
П.В. Андреев², С.А. Гусев³, А.В. Аборкин⁴

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

² Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

³ Институт физики микроструктур РАН, Афонино, Нижегородская обл., Россия

⁴ Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия

E-mail: kkremlev@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 11 января 2019 г.

Принято к публикации 11 января 2019 г.

Методом МOCVD при использовании многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и гексакарбонила вольфрама в качестве прекурсора синтезированы новые гибридные материалы на основе МУНТ с покрытием нестехиометрического карбида вольфрама WC_{1-x} /МУНТ. При варьировании массового соотношения прекурсоров гибридного материала получены покрытия нестехиометрического карбида вольфрама на поверхности МУНТ различной морфологии: от дистанционно разделенных наночастиц до сплошного покрытия толщиной около 300 nm, имеющего зернистую структуру.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.07.47537.17644

В последнее время среди работ в области химии углеродных наноструктур интеграция многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с металлосодержащими наночастицами привлекает к себе повышенное внимание в связи с образованием новых гибридных структур. Эти гибриды на основе металлосодержащих наночастиц и нанотрубок имеют интересные структурные, электрохимические, электромагнитные и другие свойства, которыми не могут обладать рассматриваемые компоненты по отдельности. Такие гибридные материалы могут быть полезны для широчайшего спектра различных приложений [1,2].

Среди подобного типа материалов заслуживают повышенного внимания гибридные наноматериалы на основе МУНТ и нанесенных на их поверхность покрытий карбида вольфрама. Такие гибридные материалы благодаря своим механическим и каталитическим свойствам могут быть использованы в качестве каталитических систем и упрочняющих добавок в различные сплавы и композиты.

Вследствие широкого спектра потенциальных приложений гибридных материалов на основе МУНТ и наноразмерных покрытий карбида вольфрама в научной литературе имеется относительно много публикаций, посвященных как синтезу подобных материалов, так и исследованиям возможностей их применения в той или иной области науки. Прежде всего карбид вольфрама интересен с точки зрения создания высокоэффективных электрокатализаторов для топливных элементов, в которых он призван заменить дорогостоящую платину [3]. Так, в работе [4] был применен двухэтапный

подход для синтеза одномерного карбида вольфрама на поверхности МУНТ. Авторы изначально пропитывали исходные МУНТ в $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$, после чего выдерживали полученный материал в вакууме при температурах от 1000 до 1300°C в течение 30 h. Таким образом был получен гибридный материал, свободный от металлических примесей и состоящий только из углеродных нанотрубок и покрытий W_2C и WC . Подобный метод с карбонизацией WO_3 на поверхности МУНТ был применен и в работе [5]. Авторами было показано, что структура нанотрубки разрушается при карбонизации и образовании карбида вольфрама на ее поверхности. Однако если добавить дополнительный источник углерода, то структура МУНТ сохраняется и на поверхности МУНТ образуется наноразмерный слой карбида вольфрама. Высокая эффективность композитных материалов WC /МУНТ в качестве носителей платиновых катализаторов была продемонстрирована в [6]. Результаты данного исследования показали, что синергический эффект между наночастицами WC и Pt , а также наноструктурные эффекты МУНТ повышают каталитическую эффективность Pt -катализаторов для электроокисления метанола. Похожие результаты были получены в работе [7], авторами которой сначала были выращены МУНТ методом CVD (CVD — chemical vapor deposition) на поверхности графитового стержня, а затем на их поверхности методом карбонизации получено покрытие карбида вольфрама. Модификация поверхности МУНТ карбидом вольфрама, как было показано, дополнительно увеличивает производительность катализатора

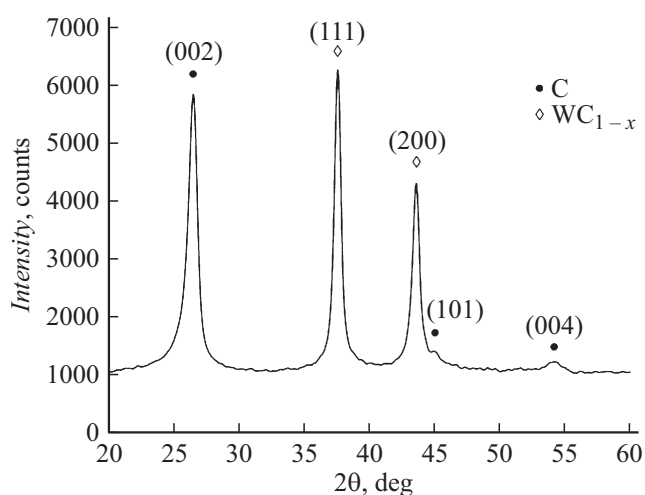


Рис. 1. Дифрактограмма гибридного наноматериала с начальным соотношением МУНТ и гексакарбонила вольфрама 1:3.

по сравнению с производительностью коммерческих катализаторов Pt/C в реакции окисления метанола. Авторы работы [8] продемонстрировали высокую эффективность гибридных материалов WC/МУНТ и Ni–WC/МУНТ в качестве катализаторов для электроокисления мочевины в щелочных условиях. В данной работе показано, что каркас WC/МУНТ позволяет частицам никеля равномерно распределиться по поверхности указанной структуры и увеличить каталитическую активность исследуемой реакции благодаря синергическому эффекту между частицами WC и Ni. Считается, что высокие характеристики катализаторов, изготовленных на МУНТ в качестве носителя катализатора, достигаются в основном благодаря превосходному электрическому контакту и уникальной пространственной конфигурации гибридного материала WC/МУНТ.

Таким образом, разработка новых подходов к синтезу гибридных материалов на основе МУНТ, покрытых наноразмерными слоями карбида вольфрама, является актуальной задачей для различных областей применения.

Целями настоящей работы являются синтез гибридных материалов на основе МУНТ и наноразмерных покрытий карбида вольфрама различной морфологии с использованием технологии MOCVD (MOCVD — metalorganic chemical vapour deposition) и установление режимов синтеза для получения указанных материалов.

Синтез МУНТ проводился с использованием технологии MOCVD по методике, приведенной в работе [9]. В качестве прекурсоров использовались ферроцен и толуол. Внешний диаметр МУНТ составлял около 80 nm. Осаждение наночастиц карбида вольфрама на поверхность МУНТ проводилось в кварцевом реакторе с постоянной откачкой продуктов пиролиза. В качестве прекурсора использовался гексакарбонил вольфрама (ГКВ) $W(CO)_6$. Навеска МУНТ массой 0.4 g размещалась по центру кварцевого реактора на специальной

мелкоячеистой сеточке из нержавеющей стали. На дно реактора загружалась навеска ГКВ массой от 0.4 до 3.2 g в зависимости от требуемой толщины вольфрам-содержащего покрытия. Кварцевый реактор с помощью форвакуумного насоса предварительно откачивался при комнатной температуре. После откачки реактора зона расположения МУНТ постепенно нагревалась до температуры 300°C, а затем температура испарителя ГКВ поднималась до 80°C. Пары ГКВ поступали в зону пиролиза. На поверхности МУНТ происходил пиролиз ГКВ с образованием вольфрамсодержащего покрытия, а газообразные продукты пиролиза удалялись из реактора и собирались в стеклянной ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Процесс осаждения занимал от 60 до 90 min в зависимости от загрузки ГКВ. После охлаждения реактора до комнатной температуры в него напускался атмосферный воздух и извлекался полученный гибридный материал.

Синтезированные таким образом гибридные материалы были охарактеризованы с помощью различных физико-химических методов анализа. Рентгенофазовый анализ проводился на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Для обработки полученных дифрактограмм использовался комплекс EVA с базой данных порошковых дифрактограмм PDF-2 2012 г. На рис. 1 представлена дифрактограмма образца синтезированного гибридного наноматериала с начальным соотношением МУНТ и ГКВ 1:3 (при других массовых соотношениях дифрактограммы принципиально не изменяются). Установлено, что полученный образец содержит фазу углеродных нанотрубок и нестехиометрическую фазу карбида вольфрама WC_{1-x} . Покрытие на поверхности МУНТ можно идентифицировать как ультрадисперсную фазу карбида вольфрама WC_{1-x} $Fm\bar{3}m$ с параметром решетки $a = 4.14 \text{ \AA}$. Подобная фаза карбида вольфрама была обнаружена авторами [10] при ультразвуковой обработке смесей МУНТ и ГКВ в гексадекане в токе аргона при температуре 95°C в течение 3 h. Нестехиометрическая фаза карбида вольфрама WC_{1-x} , вероятно, является стабильной только в случае кристаллитов нанометрового размера. Подобная фаза карбида может образовываться при облучении соответствующего материала импульсным пучком электронов или мощным ионным пучком. Влияние подобного облучения на структуру поверхности МУНТ изучено авторами работы [11].

Анализ синтезированных гибридных материалов WC_{1-x} /МУНТ с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss SUPRA 50 VP позволил изучить строение покрытия на поверхности МУНТ. Исследование СЭМ-микрофотографий WC_{1-x} /МУНТ с начальным соотношением МУНТ и ГКВ 1:1, 1:2 и 1:3 показало, что покрытие является островковым (рис. 2, a). Размер таких частиц колеблется от 10 до 50 nm. С увеличением начального содержания ГКВ в реакторе гибридные материалы уже представляют собой МУНТ, покрытые сплошным слоем карбида вольфрама (рис. 2, b и c).

Микрофотография, полученная на сканирующем электронном микроскопе и представленная на рис. 2, *с*, позволяет увидеть, что толстое (до 300 нм) покрытие карбида вольфрама в образцах с начальным соотношением прекурсоров синтеза (МУНТ и ГКВ) 1:8 является зернистым. Данный факт свидетельствует о том, что покрытие карбида вольфрама осаждается не сплошным тонким слоем по всей поверхности МУНТ, а образует сплошное покрытие только в случае увеличения размеров зерен, которые соединяются между собой при относительно большой начальной концентрации прекурсора покрытия.

Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) высокого разрешения Carl Zeiss LIBRA 200MC позволил

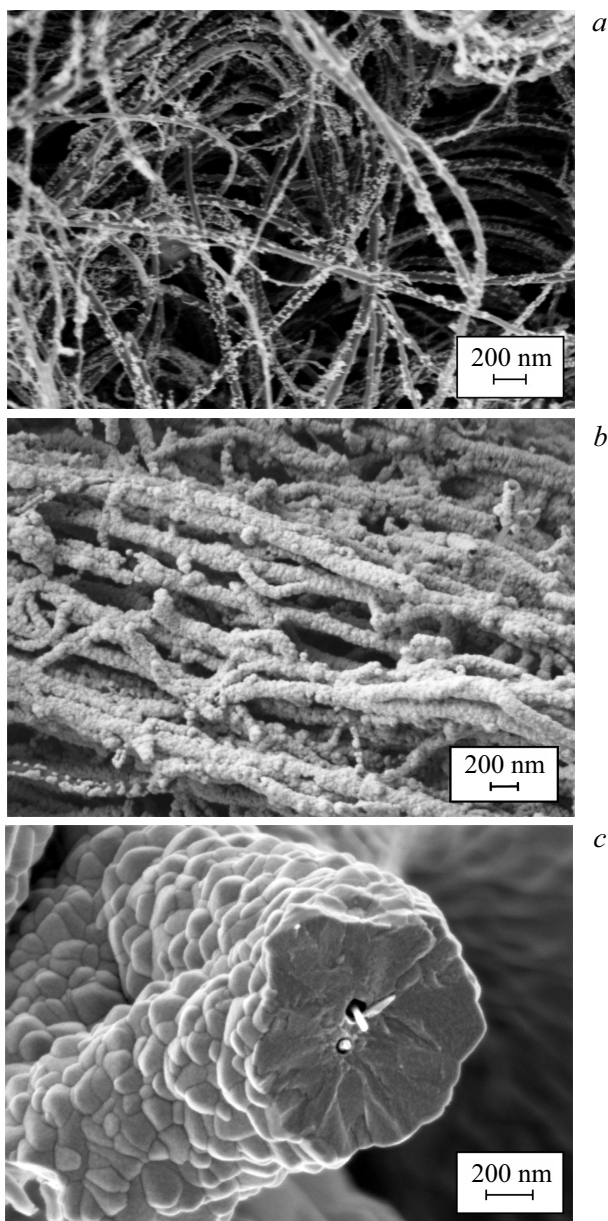


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии образцов гибридных материалов на основе МУНТ и карбида вольфрама с начальным соотношением прекурсоров синтеза (МУНТ и $W(CO)_6$) 1:1 (*a*) и 1:8 (*b, c*).

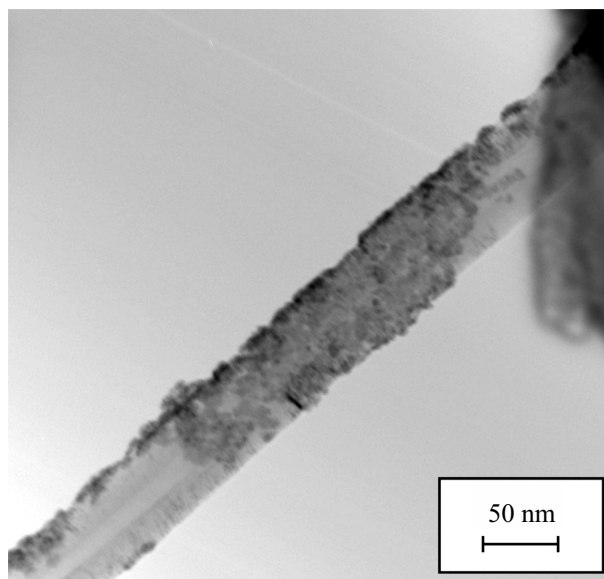


Рис. 3. ПЭМ-микрофотография образца гибридного материала на основе МУНТ и карбида вольфрама с начальным соотношением прекурсоров синтеза (МУНТ и $W(CO)_6$) 1:3.

изучить тонкое (10 нм) покрытие карбида вольфрама на поверхности МУНТ с внешним диаметром 52 нм (рис. 3). На представленной фотографии на поверхности МУНТ видна зернистость даже такого тонкого покрытия карбида вольфрама. Наличие участка МУНТ, свободного от покрытия, может указывать на его малую дефектность и, как следствие, малое количество частиц, осажденных в этой области. При этом на участке с плотным покрытием наночастицами карбида вольфрама происходит формирование сплошного слоя покрытия, образованного разрастающимися частицами.

Таким образом, в ходе выполнения работы методом пиролиза ГКВ на поверхности МУНТ получен гибридный материал на основе многостенных углеродных нанотрубок, декорированных покрытием карбида вольфрама. Установлено, что покрытие карбида вольфрама является нестехиометрическим по составу (с формулой WC_{1-x}). В зависимости от начального соотношения МУНТ и ГКВ получены гибридные материалы с различной морфологией: покрытия карбида вольфрама в виде равномерно распределенных по поверхности МУНТ частиц и сплошные зернистые покрытия. Подобный синтез гибридных материалов WC_{1-x} /МУНТ заданной морфологии обеспечит наиболее рациональный подход при их использовании, в частности, в качестве катализаторов в реакции окисления метанола.

Работа выполнена в рамках проекта № 18-79-10227, поддержанного РФФИ, исследования микроструктуры наноматериалов частично выполнены в рамках госзадания ИМХ РАН при использовании оборудования ЦКП „Физика и технология микро- и наноструктур“ (ИФМ РАН).

Список литературы

- [1] *Wildgoose G.G., Banks C.E., Compton R.G.* // *Small*. 2006. V. 2. N 2. P. 182–193.
- [2] *Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M.* *Nanocoatings nanosystems nanotechnologies*. Sharjah: Bentham Science Publ., 2012. 159 p.
- [3] *Colton R., Huang J., Rabalais J.W.* // *Chem. Phys. Lett.* 1975. V. 34. N 2. P. 337–339.
- [4] *Keller N., Pietruszka B., Keller V.* // *Mater. Lett.* 2006. V. 60. N 13-14. P. 1774–1777.
- [5] *Shi X., Yang H., Sun P., Shao G., Duan X., Zhen X.* // *Carbon*. 2007. V. 45. N 9. P. 1735–1742.
- [6] *Zhao Z., Fang X., Li Y., Wang Y., Shen P., Xie F., Zhang X.* // *Electrochem. Commun.* 2009. V. 11. N 2. P. 290–293.
- [7] *Rahsepar M., Pakshir M., Nikolaev P., Safavi A., Palanisamy K., Kim H.* // *Appl. Catal. B*. 2012. V. 127. P. 265–272.
- [8] *Wang L., Du T., Cheng J., Xie X., Yang B., Li M.* // *J. Power Sources*. 2015. V. 280. P. 550–554.
- [9] *Обьедков А.М., Каверин Б.С., Егоров В.А., Семенов Н.М., Кетков С.Ю., Домрачев Г.А., Кремлев К.В., Гусев С.А., Перевезенцев В.Н., Москвичев А.Н., Москвичев А.А., Родионов А.С.* // *Письма о материалах*. 2012. Т. 2. № 3. С. 152–156.
- [10] *Kim J., Jang J., Lee Y., Kwon Y.* // *J. Power Sources*. 2009. V. 193. N 2. P. 441–446.
- [11] *Корусенко П.М., Несов С.Н., Поворознюк С.Н., Болотов В.В., Князев Е.В., Пушкарев А.И., Смирнов Д.А.* // *ФТТ*. 2018. Т. 60. В. 12. С. 2437–2444.