05,08,10,11

Селекция ферромагнитных наночастиц в процессе синтеза совершенных и дефектных углеродных нанотрубок каталитическим методом

© Е.И. Куницына[1,2], А.Д. Таланцев[1], Е.В. Дворецкая[1], В.В. Савин[22], Р.Б. Моргунов[1,2,3,¶]

[1] Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
[2] Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Калининград, Россия
[3] Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

¶E-mail: spintronics2022@yandex.ru

Поступила в Редакцию 21 ноября 2025 г.
В окончательной редакции 21 ноября 2025 г.
Принята к публикации 23 ноября 2025 г.

Обнаружено, что нанотрубки с дефектами содержат более крупные частицы core-shell Fe/Fe_3O_4 с большей коэрцитивной силой, чем совершенные нанотрубки, однако при этом относительная доля таких частиц в 4 раза меньше в дефектных нанотрубках при прочих равных условиях (скорость роста в бутаноле, температура).

Ключевые слова: частицы ядро–оболочка, нанокомпозиты, рамановская спектроскопия, химическое осаждение из газовой фазы, волокна углеродных нанотрубок.

DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62139.329-25

1. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой один из наиболее многообещающих классов наноструктур благодаря своим выдающимся электрическим, тепловым, механическим и структурным свойствам. В частности, способность УНТ к высокой проводимости, значительной удельной поверхности делает их привлекательными для широкого спектра применений — от композитных материалов и электродов до сенсоров и магнитных систем [1,2].

В последние годы внимание исследователей сместилось к модификации УНТ посредством включения металлических частиц в реакционную смесь при выращивании нанотрубок [3–5]. Это позволяет интегрировать магнитные, каталитические и/или ферромагнитные функции наночастиц в углеродную матрицу. УНТ, содержащие ферромагнитные металлические наночастицы, интересны тем, что могут выполнять следующие функции: 1) быть маркерами нанотрубок, позволяя по измерениям магнитных свойств материала судить о локальном окружении частиц и его изменении в различных процессах, 2) модифицировать нанотрубки, определяя условия их роста, в частности диаметр и многослойность, 3) создавать условия для эффектов близости (proximity), обеспечивая магнитное упорядочение спинов дефектов в самих нанотрубках, 4) выступать как магнитно-активные компоненты, управляющие проводимостью УНТ при намагничивании наночастиц. Такие системы привлекательны для магнитных нанокомпозитов, устройств записи, магнитного управления или катализа с магнитной сепарацией [6,7].

Поскольку магнетизм углеродных систем всегда связан с наличием дефектов в них, которые приводят либо к оборванным углеродным связям, либо являются дефектами магнитной примеси, можно ожидать, что взаимодействие совершенных УНТ и нанотрубок с дефектами с металлическими ферромагнитными наночастицами будет различаться, изменяя статистику декорирования нанотрубок наночастицами. В данной работе основной акцент сделан на установление роли дефектов в УНТ на магнитные свойства ансамбля наночастиц, ассоциированного с углеродными нанотрубками.

Может оказаться, что и присутствие ферромагнитных частиц влияет на рост УНТ. В контексте роста и обработки УНТ важно отметить, что контроль морфологии, числа стенок, диаметра и длины трубок остается ключевым для достижения высоких функциональных характеристик. В работах [8,9] показано, что можно контролировать тип УНТ (одностенные/многостенные) при получении, варьируя соотношение концентрации прекурсора и катализатора, а также температуру реакции. Поэтому мы контролировали степень дефектности и многослойность УНТ с помощью Рамановской спектроскопии.

Целью нашей работы является выявление влияния скорости формования нанотрубок на получаемые размеры железных допирующих частиц и магнитные свойства волокон УНТ.

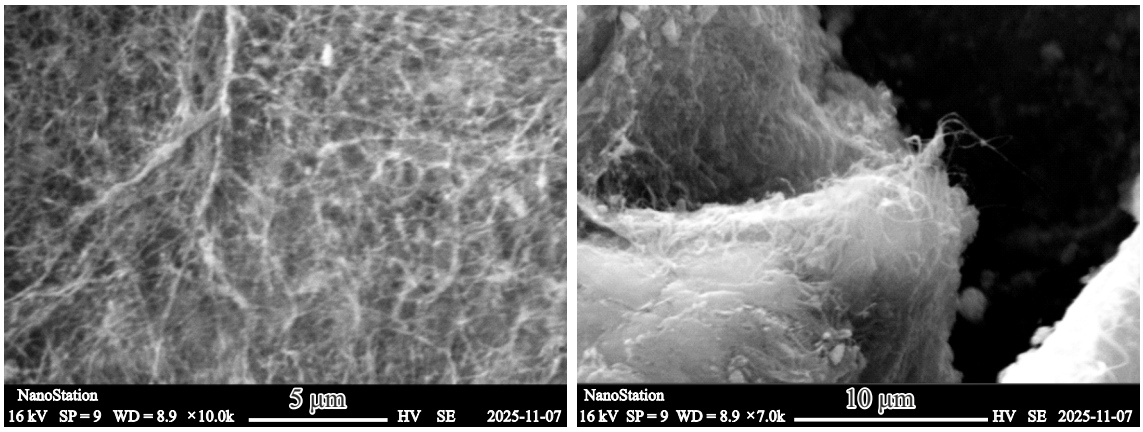


Рис. 1. Изображения волокон образца *1*, полученные с помощью СЭМ.

2. Методика и образцы

Волокна углеродных нанотрубок были синтезированы в лаборатории методом химического осаждения из паровой фазы плавающего катализатора [8,9] в лабораторном реакторе вертикальной конфигурации с внутренним диаметром 70 mm и вводом прекурсоров сверху. Реактор был оснащен муллитовой трубчатой печью. Это одностадийный метод газофазного синтеза, при котором сборка очень длинных УНТ приводит к их спутыванию по мере роста, образуя аэрогель, который затем вытягивается из реактора и наматывается на катушку.

Прекурсоры вводились через инжекторную трубку с внешним диаметром 1.5 mm и внутренним диаметром 0.1 mm для раствора толуола (или бутанола) и ферроцена, а также с внешним диаметром 6 mm и внутренним диаметром 4 mm для испаренной серы, которая выходила через фланец реакторной трубки при температуре 100 °C.

В настоящей работе печь нагревалась до температуры 1300 °C. Условия синтеза были подобраны для исследования различных атомных соотношений серы и углерода, тогда как другие параметры, такие как скорость инжекции, расход водорода и т. д., поддерживались постоянными. Аэрогель УНТ извлекали на выходе из реактора и непрерывно собирали на бобине, вращающейся со скоростью 30–140 rpm, что соответствовало скоростям формования волокон 6–28 m/min. Точное время сбора всех образцов фиксировалось секундомером. Затем нити аэрогеля конденсировали в автономном режиме (не снимая их с бобины) с помощью изопропилового спирта и оставляли сушиться на ночь. Дополнительное растяжение на этапах сбора и конденсации не применялось, что сохраняло внутреннюю ориентацию пучков УНТ в волокнах. (Для обеспечения воспроизводимости образцы волокон УНТ, полученные в течение первого часа работы реактора, были отбракованы.)

В работе сравнивается два типа прекурсоров: бутанол и толуол. Для УНТ, полученных из толуола, путем варьирования температуры реакции и соотношения S/C подбирали режим стабильного формирования волокон, который оставался стабильным при повышении температуры. Для УНТ, полученных на основе бутанола, повышение температуры реакции приводило к нестабильному формованию волокон. Для обоих типов материалов скорость вытяжки была близка к оптимальной с точки зрения продольных свойств и простоты изготовления.

Процесс формирования углеродных нанотрубок можно описать с помощью теории термодинамического равновесии фаз, согласно которому зародышеобразование нанопроволоки представляется в виде траектории на изотермической фазовой диаграмме, начинающейся с конца катализатора и движущейся к компонентам нанопроволоки. Тройная диаграмма Fe–S–C при высокой температуре представляет собой богатую железом жидкость (L) и две несмешивающиеся жидкости, одна из которых богата углеродом (L_1), а другая — сульфидом (L_2). При высоком содержании углерода несмешивающиеся жидкости находятся в равновесии с твердым углеродом ($L_1+L_2+C(s)$). Предположительно, рост УНТ происходит при более низком содержании серы на границе раздела L и L_1+L_2, где твердый углерод не находится в равновесии и, следовательно, выбрасывается в виде боковых стенок УНТ. Образование оболочки, содержащей серу, предсказывается фазовой диаграммой при охлаждении и наблюдается экспериментально. В предыдущих работах было показано для таких допированных УНТ, что чем выше соотношение S/C, тем больше количество стенок у каждой УНТ. При концентрации S/C 0.01% наблюдаются одностенные УНТ, сгруппированные вместе. Увеличение S/C увеличивает число слоев от 1 до 8 и уменьшает среднюю длину с 34 до 6 μm.

В работе исследуются пять образцов: № *1* и *2* — прекурсор: бутанол, скорости формования 6 и 20 m/min соответственно, № *3–5* — прекурсор: толуол, скорости формования 7, 14 и 28 m/min соответственно.

Типичное изображение волокна, состоящего из нанотрубок, показано на рис. 1 для образца *1* с разным увеличением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

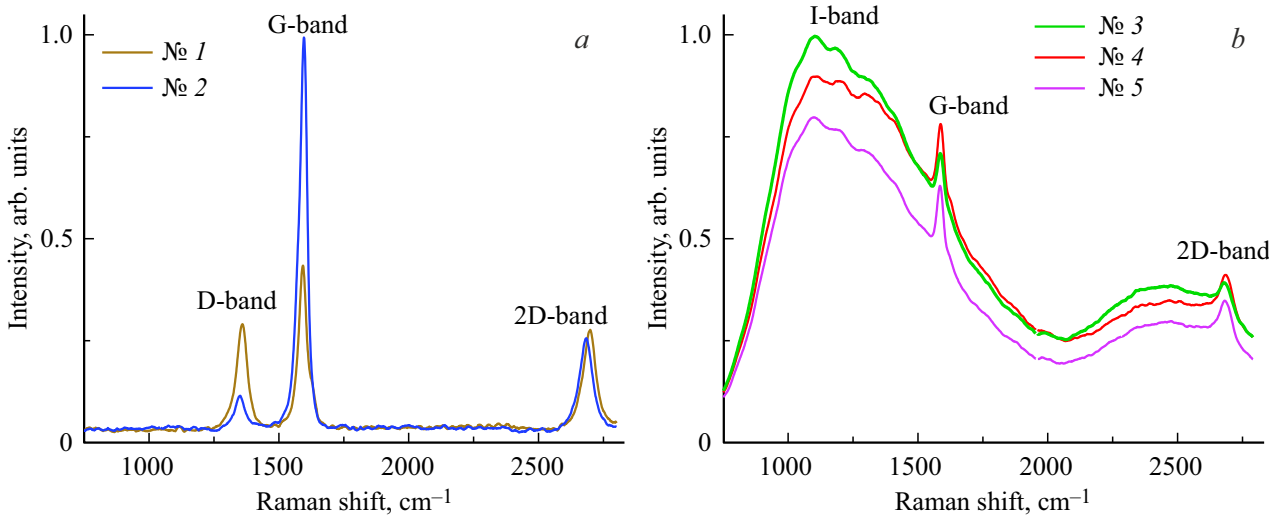


Рис. 2. Рамановские спектры образцов, полученных с использованием в качестве прекурсора *a*) бутанола в образцах *1* и *2* и *b*) толуола в образцах *3*–*5*.

Таблица 1. Положения и ширины на полувысоте для максимумов рамановских спектров образцов *1*–*5*

№ образца	D-пик		G-пик		2D-пик	
	Max, cm^{-1}	FWHM, cm^{-1}	Max, cm^{-1}	FWHM, cm^{-1}	Max, cm^{-1}	FWHM, cm^{-1}
1	1360	45	1592	34	2700	56
2	1349	42	1598	33	2682	54
3	–		1593	30	2692	65
4	–		1593	32	2695	66
5	–		1590	31	2695	66

Оптические свойства изучались с помощью спектрофотометра комбинационного рассеяния Confotec NR500 с лазером на длине волны 532 nm, объективом ×40 и объективом Horiba LabRAM ×100, решетками 600 line/mm, мощность лазера 50 mW. Спектры усреднялись по трем–пяти измерениям, записанным с разных областей образца для получения представлений о разбросе. Время записи спектра составляло 300 s. Магнитные измерения проводили с помощью магнитометра SQUID MPMS 5XL Quantum Design в диапазоне температур от 2 до 300 K и в магнитном поле от 0 до 50 kOe.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Рамановская спектроскопия

На рис. 2 представлены спектры рамановского рассеяния образцов с различным типом прекурсоров: бутанола (рис. 2, *a*) и толуола (рис. 2, *b*).

В табл. 1 показаны положения максимумов пиков D, G и 2D (Max) и их ширина на полувысоте (FWHM) для всех образцов *1*–*5*.

На спектрах образцов, полученных с помощью бутанола, имеется три пика (см. табл. 1). Соотношение амплитуд максимумов для образца *1*: $J_D/J_G = 0.62$, $J_{2D}/J_D = 0.96$, для образца *2*: $J_D/J_G = 0.08$, $J_{2D}/J_D = 2.83$.

Видно, что образцы, выращенные в бутаноле, *1* и *2*, характеризуются более узкими пиками 2D и уширенными пиками G по сравнению с пиками образцов *3*–*5*, выращенных в толуоле.

Пик при $\sim 1350\,cm^{-1}$ в литературе называют D-пиком. Он характеризует нарушенные sp^2-связи в УНТ, ассоциирующиеся с дефектами. Образец *1* имеет более широкий и интенсивный D-пик, что говорит о том, что в нем выше концентрация дефектов и число функциональных групп по сравнению с образцом *2*. G-пик (~ 1580–$1600\,cm^{-1}$), отвечающий за упорядоченность структуры УНТ, также демонстрирует, что образец *2* имеет более совершенную структуру. И, наконец, 2D-пик ($\sim 2700\,cm^{-1}$) являющийся индикатором числа стенок, у образца *2* смещен в меньшие длины волн

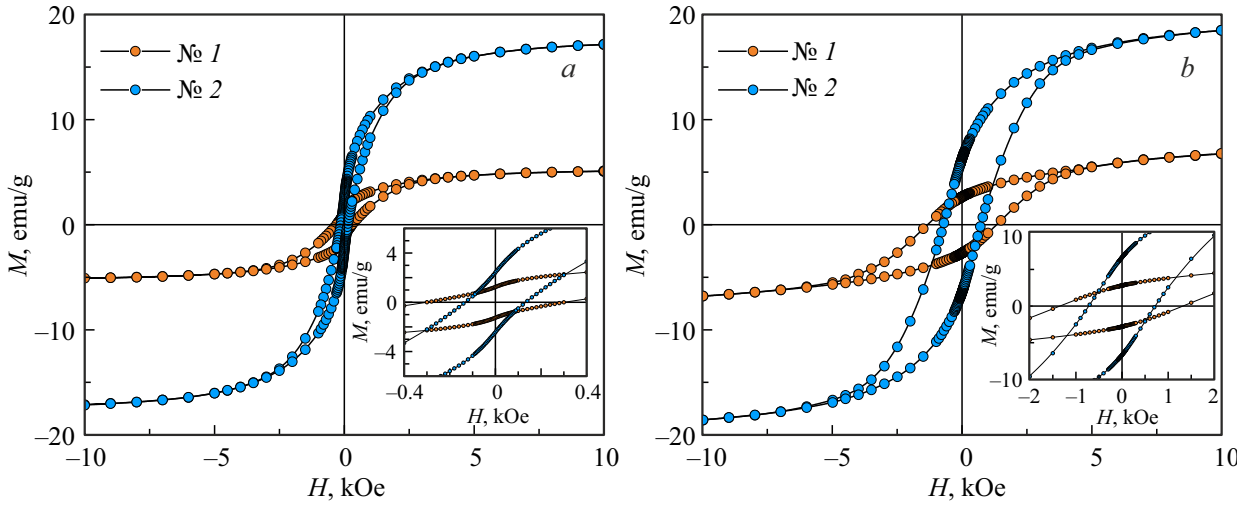


Рис. 3. Зависимости намагниченности от поля для образцов *1* и *2*, полученных с использованием бутанола при *a*) 300 K и *b*) 2 K.

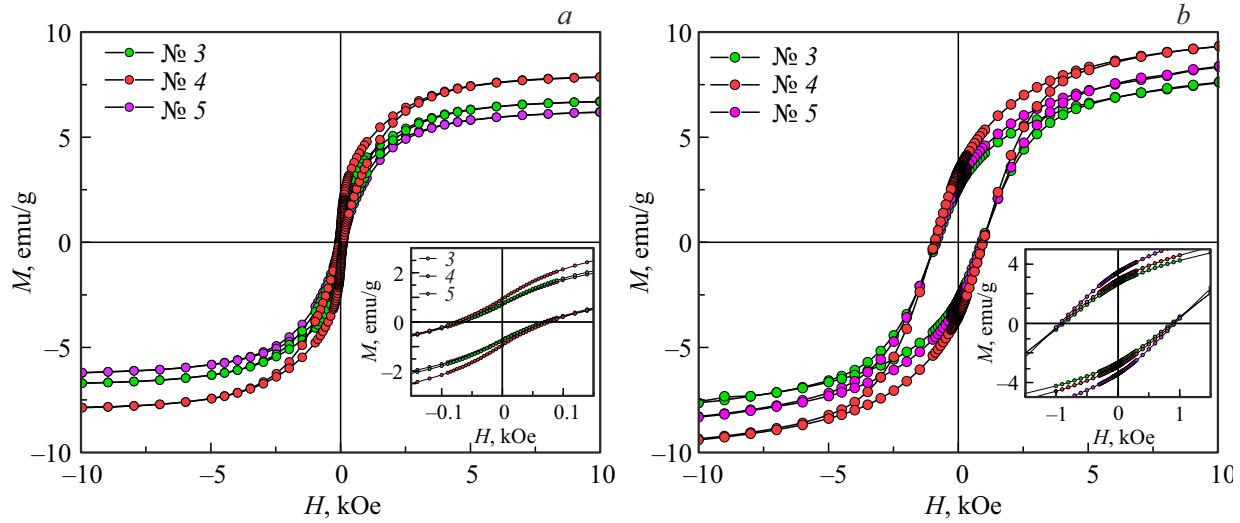


Рис. 4. Зависимости магнитного момента от поля для образцов *3*–*5*, полученных с использованием в качестве прекурсора толуола при *a*) 300 K и *b*) 2 K.

(2682 cm^{-1}), что типично для одностенных, либо малостенных УНТ (см. табл. 1). В образце *1* пик 2D шире, что указывает на перекрытие сигналов от разных стенок (характерно для многостенных УНТ или дефектных пучков УНТ). Можно предположить, что в образце *1* доля одностенных УНТ не превышает 40%, а в образце *2* доля одностенных УНТ — 90–95%.

Для всех образцов толуоловой серии наблюдалось широкое двойное гало с максимумами при 1100 cm^{-1} и 2500 cm^{-1}, которые могут говорить о наличии большого количества аморфного углерода („I-band“) или, реже, о сильной модификации УНТ посторонними частицами [10].

3.2. СКВИД-магнитометрия

На рис. 3 представлены петли гистерезисов намагниченности M образцов *1* и it2 с прекурсором: бутанола при температуре 300 K (рис. 3, *a*) и 2 K (рис. 3, *b*). Видно, что для образцов, полученных с прекурсором бутанола (рис. 3, *a*), наблюдается сильная зависимость коэрцитивной силы от скорости вытягивания волокна: с ростом скорости в ~ 3 раза в образце *2* наблюдается двукратное уменьшение коэрцитивной силы и увеличение намагниченности насыщения M_s в ~ 3 раза. Если пренебречь вкладом окисленной оболочки и принять, что намагниченности насыщения железного ядра наночастицы при комнатной температуре $M_s(\mathrm{Fe}) \approx 200$–$220$ emu/g, то, учитывая разную намагниченность насыщения образцов *1* и *2*, содержание железа по массе в них будет ~ 2 и $\sim 8\%$ соответственно.

На рис. 4 представлены петли гистерезисов образцов *3*–*5*, полученных с использованием в качестве прекурсора толуола, при *a*) 300 K и *b*) 2 K. Рост магнитной анизотропии при уменьшении температуры ожидаемо приводит к увеличению коэрцитивной силы, которая

Таблица 2. Коэрцитивная сила, намагниченность насыщения, отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения M_r/M_s и расчетная эффективная константа анизотропии K образцов *1–5*

№ образца	Скорость формования, m/min	H_c, Oe		M_s, emu/g		K, 10^4 erg/cm^3		M_r/M_s	
		2 K	300 K	2 K	300 K	2 K	300 K	2 K	300 K
1	6	1320	300	9.85	5.77	5.12	0.68	0.285	0.215
2	20	720	135	22.95	18.12	6.51	0.96	0.290	0.134
3	7	880	70	10.23	6.74	3.54	0.19	0.262	0.111
4	14	930	76	11.30	7.62	4.14	0.23	0.305	0.123
5	28	900	70	11.09	6.43	3.93	0.18	0.264	0.111

не зависит от скорости вытягивания волокон и одинакова во всех образцах *3–5*. Намагниченность насыщения немонотонно зависит от скорости вытягивания волокна.

Поскольку коэрцитивная сила H_c для однодоменных наночастиц может быть вычислена по формуле $H_c = 2K/M_s$, это дает возможность сравнить константы анизотропии K для всех образцов *1–5* (см. табл. 2).

В образцах *1* и *2* константа анизотропии K оказывается заметно выше, чем в образцах *3–5*, как при 300 K, так и при 2 K. При этом K растет с повышением скорости вытягивания волокон в образцах *1* и *2* и немонотонно зависит от этой скорости в образцах *3–5*.

Согласно [11], при размерах частиц ниже предела однодоменности, когда частица перемагничивается когерентно в магнитном поле, ее коэрцитивная сила зависит от объема V и диаметра D согласно формуле:

$$H_c = H_{c0}\left[1 - \left(\frac{V_{\text{cr}}}{V}\right)^{1/2}\right] = H_{c0}\left[1 - \left(\frac{D_{\text{cr}}}{D}\right)^{3/2}\right],$$

где V_{cr} — критический объем частицы.

Из этой формулы следует, что коэрцитивная сила растет с увеличением объема или диаметра однодоменных наночастиц. Поэтому для частиц в образцах *1* и *2*, различающихся лишь скоростью вытягивания волокна, можно предполагать уменьшение размеров частиц со скоростью вытягивания при увеличении их количества. Коэрцитивная сила образцов *3–5*, напротив, не зависела от скорости вытягивания волокна (рис. 4), и потому размеры частиц, скорее всего, были постоянными. Однако при этом немонотонно менялась намагниченность насыщения, что могло быть связано как с изменением числа частиц, декорирующих нанотрубки, так и с вариациями толщины окисленного слоя. В образцах *3–5*, судя по обширному гало в спектрах Рамана (рис. 2, *b*), имеется значительная часть аморфного материала, так что скорость вытягивания уже мало изменяет вклад от совершенных нанотрубок, которые присутствуют в небольшой доле.

На рис. 5 представлены зависимости намагниченности образца *1* от температуры, измеренные при нагреве образца в постоянном магнитном поле 2 kOe, после охлаждения образца в магнитном поле 1 T (FC) и после охлаждения образца в нулевом поле (ZFC).

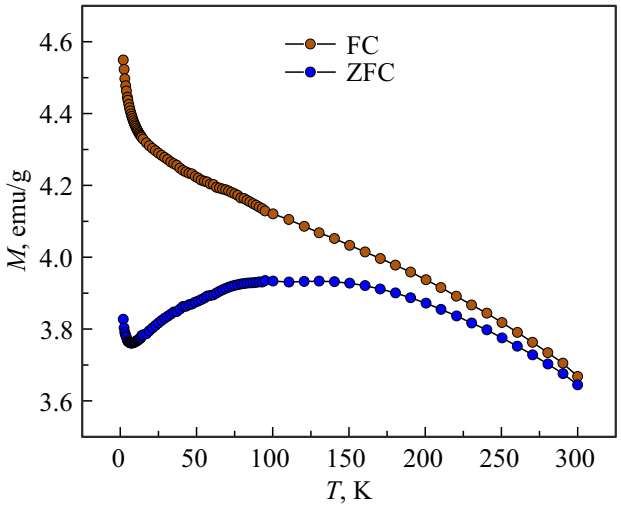


Рис. 5. Зависимости намагниченности образца *1* от температуры, измеренные при нагреве образца в постоянном магнитном поле 2 kOe, после охлаждения образца в магнитном поле 1 T (FC) и после охлаждения образца в нулевом поле (ZFC).

Из этих кривых можно заключить, что температура блокировки T_b, определяемая как точка их пересечения, примерно равна 300 K для образца *1*. Температура блокировки зависит от константы анизотропии материала K и их объема V: $T_b = K \cdot V/25k_{\text{B}}$ (k_{B} — постоянная Больцмана) при времени измерения одной точки на графике ~ 100 s. Поскольку K известно из намагниченности насыщения и коэрцитивной силы (см. табл. 2), можно оценить объем наночастицы $V = 25k_{\text{B}}T_b/K = 1.5 \cdot 10^{-16}$ m^3, что соответствует диаметру наночастиц ~ 10 Å. Поскольку в [12] средний диаметр наночастиц был определен экспериментально с помощью электронной микроскопии и составлял не более 60 Å, наша оценка оказывается сильно заниженной. Эта ошибка может быть связана с существенной долей оксидной оболочки в наночастицах, которая неизвестна, но оксид железа обладает существенно иной магнитной

анизотропией $K = 24.3 \cdot 10^4\,\mathrm{erg/cm^3}$ [13] по сравнению с магнитной анизотропией железа, которое находится в ядре наночастиц [14].

Детальный анализ магнитной анизотропии наночастиц железа диаметром 10–100 Å приведен в [14] на основании сравнения отношения остаточной намагниченности M_r к намагниченности насыщения M_s. Отмечается, что для невзаимодействующих, случайно ориентированных одноосных частиц соотношение $M_r/M_s \approx 0.5$ и увеличивается до 0.8 при наличии кубической анизотропии. Отношение M_r/M_s меньше 0.5 (см. табл. 2) указывает на: вклад суперпарамагнитных частиц, сильные дипольные взаимодействия или неоднородности формы (большая доля поверхностного оксида). Отметим, что в образце *1* соотношение M_r/M_s практически не изменяется при переходе от 2 к 300 K (см. табл. 2), вклад суперпарамагнитных частиц в нем минимален. Следовательно, доля суперпарамагнитной фазы в образце *1* ниже, чем в образцах *2–5*.

4. Заключение

Обнаружено, что нанотрубки с дефектами содержат более крупные частицы core-shell Fe/Fe_3O_4 с большей коэрцитивной силой (в 2.2 раза), чем совершенные нанотрубки, однако при этом относительная доля таких частиц в 4 раза меньше в дефектных нанотрубках при прочих равных условиях (скорость роста в бутаноле, температура). Неупорядоченная смесь нанотрубок со значительной долей аморфного углерода, полученная в толуоле, демонстрирует одинаковую коэрцитивную силу наночастиц Fe/Fe_3O_4 независимо от скорости вытягивания углеродного волокна. Таким образом, углеродные структуры селекционируют и способствуют избирательному росту более крупных частиц Fe/Fe_3O_4 в бутаноле. Этот эффект замаскирован присутствием большой доли аморфной фазы углерода при выращивании нанотрубок в толуоле.

Благодарности

Авторы признательны M. Vazquez-Pufleau из IMDEA Materials, Мадрид, Испания за образцы, предоставленные для исследований.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 25-72-31032, https://rscf.ru/project/25-72-31032/.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] K.J. Hughes, K.A. Iyer, R.E. Bird, J. Ivanov, S. Banerjee, G. Georges, Q.A. Zhou. ACS Appl. Nano Mater. **7**, *16*, 18695 (2024). https://doi.org/10.1021/acsanm.4c02721

[2] M. Syduzzaman, M.S. Islam Saad, M.F. Piam, T.A. Talukdar, T.T. Shobdo, N.M. Pritha. Results Mater. **25**, 100654 (2025). https://doi.org/10.1016/j.rinma.2024.100654

[3] T. Moriai, T. Tsukamoto, K. Fukuhara, T. Imaoka, T. Kambe, K. Yamamoto. Nanoscale Adv. **7**, *1*, 346 (2025). https://doi.org/10.1039/D4NA00740A

[4] D. Chauhan, A. Pujari, G. Zhang, K. Dasgupta, V.N. Shanov, M.J. Schulz. Catalysts **12**, *3*, 287 (2022). https://doi.org/10.3390/catal12030287

[5] E. Thauer, A. Ottmann, P. Schneider, L. Möller, L. Deeg, R. Zeus, F. Wilhelmi, L. Schlestein, C. Neef, R. Ghunaim, M. Gellesch, C. Nowka, M. Scholz, M. Haft, S. Wurmehl, K. Wenelska, E. Mijowska, A. Kapoor, A. Bajpai, S. Hampel, R. Klingeler. Molecules **25**, *5*, 1064 (2020). https://doi.org/10.3390/molecules25051064

[6] X. Gui, J. Wei, K. Wang, W. Wang, R. Lv, J. Chang, F. Kang, J. Gu, D. Wu. Mater. Res. Bull. **43**, *12*, 3441 (2008). https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.01.028

[7] A. Nagata, H. Sato, Y. Matsui, T. Kaneko, Y. Fujiwara. Vacuum **87**, 182 (2013). https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.03.008

[8] V. Reguero, B. Alemán, B. Mas, J.J. Vilatela. Chem. Mater. **26**, *11*, 3550 (2014). https://doi.org/10.1021/cm501187x

[9] I. Gómez-Palos, M. Vazquez-Pufleau, R.S. Schäufele, A. Mikhalchan, A. Pendashteh, Á. Ridruejo, J.J. Vilatela. Nanoscale **15**, *13*, 6052 (2023). https://doi.org/10.1039/D3NR00289F

[10] D.R. Tallant, T.A. Friedmann, N.A. Missert, M.P. Siegal, J.P. Sullivan. MRS Proc. **498**, *1*, 37 (1997). https://doi.org/10.1557/PROC-498-37

[11] Г.И. Фролов, О.И. Бачина, М.М. Завьялова, С.И. Равочкин. ЖТФ **78**, *8*, 101 (2008). [G.I. Frolov, O.I. Bachina, M.M. Zav'yalova, S.I. Ravochkin. Tech. Phys. **53**, *8*, 1059 (2008). https://doi.org/10.1134/S1063784208080136]

[12] M. Vazquez-Pufleau, R.F. Torres, L. Arevalo, N. Abomailek, J.J. Vilatela. Carbon Trends **15**, 100355 (2024). https://doi.org/10.1016/j.cartre.2024.100355

[13] E. Lima, A.L. Brandl, A.D. Arelaro, G.F. Goya. J. Appl. Phys. **99**, *8*, 083908 (2006). https://doi.org/10.1063/1.2191471

[14] T. Ibusuki, S. Kojima, O. Kitakami, Y. Shimada. IEEE Trans. Magn. **37**, *4*, 2223 (2001). https://doi.org/10.1109/20.951130

Редактор Е.В. Толстякова