

06

Создание углеродных нанонитей пиролизом водного раствора сахара внутри асбестовых нановолокон

© В.Ю. Бутко^{1,2}, А.В. Фокин¹, В.Н. Неведомский¹,
Ю.А. Кумзеров¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

² Академический университет НОЦ РАН, Санкт-Петербург

E-mail: vladimirybutko@gmail.com

Поступило в Редакцию 21 ноября 2014 г.

Созданы углеродные нанонити пиролизом водного раствора сахара в наноканалах асбестовых волокон. Электронная микроскопия демонстрирует, что диаметр этих наноканалов соответствует диаметру наиболее тонких из получаемых углеродных нанонитей. Часть этих нанонитей имеет графитовую кристаллическую решетку и внутренние поры. Углеродные нанонити после вытравливания асбеста могут сохранять первоначальную форму асбестовых волокон. Нагрев в инертной атмосфере снижает удельное электрическое сопротивление углеродных нанонитей до $\sim 0.035 \Omega \cdot \text{cm}$.

Углеродные наноструктуры обладают уникальными механическими, термическими и электронными свойствами. Поэтому создание больших ансамблей углеродных нанонитей заданного диаметра с возможностью контроля их расположения и транспортных свойств является важной задачей для ряда применений в носителях катализаторов [1], топливных элементах [2], проводниках тепла [3], электромагнитных элементах [4], суперконденсаторах [5] и других устройствах. Одним из наиболее перспективных методов для решения этой задачи является метод выращивания углеродных нанонитей внутри наноканалов различных матриц. Достоинством этого метода является возможность получения нанонитей с требуемыми геометрическими параметрами путем выбора матриц с соответствующими параметрами наноканалов. Однако существующие методы матричного роста углеродных нанонитей [6,7] основаны на их каталитическом выращивании или на использовании пиролиза сложных органических материалов. Это приводит к наличию

дополнительных дефектов кристаллической структуры нанонитей из-за остатков катализатора или нежелательных продуктов пиролиза. Кроме того, матрицы, традиционно используемые в этих методах, малы по размеру (ограничение на длину получаемых нанонитей) и не обладают гибкостью (препятствие для получения изогнутых нанонитей).

Нами разработан метод создания углеродных нанонитей внутри наноканалов матриц с использованием водного раствора сахара. Этот метод включает в себя приготовление сиропа путем растворения сахарозы в воде, заполнение сиропом пор матрицы (формы) и высокотемпературную обработку полученной заготовки. Для получения углеродных нанонитей в качестве пористой матрицы мы использовали хризотил-асбест (химическая формула $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$) с каналами 10 nm диаметра. Высокотемпературная обработка проводилась в инертной атмосфере для осуществления пиролиза и упорядочения атомов углерода в нанонитях. По сравнению с другими химическими реакциями получения углеродных наноструктур [6,7] преимущество нашего метода является то, что продукт пиролиза включает лишь углерод и воду (дополнительные продукты реакций ухудшают качество кристаллической решетки создаваемых наноструктур). Кроме того, наш метод обеспечивает более однородное заполнение каналов матрицы исходным для пиролиза веществом в сравнении с использованием центров катализации [6]. Поэтому наш метод может быть использован для получения более длинных и более однородных углеродных нанонитей.

Данный метод использован в представленной работе для создания ансамблей углеродных нанонитей в каналах хризотил-асбеста. Асбест, применявшийся для получения и исследования нанонитей металлов и полупроводников [8–12], достаточно распространен в природе и представляет собой нановолокна с диаметром продольных внутренних каналов в интервале 2–15 nm. Длина асбестовых нановолокон может достигать ~ 10 cm. Дополнительным достоинством этих нановолокон в качестве матрицы для роста нанонитей является их гибкость, позволяющая создавать разнообразные изогнутые структуры и плетения. Мы установили возможность заполнения каналов асбестовых нановолокон водным раствором сахара при обычном атмосферном давлении и то, что последующий нагрев не приводит к улетучиванию углерода благодаря хорошей адгезии водного раствора сахара к внутренним стенкам каналов в асбестовых нановолокнах. После заполнения сиропом каналов асбестовой матрицы она поддерживалась при температуре в интервале

200–500°C в течение ~ 24 h. После этого образцы содержались в HCl кислоте в течение ~ 48 h для выгравливания Mg из трубок асбеста. Дальнейший примерно часовой нагрев образцов при температуре между 800 и 1200°C в аргоне или высоком вакууме осуществлялся для завершения пиролиза и улучшения качества кристаллической структуры углеродной подсистемы. После этого остатки асбестовой структуры полностью удалялись травлением образцов в течение ~ 48 h либо в кислоте HF, либо в 50%-й смеси кислот HCl и HF при комнатной температуре.

Созданные углеродные образцы исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и электрических транспортных измерений. ТЕМ-исследования образцов осуществлялись после их ультразвукового раздробления в этаноле. Для проведения ТЕМ-исследований использовался микроскоп JEM 2100F при ускоряющем напряжении ~ 200 kV. Полученные ТЕМ-изображения показаны на рис. 1. Рис. 1, *a* демонстрирует создание углеродных нанонитей с диаметрами в диапазоне от ~ 300 до ~ 10 nm. Таким образом, диаметр самых тонких из углеродных нанонитей примерно соответствует диаметру каналов в нановолокнах асбеста. Более толстые из углеродных нанонитей, вероятно, представляют собой ансамбли нанонитей диаметром ~ 10 nm, создаваемых в каналах асбестовой матрицы. На ТЕМ-снимках высокого разрешения (рис 1, *b*) видно, что по крайней мере часть получаемых углеродных нанонитей имеет графитовую кристаллическую решетку и внутренние нанопоры (наноканалы). Период периодической структуры ~ 3.6 Å, наблюдаемой на рис. 1, *b*, примерно соответствует периоду кристаллической решетки в графеновых наноструктурах [13]. Это соответствие является подтверждением создания углеродных нанонитей. Длина выращенных углеродных нанонитей достигает ~ 7 μm, что значительно превышает длину нанонитей, получаемых другими матричными методами. Данная оценка длины нанонитей получена после воздействия на них ультразвука, что, как известно, может приводить к разрушению и укорочению нанонитей, поэтому указанная длина не является предельной.

Исследование транспортных свойств полученных углеродных нитей проводилось с помощью 4-зондовых измерений. Контакты были выполнены с использованием серебряной пасты с расстоянием между ними ~ 1 mm. Измерения проводились в интервале от комнатной температуры до температуры кипения азота. Значения удельного со-

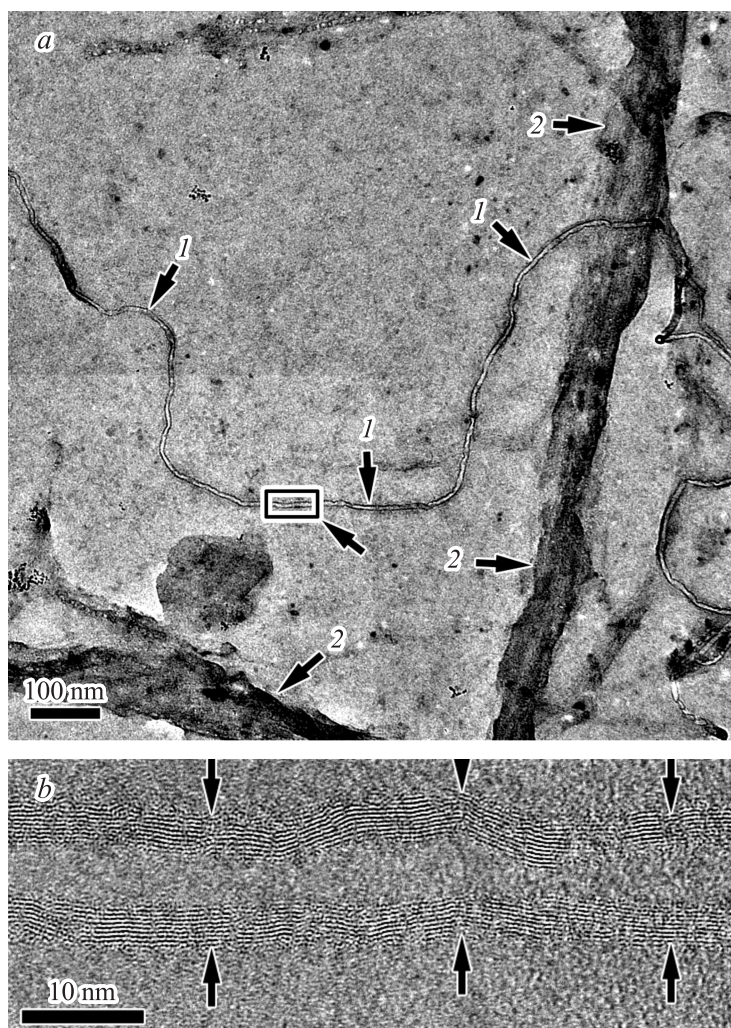


Рис. 1. *a* — TEM-изображение полученных углеродных нанонитей: 1 — углеродная нанонить толщиной ~ 10 nm, 2 — углеродные нанонити толщиной ~ 100 nm, в помеченном стрелкой прямоугольнике выделен участок углеродной нанонити, показанный с высоким разрешением на рис. 1, *b*. *b* — стрелками отмечена наружная граница углеродной нанонити.

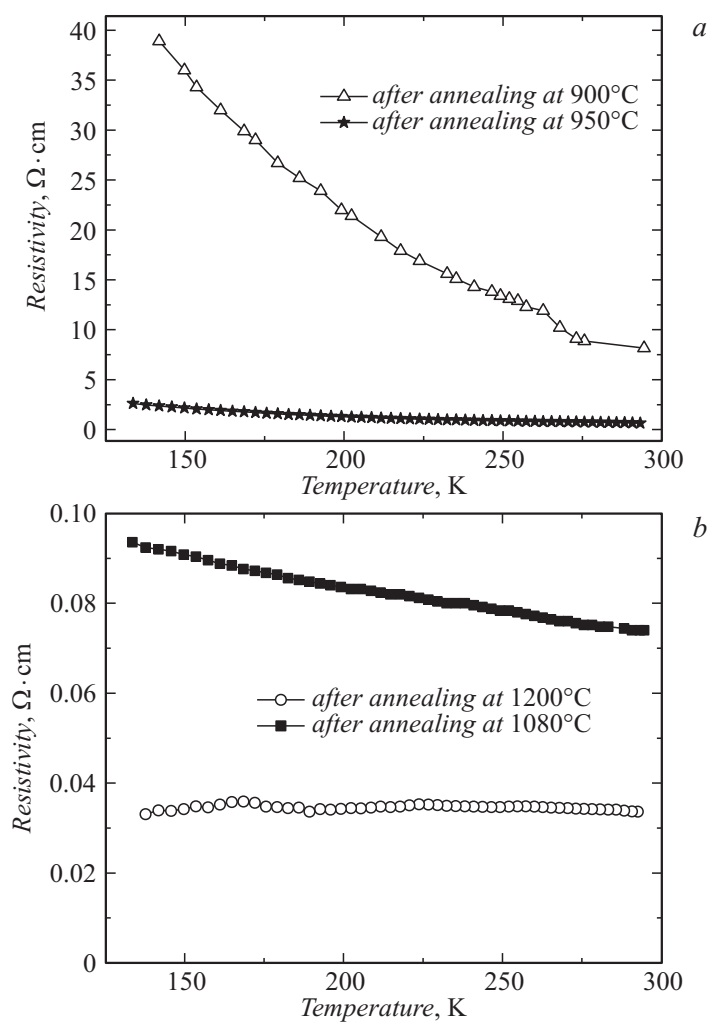


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления четырех углеродных образцов, полученных после термической обработки при температурах 900, 950°C (a) и 1080, 1200°C (b).

противления углеродных нанонитей (с учетом нормировки на долю углеродной подсистемы в образцах) для 4 типичных образцов представлены на рис. 2. Исследуемые образцы различались, в первую очередь, максимальной температурой их термической обработки. Из рис. 2 видно, что с повышением этой температуры наблюдается постепенный переход от сильной полупроводниковой температурной зависимости к квазиметаллической слабой температурной зависимости и снижается удельное сопротивление углеродных нитей вплоть до $0.03 \Omega \cdot \text{cm}$ (примерно соответствует удельному сопротивлению высококачественных углеродных нитей [14]). В целом результаты транспортных измерений хорошо согласуются с предположением об улучшении упорядочения атомов углерода в нанонитях в результате повышения температуры термической обработки. (В наноструктурах, как известно [15–17], разупорядочение обычно приводит к увеличению крутизны полупроводниковой температурной зависимости сопротивления.)

Таким образом, данный метод позволяет получать ансамбли углеродных нанонитей с возможностью контроля их расположения, геометрических параметров, кристаллической структуры и транспортных свойств. Такая возможность представляет интерес с точки зрения создания носителей катализаторов, проводников электричества и тепла, суперконденсаторов, индукционных катушек, катодов и других устройств.

Авторы благодарны А.В. Бабичеву, А.В. Бутко, А.А. Сысоевой и И.А. Измайловой за помощь.

Работа была поддержана в том числе Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 14-02-01212) и программой президиума РАН 2012–2014 гг.

Список литературы

- [1] *Serp P., Corrias M., Kalck P.* // *Applied Catalysis A-General*. 2003. V. 253. P. 337–358.
- [2] *Старков В.В., Редькин А.Н., Дубонос С.В.* // *Письма в ЖТФ*. 2006. Т. 32. С. 67–71.
- [3] *Lozano K., Barrera E.V.* // *J. Applied Polymer Science*. 2001. V. 79. P. 125–133.
- [4] *Yang Y., Gupta M.C., Dudley K.L. et al.* // *Adv. Mater.* 2005. V. 17. P. 1999–2003.

- [5] *Fan Z.J., Yan J., Wei T* et al. // *Advanced Functional Materials*. 2011. V. 21. P. 2366–2375.
- [6] *Che G., Lakshmi B.B., Martin C.R.* et al. // *Chemistry of Materials*. 1998. V. 10. P. 260–267.
- [7] *Yang H., Yan Y., Liu Y* et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 17 320–17 328.
- [8] *Bogomolov V.N., Butko V.Y., Pavlova T.M.* et al. // *Phys. Solid State*. 1996. V. 38. P. 547–548.
- [9] *Romanov S.G., Sotomayor T.C.M., Yates H.M.* et al. // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 82. P. 380–385.
- [10] *Сорокин Л.М., Калмыков А.Е., Фокин А.В., Кумзеров Ю.* // *Письма в ЖТФ*. 2014. Т. 40. С. 42–48.
- [11] *Zaitsev-Zotov S.V., Kumzerov Y.A., Firsov Y.A., Monceau P.* // *J. Physics: Condensed Matter*. 2000. V. 12. P. L303–L309.
- [12] *Ivanova M.S., Kumzerov Y.A., Poborchii V.V.* et al. // *Microporous Materials*. 1995. V. 4. P. 319–322.
- [13] *Kiang C.H., Endo M., Ajayan P.M.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81. P. 1869–1872.
- [14] *Золотухин И.В., Голев И.М., Маркова А.Е.* // *Письма в ЖТФ*. 2006. Т. 32. С. 28–32.
- [15] *Butko V.Y., Chi X., Lang D.V.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. P. 4773–4775.
- [16] *Butko V.Y., DiTusa J.F., Adams P.W.* // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 1543–1546.
- [17] *Butko V.Y., Adams P.W.* // *Nature*. 2001. V. 409. P. 161–164.