

08

## Синтез металлоуглеродных наночастиц при импульсном УФ-фотолизе смесей $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с $\text{CCl}_4$ при комнатной температуре

© Е.В. Гуренцов, А.В. Еремин

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

E-mail: gurentsov@ihed.ras.ru

Поступило в Редакцию 16 января 2015 г.

Исследован процесс синтеза железоуглеродных наночастиц при совместном фотолизе пентакарбонила железа ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) и четыреххлористого углерода ( $\text{CCl}_4$ ). При воздействии УФ-излучения на смеси, содержащие пентакарбонил железа и  $\text{CCl}_4$  молекулы  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  распадаются, образуя атомарный пар железа с хорошо известными и легко контролируруемыми параметрами, а молекулы  $\text{CCl}_4$  распадаются с образованием радикалов  $\text{CCl}_3$ . В качестве источника излучения использовались импульсный Nd:YAG-лазер на 4-й гармонике (266 nm). Процесс роста наночастиц при конденсации пересыщенных паров наблюдался методом лазерной экстинкции, образцы наночастиц исследовались при помощи атомно-силового микроскопа. Установлено влияние концентрации добавки  $\text{CCl}_4$  на изменение оптических свойств наночастиц, синтезированных в бинарной смеси относительно свойств наночастиц, синтезированных при фотолизе чистого  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , свидетельствующее о росте углеродной оболочки на поверхности железных наночастиц.

Металлоуглеродные наночастицы могут быть использованы при получении новых материалов для электротехники (магнитные датчики, магнитные носители информации, сенсорные, электронные и оптоэлектронные приборы), для энергетики (электроды топливных элементов), для химии (материалы для каталитического синтеза), для получения защитных и поглощающих покрытий в машиностроении.

Попытки синтезировать железоуглеродные частицы предпринимались в ударно-грубом эксперименте при совместном пиролизе бензола и пентакарбонила железа [1] и недокси углерода ( $\text{C}_3\text{O}_2$ ) с пентакарбонилем железа [2]. В результате этих работ было показано, что возможен синтез наночастиц, которые состоят из металлического ядра, покрытого

углеродной оболочкой. Однако для этого требовалось проведение процесса синтеза в два этапа — сначала проводился пиролиз пентакарбонила железа за падающей ударной волной при температурах 500–700 К, а затем за отраженной ударной волной при более высоких температурах (1600–1900 К) происходил пиролиз углеродосодержащего вещества с дальнейшим формированием железоуглеродных наночастиц.

Другим методом синтеза металлоуглеродных наночастиц является непосредственный пиролиз как углеродосодержащих, так и металло-содержащих веществ в тепловом реакторе при одной температуре. В работе [3] проводился синтез наночастиц на основе железа при пиролизе пентакарбонила железа в атмосфере монооксида углерода, а в работе [4] — при пиролизе смеси  $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{C}_3\text{H}_8$  с аргоном. Нагрев прекурсоров в данных исследованиях до высоких температур (около 1500 К) приводил в основном к образованию наночастиц, состоящих из карбида железа  $\text{Fe}_3\text{C}$ . В работе [5] были синтезированы наночастицы при воздействии  $\text{CO}_2$ -лазера на газообразную смесь пентакарбонила железа с парами метилбензола ( $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$ ) в аргоне. В результате воздействия постоянного лазерного излучения мощностью 70 W, сфокусированного в пятно 2 mm в струе газа, содержащей прекурсора, возникала область с достаточно высокой температурой. В данных высокотемпературных условиях железоуглеродные наночастицы состояли частично из карбида железа ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), а частично из оксидов железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Таким образом, видно, что поддержание высоких температур является препятствием при синтезе металлоуглеродных наночастиц с металлическим ядром и углеродной оболочкой.

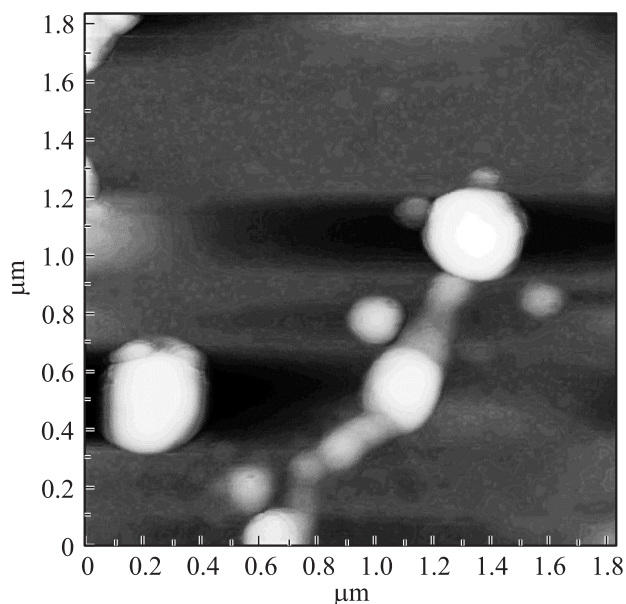
Очевидными преимуществами для синтеза металлоуглеродных наночастиц обладает метод УФ-фотосинтеза, описанный в работе [6]. Проведение процесса синтеза при комнатных температурах обеспечивает отсутствие реакций металлов с углеродом с образованием карбидов. Целью данной работы явилось проведение исследований процесса синтеза железоуглеродных наночастиц при импульсном фотолизе смесей пентакарбонила железа и четыреххлористого углерода в аргоне при комнатной температуре.

Эксперименты по синтезу железоуглеродных наночастиц методом лазерного УФ-фотолиза проводились при комнатной температуре в реакторе, изготовленном из нержавеющей стали, объемом  $1.9 \text{ cm}^3$ , снабженном окнами для ввода УФ-излучения. Реактор предварительно вакуумировался, а потом наполнялся заранее приготовленными смесями  $\text{CCl}_4$  и  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с аргоном. В качестве источника фотонов для

фотодиссоциации молекул-прекурсоров использовался твердотельный лазер Nd:YAG SOLAR LQ-129 с генератором 4-й гармоники (длина волны 266 nm, длительность импульса 10 ns, максимальная энергия в импульсе 200 mJ). Для синтеза наночастиц использовался один импульс лазера. Диаметр луча лазера совпадал с диаметром реактора, внутренняя камера которого представляла собой цилиндр диаметром 8 mm и длиной 3 mm. Энергия лазерного излучения измерялась до и после реакционного объема, в котором проводился импульсный фотолиз смеси прекурсоров. Для измерения выхода объемной фракции конденсированной фазы использовался метод лазерной экстинкции. Измерения проводилось в направлении, перпендикулярном лучу УФ-лазера, через пару боковых окон.

Сечение поглощения  $\text{CCl}_4$  на длине волны УФ-лазера составляет  $1,3 \cdot 10^{-26} \text{ m}^2$ , что на четыре порядка величины меньше сечения поглощения  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  [7]. При фотолизе чистого  $\text{CCl}_4$  на длине волны 266 nm происходит его фотодиссоциация с образованием радикала  $\text{CCl}_3$  [8]. Идея синтеза наночастиц при фотолизе смесей  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{CCl}_4$  заключается в том, что образовавшиеся из  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  железные наночастицы за счет своих каталитических свойств будут способствовать росту углеродного материала из  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CCl}_3$  путем их распада до атомов углерода на каталитической поверхности с образованием железных наночастиц, покрытых углеродной оболочкой. При этом активные атомы и молекулы хлора остаются в газообразном состоянии. Реакция железа с хлором при комнатных температурах идет очень медленно, для преодоления барьера такой реакции необходимо нагреть железо до 200–300°C [9].

Наночастицы, синтезированные в смесях  $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{CCl}_4$  с газами разбавителями, осаждались на подложки из монокристаллического кремния и полированного корунда и исследовались при помощи атомно-силового микроскопа Sover P47. На рис. 1 представлена микрофотография железоуглеродных наночастиц, синтезированных с использованием УФ-лазера в смеси 10 mbar  $\text{Fe}(\text{CO})_5 + 30 \text{ mbar CCl}_4 + 1 \text{ bar Ar}$ . Наночастицы, синтезированные в данных экспериментах, представляли собой сферы с размерами в диапазоне от 100 до 400 nm и средним диаметром 140 nm. При этом сферические частицы с размерами 300–400 nm являлись агломератами более мелких частиц. Наблюдалось также объединение частиц в цепочки за счет магнитных сил [10], что может свидетельствовать о наличии в их составе наноразмерных ядер металла.

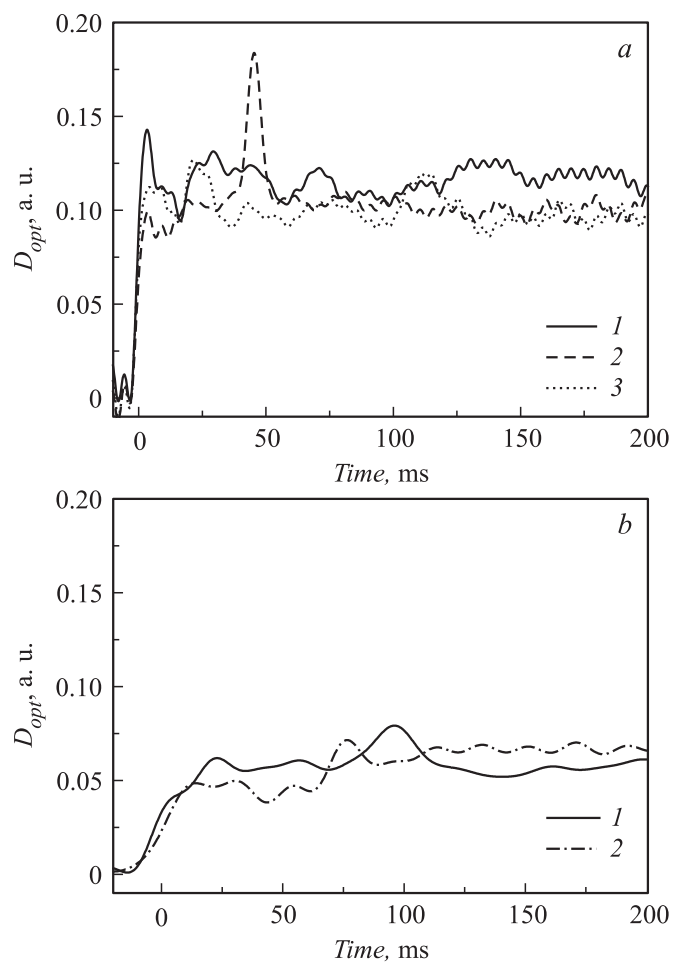


**Рис. 1.** Микрофотография, полученная при помощи атомно-силового микроскопа наночастиц, синтезированных с использованием УФ-лазера в смеси 10 mbar  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  + 30 mbar  $\text{CCl}_4$  + 1 bar Ag и осажденных на подложку из монокристаллического кремния. Поле изображения  $1.84 \times 1.84 \mu\text{m}$ .

Метод лазерной экстинкции использовался для определения оптической плотности среды, отражающей объемную фракцию конденсированной фазы. В качестве источника излучения использовался непрерывный He–Ne-лазер, излучение которого после прохождения через реактор регистрировалось при помощи фотоэлектронного умножителя через узкополосный оптический фильтр с длиной волны в максимуме пропускания 633 nm. При измерениях экстинкции величина оптической плотности среды  $D_{opt}$ , определялась как

$$D_{opt} = -\ln(I/I_0),$$

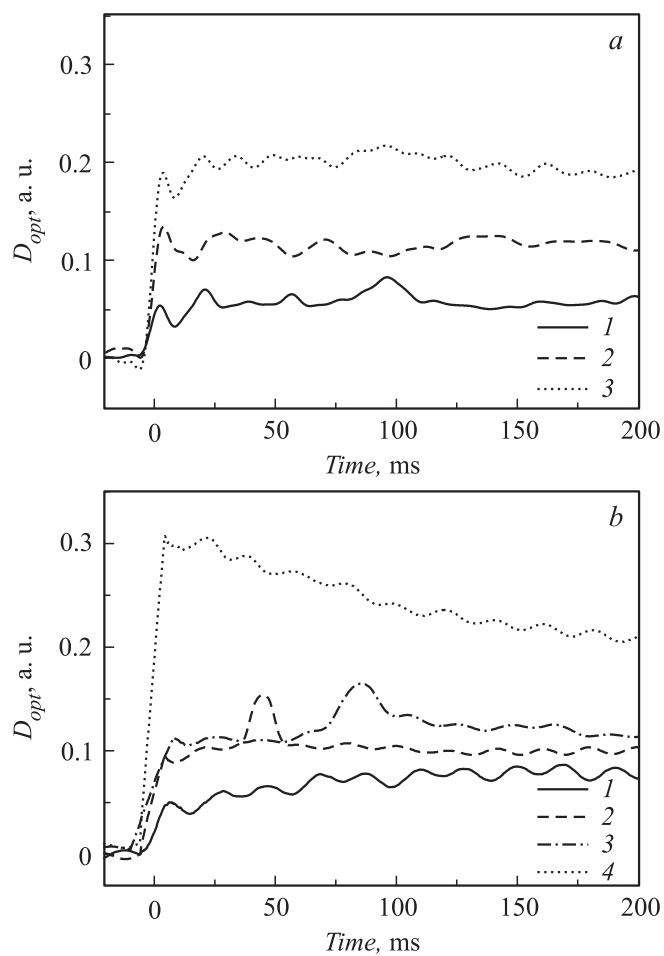
где  $I$  — величина сигнала He–Ne-лазера, прошедшего через среду,  $I_0$  — величина сигнала от лазера в вакууме.



**Рис. 2.** Временные профили оптической плотности железоуглеродных наночастиц, синтезированных в смесях: *a* — 11 mbar  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и 10 mbar  $\text{CCl}_4$  при различном давлении аргона, 1 — 1 bar, 2 — 0.5 bar, 3 — без газа-разбавителя; *b* — 10 mbar  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и 30 mbar  $\text{CCl}_4$  с аргоном и гелием при давлении 1 bar, 1 — аргон, 2 — гелий.

На рис. 2, *b* представлены временные профили оптической плотности железоуглеродных наночастиц, синтезированных в смесях 11 mbar  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  + 10 mbar  $\text{CCl}_4$ , разбавленных аргоном при различном давлении, и в смесях 10 mbar  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  + 30 mbar  $\text{CCl}_4$ , разбавленных аргоном или гелием при одинаковом давлении 1 bar. Как видно из этих зависимостей, рост наночастиц в данной системе не зависит от давления и рода газа-разбавителя. Однако измеренная в экспериментах оптическая плотность наночастиц, синтезированных при совместном фотолизе  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{CCl}_4$ , зависит от парциального давления  $\text{CCl}_4$ . Представленные на рис. 3, *a* временные профили оптической плотности железоуглеродных наночастиц, синтезированных в смесях  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{CCl}_4$ , сильно расходятся по абсолютному значению при изменении концентрации  $\text{CCl}_4$  в смеси, причем с увеличением концентрации  $\text{CCl}_4$  конечная оптическая плотность конденсированной фазы падает. На рис. 3, *b* представлены полученные экспериментальные данные по временным профилям оптической плотности железоуглеродных наночастиц, синтезированных в смесях  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{CCl}_4$  без газа разбавителя при различных концентрациях  $\text{CCl}_4$ . Видно, что поведение оптической плотности конденсированной фазы в смеси без газа-разбавителя в основном повторяет наблюдаемую на рис. 3, *a* зависимость, при этом максимальная оптическая плотность наблюдается, когда  $\text{CCl}_4$  в системе отсутствует. Данный эффект можно связать с уменьшением коэффициента экстинкции железных наночастиц по мере роста углеродной оболочки на их поверхности. Действительно, в соответствии с данными работы [11] функция коэффициента преломления материала железных наночастиц существенно больше (в 2 раза), чем для углеродных наночастиц. Таким образом, углеродный слой на поверхности железных наночастиц должен приводить к снижению поглощения и увеличению доли рассеянного света.

Анализ экспериментальных данных по росту наночастиц в системе  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  +  $\text{CCl}_4$  позволяет сделать следующие выводы. Присутствие  $\text{CCl}_4$  при фотолизе и росте наночастиц оказывает существенное влияние на свойства синтезируемых наночастиц. При фотолизе  $\text{CCl}_4$  не может образовываться углеродный пар. Частичная фотодиссоциация  $\text{CCl}_4$  на длине волны 266 nm при достаточно высокой плотности энергии излучения ( $0.25 \text{ J/cm}^2$ ) приводит к образованию радикалов  $\text{CCl}_3$ . Таким образом, если не учитывать газофазные реакции  $\text{CCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  с атомами железа и не распавшимися в результате фотодиссоциации молекулами пентакарбонила железа и их фрагментами при комнатных



**Рис. 3.** Временные профили оптической плотности железоуглеродных наночастиц, синтезированных в смесях 10 mbar  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  при различных концентрациях  $\text{CCl}_4$ , 1 — 30 mbar, 2 — 10 mbar, 3 — 3 mbar, 4 — без  $\text{CCl}_4$ ; *a* — в Ar и *b* — без газа-разбавителя.

температурах (данных о таких реакциях в газовой фазе не было найдено в литературе), можно заключить, что мы имеем дело с гетерогенными каталитическими реакциями осаждения  $\text{CCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  на поверхности быстро формирующихся железных наночастиц. При этом оптические свойства наночастиц меняются таким образом, что при увеличении концентрации  $\text{CCl}_4$  в системе синтезируемые наночастицы становятся прозрачнее для воздействующего зондирующего лазерного излучения, что косвенно свидетельствует об увеличении углеродной оболочки на поверхности железных наночастиц.

Работа поддержана Российским научным фондом, грант № 14-50-00124.

## Список литературы

- [1] *Starke R., Kock B., Roth P.* // Shock Waves. 2003. V. 12. P. 351–361.
- [2] *Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Потт П., Штарке Р.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 3. С. 333–343.
- [3] *Ivanova N.A., diStasio S., Onischuk A.A., Baklanov A.M., Karasev V.V.* // Nonequilibrium processes. Aerosol and Atmospheric Phenomena / G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik (eds). V. 2. P. 192–205. M.: Torus Press Ltd., 2005.
- [4] *Каурпинен Е.И., Васильева Е.С., Насибулин Ф.Г., Толочко О.В.* // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2006. Т. 4. <http://chemphys.edu.ru/media/files/2006-09-28-002.pdf>.
- [5] *Jager C., Mutschke H., Huisken F., Alexandrescu R. et al.* // Appl. Phys. A. 2006. V. 85. P. 53–62.
- [6] *Гуренцов Е.В., Еремин А.В.* // Российские нанотехнологии. 2009. № 5–6. С. 47–56.
- [7] *Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2008. V. 8. P. 4141–4496.
- [8] *Okabe H.* Photochemistry of small molecules. N.Y.: John Wiley, 1978.
- [9] *Волков А.И., Жарский И.М.* Большой химический справочник. М.: Современная школа, 2005.
- [10] *Knipping J., Wiggers H., Kock B.F., Hülser T. et al.* // Nanotechnology. 2004. V. 15. P. 1665–1670.
- [11] *Eremin A., Gurentsov E., Mikheyeva E., Priemchenko K.* // Appl. Phys. B. 2013. V. 112. P. 421–432.