

Синтез углеродных нановолокон на медных частицах

© Т.С. Кольцова,¹ Т.В. Ларионова,¹ Н.Н. Шушарина,² О.В. Толочко¹

¹ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия

² Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, 236014 Калининград, Россия
e-mail: larioнова@hotmail.com

(Поступило в Редакцию 25 сентября 2014 г. В окончательной редакции 15 декабря 2014 г.)

Исследован синтез углеродных наноструктур из газовой фазы — смеси ацетилена или этилена и водорода — на поверхности медных частиц без использования других катализаторов. Синтезированные структуры — многослойный графен и углеродные нановолокна — исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии и комбинационного рассеяния света (КРС). Показано, что структура волокна определяется соотношением С:Н в газовой фазе. Кинетика синтеза проанализирована с точки зрения формальной кинетики превращения по уравнению Джонсона–Мела–Аврами.

Введение

Благодаря своим физико-механическим свойствам углеродные наноструктуры используются в качестве упрочняющей составляющей для композиционных материалов на основе различных органических и неорганических матриц. Даже небольшие добавки углеродных нанотрубок (УНТ) или нановолокон (УНВ) могут значительно улучшить механические и электрические характеристики различных материалов [1–4]. В работе [3] был предложен и апробирован эффективный способ создания композиционного материала на основе меди и углеродных наноструктур. Как показано в [3,4], твердость компактных образцов медь–углеродные наноструктуры составила 60 НВ, что превысило твердость композиционных материалов медь–графит, полученных по традиционной технологии, на 50%, существенно улучшились электропроводность и износостойкость материала.

Углеродные наноструктуры — трубки, волокна и многослойный графен — были синтезированы непосредственно на частицах меди методом осаждения из газовой фазы при разложении ацетилена и этилена, что позволило избежать трудоемких операций синтеза углеродных наноструктур, их функционализации и введения в матрицу.

Синтез углеродных наноструктур из газовой фазы на металлических порошках подгруппы железа широко обсуждался в научной печати, например [5–7]. На сегодняшний день существует несколько моделей роста углеродных нанотрубок и нановолокон на поверхности частиц железа, кобальта, никеля, а также других материалов, но в присутствии катализатора подгруппы железа. Считается, что рост нановолокон обусловлен ограниченной растворимостью углерода и его диффузией в металлической фазе и может проходить как по карбидообразующему циклу, так и в его отсутствие с образованием твердого раствора. Однако эти модели не применимы в случае роста углеродных наноструктур на частицах меди ввиду отсутствия как растворимости,

так и диффузии углерода в меди. В настоящей работе поставлена цель проследить и проанализировать закономерности формирования углеродных наноструктур на медных частицах.

Материалы и методика исследования

Синтез углеродных наноструктур выполнялся по методике, описанной ранее [3,4], в ацетилен-водородной и этилен-водородной средах при соотношении С:Н от 1:5 до 1:42. Общий расход газов составил около 400 см³/min. Температурный интервал синтеза 600–950°C. По истечению времени синтеза охлаждение до комнатной температуры осуществлялось в инертной атмосфере. В качестве медной матрицы использовались медные порошки трех типов: медный порошок марки ПМС1 дендритной формы, с размером частиц 5–10 μm, чистотой 99.7%; медный порошок производства компании Good Fellow сферической формы, средним размером частиц 5–10 μm; и медный порошок, полученный методом термохимического синтеза из водного раствора нитрата меди. Для получения последнего порошка проводилось распыление 50%-ного водного раствора (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) в установке Mini Spray Dryer B-290 в струе воздуха, нагретого до 200–220°C, с последующей термической обработкой при температуре 400°C для удаления влаги и летучих составляющих и восстановительным отжигом в атмосфере водорода. Полученный таким образом порошок представлял собой рыхлые агломераты диаметром 15–30 μm, состоящие из частиц размером 0.1–1 μm, чистотой не ниже 99.96%.

Для электронно-микроскопических исследований использовались JEOL-2010 HRTEM и Philips CM200FEG. Спектры комбинационного рассеивания были записаны при комнатной температуре, в качестве источника монохроматического излучения использовался лазер YAG (532.25 nm, с мощностью 30 mW).

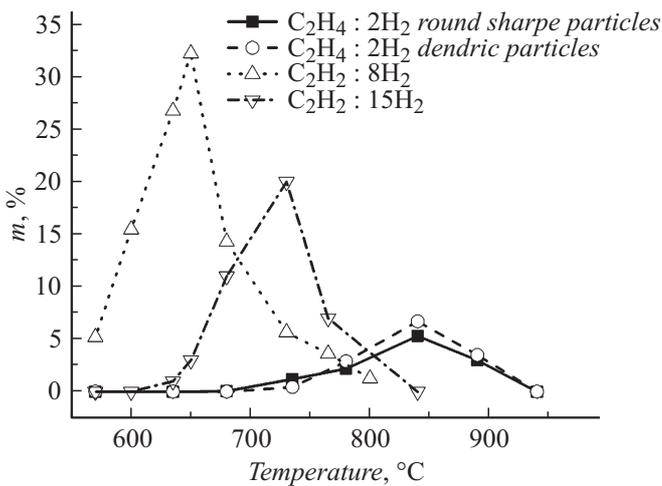


Рис. 1. Зависимость увеличения массы образцов от температуры синтеза при разном составе газовой фазы, время синтеза 20 min.

Экспериментальная часть и анализ результатов

На рис. 1 приведены зависимости массы синтезированного углеродного продукта от температуры синтеза при разном составе газовой фазы. Из-за активного спекания меди эксперимент ограничен температурой 940°C.

Типичные температурные зависимости являются кривыми с максимумами, причем положение максимума определяется составом газовой фазы, сдвигаясь в область более высоких температур при уменьшении парциального давления углеводорода, либо при замене ацетилена на этилен. В области температур, лежащих левее максимума, количество осажденного углерода определяется термодинамикой каталитического распада углеводородов [8]. Осажденный при этих температурах углерод находится в аморфном состоянии. Наличие максимума

и соответственно спад прироста массы осажденного углерода при увеличении температуры, несмотря на увеличение его содержания в газовой фазе, могут быть объяснены переходом в адсорбционно-контролируемый режим синтеза [9]. При этих температурах углерод, образованный в газовой фазе, выносится преимущественно вместе с потоком либо осаждается на холодных частях реактора; в то же время углеродный продукт, синтезированный на медных частицах, представляет собой углеродные нановолокна (УНВ) или многослойный графен, содержащий от 5 до 8 графеновых монослоев [10]. Изображения углеродных депозитов, синтезированных в этой температурной области при разных составах газовой фазы, приведены на рис. 2.

Полученные образцы были исследованы методом КРС, характерные спектры представлены на рис. 3, *a*. Во всех полученных спектрах наблюдается две интенсивные полосы: G вблизи 1600 cm^{-1} , характерная для графита, и D — с частотой 1350 cm^{-1} , появляющаяся в спектре при разупорядочении кристаллической решетки. В некоторых случаях вблизи 2650 cm^{-1} наблюдается появление полосы 2D, которая является обертоном G и также характерна для графита [11,12]. Одновременное снижение интенсивности D- и G-полос с возрастанием количества атомов водорода в газовой смеси свидетельствует об общем уменьшении углеродного депозита в образце. Высокое отношение интенсивностей пиков I_D/I_G (рис. 3, *b*), увеличивающееся при увеличении доли водорода, может быть связано как с присутствием аморфного углерода, так и с дефектами самих волокон [11]. Таким образом, по результатам анализа уменьшение парциального давления углеводорода в газовой смеси сопровождается уменьшением количества углеродного депозита и увеличением его „дефектности“.

Примеры изображений УНВ, полученные просвечивающей электронной микроскопией, приведены на вставках рис. 4. Структура УНВ имеет две области: центральную, которая представляет собой углеродные слои, нахо-

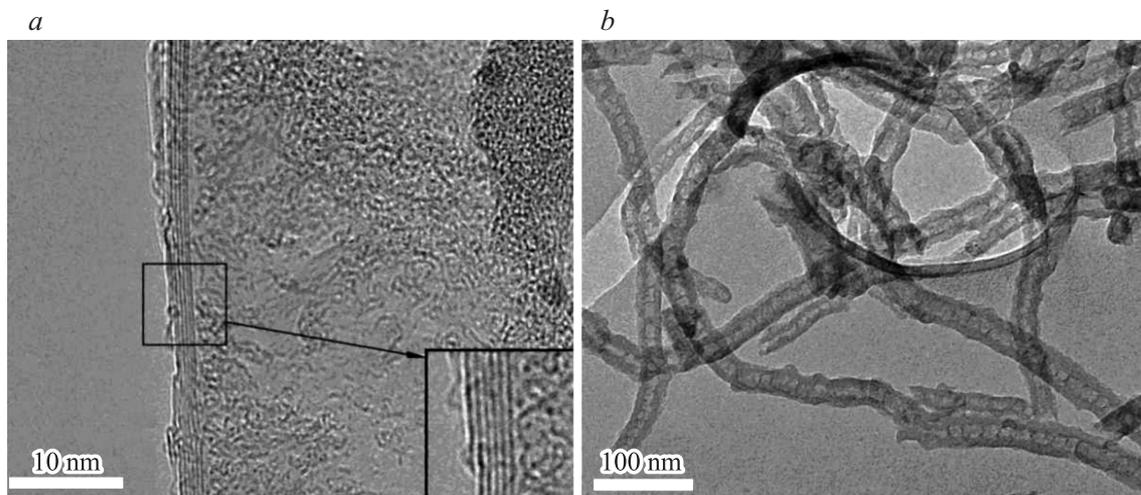


Рис. 2. ПЭМ-изображение синтезированных графеноподобных слоев (*a*) и УНВ (*b*).

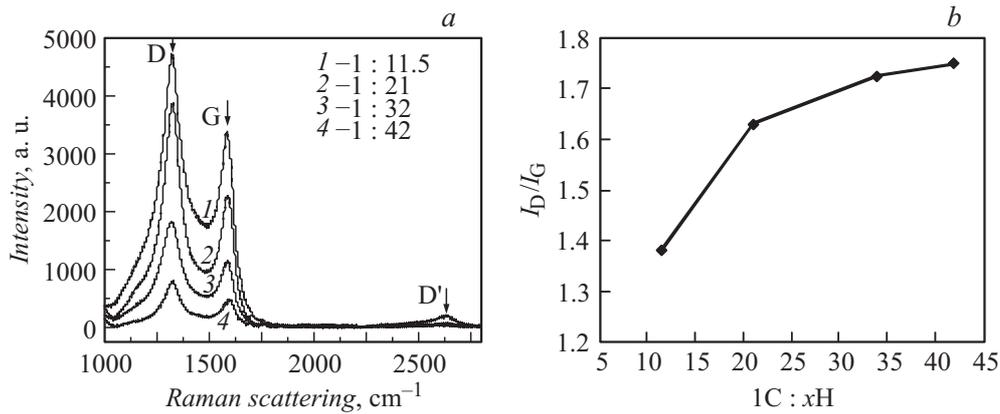


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния образцов, синтезированных при соотношениях C:H от 1:11.5 до 1:42 (a), отношение интенсивностей полос D и G спектра КРС в зависимости от доли атомов водорода в газовой фазе (b).

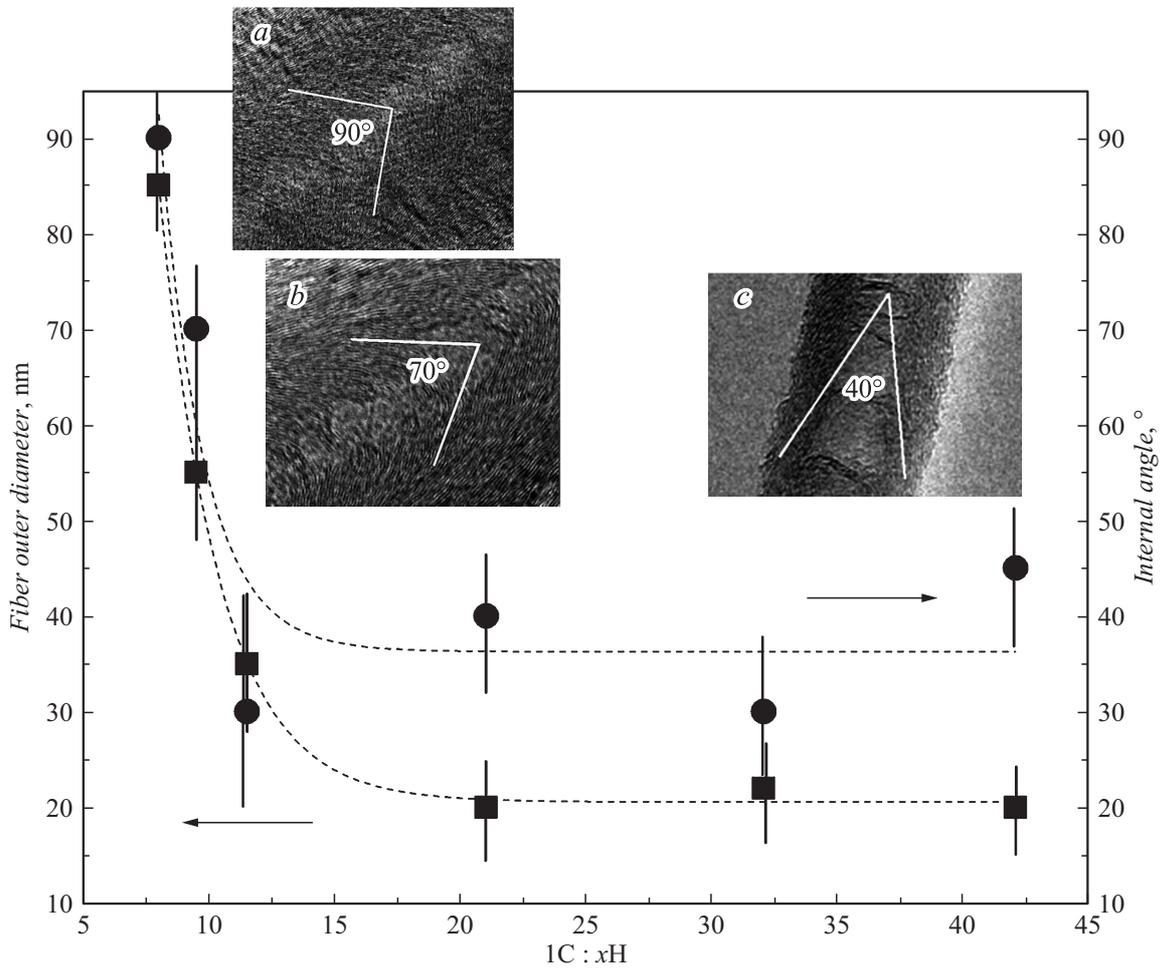


Рис. 4. Зависимости изменения диаметра и угла между графеновыми слоями от соотношения углерод-водород в газовой фазе C:H=1:x. На вставках — ПЭМ-изображения углеродного продукта, синтезированного при 940°C в течение 20 min. Соотношения C:H (a) 1:8; (b) 1:9.5; (c) 1:42.

дающиеся под углом к оси симметрии, и периферийную, углеродные слои в которой расположены параллельно оси волокна. Кроме того, на поверхности волокна всегда присутствует аморфный углерод. По результатам микроскопии увеличение содержания углерода в газовой фазе

приводит к образованию большого количества периферийных слоев и, как следствие, увеличению внешнего диаметра волокна и общей массы углеродного продукта. Диаметр центральной зоны практически не изменяется и составляет 45–50 nm. Поэтому уменьшению внешнего

диаметра волокна соответствуют уменьшению количества упорядоченных волокон в периферийной зоне и увеличение доли поверхностных дефектных или аморфных слоев, что объясняет данные, полученные методом КРС.

Помимо количества периферийных углеродных слоев, концентрация углерода в газовой фазе в значительной степени определяет центральную структуру УНВ. Зависимости внешнего диаметра УНВ и угла между графеновыми слоями в центральной части волокна от состава газовой фазы приведены на рис. 4. При изменении концентрации атомов углерода в газовой фазе угол между углеродными слоями в центральной части волокна изменяется от 90° до 40° . На вставках рис. 4 показаны волокна, синтезированные при разном составе газовой фазы: при $C:H = 1:8$ угол между углеродными слоями составляет 90° — структура волокна представляет собой нечто среднее между „бамбуковым“ волокном и „стопкой чашек“; при увеличении концентрации водорода волокно приобретает более четкое „бамбуковое“ строение, угол между графеновыми слоями уменьшается до 40° , при этом за счет уменьшения количества периферийных углеродных слоев сокращается общее количество углеродного продукта. Дальнейшее снижение количества углерода в газовой смеси не приводит к видимым изменениям строения углеродного волокна, но к уменьшению, вплоть до полного исчезновения, углеродного депозита.

На рис. 5 приведено ПЭМ-изображение медной частицы с синтезированными на ней углеродными слоями. Отрыв углеродного слоя от медной поверхности, наблюдаемый в верхней части, произошел, по всей видимости, во время охлаждения и обусловлен разницей в коэффициентах термического расширения меди и углерода [13]. В левой конусообразной части наблюдается зарождение волокна; отрыва углеродного слоя в этой части не происходит, несмотря на большую толщину.

Измеренное по ПЭМ-изображению межплоскостное расстояние для кристаллографических плоскостей меди, параллельных поверхности в конусообразной части

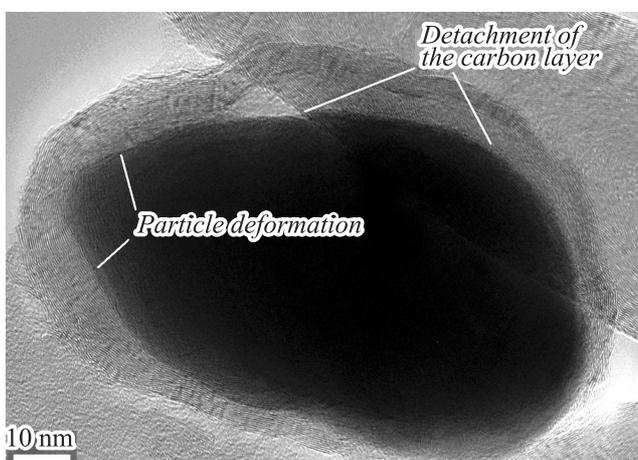


Рис. 5. ПЭМ-изображения медных частиц и углеродных слоев.

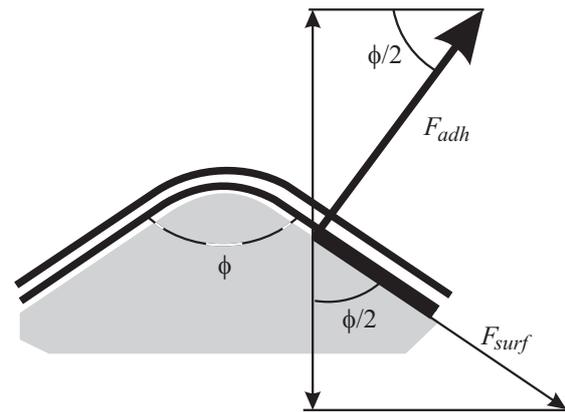


Рис. 6. Схема образования внутреннего угла углеродного волокна.

частицы, составило 0.200 ± 0.01 nm, что соответствует плоскостям (111) ($d = 0.208$ nm). Как известно, расположение атомов в плоскости Cu(111) вполне соответствует расположению атомов в плоскости C(0002) — несоответствие межатомных расстояний Cu—Cu и C—C в этих плоскостях составляет не более 4%. По всей видимости, эти плоскости стали подложкой для когерентного зарождения плоскостей (0002) углерода. Когерентность границы является причиной более высокой адгезии углеродного слоя в этой части.

Как видно на рис. 5, при росте волокна в месте его зарождения происходит локальная деформация медной частицы, отрыв зародыша от частицы сопровождается реставрацией формы частицы и образованием нового зародыша. Деформация тем больше, чем ниже сила поверхностного натяжения меди и выше адгезия между углеродным слоем и медной поверхностью. При превышении силы поверхностного натяжения сил адгезии происходит отрыв углеродного слоя от деформируемой поверхности, что обуславливает бамбуковое строение волокна. Условная схема данного представления приведена на рис. 6.

Исходя из схемы, представленной на рис. 6, угол между графеновыми слоями в центральной части волокна определяется соотношением сил адгезии графенового слоя на поверхности частицы и поверхностного натяжения меди. При допущении, что коэффициент поверхностного натяжения меди меняется линейно в зависимости от температуры (при температурах намного ниже критической) от 1.75 J/m² [14] в твердом и до 0.177 J/m² [15] в жидком состоянии и пренебрегая размерными эффектами, адгезию графенового слоя на медной поверхности при формировании углеродного волокна с углом в 90° (рис. 4, a), можно оценить равной 0.37 J/m², а в 40° — 0.93 J/m²; что может быть объяснено различной дефектностью строения углеродного слоя и количеством его слоев. В литературе можно найти экспериментально определенные величины адгезии графена на медной подложке от 0.72 J/m² [16] до 12.7 J/m² [17].

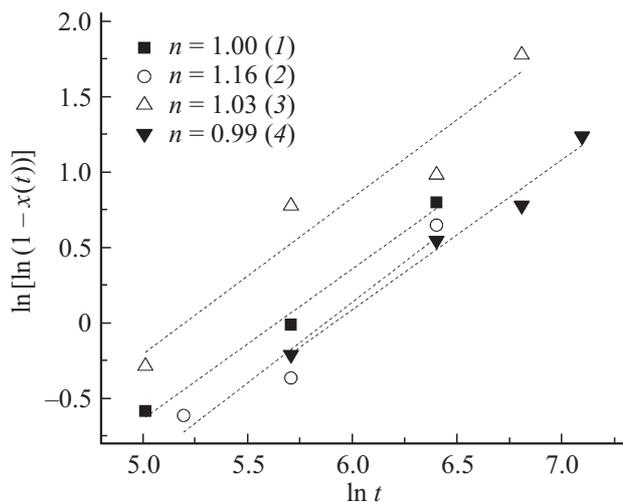


Рис. 7. Анализ формальной кинетики синтеза по уравнению Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова: синтез в среде ацетиленна на частицах дендритной формы 1, в среде этилена на частицах дендритной формы 2, в среде ацетиленна на порошке, полученном термохимическим синтезом 3 и в среде этилена на порошке, полученном термохимическим синтезом 4.

Далее нами была предпринята попытка описания кинетики роста углеродных структур на меди с помощью концепции формальной кинетики превращения по уравнению Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова: $\xi = 1 - \exp(-k \cdot t^n)$, где ξ — доля завершенности реакции, $\xi = (m_i - m_s)/m_s$; m_i — масса синтезированного продукта в текущий момент времени, m_s — максимальная масса синтезированного продукта; t — текущее время синтеза, s, n — показатель, зависящий от механизма реакции и формы растущей фазы [18]. Хотя использование уравнений формальной кинетики не дает однозначной информации относительно механизма процесса, но при определенных предположениях, например, что процесс контролируется диффузией, можно сделать некоторые вполне обоснованные выводы. На рис. 7 зависимости прироста массы углерода от времени синтеза приведены в координатах: $\ln[\ln(1/(1 - \xi))] - \ln t$.

Как видно из графика, кинетические закономерности образования углеродных кристаллических наноструктур на частицах меди не меняются в зависимости от формы частиц порошка, температуры или состава газовой фазы в пределах рассматриваемых условий эксперимента. Показатель Аврамы (n), рассчитанный по наклону прямых, лежит в достаточно узком интервале значений — 0.99–1.16. В случае параболического роста показатель Аврамы, равный 1, соответствует двумерному росту уже имеющихся плоских зародышей [18] (т.е. при отсутствии зарождения), в нашем случае за счет диффузии углерода по поверхности меди. Для сравнения был проведен анализ кинетики роста углеродных трубок на частицах подгруппы железа по данным работ [19,20], полученные значения n лежат в пределах 0.5 [19]–0.7 [20], что соответствует одномерному диффузионно-контролируемому

росту, по-видимому, в этом случае рост углеродных структур контролируется диффузией углерода через объем каталитической частицы.

Как было сказано ранее, участки поверхности частицы, соответствующие сингулярным граням (111), являются местами предпочтительного зарождения кристаллического углерода; из-за их ограниченного количества зародыши образуются лишь в первые моменты синтеза. Местами адсорбции являются области рыхлых несингулярных граней медной частицы, как обладающие большим количеством нескомпенсированных связей. Градиент концентрации углерода между местами адсорбции и зарождения обеспечивает движущую силу диффузии углерода по поверхности медной частицы.

Таким образом, можно предположить следующую последовательность образования углеродных структур на поверхности медной частицы: i) адсорбция углеводородных комплексов на ступеньках несингулярных или vicinalных граней с последующей десорбцией водорода и образованием так называемого, углеродного „газа“, ii) диффузия адсорбированного углерода по поверхности меди, движущей силой которой является градиент концентрации углерода по поверхности, iii) зарождение графеноподобных островков преимущественно на гранях (111) меди, их рост и объединение, зарождение волокон на дефектах медной подложки либо на собственных топологических дефектах графеновых слоев и их рост.

Заключение

В работе исследована кинетика синтеза углеродных наноструктур из газовой фазы на поверхности медных частиц. Обнаружено, что независимо от условий эксперимента рост волокон и графеновых слоев контролируется диффузией углерода по поверхности меди. Анализ спектров комбинационного рассеяния света показал, что при увеличении содержания водорода в газовой смеси происходит увеличение „дефектности“ синтезированных волокон, что объяснено увеличением доли аморфного углерода на поверхности волокон вследствие уменьшения их диаметра и уменьшением количества графеновых слоев в самом волокне. Внутреннее строение волокна определяется соотношением C:H газовой фазы: при более высокой концентрации углерода образуются более толстые волокна с большим внутренним углом — типа „стопка чашек“, с увеличением концентрации водорода волокно приобретает более выраженное „бамбуковое“ строение. Предложена модель образования внутреннего угла в волокне в зависимости от соотношения сил поверхностного натяжения меди и адгезии углеродного слоя.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 14-08-31660\14, ФЦПР соглашение RFMEF1578114X0053 и гранта Министерства образования и науки Российской Федерации по

программе поддержки ведущих научных школ РФ, грант № НШ-6413.2014.8.

Список литературы

- [1] Bakshi S.R., Lahiri D., Agarwal A. // *Int. Mater. Rev.* 2010. Vol. 55 (1). P. 41–64.
- [2] Guiderdoni Ch., Pavlenko E., Turq V., Weibel A., Puech P., Estourne's C., Peignev A., Bacsá W., Laurent Ch. // *Carbon*. 2013. Vol. 58. P. 185–197.
- [3] Nasibulina L., Joentakanen T., Nasibulin A.G., Kauppinen E.I., Koltsova T.S., Tolochko O.V., Malm J., Karppinen M.J. // *Carbon*. 2010. Vol. 48. N 15. P. 4559–4562.
- [4] Larionova T., Koltsova T., Fadin Yu., Tolochko O. // *Wear*. 2014. Vol. 319. N 1–2. P. 118–122.
- [5] Helveg S., Lopez-Cartes C., Sehested J., Hansen P.L., Clausen B.S., Rostrup-Nielsen J.R., Abild-Pedersen F., Norskov J.K. // *Nature*. 2004. Vol. 427. P. 426–429.
- [6] Esconjauregui S., Whelan C., Maex K. // *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 659–669.
- [7] Hofmann S., Sharma R., Du G., Matteri C., Ceppek C., Cantoro M., Ducati C., Pisana S., Parvez A., Ferrari A.C., Dunin-Borkowski R.E., Lizzi S., Petaccia L., Goldoni A., Robertson J. // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7. P. 602–608.
- [8] Кольцова Т.С., Насибулин А.Г., Толочко О.В. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2010. Т. 106. № 3. С. 125–130.
- [9] Lebedeva I.V., Knizhnik A.A., Gavrikov A.V., Baranov A.E., Potapkin B.V., Aceto S.J., Bui P.-A., Eastman C.M., Grossner U., Smith D.J., Sommerer T.J. // *Carbon*. 2011. Vol. 49. P. 2508–2521.
- [10] Gutierrez G., Le Normand F., Muller D., Aweke F., Speisser C., Antoni F., Le Gall T., Lee C.S., Cojocarú C.S. // *Carbon*. 2014. Vol. 66. P. 1–10.
- [11] Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V. // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. P. 187401.
- [12] Образцов А.Н., Образцова Е.А., Золотухин А.А., Тюрина Н.А. // *ЖЭТФ*. 2008. Т. 133. № 3. С. 654–662.
- [13] Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banerjee S.K., Colombo L., Ruoff R.S. // *Science*. 2009. Vol. 324. P. 1312–1314.
- [14] Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 568 с.
- [15] Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. // Успехи современного естествознания. 2012. № 7. С. 88–93.
- [16] Yoon T., Shin W., Kim T., Mun J., Kim T., Cho B. // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12. N 13. P. 1448–52.
- [17] Santanu D., Debrupa L., Lee D., Agarwal A., Choi W. // *Carbon*. 2013. Vol. 59. P. 121–129.
- [18] Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория М.: Мир, 1978. 806 с.
- [19] Mauron Ph., Emmenegger Ch., Sudan P., Wenger P., Rentsch S., Züttel A. // *Diamond and Related Materials*. 2003. Vol. 12. N 13–7. P. 780–785.
- [20] Hafner J.H., Bronikowski M.J., Azamian B.R., Nikolaev P., Rinzler A.G., Colbert D.T. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. Vol. 296. N 1.1–2. P. 195–202.