

06 Структурные изменения многостенных углеродных нанотрубок в процессах химического осаждения из газовой фазы

© И.В. Вилков¹, А.М. Обьедков¹, Н.М. Семенов¹, О.А. Кушнерова¹, В.А. Додонов¹, Д.А. Татарский²

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
E-mail: mr.vilkof@yandex.ru

Поступило в Редакцию 8 декабря 2025 г.

В окончательной редакции 10 января 2026 г.

Принято к публикации 21 января 2026 г.

Процессы нагрева, сопутствующие химическому газофазному осаждению нанопокрывтий при формировании гибридных наноматериалов на основе многостенных углеродных нанотрубок, могут вызвать структурные изменения в нанотрубках. Методами термогравиметрического анализа определена их термическая стойкость до 500 °С. При более высоких температурах наблюдаются процессы окисления как самих нанотрубок, так и каталитических примесей, а также отжиг дефектов и графитизация аморфных углеродных форм. Структура и состав нанотрубок до и после отжига изучены методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, рамановской спектроскопии.

Ключевые слова: отжиг, многостенные углеродные нанотрубки, CVD, термогравиметрический анализ, кристаллические дефекты.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.09.62707.20592

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) занимают особое место в современном материаловедении благодаря сочетанию уникальных механических, электрических и термических свойств. Однако они имеют ограничения в практических приложениях, связанные с инертностью поверхности, склонностью к агломерации и недостаточной функциональностью для специфических задач, таких как катализ [1], сенсорики [2] или создание конструкционных композитов [3,4]. Наиболее перспективным методом управления свойствами поверхности является декорирование поверхности МУНТ металлсодержащими нанопокрывтиями методами химического газофазного осаждения, в частности осаждения из паров металлоорганических соединений (МОСVD) [5–8]. Например, гибридные материалы WC/МУНТ используются для создания высокопрочных алюмоматричных композитов [6]. Нанопокрывтие WC толщиной около 20 nm было сформировано методом МОСVD с использованием W(CO)₆, оно играет ключевую роль в передаче возникающих микронапряжений с Al-матрицы на МУНТ [8]. Еще одним примером гибридных наноматериалов, сформированных методом МОСVD, являются ZrC/МУНТ [7], которые могут использоваться в керамических композициях ZrO–МУНТ [9].

МОСVD является эффективным подходом к созданию гибридных наноматериалов, однако требует тщательной оптимизации параметров осаждения. Ключевым среди этих параметров является температура. Она влияет на кинетику поверхностных реакций, диффузию реагентов, скорость роста и в конечном счете на структурное совершенство и функциональность гибридного наноматериала. МОСVD-прекурсоры обладают различными

энергиями активации, в связи с чем требуются разные температурные режимы. Например, для формирования нанопокрывтий WC из W(CO)₆ температура пиролиза составляет всего 300 °С [6], в то время как для осаждения ZrC из Cr₂ZrCl₂ [7] оптимальная температура 900 °С. Для осаждения SiC из метилтрихлорсилана требуется не менее 1300 °С [10]. МУНТ — термодинамически метастабильная аллотропная модификация углерода, они подвержены структурным изменениям и даже деградации при высоких температурах, особенно в присутствии химически активных сред. Таким образом, условия МОСVD-синтеза гибридных материалов нанопокрывтие–МУНТ оказываются ограниченными снизу требованиями к качеству покрытия, а сверху — термохимической стабильностью МУНТ.

Имеется несколько значимых работ в области температурной стабильности углеродных нанотрубок на воздухе. Так, в работе [11] авторы подробно изучили влияние типа катализатора роста МУНТ на температуру их сгорания. Ими было выявлено увеличение температуры начала окисления в ряду катализаторов на основе металлов Ni–Co–Fe от 325 до 500 °С. Согласно сравнительному анализу термических свойств различных аллотропных форм углерода [12], МУНТ продемонстрировали промежуточную устойчивость между алмазом и графитом. Также известно, что при воздействии коронным разрядом в атмосфере N₂ можно влиять на структуру МУНТ, формируя кристаллические дефекты вплоть до полного разрушения структуры поверхности и ее аморфизации [13]. В этом случае термогравиметрический анализ (ТГА) показал уменьшение массы на 7 % при нагреве до 900 °С после искровой обработки, что

вызвано потерей $-N$ -радикалов и сублимацией углерода, находящегося в аморфном состоянии. Возможное нарушение структурной целостности МУНТ в ходе МOCVD представляет собой серьезную и недостаточно изученную проблему, особенно актуальную для последующего применения таких гибридных наноматериалов.

МУНТ были синтезированы методом МOCVD при атмосферном давлении в токе аргона согласно методике, описанной в [5]. Прекурсорами служили толуол и ферроцен. Для выявления структурных изменений МУНТ отжигались в инертной атмосфере Ar чистотой 5.5N при атмосферном давлении в МOCVD-реакторе. Навеска МУНТ 100 mg размещалась в реакторе. После продувки реактора создавали поток Ar $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ и включали нагрев. Время отжига после установления заданной температуры составляло 1 h в каждом эксперименте. После полного охлаждения в токе аргона образцы извлекались и всесторонне анализировались. ТГА осуществлялся в диапазоне температур $50\text{--}1000^\circ\text{C}$ на термогравиметрическом анализаторе Pyris 6 TGA (PerkinElmer) в окислительной атмосфере (поверочный нулевой газ — воздух марка А) или в инертной атмосфере Ar (5.5N), скорость нагрева составляла $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Фазовый состав образцов определялся методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Tongda TD-3700 с использованием базы данных порошковой дифракции ICDD PDF-4+ 2014 г. (далее PDF).

Структуру МУНТ до и после отжига исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на Jeol JEM 2000EX и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на Zeiss Libra 200MC. Образцы подвергались ультразвуковому диспергированию в изопропиловом спирте в течение 30 min, затем наносились на медные сетки с углеродными подложками.

МУНТ были изучены методом рамановской спектроскопии с использованием исследовательской платформы NTEGRA Spectra (NT-MDT), лазер 473 nm , мощность не более 50 mW . Спектры рамановского рассеяния измеряли в диапазоне $150\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$.

Как видно из кривых ТГА/ДТГ (ДТГ — дифференциальная термогравиметрия) (рис. 1), исходные МУНТ продемонстрировали устойчивость при нагреве на воздухе до 480°C , максимальная скорость потери массы согласно графику скорости (dW/dT) достигалась при 582°C , процесс заканчивался при 650°C , остаток в виде Fe_2O_3 составил $4.7 \text{ mass}\%$. Сгорание исходных МУНТ на воздухе, согласно ДТГ, происходит в одну стадию, однако ранняя потеря массы от 480 до 500°C в пределах $3 \text{ mass}\%$ может быть связана со сгоранием аморфных форм углерода [12]. Согласно расчетам изоконверсионным методом [14], энергия активации реакции окисления составила $170 \pm 5 \text{ kJ/mol}$. В сравнении с литературными данными [12,15–17] рассчитанное значение соответствует МУНТ с высоким качеством кристаллической структуры. Также был проведен ТГА исходных МУНТ в инертной атмосфере Ar. В интервале от 880

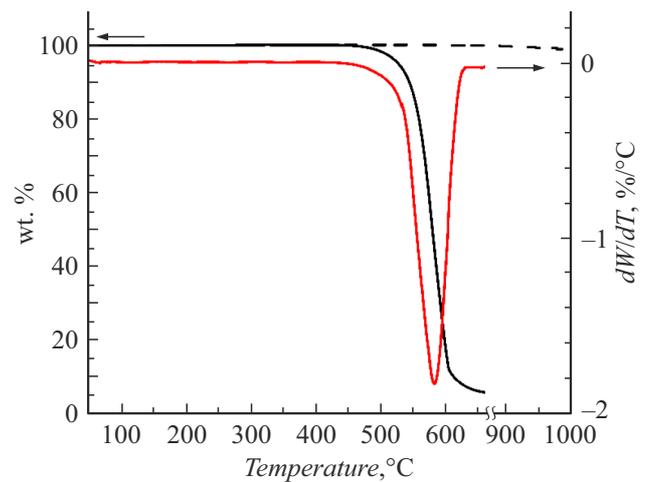


Рис. 1. Кривые ТГА (сплошная — на воздухе, штриховая — в Ar) (левая ось), а также кривая ДТГ (правая ось) для окисления на воздухе исходных МУНТ.

до 1000°C была обнаружена медленная потеря $2 \text{ mass}\%$. Аналогичную потерю массы в интервале температур от 800 до 1280°C наблюдали в [17]. Авторы объясняли это медленной сублимацией аморфных примесей углерода, что может быть вызвано сублимацией углеродных кластеров с поверхности МУНТ и десорбцией кислорода с сопутствующим восстановлением sp^2 -гибридного состояния углерода на поверхности.

Согласно результатам РФА (рис. 2), исходные МУНТ помимо основной кристаллической фазы, соответствующей МУНТ, содержат примеси в виде каталитических железосодержащих наночастиц, а именно фазы γ -Fe (PDF N 01-089-4185), карбида железа Fe_3C (PDF N 00-034-0001). Наличие фазы α -Fe (PDF N 00-006-0696) объясняется фазовым переходом части наночастиц γ -Fe размером более 20 nm . В ходе профильного анализа (результаты приведены в таблице на рис. 2) удалось установить, что отжиг приводит к релаксации структуры МУНТ. Об этом свидетельствует уменьшающееся значение межплоскостного расстояния d_{002} с 3.402 \AA для исходных МУНТ до 3.392 \AA для отожженных при 900°C . Статистически значимого изменения полной ширины на полувысоте (FWHM) пика (002) выявлено не было. После отжига при 900°C было обнаружено формирование незначительного количества оксида железа (II) (Fe_3O_4) (PDF N 01-088-0866). Его формирование, по всей видимости, происходит за счет окисления Fe_3C и α -Fe, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности результирующего пика Fe_3C в области 38° и появление провала при 44.5° , соответствующего α -Fe (110). ТГА исключает окисление кислородом, так как при температурах $> 500^\circ\text{C}$ вплоть до 880°C прироста массы не наблюдается. С учетом большой удельной поверхности МУНТ сорбированный и химически связанный на поверхностных дефектах кислород при отжиге способен диффундировать вдоль

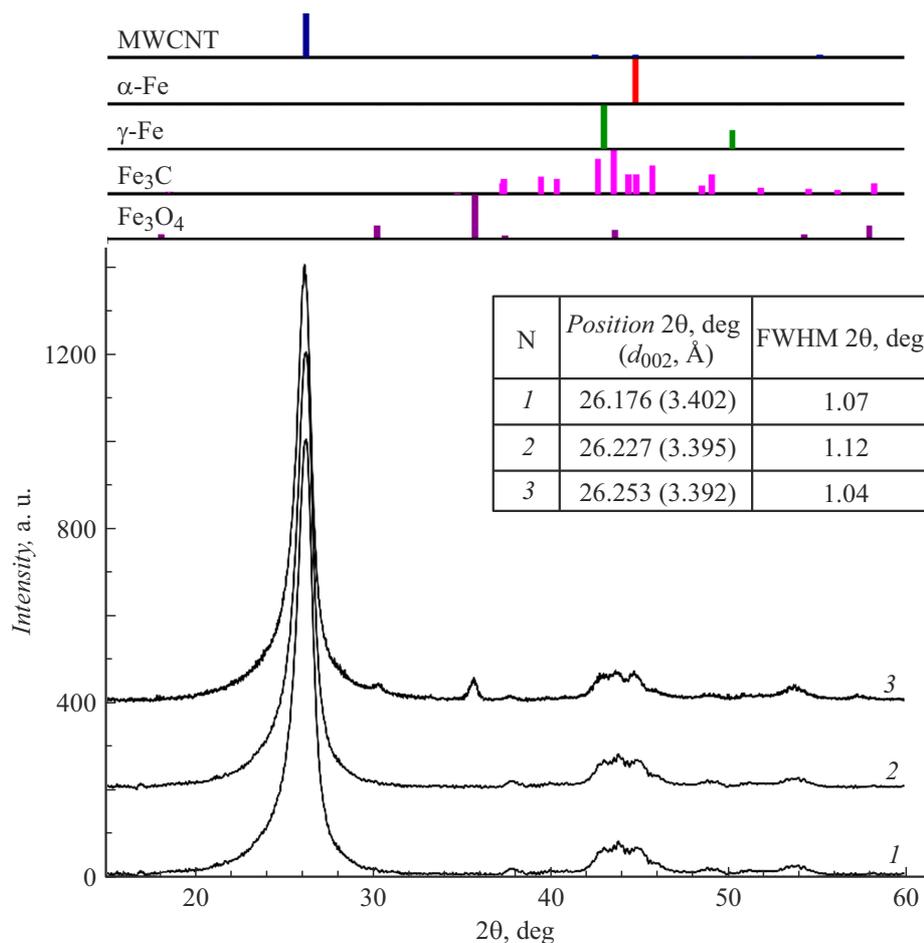


Рис. 2. Дифрактограммы исходных МУНТ (1) и МУНТ после отжига в инертной атмосфере при $T = 500$ (2) и 900°C (3).

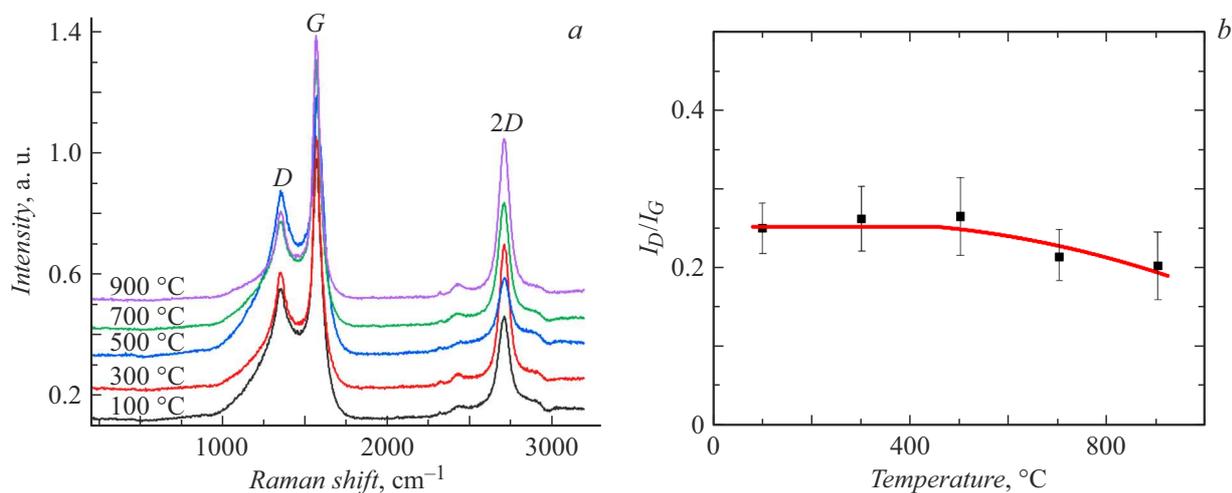


Рис. 3. *a* — рамановские спектры МУНТ, отожженных при различной температуре; *b* — значения соотношения Туинстры-Кёнига для МУНТ после отжига в атмосфере Ar при различных температурах.

поверхности и окислять Fe_3C и $\alpha\text{-Fe}$, в то время как $\gamma\text{-Fe}$, инкапсулированное во внутренние каналы МУНТ, остается недоступным.

Структурные изменения образцов МУНТ после отжига были изучены методом рамановской спектроскопии.

Согласно результатам (рис. 3, *a*), отжиг при температурах вплоть до 900°C не влияет на положения сигналов D -, G - и $2D$ -резонансов, которые обнаруживаются на частотах 1352 , 1573 и 2707 cm^{-1} соответственно [9]. Полоса D относится к дефектам, связанным с нарушением

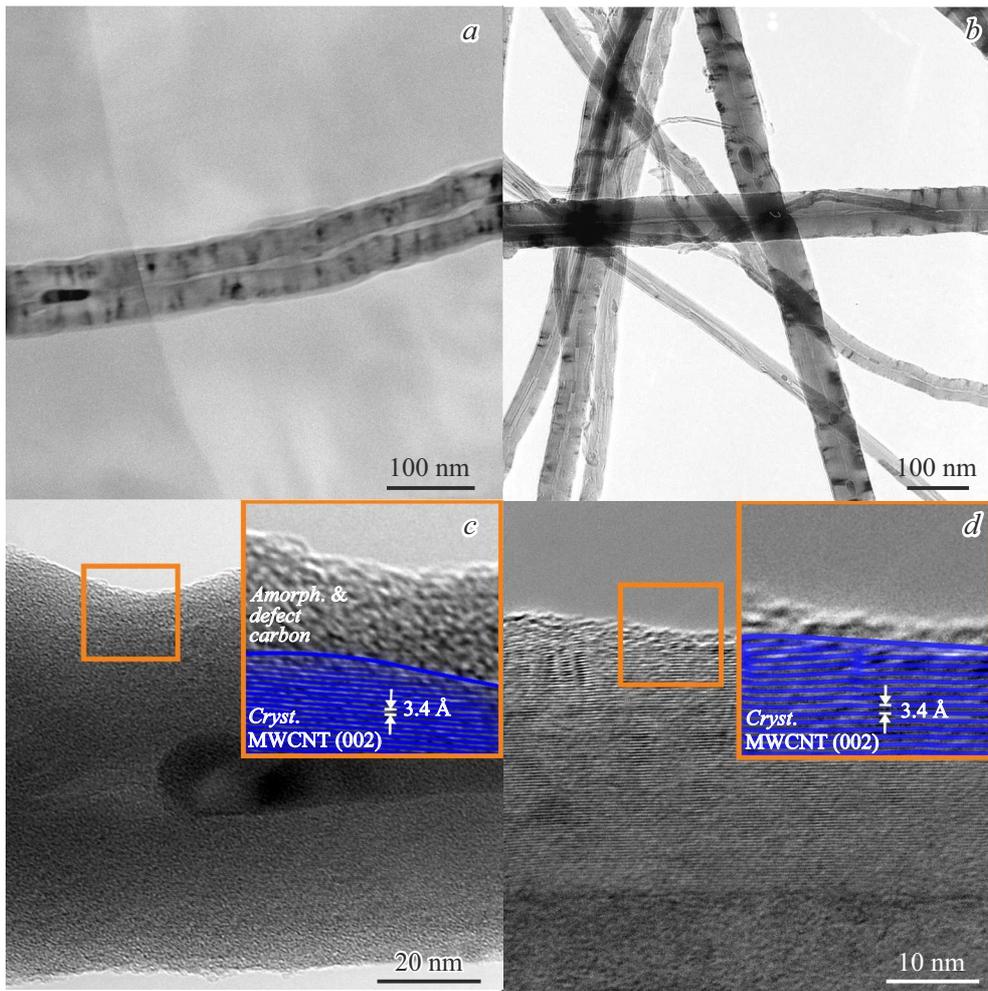


Рис. 4. Снимки ПЭМ МУНТ до отжига (*a*) и после отжига при 900 °С (*b*), ПЭМВР до (*c*) и после отжига при 900 °С (*d*). На вставках (*c* и *d*) представлены в увеличенном виде области, выделенные квадратом на основной части рисунка, с наложенным фазовым контрастом после фурье-фильтрации — системой линий, соответствующих системе атомных плоскостей (002).

структуры МУНТ, обычно это дислокации или поверхностные атомы С, находящиеся в состоянии, отличном от sp^2 -гибридного состояния. Полоса G соответствует колебаниям в графеновом слое в тангенциальном направлении и свидетельствует об упорядоченной кристаллической структуре углерода в sp^2 -гибридном состоянии. В диапазоне $150\text{--}200\text{ см}^{-1}$ радиальная дыхательная мода, которая соответствует одностенным углеродным нанотрубкам, обнаружена не была.

Для оценки качества структуры МУНТ и ее количественной характеристики были рассчитаны значения соотношения Туинстры–Кёнига, которое определяется как отношение интегральных интенсивностей D - и G -резонансов (I_D/I_G). Для образцов, подвергнутых отжигу при температурах от 100 до 500 °С, оно практически не изменяется и может быть линейно аппроксимировано $I_D/I_G = 0.26$ (рис. 3, *b*). Отжиг при 750 и 900 °С привел к уменьшению значения I_D/I_G до 0.22 и 0.21 соответственно, что свидетельствует об уменьшении доли дефектов в структуре МУНТ и уменьшении аморфных

примесей. Методами ПЭМ удалось обнаружить наличие аморфной дефектной оболочки, результаты были сопоставлены с данными для МУНТ после отжига.

Согласно данным электронной микроскопии, исходные МУНТ имеют средний диаметр 48 нм, их длина достигает 0.1 мм. На рис. 4 отчетливо видно наличие (*a*) и отсутствие (*b*) слоя, отличающегося от контраста, свойственного МУНТ. Этот слой обнаруживается не на всех исходных МУНТ, что указывает на наличие зоны неоднородных условий, возникающих во время их синтеза. Толщина такого аморфного слоя достигает 10 нм. Методами фазового контраста ПЭМВР (рис. 4, *c* и *d*) удалось визуализировать край МУНТ и установить наличие аморфного слоя. Межплоскостное расстояние в направлении [002] составило 3.4 Å, что с учетом приборной ошибки согласуется с результатами РФА.

Несмотря на кажущуюся жесткость структуры МУНТ, в диапазоне температур, соответствующем МOCVD, они оказываются весьма химически и структурно активными. В первую очередь это связано с наличием

поверхностного аморфного углеродного слоя толщиной до ~ 10 nm, который при нагревании до ~ 900 °C частично сублимирует и графитизируется, становясь более упорядоченным. Уменьшение межплоскостного расстояния в направлении [002] и уменьшение I_D/I_G свидетельствуют о релаксации кристаллической структуры МУНТ. В совокупности это указывает на повышение степени упорядочения структуры МУНТ за счет отжига дефектов и уменьшения аморфной составляющей.

Такое поведение непосредственно влияет на процессы осаждения в МOCVD и родственных газофазных методах. Во-первых, перестройка поверхностного слоя изменяет плотность и характер центров нуклеации, что может приводить к изменению морфологии и распределения наночастиц и нанопокровов по поверхности МУНТ. Во-вторых, сублимация и/или разложение аморфного углерода при высоких температурах делает МУНТ дополнительным источником углерода в реакторе, что способно изменять эффективное соотношение прекурсоров и состав осаждаемой фазы. Наконец, дефекты, индуцируемые самой процедурой осаждения, могут частично релаксировать уже в ходе высокотемпературного этапа процесса, поэтому анализ постфактум (например, по данным рамановской спектроскопии) может недооценивать реальное повреждение структуры. Все эти факторы следует учитывать при выборе режимов МOCVD и интерпретации результатов осаждения на МУНТ.

Благодарности

В работе использовано оборудование центров коллективного пользования „Аналитический центр ИМХ РАН“, а также „Физика и технология микро- и наноструктур“ ИФМ РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 25-23-20235.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.T. Tourchi Moghadam, M. Seifi, M.B. Askari, S. Azizi, *J. Phys. Chem. Solids*, **165**, 110688 (2022). DOI: 10.1016/J.JPCS.2022.110688
- [2] R. Lozano-Rosas, J.M. Bravo-Arredondo, V.K. Karthik-Tangirala, M.J. Robles-Águila, *Appl. Phys. A*, **129**, 788 (2023). DOI: 10.1007/S00339-023-07061-7
- [3] V. Srinivasan, S. Kunjiappan, P. Palanisamy, *Int. Nano Lett.*, **11**, 321 (2021). DOI: 10.1007/S40089-021-00328-Y
- [4] K. Ramachandran, V. Boopalan, J.C. Bear, R. Subramani, *J. Mater. Sci.*, **57**, 3923 (2021). DOI: 10.1007/S10853-021-06760-X
- [5] I.V. Vilkov, B.S. Kaverin, A.M. Ob'edkov, N.M. Semenov, S.Yu. Ketkov, E.A. Rychagova, S.A. Gusev, D.A. Tatarskiy, P.V. Andreev, A.V. Aborkin, *Mater. Today Chem.*, **24**, 100830 (2022). DOI: 10.1016/J.MTSCHEM.2022.100830
- [6] И.В. Вилков, А.М. Обьедков, С.Ю. Кетков, Н.М. Семенов, Б.С. Каверин, Р.С. Ковылин, А.В. Аборкин, К.Е. Сметанина, *Письма в ЖТФ*, **49** (12), 43 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.12.55574.19534 [I.V. Vilkov, A.M. Ob'edkov, S.Yu. Ketkov, N.M. Semenov, B.S. Kaverin, R.S. Kovylin, A.V. Aborkin, K.E. Smetanina, *Tech. Phys. Lett.*, **49** (6), 77 (2023). DOI: 10.61011/TPL.2023.06.56387.19534].
- [7] I.V. Vilkov, A.M. Ob'edkov, B.S. Kaverin, N.M. Semenov, R.S. Kovylin, V.A. Dodonov, *Russ. J. Gen. Chem.*, **93**, S844 (2023). DOI: 10.1134/S1070363223160247
- [8] A. Aborkin, D. Bokaryov, D. Babin, A. Zalesnov, K. Khorkov, E. Prusov, A. Elkin, A. Ob'edkov, I. Vilkov, I. Perezhogin, M. Alymov, *Ceram. Int.*, **49**, 4785 (2023). DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.09.368
- [9] A.A. Leonov, E.V. Abdulmenova, M.P. Kalashnikov, *Inorg. Mater. Appl. Res.*, **12**, 482 (2021). DOI: 10.1134/S2075113321020313
- [10] K.I. Park, J.H. Kim, H.K. Lee, D.K. Kim, *Mod. Phys. Lett. B*, **23**, 3877 (2011). DOI: 10.1142/S0217984909021946
- [11] G.S.B. McKee, K.S. Vecchio, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 1179 (2005). DOI: 10.1021/JP054265H
- [12] F. Cataldo, *Fulleren. Nanotub. Carbon Nanostruct.*, **10**, 293 (2002). DOI: 10.1081/FST-120016451
- [13] L. Xu, Z. Fang, P. Song, M. Peng, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 6447 (2010). DOI: 10.1016/J.APSUSC.2010.04.033
- [14] A.A. Jain, A. Mehra, V.V. Ranade, *Fuel*, **165**, 490 (2016). DOI: 10.1016/J.FUEL.2015.10.042
- [15] L. De Ferreira, F.S. Medeiros, B.C.R. Araujo, M.S. Gomes, M.L. Rocco, R.C.O. Sebastião, H.D.R. Calado, *Thermochim. Acta*, **676**, 145 (2019). DOI: 10.1016/J.TCA.2019.03.040
- [16] Y.C. Hsieh, Y.C. Chou, C.P. Lin, T.F. Hsieh, C.M. Shu, *Aerosol Air Qual. Res.*, **10**, 212 (2010). DOI: 10.4209/AAQR.2009.08.0053/METRICS
- [17] A. Mahajan, A. Kingon, A. Kukovecz, Z. Konya, P.M. Vilarinho, *Mater. Lett.*, **90**, 165 (2013). DOI: 10.1016/J.MATLET.2012.08.120