

На правах рукописи



ЕГОРОВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

**Просвечивающая электронная микроскопия в комплексном
исследовании наноструктурированных углеродных материалов**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискания ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2014

Работа выполнена в лаборатории катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Савилов Сергей Вячеславович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор,
заместитель директора
по научной работе

Сидоров Алексей Анатольевич
Институт общей и неорганической химии
имени Н.С. Курнакова РАН

доктор химических наук, профессор

Алентьев Александр Юрьевич
Институт нефтехимического синтеза
имени А.В. Топчиева РАН

Ведущая организация:

Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина РАН

Защита состоится 14 марта 2014 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 501.001.90 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3, Химический факультет, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова.

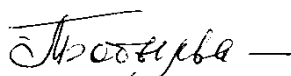
Автореферат диссертации размещен на сайте химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (www.chem.msu.ru) и на сайте Высшей Аттестационной Комиссии (vak.ed.gov.ru).

Автореферат разослан 14 февраля 2014 года.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 501.001.90,

Кандидат химических наук



Бобылева М.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Наноструктурированные модификации углерода, являясь достаточно новым и сравнительно недавно открытым классом веществ, находят все более широкое применение в различных направлениях химической промышленности, индустрии конструктивных и строительных материалов, системах обеспечения безопасности, электроники, медицины. Высокая востребованность структурированных углеродных наноматериалов обуславливается разнообразием химических и физических свойств, демонстрируемых ими, а также огромным потенциалом с точки зрения их модифицирования и введения в различные матрицы: полимерные, металлические, керамические и пр. с целью вариации и улучшения физико-химических и потребительских характеристик последних. Ключевым моментом как в разработке новых классов композитных материалов на основе наноструктурированного углерода, так и при промышленном выпуске существующих, является необходимость всесторонней характеристики физико-химических свойств исходных веществ и аддуктов. Специфика данного направления заключается в квазимолекулярном характере углеродных наноматериалов и наличии в их структуре ближнего порядка. Таким образом, результаты макроскопических методов исследования требуют согласования с данными микроскопии, прежде всего – просвечивающей электронной. Современные комплексы на базе просвечивающих электронных микроскопов высокого разрешения позволяют реализовать целый ряд аналитических методик для определения типа, количества и положения функциональных групп, природы и содержания включений, фазового и структурного анализа в рамках единого аппаратного обеспечения. Важность описываемого метода обусловлена возможностью визуализации морфологических и структурных особенностей материала, его химического состава прямыми или косвенными методами, а также, возможностью изучения фазовых превращений при нагревании или охлаждении, а в некоторых случаях, и химических превращений.

Цель работы. Фундаментальной научной проблемой, которой посвящена диссертация, является разработка методов исследования новых функциональных наноматериалов и изучение корреляций их результатов между собой. В рамках указанной проблемы в качестве задач исследования ставились: изучение механизма роста анизотропных углеродных структур (нанотрубок и нановолокон) пиролизом углеводородного сырья на нанесенном и растворенном в прекурсорной смеси катализаторе, выявление морфологических характеристик получаемых продуктов и определение их химического состава, изучение материалов после удаления примесей и функционализации, в т.ч. путем визуализации расположения легких атомов и фазовых трансформаций. Целью работы являлась разработка методических основ анализа структурированных углеродных материалов комплексом методов просвечивающей электронной микроскопии высокого

разрешения, включая визуализацию гетероатомов в их структурах, сравнение с результатами, получаемыми с помощью других аналитических методов, а также изучение процессов модификации, фазовых и структурных трансформаций.

Научная новизна работы заключается в анализе структурных и морфологических характеристик цилиндрических и конических многостенных углеродных нанотрубок и нановолокон, изучении состояния металлов-катализаторов их роста в составе материала, определении оптимальных условий одновременной регистрации микрофотографии высокого разрешения, светлопольных и темнопольных изображений методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, определении качественного и количественного состава композитных материалов посредством регистрации спектров энергетических потерь электронов и рентгеновских энергодисперсионных спектров, выявлении корреляций указанных параметров с данными элементного и термического анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, разработке оригинальной методики контрастирования и локализации кислородсодержащих групп на поверхности материала посредством химической реакции с солями тулия в неводной среде, изучении процессов контролируемого изменения рельефа поверхности нанотрубок реализацией фазового перехода, что актуально при использовании их в катализе.

Практическая значимость работы. Полученные оригинальные результаты о структурных и морфологических особенностях анизотропных углеродных наноструктур, закономерностях окислительной модификации углеродных материалов, методики анализа и визуализации функциональных групп на их поверхности, могут быть использованы в учебных курсах и методических разработках по физической химии, методам исследования веществ и материалов, материаловедению, найти применение в работах других исследователей и служить основой для разработки регламентов характеристики углеродных материалов при их промышленном производстве. **Личный вклад автора** заключается в анализе литературы, постановке задач, проведении экспериментальной работы по синтезу и электронномикроскопическому исследованию материалов, а также обработке и систематизации полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены на российских и международных конференциях: Роскатализ (2011), XXIV Российской конференции по электронной микроскопии (2012), Международной молодежной научной школе «Синтез, структура и динамика молекулярных систем» (2012), Международной конференции по синтезу и характеристике наноматериалов (INSC, 2011), Всемирном конгрессе по новым материалам (WCAM, 2012), Международной конференции «Детонационные наноалмазы» (2011).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей и 8 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора лите-

ратуры, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитированной литературы и приложений. Работа изложена на 195 страницах, включает 95 рисунков, 7 таблиц, 2 приложения. Список цитируемой литературы содержит 203 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели диссертационной работы. Показаны также научная новизна и практическая значимость работы.

В **обзоре литературы** рассмотрены основные характеристики таких наноструктурированных углеродных материалов, как углеродные нановолокна, цилиндрические и конические многостенные углеродные нанотрубки, наноалмазы и луковичные структуры, методы их получения, механизмы роста. Обсуждены основные способы аналитического контроля и очистки продуктов синтеза от различных включений, в том числе и металлов-катализаторов. Проанализированы работы, посвященные способам функционализации поверхности структурированных углеродных материалов кислородсодержащими группами; рассмотрены виды этих групп в зависимости от условий обработки и целей дальнейшего использования; методах определения их количества на поверхности нанотрубок. Показано, что в отличие от типично молекулярных фуллеренов, структурированные углеродные наноматериалы, как правило, демонстрируют квазимолекулярный характер, не имея постоянного молекулярного состава с точки зрения количества атомов в трубке, но, несмотря на это, проявляя сходные свойства при одинаковой структуре в достаточно широком интервале линейных размеров и толщин. Рассмотрена также внутриканальная модификация углеродных нанотрубок, что открывает перспективы получения одномерно-бесконечных кристаллов внутри них. С позиции варьирования структурных и морфологических характеристик рассматривается дефектообразование в углеродных наноматериалах. Часть обзора литературы посвящена основам формирования различных типов контраста и изображений высокого разрешения в просвечивающей электронной микроскопии и применению указанных возможностей для исследования углеродных материалов. Описано также использование метода электронной дифракции и различных его вариаций (дифракция с выбранной области и нанолучевая дифракция), а также получения дифрактограмм из картин высокого разрешения методом быстрого Фурье-преобразования применительно к исследованию углеродных материалов. Последняя часть обзора посвящена важным для решения задач исследования углеродных наноматериалов аналитическим методикам, сопряженным с методом электронной микроскопии – энергодисперсионному рентгеноспектральному анализу и спектроскопии энергетических потерь энергии электронов.

В **экспериментальной части** приведены способы приготовления образцов, использованных для исследования, описаны исходные вещества и примененное оборудование, методики

проведения физико-химических испытаний. В работе использованы сокращения: УНТ – углеродные нанотрубки (ц – цилиндрические, к – конические), МУНТ – многостенные УНТ, УНВ – углеродные нановолокна, ДНА – детонационные наноалмазы, ЛУН – луковичные углеродные наноструктуры, ДТА – дифференциальная термогравиметрия, ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия, РЭМ – растровая электронная микроскопия, ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия, EDX – рентгеновский энергодисперсионный микроанализ, НГ - малослойные графитовые фрагменты.

Объектами исследования являлись анизотропные углеродные наноматериалы, полученные пиролизом бензоляных растворов ферроцена, ацетилацетонатов никеля или кобальта, а также пиролизом бензола в присутствии наноразмерных частиц железа или кобальта на носителе – оксиде магния (схема установки и условия приведены на рис. 1 и в табл. 1).

Таблица 1. Условия синтезов УНМ.

Катализатор	Прекурсор	Концентрация, г/л	Температура, °С	Продукт
Fe	Fe(cp) ₂ /C ₆ H ₆	5 – 25	750-850 650-750	ц-УНТ УНВ
Co	Co(acac) ₂ /C ₆ H ₆	5 – 15	600-750	к-УНТ
Ni	Ni(acac) ₂ /C ₆ H ₆	5 – 15	600-750	к-УНТ, УНВ
Co(Fe)/Mo/MgO	CH ₄ , C ₆ H ₆	--	600-800	ц-УНТ
MgO	CH ₄ , C ₆ H ₆	--	850-950	Темпл.сажа, НГ

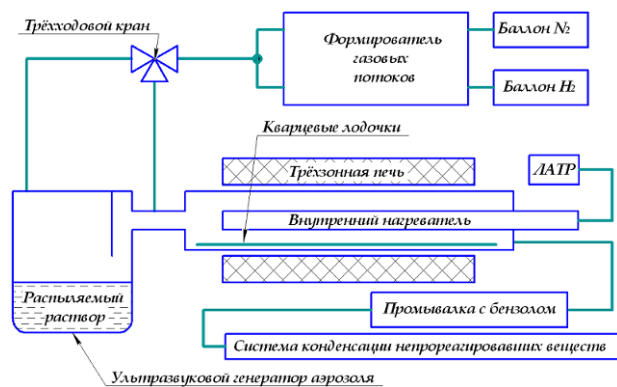


Рис. 1. Схема установки каталитического пиролиза.

На основе литературных данных и результатов термического анализа продукты синтеза очищали от примесей аморфного углерода – отжигом на воздухе при температуре 350-400°С в течение 2 ч, а от металла-катализатора – обработкой 10М раствором HCl при ультразвуковом воздействии и нагревании.

Окисление УНТ с целью формирования карбоксильных групп на поверхности осуществляли посредством кипячения их в азеотропной смеси (массовая

доля 68,4 %, $d_{20} = 1,41 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{кип}} = 120,7 \text{ }^\circ\text{C}$) азотной кислоты с водой, время реакции варьировалось от 1 до 10 часов с ежечасным отбором проб.

Для контрастирования кислородсодержащих групп на поверхности УНТ использовали 0,1мМ раствор безводного TmCl₃ в ацетонитриле, содержащем не более 5 ppm воды. Для этого в атмосфере сухого бокса в стеклянную пробирку с герметичной резиновой крышкой помещалось рассчитанное количество безводного хлорида тулия и углеродного материала (на 1 мг углеродного материала брали 2 мл раствора). Пробирка запечатывалась, извлекалась из бокса и через

резиную пробку заполнялась необходимым количеством ацетонитрила. Для проведения контрастирования в водной среде использовали $Tm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; реакцию проводили при той же концентрации и том же соотношении объема раствора и количества УНТ в течение 24 часов. После этого растворы декантировали, а осадок УНТ промывали соответствующим растворителем, суммарный объем которого составлял более 10 мл на 1 мг УНТ.

Окислительную конверсию поверхности УНТ проводили в несколько стадий: на исходные ц-УНТ и к-УНТ наносили нитрат кальция методом пропитки, после чего отжигали на воздухе в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 1 часа. После этого получившийся карбонат кальция отмывали соляной кислотой при ультразвуковой активации с последующей промывкой дистиллированной водой и высушиванием. Отжиг материала проводили на заключительном этапе в атмосфере азота при 450 °С в течение 2 часов.

Модельные эксперименты по изучению фазовых переходов непосредственно в колонне микроскопа осуществляли с использованием коммерчески доступных нанодIAMAZOV детонационного синтеза и держателя с прецизионным контролем температуры.

Методы исследования. ДТА, совмещенную с масс-спектральным (МС) анализом, и ДСК проводили на приборе JupiterSTA 449 PC (Netzsch GmbH, Германия) с подключенным в линию квадрупольным масс-спектрометром Aeolos QMS 403C. Масс-спектры отходящих газов регистрировали с разрешением 1 а.е.м. при энергии ионизации электронным ударом – 70 эВ. Эксперимент проводили в интервале температур 50-1000°С с массой навески около 10 мг в алундовом тигле в атмосфере воздуха или высокочистого аргона при скорости потока 40 мл/мин и нагрева - 10°/мин. Определение элементов С, Н, N и О в исходных и модифицированных углеродных препаратах проводили на элементном анализаторе «Vario MicroCube» (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия) путем сжигания пробы и разделения продуктов температурно-программируемой десорбцией. Регистрация фотоэлектронных спектров осуществлялась на РФЭ спектрометре Kratos Axis Ultra DLD (Kratos Analytical Ltd, Великобритания), при энергии пропускания – 160 эВ в режиме регистрации обзорных спектров и 20 эВ при прецизионной фиксации отдельных линий. Калибровка спектрометра производилась по линии Au 4f_{7/2} – 83,96 эВ. Предварительные микроскопические исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6490 LV (Jeol, Япония) при ускоряющем напряжении от 5 до 20 кВ, снабженном детекторами обратно-рассеянных и вторичных электронов, а также энергодисперсионным рентгеноспектральным анализатором. Контроль влаги в ацетонитриле при контрастировании кислородсодержащих групп ионами тулия осуществляли на кулонометрическом титраторе 831 KF Coulometer (Methrom AG, Швейцария). Исследования методом ПЭМ проводили с помощью микроскопа JEM 2100F (Jeol, Япония), снабженного электронной пушкой с полевой

эмиссией, корректором сферических aberrаций Cs (CEOS GmbH, Германия) и энергетическим фильтром электронов GIF (Gatan, США). Ускоряющее напряжение - 200 кВ. Разрешение по точкам – 0,1 нм, по линиям – 0,08 нм. Размеры зонда в сканирующем режиме варьировали от 0,2 до 1,5 нм в зависимости от исследуемого материала, при нанодифракции – в диапазоне 0,5-1,5 нм. В качестве аналитических приставок использовали энергодисперсионный рентгеновский микроанализатор с азотным охлаждением и спектрометр характеристических потерь энергии электронов с разрешением 0,5 эВ. Для проведения электронно-микроскопических исследований углеродных материалов готовили разбавленные суспензии образцов в дистиллированной воде или этиловом спирте с концентрацией около 0,1 г/л путем УЗ воздействия (22 кГц, 50 Вт, 15 мин). Полученные суспензии наносили на дырчатые углеродные подложки и высушивали в вакууме.

Обсуждение результатов. Среди множества известных и достаточно хорошо проработанных методов получения структурированных углеродных материалов лишь каталитический пиролиз углеводородов в проточном реакторе позволяет получать их с заданной структурой и морфологией, а также обеспечивать высокий выход продукта. При этом могут быть получены как одномерные (углеродные нанотрубки и нановолокна), так и двумерные структурированные углеродные образования (темплатная сажа, малослойные графитовые фрагменты, наноленты). Реализация синтетической процедуры при этом может происходить на катализаторе, образующемся в момент пиролиза из соответствующего предшественника, либо предварительно нанесенного на носитель. Образование саж и НГ его наличия, как правило, вообще не требует. После синтеза продукты реакции необходимо отмыть от остатков металла и носителя, в случае, если он использовался. Эту операцию проводят обработкой в растворах сильных минеральных кислот. При использовании кислот-окислителей можно ожидать образования поверхностных функциональных групп, что меняет структуру, морфологию, и, как следствие, свойства материала. Исследование описываемых УНМ на каждой из стадий является неотъемлемым шагом на пути их практического применения. К методам, пригодным для этого, можно отнести термический и элементный анализ, спектроскопию комбинационного рассеяния, рентгеновский флуоресцентный анализ, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, а также растровую электронную микроскопию. Многие из них лишены локальности, вследствие чего не могут отразить происходящие морфологические и химические изменения. В данном случае уникальным по эффективности и количеству одновременно решаемых задач является метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, возможности которого чрезвычайно широки. С его помощью можно характеризовать как материалы непосредственно после синтеза, так и после

отмывки и функционализации. При этом необходимо сопоставлять данные, полученные с его помощью, с результатами других методов исследования, что актуально, например, при изучении процессов окисления. Характеристическое время метода в данном случае варьируется в зависимости, как от энергии излучения, так и свойств самого материала: в частности, препарат может деградировать при сильном энергетическом воздействии во время регистрации изображений, что, иногда, можно использовать для визуализации фазовых трансформаций. В связи с этим, если в составе материала содержатся легкие атомы, целесообразно их контрастирование, что можно реализовать различными путями.

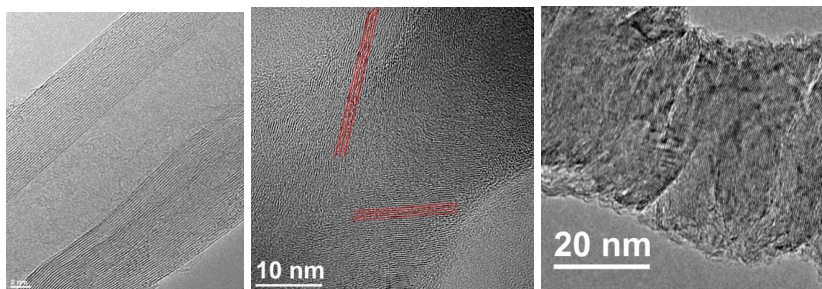


Рис. 2. Структура μ -УНТ, κ -УНТ и УНВ.

Характеризация продуктов синтеза.

Установка каталитического пиролиза углеводородов позволяет реализовать несколько методик синтеза УНМ, отличающихся способом введения катализатора. Первый из них – введение в реактор раствора металлоорганического соединения путем инжектирования или в форме аэрозоля. Растворитель при этом играет роль источника углерода при пиролизе. Каталитические частицы металла формируются в процессе разложения наночастиц прекурсора. В этом случае в зависимости от температурного режима возможно получение продуктов в соответствии с табл. 1. Их структура приведена на рис. 2.

Второй вариант указанного метода синтеза реализуется в процессе пиролиза углеводорода на частицах катализатора, стабилизированных на оксидном носителе, получаемом восстановлением смеси оксидов на основе MgO или CaO, содержащей соединение каталитически активного металла (Fe, Co), непосредственно в реакторе перед началом синтеза. Содержание металла в смеси позволяет варьировать размер каталитически активных частиц, и, таким образом, размер получаемых нанотрубок (рис. 3).

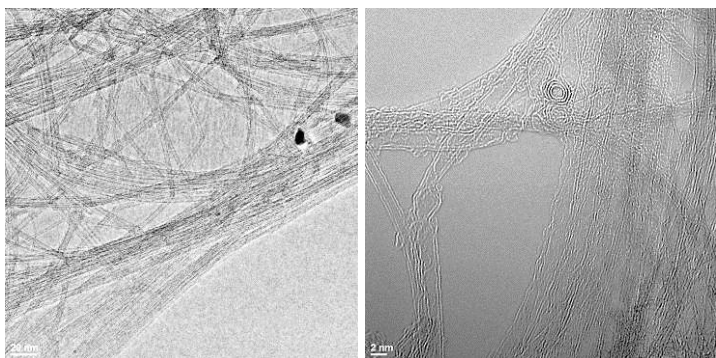


Рис. 3. РЭМ снимки μ -УНТ, полученных на носителе Co/MgO.

В отсутствие переходного металла в составе носителя возможно синтезировать темплатную сажу или НГ с размером пор, определяемым размером кристаллов MgO. Синтез подобных материалов осуществляется при температуре 900 – 1000 °С, рост углеродных наноструктур при этом носит некаталитический характер, а оксид магния выполняет роль темплата при формировании графеновых сло-

ев. Рис. 4 демонстрирует, что в случае использования MgO в виде агломератов наноразмерных кубических частиц (а), слои углерода в ходе синтеза формируются на поверхности каждой из них (б). После его удаления остается темплатная сажа, размер пор которой, преимущественно, соответствует размеру частиц оксида. При использовании более массивных образований в виде плоских шестиугольников (г), получаемый углеродный материал повторяет их форму (д). Поры в материалах данного типа определяются размером кристаллитов MgO, образующих шестиугольную частицу (е). На рис. 5 приведено распределение пор по размерам для этих материалов.

Полученные УНМ нуждаются в первичном исследовании, для чего, как правило, используют ДТА, РЭМ, спектроскопию КР, а при наличии гетероатомов – элементный анализ.

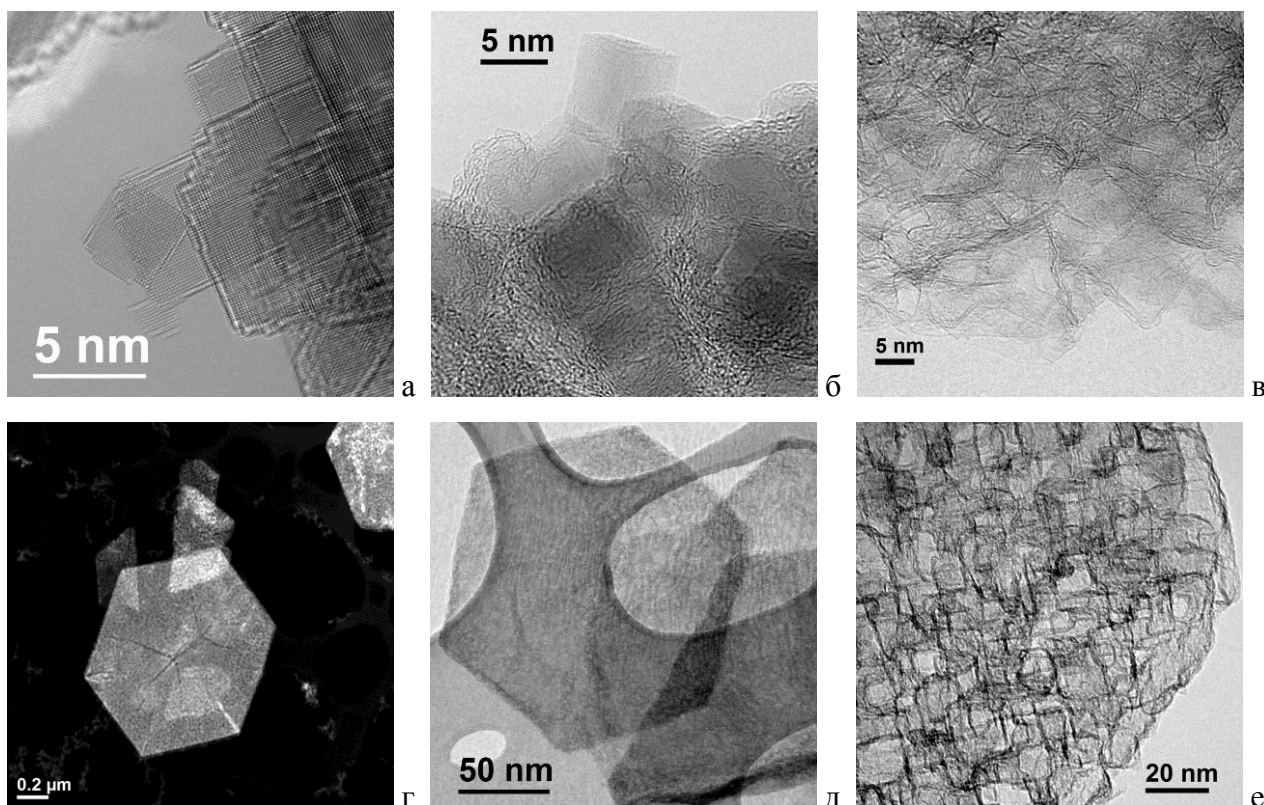


Рис. 4. РЭМ снимки: темплатной сажи (а-в) и НГ (г-е) на поверхности MgO различной морфологии.

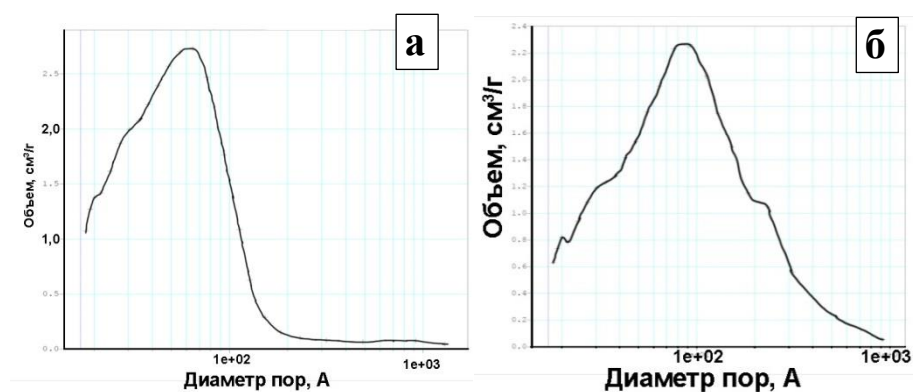


Рис. 5. Распределение пор для темплатной сажи (а) и НГ (б).

Рис. 6 демонстрирует ДТА УНТ на воздухе. Эффекты на кривых ДСК указывают на температуры начала и окончания окисления различных углеродных форм, а значения потерь массы на соответствующих участках термограмм - определяют их количество. Тепловые эффекты и соответствующие им изменения массы в интервале 300-400 °С указывают на окисление аморфных

УНТ на воздухе. Эффекты на кривых ДСК указывают на температуры начала и окончания окисления различных углеродных форм, а значения потерь массы на соответствующих участках термограмм - определяют их количество. Тепловые эффекты и соответствующие им изменения массы в интервале 300-400 °С указывают на окисление аморфных

форм углерода. Отсутствие эффектов для образца после предварительного отжига при 400 °С на воздухе доказывает полное удаление примесей данного типа. В интервале 400 – 700 °С протекает окисление α -УНТ. По величине остаточной массы после сгорания образца можно определить количество оксида металла (и самого металла, соответственно), а по температурам начала и окончания окисления УНТ – оценить их распределение по размерам (рис. 7): меньшей температуре окисления соответствуют меньшие по размеру УНТ (и наоборот).

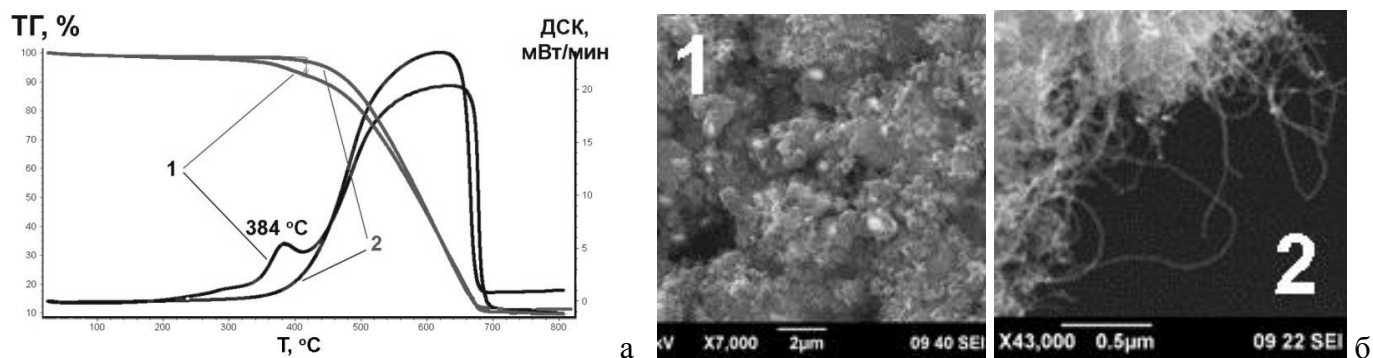


Рис. 6. Результаты ДТА и ДСК (а), РЭМ микрофотографии (б) исходных и отожженных α -УНТ.

Величина температурного интервала окисления свидетельствует об однородности материала: чем он шире, тем более разнороден продукт синтеза. Термограмма (рис. 7а) демонстрирует, что УНТ, окисляющиеся, преимущественно, в температурном интервале 460-600°С, обладают, на основании ПЭМ, цилиндрической структурой (рис. 7б). Более широкий интервал температур окисления (рис. 7в) связан, по данным ПЭМ, с присутствием в образце УНВ с толщинами от 100 нм.

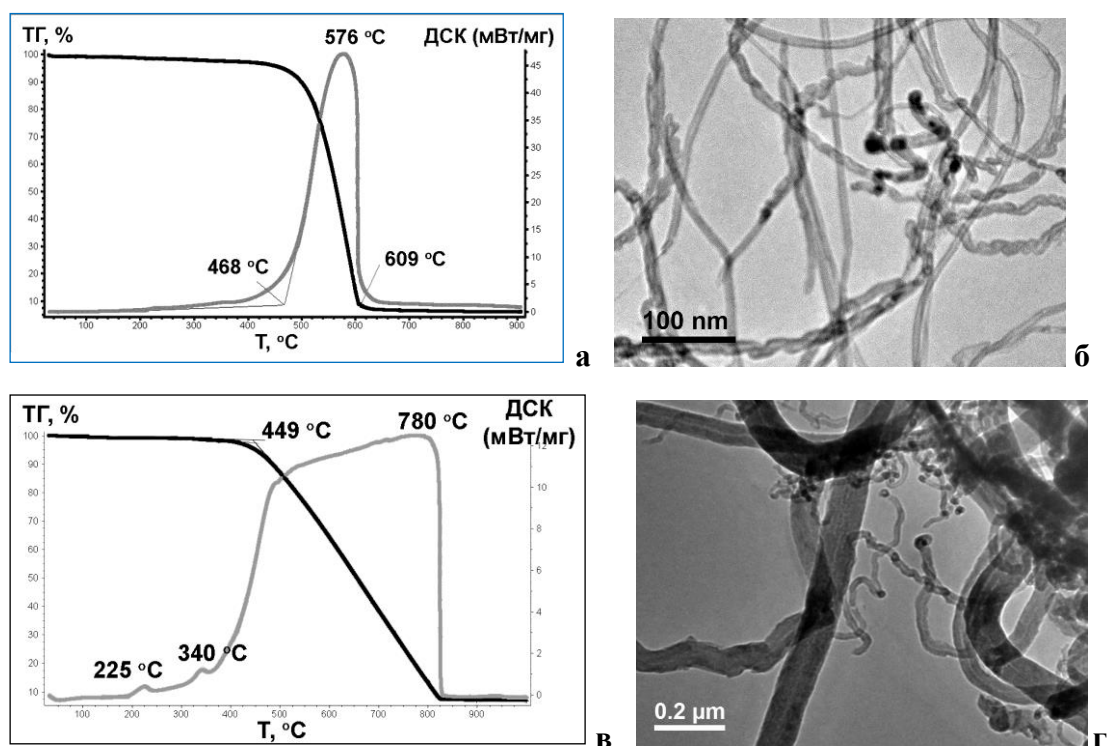


Рис. 7. Распределение α -УНТ по толщине: ДТА-ТГ (а, в) и ПЭМ (б, з).

Исследование полученных материалов методом спектроскопии комбинационного рассеяния позволяет сделать выводы о дефектности материала: соотношение интенсивностей основных линий спектра D/G максимально для ц-УНТ и уменьшается в ряду к-УНТ и УНВ. Соотношение интенсивностей G'/G весьма мало для ц-УНТ и возрастает для к-УНТ и УНВ. Данный факт свидетельствует о более совершенной структуре графеновых слоев в ц-УНТ и увеличении дефектности как самих слоев, так и их упаковки, в конических нанотрубках и волокнах.

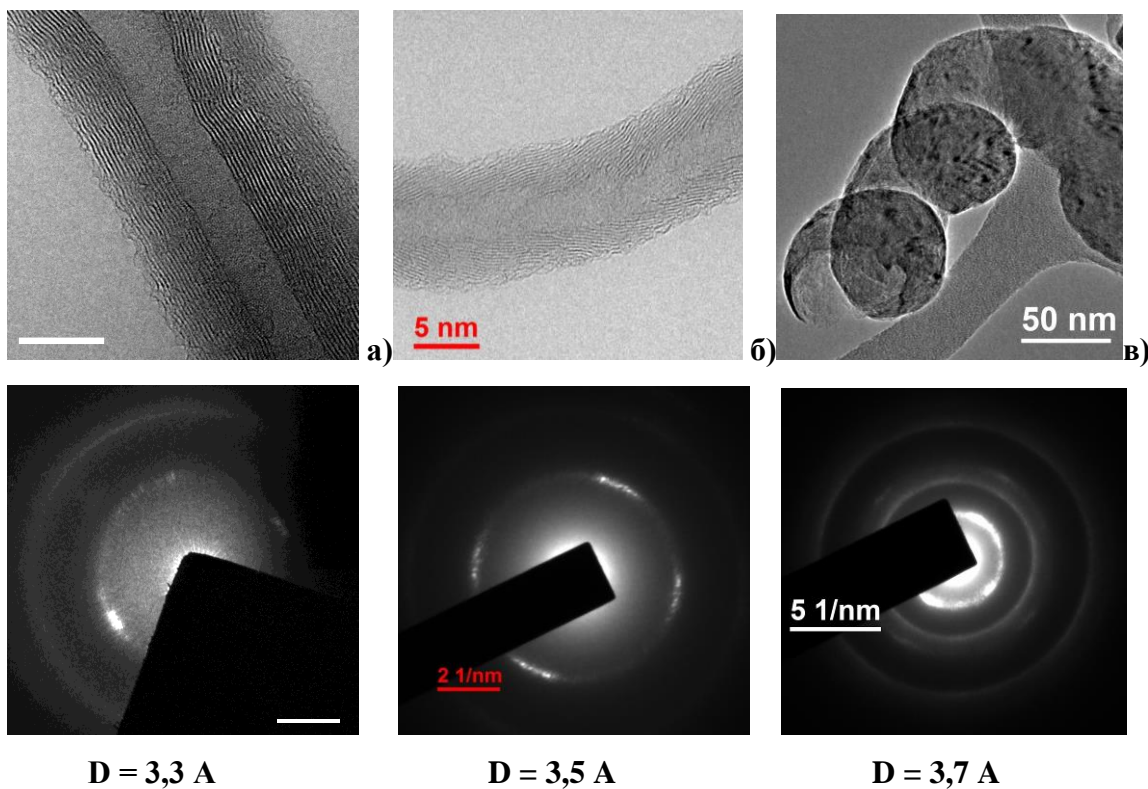
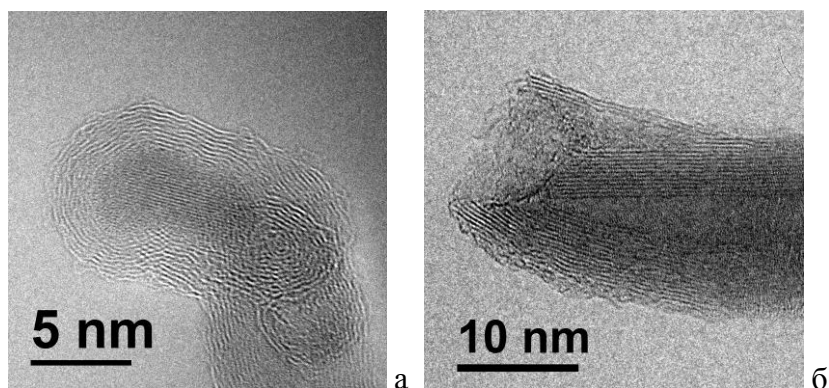


Рис. 8. ПЭМ изображения и микродифрактограммы: ц-УНТ (а), к-УНТ (б) и УНВ (в).

Эффективная при исследовании индивидуальных веществ спектроскопия КР для углеродных материалов демонстрирует лишь усредненный результат. ПЭМ высокого разрешения подтверждает данные КР, позволяя надежно установить структуру углеродного материала, его морфологические и размерные характеристики, оценить распределение пор по размерам. Так, рис. 8 демонстрирует, что межплоскостные расстояния в структуре ц-УНТ наиболее близки к графитовым и составляют величину $3,3 \text{ \AA}$, при этом ориентация плоскостей нарушена слабо. Видно также, что дефекты, в основном, представлены изгибом плоскостей и их обрывом в приповерхностных слоях. В структуре же к-УНТ межплоскостные расстояния увеличиваются незначительно, равно как и количество дефектов, что проявляется в отображении дифракционных колец. Структура же УНВ, по большей части, неупорядочена, что приводит к дифрактограмме, типичной для поликристаллического образца. Получаемые материалы содержат в своей структуре металлические или карбидные частицы, и их локализацию в УНТ и состав, особенно при низкой концентрации, можно установить регистрацией темнопольных изображений в СПЭМ режиме, характеризующимся высоким контрастом для атомов металлов на фоне углерода. Ре-

зультаты показывают, что металлические частицы в УНТ располагаются только двумя способами независимо от их строения – на конце и в канале трубки. В не имеющих канала УНВ, металл располагается лишь на концах и впоследствии легко удаляется кислотной обработкой.



Так, рис. 9 демонстрирует локализацию металлических частиц на конце α -УНТ до (а) и после (б) кислотной обработки. Стоит отметить, что в каналах κ -УНТ их практически не наблюдается. Рис. 10 демонстрирует

Рис. 9. ПЭМ изображения α -УНТ: до (а) и после (б) кислотной обработки.

темнопольные изображения, подтверждающие этот факт. Для большинства фундаментальных исследований необходимо также знать фазовое состояние металла, находящегося в канале УНТ. Для решения этой задачи эффективен метод электронной дифракции с наноразмерной области, которая позволяет установить фазовый состав частиц катализатора и присутствие возможных интермедиатов на границах раздела фаз.

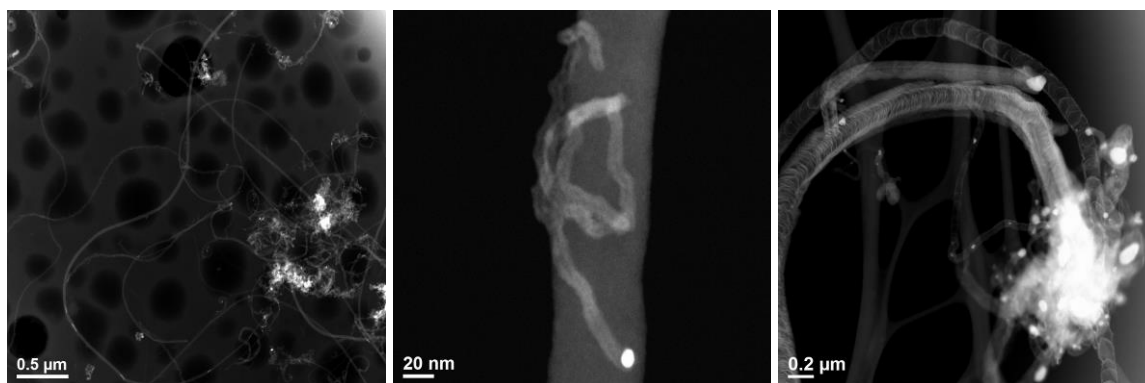


Рис. 10. Темнопольные СПЭМ изображения α -УНТ, κ -УНТ и УНВ до очистки.

Рис. 11 демонстрирует частицу металла в канале УНТ, и хотя ПЭМ в данном случае не позволяет разрешить кристаллическую решетку, электронная дифрактограмма этой частицы однозначно указывает на её кристалличность. Наличие рефлексов, отвечающих карбиду кобальта и чистому металлу, позволяет предположить сосуществование этих фаз. Можно предположить, что карбид покрывает металлическую наночастицу. При исследовании УНТ, полученных на нанесенном на оксид магния железном катализаторе, промотированном оксидом молибдена, особенно эффективен метод рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, который позволяет выявить наличие в материале биметаллических Co-Mo наночастиц (рис. 12). Результаты экспериментов демонстрируют их наличие лишь в каналах α -УНТ, на концах же трубок обнаружены только частицы кобальта.

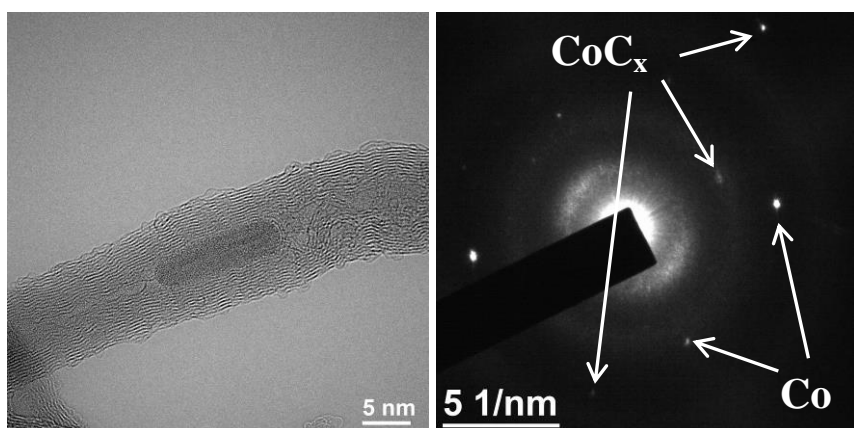


Рис. 11. Микрофотография металлической частицы в канале μ -УНТ и дифрактограмма с этой области.

стицы металла, и тогда их размер становится значительно меньше самой частицы катализатора.

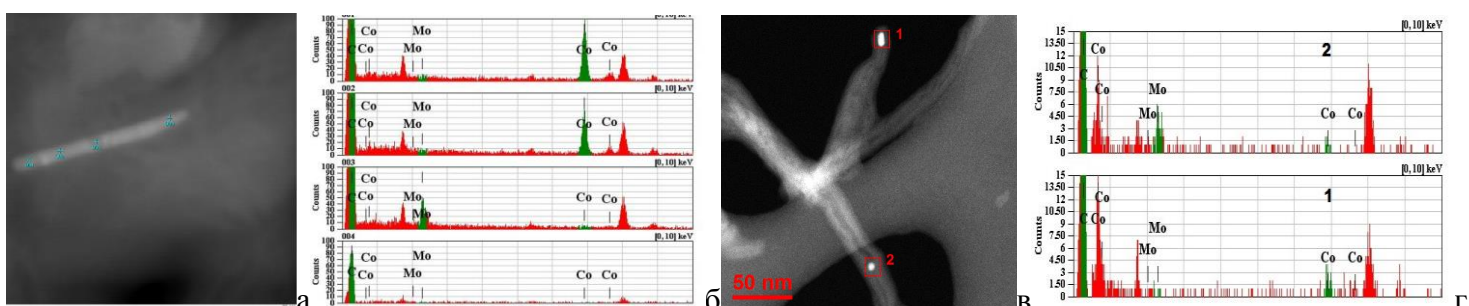


Рис. 12. СПЭМ изображения и EDX частиц: в канале (а,б) и на концах μ -УНТ (в,г).

Так, на рис. 13 показано образование углеродных нанолент и нановолокон.

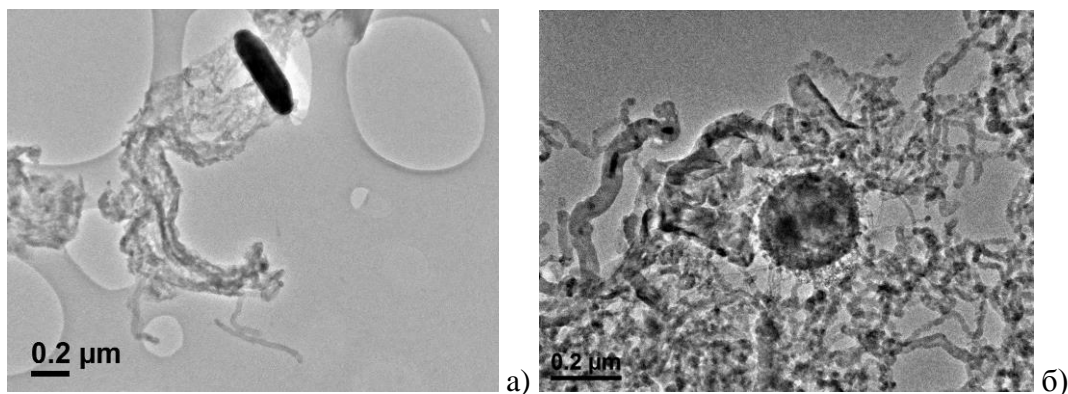


Рис. 13. РЭМ изображения ленточных образований (а) и нановолокон (б) на частице Fe-катализатора.

Для модификации поверхности наноматериалов и, при необходимости, более глубокой очистки от металла, применяют обработку в кислотах-окислителях, например, азотной, что также усиливает дефектообразование в материале. Так, конические УНТ, преимущественно, при окислении изменяют свою длину, УНВ и темплатная сажа претерпевают деструкцию, НГ ведет себя подобно нанотрубкам, но постепенно разрушаясь. Стоит отметить, что небольшое количество кислородсодержащих групп всегда присутствует на поверхности материала после синтеза ввиду реакции атомов углерода вблизи дефектов с кислородом воздуха.

Окисление углеродных материалов является одним из наиболее простых и эффективных методов введения функциональных групп. Изучение и выявление особенностей этого процесса позволяет получать необходимое количество кислородсодержащих групп с прогнозируемым распределением их по поверхности. Исходя из морфологии и строения углеродного скелета, можно предположить, что количество центров, доступных для окисления на поверхности цилиндрических нанотрубок, существенно меньше, чем у к-УНТ и, тем более, УНВ, где графеновые слои выходят на поверхность равномерно по всей длине. Поэтому механизм окисления ц-УНТ должен принципиально отличаться от к-УНТ и УНВ, которые, вероятно, окисляются равномерно с уменьшением толщины. Ввиду миграции кислорода по поверхности, когда выделяющийся CO_2 тут же взаимодействует с соседним активным центром, УНВ окисляются без образования заметного количества карбоксильных групп. Скорее всего, окисление, особенно в случае цилиндрических трубок, будет изменять и картину распределения пор по размерам. Поверхность ц-УНТ сформирована sp^2 -гибридными атомами углерода, дефекты в ней присутствуют лишь на концах – в местах сопряжения с наночастицами металла-катализатора и в единичных местах на поверхности. Именно они и будут подвергаться окислению. Поверхность же к-УНТ полностью состоит из совокупности «краевых» sp^3 -гибридных атомов углерода, что может обеспечить её равномерное окисление. Для проверки подобных предположений проводили контрастирование кислородсодержащих групп функционализированных материалов солями тулия, а также постадийное окисление ц-УНТ концентрированной азотной кислотой в течение 1-10 часов с интервалом 1 час. В этом случае термогравиметрический анализ показал, что потеря массы, происходящая до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере, возрастает с увеличением времени обработки от 1 до 5 часов, а затем остается неизменным в пределах 3%. ДСК не выявил четкой закономерности в температуре и величине тепловых эффектов от времени окисления. Методами ЭА и РФЭС определено содержание кислорода в полученных образцах (табл. 2). Тенденции в изменении содержания кислорода хорошо согласуются друг с другом.

Приведенные результаты могут свидетельствовать о том, что за 5 часов реакции в ц-УНТ практически все возможные центры оказываются окисленными и дальнейшего взаимодействия не происходит, либо, вероятно, имеет место уменьшение длины и толщины УНТ с формированием кислородсодержащих групп на открывающихся слоях.

Исследование различных образцов окисленных ц-УНТ методом ПЭМ позволило построить зависимости распределения толщины УНТ от времени окисления, что отражено на рис. 14 для 1, 4, 6 и 10 часов реакции.

Таблица 2. Содержание кислорода в окисленных α -УНТ.

Время окисления, ч	Содержание кислорода, ат.%		
	ЭА	ДТА	РФЭС
0	1,7	3,0	1,2
1	3,7	4,6	3,3
2	6,1	5,3	4,8
3	7,0	6,3	4,7
4	8,3	9,4	5,8
5	9,2	10,2	6,5
6	9,5	10,0	7,0
7	10,3	11,2	7,0
8	10,5	9,3	6,7
9	11,0	10,3	7,9
10	10,5	9,7	7,4

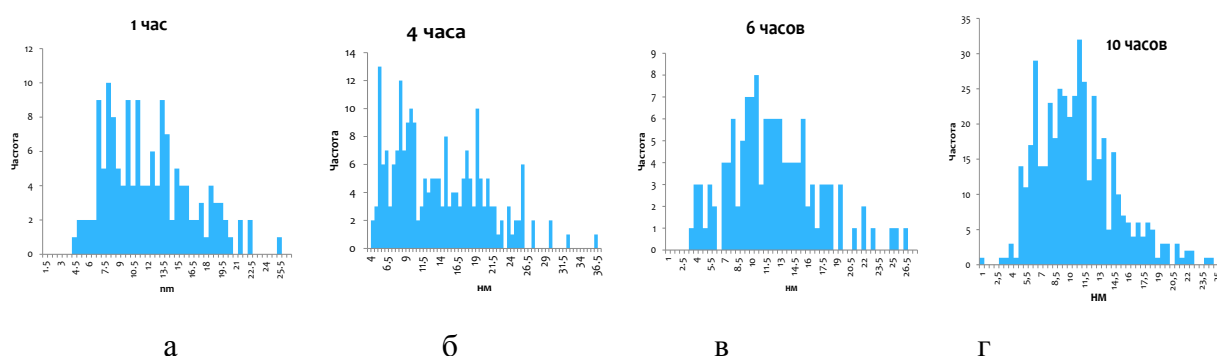


Рис. 14. Зависимость распределения α -УНТ по толщине от времени окисления: 1 час (а), 4 часа (б), 6 часов (в), 10 часов (г).

Изображения ПЭМ и гистограммы (рис.14) свидетельствуют, что за счет окисления в течении первых 4 часов уменьшается содержание фракции 7-20 нм, как правило, дефектных УНТ. В последующем относительное содержание фракций менее 7 нм и более 20 нм сокращается за счет окисления, в результате чего и увеличивается относительное содержание фракции 7-20 нм. Дальнейшее окисление приводит к сужению распределения и сдвигу его в сторону меньших размеров, за счет медленного окисления малодефектных УНТ.

Сравнение данных сорбтометрии для образцов α -УНТ до и после 10 часов окисления показывает, что удельная площадь поверхности уменьшилась с 306 до 280 м²/г. Характер распределения пор по размерам (рис. 15) свидетельствует о преобладании 3-10 нм пор в исходном образце и незначительном присутствии пор меньше 2 нм. В образце, окисленном в течении 10 часов, основная часть пор имеет размеры до 5 нм, причем около 50% из них - менее 2 нм; распределение существенно сдвинуто в сторону меньших размеров, по сравнению с исходным образцом.

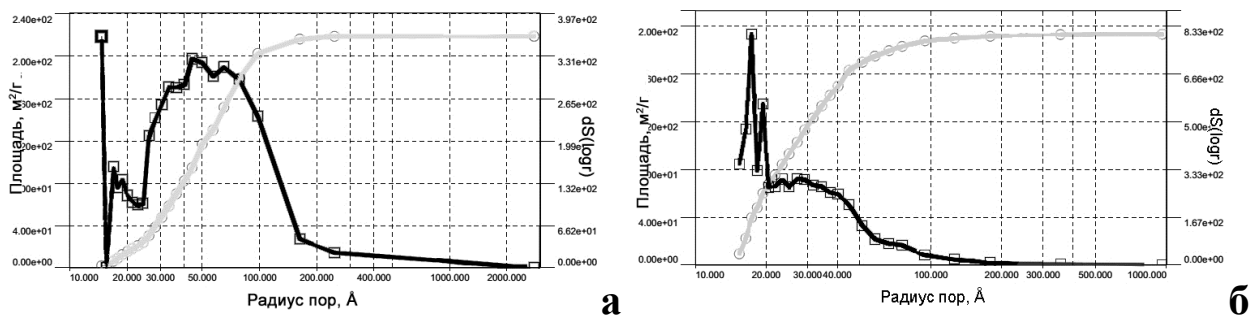


Рис. 15. Распределение пор по размерам: исходные μ -УНТ (а), μ -УНТ после 10 часов окисления (б).

Для выявления локализации кислородсодержащих групп на поверхности материалов предпринята попытка их **контрастирования солями тулия**. В виду близости атомных номеров углерода и кислорода их прямое наблюдение с помощью просвечивающей электронной микроскопии не представляется возможным. Также по причине малого содержания обнаружение их картированием спектральными методами требует высоких интенсивностей электронного пучка и/или длительной экспозиции. Это, как правило, приводит к деградации материала и удалению функциональных групп, а также тепловому дрейфу образца, что делает измерения крайне затруднительными. Для выявления характера расположения карбоксильных (и других кислородсодержащих) групп на поверхности функционализированных μ - и κ -УНТ предложено взаимодействие с хлоридом тулия в среде безводного ацетонитрила – более предпочтительное по сравнению с известной методикой контрастирования европием, в силу большей устойчивости комплексов с кислородсодержащими лигандами и отсутствия конкурирующего комплексообразования с водой.

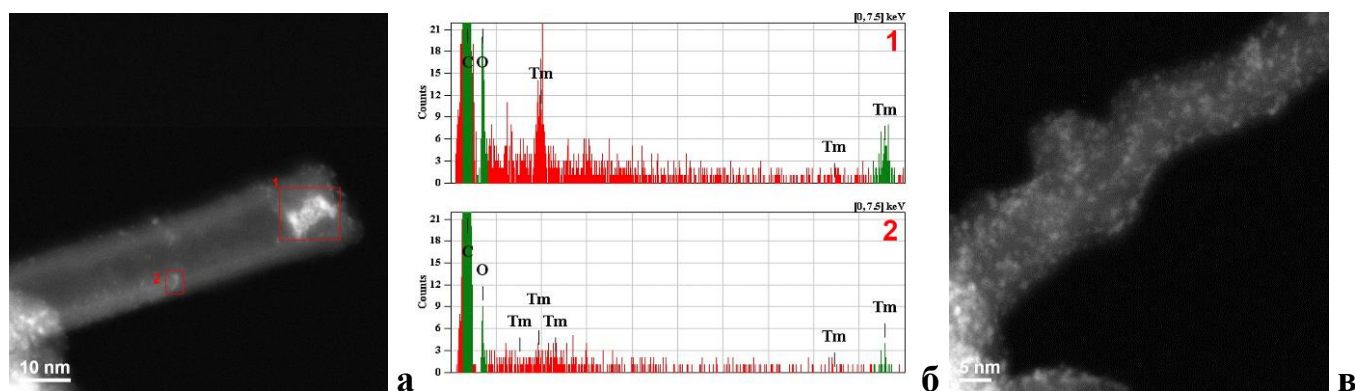


Рис. 16. Снимки HAADF окисленных μ -УНТ (а), κ -УНТ (в) после контрастирования Tm^{3+} , спектры EDX с отмеченных областей (б).

Исследование образцов карбоксилированных цилиндрических и конических углеродных нанотрубок методом просвечивающей электронной микроскопии проводилось в сканирующем режиме с использованием детектора электронов, рассеянных под большим углом (HAADF). Выявлено, что на μ -УНТ обнаруживаются островки локализации атомов тулия, находящиеся на концах или в местах дефектов на поверхности, что выражается в наблюдаемых светлых пятнах

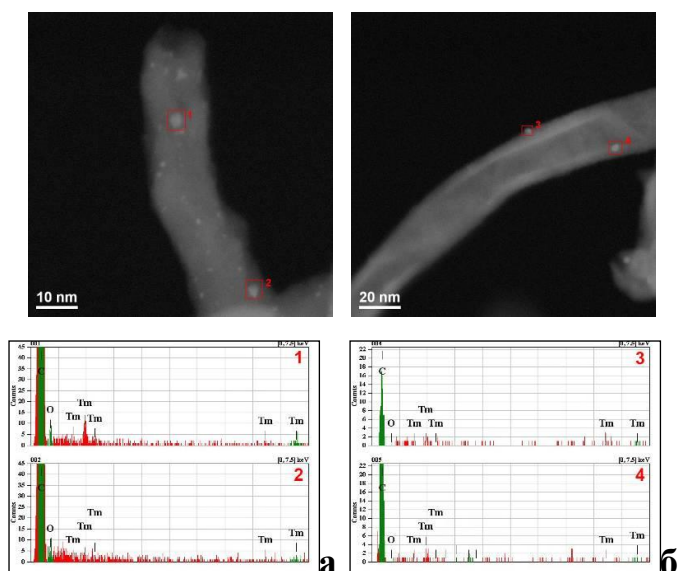


Рис. 17. Снимки HAADF и спектры EDX декарбоксилированных к-УНТ (а) и ц-УНТ (б).

на изображениях (рис. 16): EDX доказывает наличие металла. Для конических УНТ светлые фрагменты распределяются равномерно по поверхности трубки. Подобный эксперимент для декарбоксилированных УНТ выявил полное отсутствие мест локализации тулия на поверхности ц-УНТ и частичное - для к-УНТ (рис. 17). Полученные данные подтверждаются результатами ЭА и РФЭС и свидетельствуют об удалении кислородсодержащих групп при декарбоксилировании. Протекание этого процесса до конца затруднено для к-УНТ в силу особенностей в расположении графеновых слоев. Для сравнения контрастирование провели и в водном растворе нитрата тулия. Данные, полученные для к-УНТ, совпадают с результатами, полученными при контрастировании из безводного раствора: равномерное взаимодействие с ионами тулия и частичное сохранение их на поверхности при декарбоксилировании. Однако, для ц-УНТ локализация кислородсодержащих групп оказывается невозможной. Предположительно, ввиду их малого содержания преобладает конкурентное комплексообразование с водой. Использование же раствора Tm^{3+} в безводном ацетонитриле позволяет контрастировать даже небольшое количество карбоксильных групп (рис. 18).

лородсодержащих групп при декарбоксилировании. Протекание этого процесса до конца затруднено для к-УНТ в силу особенностей в расположении графеновых слоев.

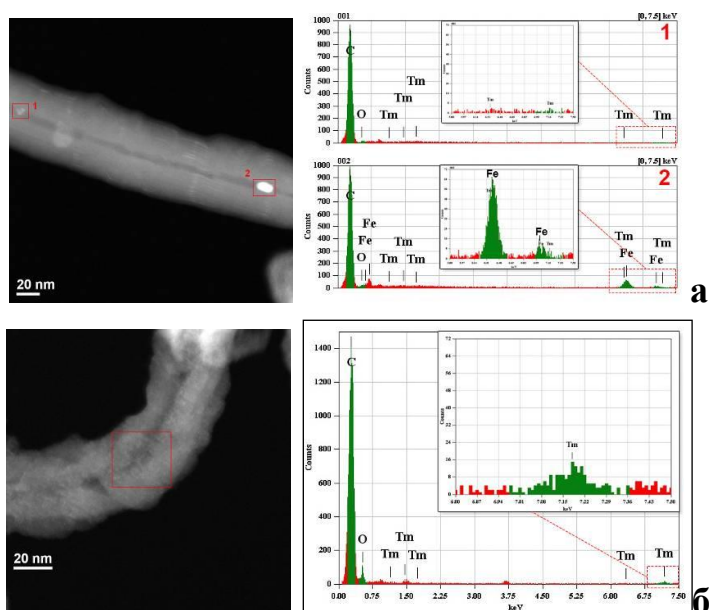


Рис. 18. Снимки HAADF и спектры EDX карбоксилированных ц-УНТ (а) и к-УНТ (б), контрастированных Tm^{3+} в водной среде

Упомянутое выше явление удаления кислородсодержащих групп с поверхности нанотрубок и последующие трансформации слоев углеродного материала позволили предложить **способ модификации нанотрубок**, заключающийся в формировании луковичнообразных фрагментов на их поверхности. Литературные данные свидетельствуют, что это может быть актуально, например, для стабилизации наночастиц металлических или оксидных катализаторов. Для увеличения дефектообразования на поверхности УНТ предпринято локальное окисление

нитратом кальция по следующей схеме: $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CaO} + \text{CO}_2 + 4\text{NO}_2$, $2\text{CaO} + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$. Рис. 19 демонстрирует равномерно распределенные по поверхности УНТ частицы нитрата кальция размером 5-30 нм и последующие трансформации.

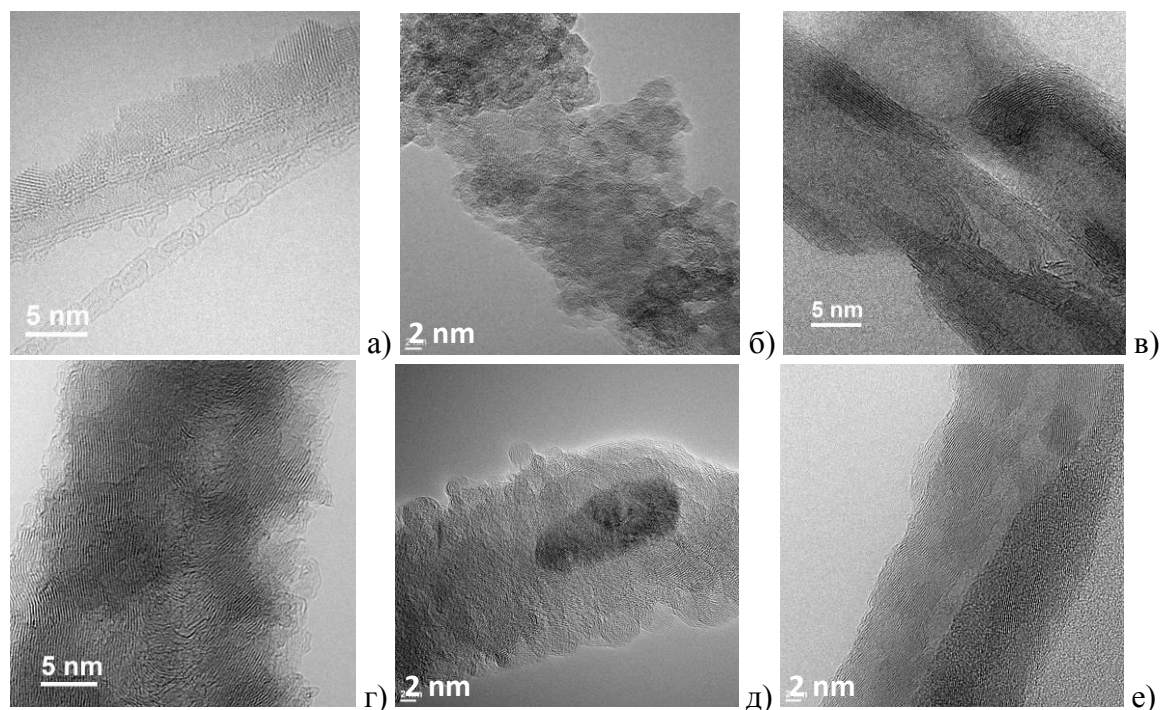


Рис. 19. Снимки ПЭМ μ -УНТ и κ -УНТ: с нанесенным $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (а, б), после удаления CaCO_3 (в, г), после отжига в атмосфере N_2 (д, е).

Стоит отметить, что находящийся на поверхности CaCO_3 препятствует наблюдению дефектов в УНТ, связанных с нарушением целостности углеродного скелета, что становится очевидным после его удаления (рис. 19 в, г): наблюдается локальное разрушение графеновых слоев вплоть до образования полостей, соразмерных с толщиной стенок УНТ. Последующий отжиг приводит к удалению большинства поверхностных кислородсодержащих групп и образованию луковичных структур. Предполагаемый механизм этого процесса заключается в переходе краевых атомов углерода в термодинамически более стабильное sp^2 -гибридное состояние. Для проверки этой гипотезы проводили *in situ* эксперимент с материалом, содержащим исходно только sp^3 -гибридные атомы углерода – ДНА. Исследование структуры исходных частиц методом ПЭМ показало, что они, в основном, имеют форму, близкую к сферической, однако встречаются и более сложные образования. Размер большинства из них составляет 4-6 нм. Установлено, что температура начала превращения составляет 940°C , а при 1350°C присутствие алмазных частиц уже установить не удастся. Рис. 20 демонстрирует, что дифракция исходных частиц типична для монокристаллов, в то время как после отжига можно зафиксировать различную ориентацию плоскостей, дифрактограммы от ЛУН состоят из уширенных колец, соответствующих графиту. Отдельных рефлексов при этом не наблюдается, что может свидетельствовать о полной трансформации.

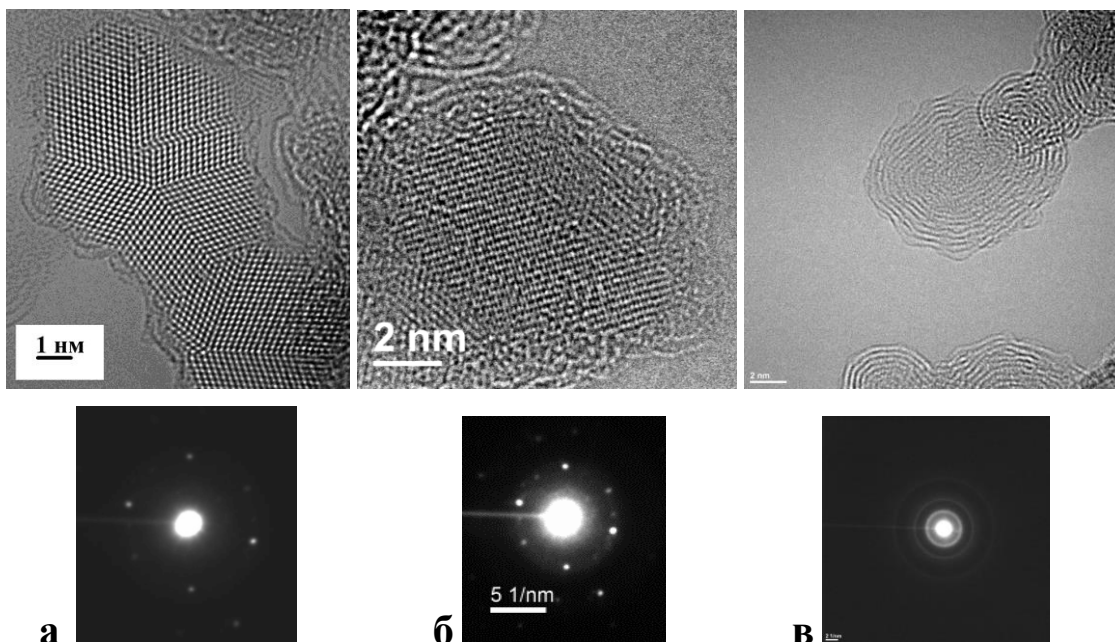


Рис. 20. ПЭМ изображения и электронные дифрактограммы: ДНА (а), ДНА при превращении в ЛУН (б), ЛУН после трансформации (в).

Тем не менее, в объемных образцах отжигом в вакууме сложно получить наночастицы, состоящие из алмазного ядра, покрытого несколькими графитовыми слоями. Однако, при нагреве алмазной наночастицы электронным пучком в колонне электронного микроскопа процессы графитизации могут привести к образованию подобной структуры: наблюдаемая наночастица содержит алмазное ядро, покрытое графитообразными слоями (рис. 21).

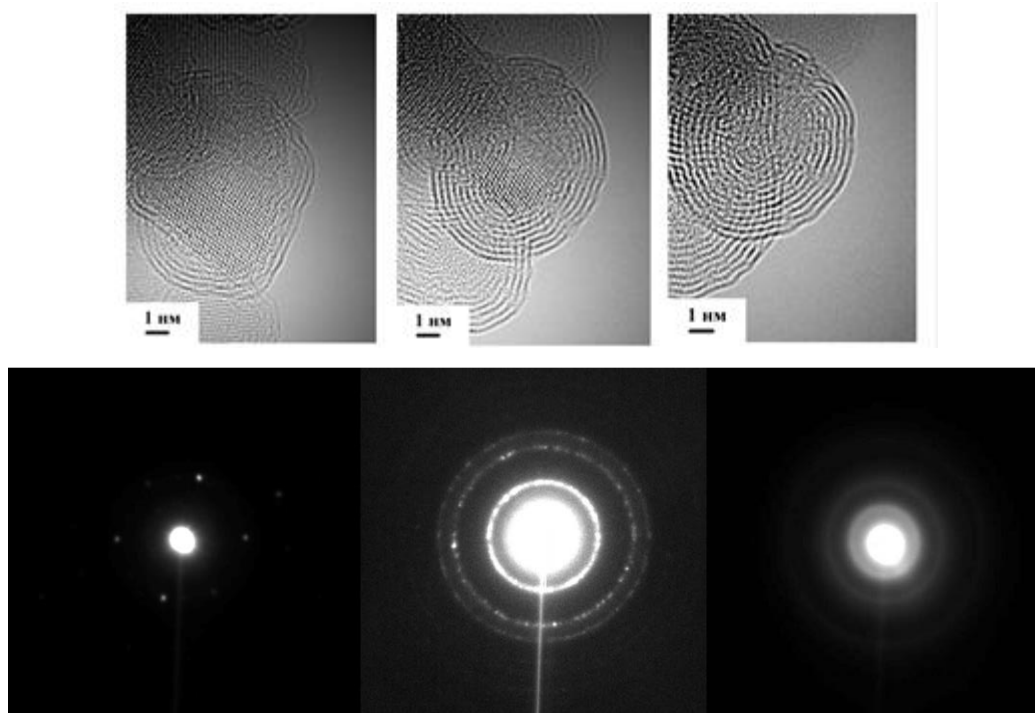


Рис. 21. Снимки ПЭМ и электронные дифрактограммы, полученные в процессе трансформации ДНА в ЛУН при нагревании электронным пучком в колонне микроскопа.

Выводы

1. Пиролизом углеводородного сырья с катализатором, вводимым в прекурсорную смесь и нанесенным на носитель, а также без его использования, синтезированы структурированные углеродные материалы: многостенные углеродные нанотрубки конической и цилиндрической структуры, углеродные нановолокна, темплатная сажа, малослойные наноразмерные графитовые фрагменты. Полученные с выходом до 98%, они всесторонне охарактеризованы методами РЭМ, ПЭМВР, спектроскопии КР и РФЭ, термическим и масс-спектральным, а также элементным анализом и низкотемпературной адсорбцией азота.
2. С использованием ПЭМ ВР, совмещенной со спектроскопией энергетических потерь электронов и энергодисперсионным рентгеноспектральным анализом, а также электронной дифракцией в наноразмерном пучке, показано, что при температурах 650-800°C с использованием катализатора образуются углеродные нанотрубки, причем при введении катализатора инъекцией прекурсорной смеси могут образовываться трубки как конической (Ni), так и цилиндрической (Fe/Mo) структуры, в то время как при синтезе на носителе образуются, преимущественно, УНТ последнего типа с меньшим числом дефектов. Частицы металла при этом локализуются, как правило, на концах трубок с образованием интерфазы карбида металла. При синтезе инъекцией также возможно заполнение внутреннего канала УНТ металлом, находящимся в кристаллическом состоянии, карбидной фазы при этом не обнаружено. При отсутствии катализатора на оксидном носителе пиролиз при более высоких температурах протекает с образованием, в зависимости от формы частиц (гексагональные пластины или их агломераты), малослойных наноразмерных графитовых фрагментов и темплатной сажи. Размер пор при этом регулируется морфологией оксидного носителя.
3. Показано, что кислотная очистка материала приводит к удалению лишь концевых наночастиц металла с анизотропных углеродных структур. При этом при использовании кислот-окислителей возможно формирование целого ряда кислородсодержащих групп на поверхности материала, выявить локализацию которых впервые предложено взаимодействием с солями тулия в среде осушенного ацетонитрила. Методом HAADF показано, что поверхность к-УНТ равномерно покрыта кислородсодержащими группами, в то время, как на ц-УНТ они локализуются, преимущественно, на концах трубок и в местах дефектов.
4. Установлено, что карбоксилирование ц-УНТ происходит, как правило, с уменьшением их толщины, в то время, как для к-УНТ процесс протекает с уменьшением длины трубок.

Максимальное содержание кислорода в материале достигается после 6 часовой обработки. Полного декарбонирования отжигом в вакууме для к-УНТ не достигается.

5. С использованием наноалмазов детонационного синтеза в качестве модельного объекта изучено формирование дефектов на поверхности УНТ при отжиге в вакууме после окислительной конверсии: путем *in situ* эксперимента показано образование луковичных углеродных наноструктур.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Попов В.А., Егоров А.В., Савилов С.В., Лунин В.В., Кайзер У., Ходос И.И., Вяселев О.М., Зайцев В.А., Сагалова Т.Б. О трансформации наноалмазов детонационного синтеза в луковичнообразные углеродные наночастицы при отжиге в вакууме // Яд. физика и инжиниринг, 2011. Т. 2. № 3. С. 252-260.
2. Yashina L.V., Eliseev A.A., Kharlamova M.V., Volykhov A.A., Egorov A.V., Savilov S.V., Lukashin A.V., Püttner, Belogorokhov A.I. Growth and Characterization of One-Dimensional SnTe Crystals within the Single-Walled Carbon Nanotube Channels // J. Phys. Chem. C. 2011. V.115. P. 3578–3586.
3. Шаляпина А.Я., Соловьева А.Ю., Запорожец М.А., Хохлов Э.М., Плотниченко В.Г., Савилов С.В., Егоров А.В., Николайчик В.И., Буслаева Е.Ю., Рустамова Е.Г., Авилов А.С., Губин С.П. Наночастицы оксида цинка на поверхности чешуек графена // Ж. неорг. хим. 2013, Т. 58. № 3. С. 354-360.
4. Savilov S.V., Ivanov A.S., Suslova E.V., Egorov A.V., Antonov P.E., Lunin V.V. New effective catalytic materials based on modified heterosubstituted multiwall carbon nanotubes // Adv. Mater. Res. 2012. V. 364. P. 444-449.
5. Иванова Т.М., Маслаков К.И., Савилов С.В., Иванов А.С., Егоров А.В., Линко Р.В., Лунин В.В. Изучение карбоксилированных и декарбоксилированных углеродных нанотрубок методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2013. № 3. С. 23-26.
6. Попов В.А., Егоров А.В., Савилов С.В., Лунин В.В., Кириченко А.Н., Денисов В.Н., Бланк В.Д., Вяселев О.М., Сагалова Т.Б. Особенности трансформации наноалмазов детонационного синтеза в луковичнообразные углеродные наночастицы // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. Т.11. С.20-29.
7. Савилов С.В., Егоров А.В., Попов В.А., Лунин В.В. Электронномикроскопическое и электроннодифракционное исследование структурированных углеродных материалов // XVIII Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. 2012. Черноголовка, Россия. Сборник тезисов. с. 113.
8. Егоров А.В., Савилов С.В. Использование ПЭМ для локализации кислородсодержащих групп на поверхности УНТ // Международная молодежная научная школа «Синтез, структура и динамика молекулярных систем». 2012. Москва. Сборник трудов. С. 87.
9. Ivanov A.S., Suslova E.V., Chernyak S.A., Egorov A.V., Antonov P.E., Savilov S.V., Lunin V.V. New Effective Catalytic Materials Based on Modified Multiwall Carbon Nanotubes // International

Conference for Nanomaterials Synthesis and Characterization. 2011. Selangor Malaysia. Book of abstracts. P. 175.

10. Egorov A.V., Savilov S.V., Lunin V.V. Electron Microscopy and Related Techniques in Study of Structured Carbon Materials // 1-st Annual World Congress of Advanced Materials. 2012. Beijing, China. Book of abstracts, P. 83.

11. Popov V.A., Egorov A.V., Savilov S.V., Lunin V.V., Khodos I.I., An investigation of nanodiamond and carbon onion structures by UNR-TEM methods // 4-th International Symposium "Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications". 2011. St.Petersburg, Russia. Book of abstracts. P. 147.

12. Левина А.О., Егоров А.В., Иванов А.С., Савилов С.В., Лунин В.В. Новые материалы на основе гетерозамещенных атомами азота и фосфора многостенных углеродных нанотрубок // Международная молодежная научная школа «Синтез, структура и динамика молекулярных систем». 2012. Сборник трудов. Стр. 152.

13. Сулова Е.В., Егоров А.В., Савилов С.В., Иванов А.С., Лунин В.В. Стабилизация наноразмерных металлов на поверхности УНТ // Российский конгресс по катализу «Роскатализ». 2011. Сборник трудов. Том II. С.167.

14. Черняк С.А., Сулова Е.В., Егоров А.В., Иванов А.С., Савилов С.В., Лунин В.В. Новые композитные каталитически активные материалы на основе модифицированных многостенных углеродных нанотрубок для восстановительной конверсии оксидов углерода // Российский конгресс по катализу «Роскатализ». 2011. Сборник трудов. Том II, с.176.

Благодарности.

При выполнении исследований использовано оборудование, приобретенное в рамках Программы развития Московского университета.

Автор выражает огромную благодарность с.н.с., к.х.н. Иванову А.С. и к.х.н. Черкасову Н.Б. за помощь в проведении экспериментальных исследований и консультации, к.х.н. Маслакову К.И. и Нестеровой Е.А. - за проведение РФЭС и интерпретацию полученных спектров, м.н.с. Райтман Е.А. - за проведение термического и элементного анализов, н.с. Черняку С.А. – за РЭМ исследования, к.х.н. Суловой Е.В., к.т.н. Попову В.А. и доценту Путляеву В.И. - за ценные замечания при анализе результатов работы, а также ООО «Глобал СО» и, лично, А.В. Асееву и М.Ю. Хорешко за многолетнее сотрудничество. Автор также крайне признателен к.х.н. Елисееву А.А., к.х.н. Гаршеву А.В., н.с. Архиповой Е.А., студентам и сотрудникам лаборатории КГЭ Химического факультета МГУ за постоянную поддержку и помощь; академику Лунину В.В. – за очень важные комментарии и обсуждение работы. Особую благодарность хотелось бы выразить научному руководителю работы - в.н.с. к.х.н. Савилову С.В.