ФИЗИКА

УДК 539.2

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-1-7-14

А.А. Бабаев¹, М.Е. Зобов¹, Е.И. Теруков², А.Г. Ткачев³

Получение и характеристика углеродных нановолокон

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук; Россия, 367003, г. Махачкала, ул. Ярагского, 94, babaev-arif@mail.ru;

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук; Россия, 194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26;

³ Тамбовский государственный технический университет; Россия, 392036, г. Тамбов, Тамбовская обл., ул. Ленинградская, 1

Представлены экспериментальные данные по агрегатным массивным клубкам (объемом до 1 см^{-3}) из углеродных нановолокон (УНВ) диаметром 35–40 и длиной 1000 нм. Приведены результаты исследования агрегации УНВ в микроскопическом и в макроскопическом масштабах. Приводятся результаты исследований углеродных нановолокон методом микрорамановской спектроскопии при различных энергиях возбуждения лазером $\lambda = 0.514\text{ мкм}$ и $\lambda = 0.630\text{ мкм}$. Исследовано поглощение в видимой и ультрафиолетовой областях, которое позволяет оценить работу выхода электронов из УНВ.

Ключевые слова: углеродные нановолокна, нанотрубки, комбинационное рассеяние света, агрегация.

Введение

Разработка эффективных технологий получения углеродных наноструктур (УНС) открывает широкие перспективы их применения в водородной энергетике – для создания водород-аккумулирующих материалов и электродов топливных элементов, в катализе – в качестве носителей катализаторов, в наноэлектронике – для создания одномерных проводников, наноразмерных транзисторов, холодных эмиттеров электронов и суперконденсаторов. Одним из наиболее перспективных методов синтеза УНС является каталитический пиролиз различных углеродсодержащих соединений. Метод позволяет получать УНС в больших количествах и вести направленный синтез УНС на катализаторах, равномерно нанесенных на различные подложки.

Проблемой при каталитическом синтезе УНС является получение углеродного материала высокой селективности желаемой структуры и с необходимыми физико-химическими характеристиками. Анализ литературных данных показывает, что на строение и свойства УНС существенное влияние оказывают химическая природа и размер частиц активного компонента катализатора, способы его закрепления на различных носителях (подложках), химическая природа и пористость носителя, давление, температура пиролиза, состав исходной газовой смеси, а также продолжительность процесса. Использование в качестве катализаторов бинарных смесей металлов,

металлических композитов или интерметаллических соединений, а также введение в состав катализатора различных добавок в ряде случаев изменяют эффективность процессов образования и роста УНС.

Особый интерес представляют композиты на основе полимера и углеродных нановолокон (УНВ). Рассматривались проблемы исследования электрических характеристик композитных материалов (более 250), полученных в результате добавления в полимерную матрицу углеродных нанотрубок (УНТ) до 10 % [1]. Авторы [2] исследовали механизм транспорта электронов между УНТ с различной хиральностью. Авторы [3] отмечают, что распределение расстояний между нанотрубками в точках контакта неоднородно. Проникновение между наполнителями одного слоя полимера приводит к уменьшению контактного сопротивления почти до величины сопротивления между нанотрубками, находящимися на ван-дер-ваальсовом расстоянии ($3.4 \text{ \AA}$) друг от друга [4]. Теплофизические свойства полимерного композита с большим содержанием УНТ (95 %) исследованы в работе [5]. Отметим, что УНТ и УНВ имеют специфические особенности.

В настоящей статье рассматривается получение УНВ с помощью оптических методов исследования и микроскопии. На основе этих УНВ и лаков были изготовлены композиты, которые обладают радиопоглощающими свойствами [6].

Экспериментальная часть

Немодифицированные углеродные наноматериалы (УНМ) получают в ООО «ТИТЦМ» в Тамбовском государственном техническом университете путём каталитического пиролиза метана на специальном образце подготовленной подложке с нанесенным на неё катализатором (никель) в виде мелкодисперсного порошка. Немодифицированные УНМ производителя ООО «ТИТЦМ» в сравнении с УНТ производителя Iljin Nanotech (Южная Корея) больше напоминает УНВ, а не нанотрубки. Поэтому в дальнейшем для его обозначения будет использоваться аббревиатура УНВ. Исследовался продукт, как непосредственно получаемый из реактора, так и очищенный, в первую очередь от примеси никеля, для чего проводилась обработка азотной кислотой. Зольность такого УНВ составляет приблизительно 1 %, преимущественно за счёт остаточного содержания никеля [7]. Полученные SEM и TEM изображения наноструктуры УНВ приведены на рис. 1.

Рис. 1. Данные электронной микроскопии немодифицированных УНВ: 1 – скрытая часть катализатора; 2 – центральная борозда, характерная для шевронного типа

Анализируя приведенные на рис. 1 изображения, можно сделать следующие выводы:

- размер УНВ составляет от 35 до 40 нм в поперечнике и до 1 мкм в длину. Сечение волокна определяется кристаллографией металлической подложки в соответствии с базовыми представлениями о процессе роста нановолокна;

- в исследуемом материале присутствует как параллельная структура, так и её шевронный тип. Для волокон параллельной структуры диаметр канала составляет 10–20 нм. Угол наклона графитовых плоскостей для шевронного типа близок к 45° ;

- в концевых участках углеродного волокна шевронного типа идентифицируются металлические частицы, происхождение которых объясняется захватом частиц катализатора при синтезе [8]. Оценка магнитной восприимчивости порошка УНВ показывает значение, соответствующее ферромагнитным включениям, то есть действительно присутствуют частицы Ni-катализатора.

В смеси двух типов УНВ, параллельного и шевронного, довольно трудно определить их относительное содержание. Непросто и физически разделить нановолокна по типу структуры. Для макроскопических количеств УНВ на сегодняшний день не разработано методов, позволяющих решить эту задачу. Одна из принципиальных сложностей в этом случае – сильно выраженная агрегация УНВ как в микроскопическом масштабе (что хорошо видно на ТЕМ-микрофотографии), так и в макроскопическом. Нановолокна быстро агрегируют в глобулы, увеличивающиеся со временем при хранении – как в виде порошка, так и в виде жидкости. Глобулы имеют высокую эластичность и существенную пористость: при насыпной плотности 0.4 г/см^3 пикнометрическая плотность составляет 1.6 г/см^3 .

Ниже приведены параметры использованных нами для сравнения импортных УНТ. Часть этих сведений принята по спецификациям производителя «Pijin Nanotech» (Южная Корея):

1. УНТ являются многостенными, с внешним диаметром 10–25 нм и длиной 10–50 нм;
2. пористость $0.47 \text{ см}^3/\text{г}$ и $0.83 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно по измерениям адсорбции и десорбции азота;
3. макроскопически усреднённая проводимость составляет от 0.3 до 2 мСм/см в зависимости от интенсивности прессовки порошка углеродных нанотрубок;
4. наблюдается микроскопическая агрегация нанотрубок, однако существенно менее выраженная, чем в случае УНВ.

Для характеристики УНВ существенную роль играет метод микрорамановской спектроскопии. Измеренные спектры получены для разных длин волн возбуждающего излучения $\lambda = 0.514 \text{ мкм}$ и $\lambda = 0.630 \text{ мкм}$. Изучение дисперсии рамановских спектральных линий позволяет делать более обоснованные выводы о свойствах УНВ. На рис. 2 приведена одна из характерных пар спектров.

Рис. 2. Микрорамановская спектроскопия УНВ, дисперсия спектров при возбуждении
 $a - \lambda = 0.514$ мкм, $b - \lambda = 0.63$ мкм

Пики в области $1320\text{--}1340\text{ см}^{-1}$, как правило, соотносят с алмазной sp^3 фазой (точное значение для алмаза – 1332 см^{-1}), однако надо принимать во внимание, что пиролитический графит имеет близкий пик 1355 см^{-1} [9].

По параметрам дисперсии можно установить, что наблюдаемая линия соответствует именно нанографиту, а не алмазной фазе. Это подтверждается и наличием сильной полосы $1574\text{--}1584\text{ см}^{-1}$, поскольку как монокристаллический, так и пиролитический графит обладают пиком 1580 см^{-1} [10].

Оптическая спектроскопия в видимой и ближней УФ областях позволяет оценить работу выхода электрона из УНВ. Полученные спектры характеризуются интенсивным пиком, соответствующим энергии порядка 5.0 эВ, а также несколькими менее интенсивными пиками меньшей энергии. Эти пики, вероятно, обусловлены дефектами структуры, природа которых пока не ясна. На рис. 3 приведён один из полученных спектров (экспериментальная зависимость аппроксимирована четырьмя гауссианами).

Как видим, для энергий выше 5.0 эВ наблюдается заметный спад интенсивности поглощения. Такие величины работы выхода у углеродных структур характерны и для графита, и для алмаза. Но, принимая во внимание ширину запрещённой зоны алмаза (которая редко оказывается ниже 6 эВ), высокая интенсивность поглощения вместе с высокой электропроводностью вполне уверенно идентифицирует графитовую фазу.

Высокая интенсивность пиков оптического поглощения, а также соответствующие данные микрорамановской спектроскопии указывают на содержание аморфного углерода.

Рис. 3. Спектр поглощения УНВ

Учитывая, что УНТ дают на микрорамановских спектрах линии, которые не наблюдаются в нашем случае, по совокупности полученных данных можно с уверенностью утверждать, что исследуемый наноматериал практически не содержит одностенных УНТ либо фуллеренов. В основном он состоит из УНВ.

Отдельный интерес представляет вопрос об агрегации УНВ как в микроскопическом, так и в макроскопическом масштабе. Представленные выше на рис. 1 изображения, полученные с помощью электронного микроскопа, дают картину взаимной организации УНВ в наномасштабе. В микромасштабе УНВ формируют плотные глобулы, состоящие из многократно переплетённых нановолокон, в целом образующих частицы размером в десятки микрон. Некоторые из типичных микрофотографий приведены на рис. 4.

Рис. 4. Микрофотографии частиц УНВ: размер кадра 100×75 мкм

Можно отметить неправильную форму наблюдаемых частиц, отсутствие выраженного рельефа (слабый рельеф, возможно, теряется из-за очень слабого отражения света большей частью поверхности частицы), наличие довольно ярких бликов с характерным графитовым блеском. Многие частицы имеют заметные «перетяжки», которые обычно образуются при слипании нескольких частиц более правильной

формы, близкой к сфере или эллипсу. На второй из приведенных на рис. 4 микрофотографий хорошо видна сравнительно небольшая частица, попавшая в фокус, на фоне нижележащей более массивной частицы. Характерно, что не наблюдается переходной области между этим «островком» и нижележащим массивным образованием, что должно свидетельствовать именно о слипании крупной и мелкой частиц, но не об изначальном существовании цельной частицы такой формы.

На макроскопическом уровне агрегация УНВ выглядит ещё интереснее. Был поставлен следующий опыт: в пространство между двумя плоскопараллельными стеклянными пластинами с зазором примерно 70 мкм была введена водная дисперсия УНВ, при этом торцы были закрыты для предотвращения испарения воды. В воду были добавлены те же сурфактанты и в той же концентрации, как при приготовлении композита на основе бутадиен-стирольного латекса. Через пять суток наблюдалась полная адсорбция воды нановолокнами, которые по мере поглощения воды выстраивались в фигуру, имеющую выраженный фрактальный характер (см. рис. 5).

Рис. 5. Макроскопическая самоорганизация УНВ: размер кадра 29×25 мм. Слева – фронтальная размерность контура фрагмента

В данном опыте установлено, что в закрытом объёме на поверхности УНВ происходят интенсивная адсорбция воды (с сурфактантами) и одновременная организация УНВ в сложную разветвлённую структуру. Для полимерных композитов довольно высокое содержание воды непосредственно на разветвлённой поверхности углеродного остова должно иметь существенное значение.

Заключение

В УНМ производителя ООО «ТИТЦМ» установлена сильная агрегация УНВ как в микроскопическом, так и в макроскопическом масштабе. На основании исследований УНВ методом микрорамоновской спектроскопии при различных энергиях можно с уверенностью утверждать, что данный наноматериал практически не содержит одностенных УНТ либо фуллеренов и в основном состоит из УНВ. Из полученных спектров в видимой и в ближней ультрафиолетовых областях сложные пики соответствуют энергии 4-х гауссианов, один из которых самый сильный – 5 эВ. Выявлена адсорбция воды нановолокнами, которые по мере поглощения воды выстраиваются в фигуру, имеющую выраженный фрактальный характер.

Литература

1. Елецкий А.В., Книжник А.А., Потапкин Б.В., Кенин Х.М. Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки // УФН. – 2015. – Т. 85, № 3. – С. 225–270.
2. Bell R., Payne M.C., Mostofi A.A. First-Principles Conductance Between Carbon Nanotubes // Phys. Rev. – 2014. – В 89. – P. 145426.
3. Panazzi G.J. et al. Atomistic modeling of charge transport across a carbon nanotube–polyethylene junction // Phys. Chem. – 2013. – С 117. – P. 8020–8027.
4. Grimaldi C. et al. Electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes-SU8 epoxy composites // Appl. Phys. Lett. – 2013. – № 102. – P. 223114.
5. Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К. Теплофизические свойства полимерного композита на основе углеродных многостенных нанотрубок, полученного методом электроспиннинга // ТВТ. – 2017. – Т. 55, № 2. – С. 1–5.
6. Теруков Е.И., Бабаев А.А., Ткачев А.Г., Жилина Д.В. Радиопоглощающие свойства полимерных композитов на основе шунгита и углеродного наноматериала Таунит «М» // ЖТФ. – 2018. – Т. 88, вып. 7. – С. 1075–1079.
7. Алексеев А.Г., Штагер Е.А., Козырев С.В. Физические основы технологии Stealth. – СПб.: ВВМ, 2007. – С. 138.
8. Золотухин И.В., Голев И.М., Маркова А.Е., Панин Ю.В., Соколов Ю.В., Ткачев А.Г., Негров В.Л. Некоторые свойства твердотельных фрактальных структур углеродных нановолокон // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32, вып. 5. – С. 28–32.
9. Ros T.G. Rhodium Complexes and Particles on Carbon Nanofibres: Surface Chemistry of Carbon nanofibres and Catalytic Properties of Supported Rhodium Species. – Utrecht: Proefschrift ter verkrijging van de graad van doctor aan de Universiteit Utrecht, 2002.
10. Андреев В.Д., Начальная Т.А., Созин Ю.И., Семенович В.А., Гончаров А.Ф., Габрусенок Е.В. Диагностика микроструктуры и фазового состава алмазных и алмазоподобных плёнок // Труды I Межд. семинара по алмазным плёнкам / Техника средств связи. – М., 1991. – С. 18–29.

Поступила в редакцию 18 февраля 2019 г.

UDC 539.2

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-1-7-14

Production and characterization of carbon nanofibers

A.A. Babaev¹, M.E. Zobov¹, E.I. Terukov², A.G. Tkachev³

¹ *Institute of Physics named after H.I. Amirkhanov Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences; Russia, 367003, Makhachkala, Yaragsky st., 94; babaev-arif@mail.ru;*

² *Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; Russia, 194021, St. Petersburg, Politechnicheskaya st., 26;*

³ *Tambov State Technical University; Russia, 392000, Tambov, Tambovskaya obl., Leningradskaya st., 1*

Experimental data on aggregate massive balls (up to 1 cm–3) of carbon nanofibers with a diameter of 35–40 and a length of 1000 nm are presented. The results of the aggregation of CNF study at the microscopic and macroscopic scales are given. The results of studies of carbon nanofibers by the method of Microharmonic spectroscopy at various excitation energies by a laser $\lambda = 0.514 \mu\text{m}$ and $\lambda = 0.630 \mu\text{m}$ are presented. Absorption in the visible and ultraviolet regions, allowing to estimate the work function of electrons from a CNF is given.

Keywords: carbon nanofibres, nanotubes, Raman scattering, aggregation.

Received 18 February, 2019