На правах рукописи

Насибулин Альберт Галийевич

Разработка технологий получения наноразмерных порошков и углеродных нанотрубок методом химического осаждения из газовой фазы

Специальность: 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Санкт-Петербург - 2011

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургском государственном политехническом университете» и Аалто Университете (г. Эспоо, Финляндия)

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
Толочко Олег Викторович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ
Чернозатонский Леонид Александрович

доктор технических наук, профессор
Попович Анатолий Анатолиевич

доктор химических наук, профессор
Чарыков Николай Александрович

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится «03» марта 2011 г. в 16.00 час. на заседании диссертационного совета Д 212.229.03 при ГОУВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29, химический корпус, аудитория 51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан «___» _____ 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:
доктор технических наук,
профессор Кондратьев С. Ю.

Актуальность темы. Успехи порошковой металлургии и композиционных материалов в последние годы связывают с уменьшением размеров исходных компонентов. Перспективы улучшения свойств материалов ожидают при их дальнейшем уменьшении до наноразмерных порошков, что объясняется значительным изменением физических и химических свойств наноразмерного вещества по сравнению с его макросостоянием. Основные причины этих отличий можно объяснить следующими факторами. При уменьшении размера частицы происходит увеличение доли поверхностных несвязанных атомов, что приводит к искажению кристаллической структуры у поверхности частиц, уменьшению содержания внутренних дефектов, изменению твердости и прочности, взаимодействию электронов со свободной поверхностью. При уменьшении размеров частиц реализуются квантовые ограничения, которые могут быть локализованы в одном направлении (для двухмерных систем), в двух направлениях (для одномерных систем) и в трех направлениях (для нульмерных систем). Таким образом, свойства нанопорошков определяются, как минимум, тремя составляющими: природой материала, размером и геометрией.

Метод химического осаждения из газовой фазы (chemical vapour deposition, CVD) является одним из наиболее эффективных и перспективных методов для производства наноразмерных материалов, включая сферические и одномерные нанопорошки (нанотрубки, нановолокна, наноусы). По сравнению с физическими методами синтеза, очевидным преимуществом метода осаждения из газовой фазы является возможность получения наноматериалов при относительно низких температурах и окружающем давлении. Этот метод позволяет приготовить слабоагрегированные порошки индивидуальных элементов и химических соединений различных размеров и геометрии. Однако для получения высококачественного ультрадисперсного порошка требуется высокая точность и контроль условий проведения синтеза, таких как температура, парциальные давления паров исходных веществ и газов, скорости нагревания и охлаждения.

В данной работе на основе метода химического осаждения из газовой фазы разработаны технологии получения нанопорошков различного состава и геометрии от сферических медь- и железосодержащих наночастиц до одномерных углеродных нанотрубок и нановолокон. Медь- и железосодержащие нанопорошки были выбраны благодаря их широкому применению во многих областях от медицины до электроники. Углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ) имеют уникальные механические, тепловые и электрические свойства. Важно отметить, что открытие УНТ относят к важнейшим достижениям материаловедения за последние 50 лет.

Целью работы является разработка технологий получения медь- и железосодержащих нанопорошков, УНТ или УНВ путем химического осаждения из газовой фазы, изучение механизмов их образования,

исследование химического состава, структуры, морфологии и свойств синтезированных материалов и демонстрация их возможных применений.

Поставленная цель работы достигалась путем решения **следующих задач**:

1. Разработка аэрозольных методов контролируемого получения медьсодержащих наноразмерных порошков и исследование механизмов их образования.
2. Исследование образования железосодержащих наноразмерных порошков при газофазном разложении пентакарбонила железа.
3. Разработка аэрозольных методов получения и исследование механизмов роста УНТ в контролируемых условиях, при которых образование каталитических частиц происходит либо путем газофазного разложения паров ферроцена, либо за счет нуклеации пересыщенных паров металла.
4. Разработка методов получения УНТ и УНВ на различных плоских подложках, а также на поверхности цементных частиц и медного порошка.
5. Изучение влияния экспериментальных параметров системы на химический состав, структуру, морфологию и свойства полученных материалов.
6. Разработка метода полуэмпирического построения фазовой диаграммы продуктов при газофазном разложении прекурсоров металлов.
7. Изучение физико-химических аспектов разложения прекурсоров металлов и формирования наноматериалов в газовой фазе.
8. Изучение возможных областей практического применения наноматериалов.

Достоверность и обоснованность результатов исследований и научных выводов подтверждается:

- применением современных точных приборов и инструментов;
- хорошей сходимостью теоретических и экспериментальных результатов;
- совпадением в пределах ошибки с результатами, известными из литературы.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Разработан метод полуэмпирического построения фазовой диаграммы кристаллических продуктов (наноразмерных порошков) при газофазном разложении прекурсоров металлов.
2. Разработан новый метод получения УНТ, основанный на введении каталитических частиц, полученных путем испарения с резистивно нагреваемой металлической нити, в реактор и их последующего смешивания с источником углерода.
3. Синтезирован новый гибридный углеродный наноматериал, нанопочки, состоящий из однослойных УНТ (ОУНТ) с ковалентно присоединенными к внешней стороне стенок фуллеренами.

4. Обнаружено явление спонтанной зарядки ОУНТ в газовой фазе, связанное с образованием пучков ОУНТ. На основании этого явления был разработан одностадийный процесс отделения и осаждения индивидуальных аэрозольных ОУНТ при температуре окружающей среды.
5. Изучены физико-химические закономерности образования УНТ при их получении аэрозольными методами и на плоских подложках.

Практическая ценность работы:

- Разработан метод получения медьсодержащих наноразмерных порошков различного состава и размера.
- Предложен новый метод получения однослойных и многослойных УНТ, при котором образование каталитических частиц происходит за счет нуклеации пересыщенных паров металла (метод раскаленной нити).
- Разработан метод получения ОУНТ, основанный на использовании разложения паров ферроцена, и реализован в виде действующих укрупненных установок в компании «Canatu Ltd.».
- Предложены способы применения УНТ, полученных аэрозольными методами, для создания электрически проводящих, гибких и прозрачных покрытий, которые могут быть использованы в качестве электродов, элементов транзисторов, лазерных поглотителей с насыщением и холодных полевых эмиттеров электронов.
- Предложен метод введения углеродных наноматериалов в матрицу, который позволил получить гибридные материалы - цементные частицы, покрытые УНВ, после гидратации которых образуется прочный и электрически проводящий цементный камень, и медные частицы, покрытые УНВ, после спекания которых происходит значительное увеличение твердости. Этот метод может применяться для упрочнения широкого круга материалов на основе металлической, металлокерамической и других матриц, а также для получения материалов с высокой электропроводностью.

Апробация работы.

Бóльшая часть материалов диссертационной работы была получена при выполнении исследовательских проектов в рамках грантов Академии Наук Финляндии «Новые углеродные наноматериалы: от фундаментальных исследований к применениям» № 128445, «Электронные свойства углеродных нанотрубок» № 205456, «Оптические свойства нанопочек» № 128495, «Углеродные нанотрубки для строительных композиционных материалов - новый подход к укреплению материалов на цементной основе» № 124283, «Синтез и исследование механизмов формирования однослойных углеродных нанотрубок» № 208995, в рамках европейского гранта «CNB - углеродные нанотрубки допированные бором и азотом» STREP проект № 033350 и Научного и технологического агентства Финляндии «Сети из углеродных нанотрубок для электронных устройств» № 417482, «Элементы памяти на основе молекулярной технологии» № 970/31/05, «Аэрозольный синтез

углеродных нанотрубок» № 1250/401/00, а также при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (грант № 02.740.11.5085).

Результаты работы докладывались на многих конференциях, научных семинарах и конгрессах, включая Международный конгресс по технологии частиц Partec 2001, март 27-29, 2001, Нюрнберг, Германия; Международный симпозиум по наночастицам: аэрозоли и материалы, июль 5-6, 2001, Пусан, Корея; Шестую Международную аэрозольную конференцию, сентябрь 9-13, 2002, Тайбэй, Тайвань; ECI конференцию «Газофазный синтез материалов IV», июнь 16-21, 2002, Барга, Италия; ECI конференцию «Наночастицы из газовой фазы синтеза для химических и биохимических приложений», август 8-13, 2004, Давос, Швейцария; Шестую Международную конференцую по науке и применению нанотрубок NT'05, 26 июня - 01 июля, 2005, Гетеборг, Швеция; Пятую Международную конференцию «Углерод: фундаментальные проблемы, материаловедение, технология», октябрь 12-20, 2006, Москва, Россия; Конгресс «Нанотехнологии в Северной Европе», май 16-18, 2006, Хельсинки, Финляндия; Международный конгресс по «Технологии частиц», 27-29 марта 2007, Нюрнберг, Германия; Семинар НАСА и Университета Райс по «Нуклеации и росту углеродных нанотрубок», 15-19 апреля 2007, каньон Орлиное гнездо, штат Техас, США; Девятую международную конференцию по «Вопросам науки и применения нанотрубок» 29 июня - 4 июля 2008, Монпелье, Франция; Конференцую IEEE «Нанотехнология материалов и устройств», 20-22 октября, 2008, Киото, Япония; Десятую международную конференцию по «Вопросам науки и применения нанотрубок», Пекин, Китай, 21-26 июня 2009.

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 56 работах, включая 50 статей в журналах, рекомендованных ВАК России, 1 монографию и 5 патентов.

Автор защищает. Диссертационная работа содержит следующие основные положения, которые выносятся на защиту:

1. Аэрозольный метод контролируемого получения медьсодержащих наноразмерных порошков путем газофазного разложения паров ацетилацетоната меди.
2. Аэрозольный метод получения УНТ, при котором образование каталитических частиц происходит путем газофазного разложения паров ферроцена.
3. Аэрозольный метод получения УНТ, при котором образование каталитических частиц происходит за счет нуклеации пересыщенных паров металла (метод раскаленной нити).
4. Метод получения дисперсии углеродных наноматериалов в матрице посредством роста УНВ и УНТ на поверхности матричных частиц для создания прочных и электрически проводящих композиционных материалов.

5. Результаты исследования влияния условий образования наноматериалов на их химический состав, структуру, морфологию и свойства.
6. Метод полуэмпирического построения фазовой диаграммы кристаллических продуктов при газофазном разложении прекурсоров металлов.
7. Новый наноматериал, углеродные нанопочки, представляющие собой ОУНТ, на внешней стороне стенок которых находятся ковалентно присоединенные фуллерены.
8. Результаты изучения физико-химических аспектов разложения прекурсоров металлов и формирования наноматериалов в газовой фазе.

Личный вклад автора состоит в разработке общей программы исследований и конкретных планов исследований, руководстве и участии в проведении экспериментов, анализе, интерпретации и обобщении результатов исследований.

Объем работы. Диссертация, включая иллюстрации, составляет 322 страницы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографии. Количество рисунков - 102, таблиц - 8, цитированной литературы - 347.

Содержание работы

Во введении обоснован выбор направлений исследования, сформулированы цель и задачи работы, показана новизна и практическая значимость результатов. Представлены основные положения, выносимые на защиту. Указан личный вклад автора в исследования, проведённые по теме диссертации.

ГЛАВА I. Современное состояние методов получения наноразмерных порошков и УНТ

В первой главе рассмотрены свойства и методы получения металлсодержащих нанопорошков и УНТ. Рассмотрено современное состояние синтеза УНТ и их применений. На основании проведенного обзора методов получения наноразмерных порошков и УНТ был сделан вывод о важности и актуальности разработок технологий получения наноматериалов методом химического осаждения из газовой фазы. Сформулированы задачи исследования диссертации.

ГЛАВА II. Методы исследования

Во второй главе описаны методы исследования структуры химического и фазового состава наноматериалов, используемые в диссертационной работе: просвечивающая электронная (ПЭМ), сканирующая электронная (СЭМ), атомно-силовая (АСМ) и сканирующая туннельная (СТМ) микроскопии, рентгеноструктурный анализ (РСА), комбинационное рассеяние (КР) света, спектроскопия оптического поглощения света и термогравиметрический

анализ (ТГА). В главе также описаны инструменты и методика проведения аэрозольных измерений.

ГЛАВА III. Получение наноразмерных порошков методом химического осаждения из газовой фазы при разложении ацетилацетоната меди и пентакарбонила железа

В третьей главе изложены экспериментальные результаты по получению медных и оксидномедных нанопорошков при разложении ацетилацетоната меди, $Cu(acac)_2$, в инертной атмосфере азота, а также в присутствии реагентов H_2, паров H_2O, O_2 и CO. Образование наночастиц Cu, Cu_2O и CuO было изучено при газофазном разложения прекурсора в ламинарном поточном реакторе при атмосферном давлении. Экспериментальная установка, которая состояла из насытителя газа-носителя парами прекурсора металла (1), ламинаризатора газового потока (2), и печи (3), показана на рис. 1. Насытитель и ламинаризатор изготовлены из нержавеющей стали. В качестве реактора использовалась керамическая труба с внутренним диаметром 22 мм, помещенная в печь.

При проведении эксперимента одновременно были использованы два вида газов-носителей. Первый (4) - азот, для насыщения парами $Cu(acac)_2$, второй (5) - либо азот, содержащий реагент (пары воды и водород), либо чистый реагент (кислород и монооксид углерода). Ввиду того, что кислород и монооксид углерода не реагируют с твердым прекурсором при температурах испарения, то эти газы использовались для насыщения потока парами $Cu(acac)_2$ в насытителе. Чтобы проверить возможность реакции между парами воды и прекурсором, использовался сосуд, заполненный водой, для барботирования газов (6) при комнатной температуре. Реагент вводился в установку отдельно от потока паров $Cu(acac)_2$ через трубу из нержавеющей стали (толщина стенок 1 мм) с внутренним диаметром 11 мм. В реакторе потоки смешивались и нагревались. Эксперименты были выполнены в диапазоне давления пара прекурсора P_{prec} =

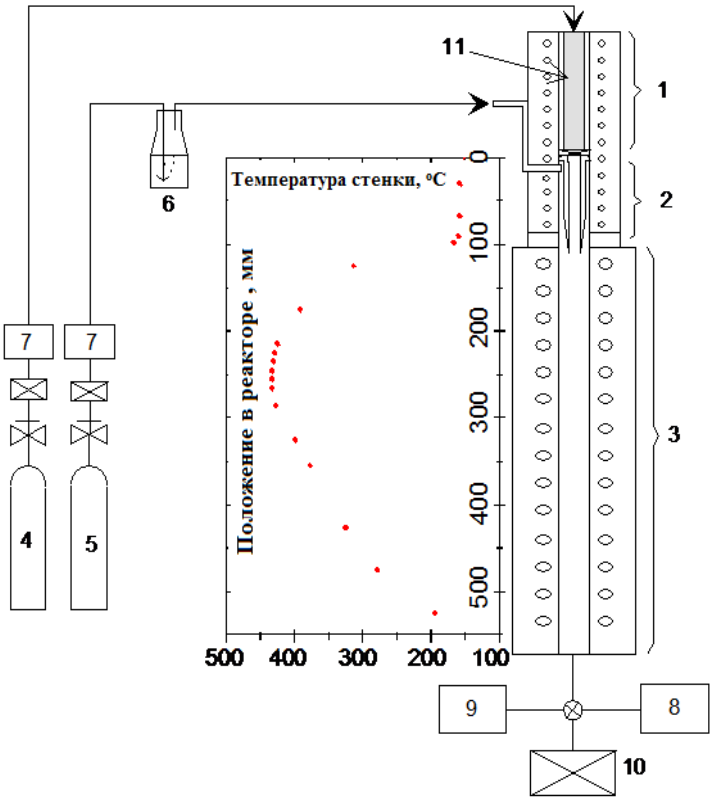

Рис. 1. Схема экспериментальной установки и температурный профиль в реакторе при температуре реактора 432 °C.

0,06 - 44 Па при температурах реактора от 432 до 1216 °С. Газовые расходы задавались с помощью регуляторов (7). Распределения аэрозольных частиц по размерам в диапазоне 2 - 200 нм были получены с помощью дифференциального анализатора подвижности (ДАП) (8).

В инертной атмосфере азота при температурах реактора 432 и 596 °С получены кристаллические частицы меди. При температуре реактора 705 °С продукт разложения зависит от давления пара прекурсора: частицы меди образовывались при давлениях пара выше 10 Па, оксид меди (I) - при давлениях ниже 1 Па, и смесь металла и его оксидов - при промежуточных давлениях пара. Установлено, что присутствие водорода не влияет на скорость разложения, но предотвращает формирование оксидов меди.

Наиболее благоприятные условия для разложения прекурсора создаются при введении в систему водяного пара. Размер частиц зависит от давления прекурсора P_{prec}: геометрический средний диаметр D_p = 27,3 нм (геометрическое стандартное отклонение σ_g = 1,34) был получен при P_{prec} = 6 Па; D_p = 15,6 нм (σ_g = 1,35) при P_{prec} = 1,9 Па; D_p = 5,2 нм (σ_g = 1,33) согласно электронным снимкам и D_p = 6,1 нм (σ_g = 1,35) по ДАП измерениям при P_{prec} = 0,13 Па, и D_p = 4,2 нм (σ_g = 1,19) при P_{prec} = 0,07 Па по ДАП измерениям.

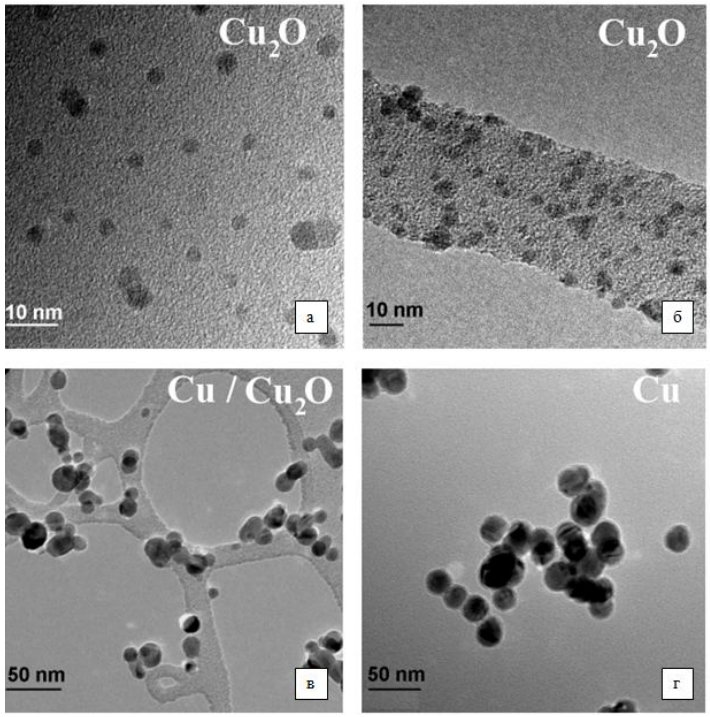

Рис. 2. ПЭМ изображения частиц, образующихся в системе $Cu(acac)_2$ - H_2O - N_2 при t_{furn} = 432 °С. Давление пара прекурсора P_{Prec}: а) 0,07 Па; б) 0,13 Па; в) 1,9 Па; г) 6 Па.

Был предложен механизм разложения $Cu(acac)_2$ в присутствии воды, состоящий из следующих стадий: формирование газообразного гидратного комплекса; переход протона от координационной воды к лиганду; освобождение газообразного ацетилацетона; частичное разрушение (окисление) лигандов и реакция восстановления Cu^{2+} до Cu^0.

При уменьшении давления пара прекурсора от 6 Па до 0,13 Па (t_{furn} = 432 °С), а также при увеличении температуры до 705 °С при P_{prec} = 6 Па состав сформированных частиц изменялся от меди до оксида меди (I) (рис. 2). Для объяснения экспериментальных результатов, предложена модель построения полуэмпирической фазовой диаграммы кристаллических продуктов разложения прекурсора.

Модель основана на термодинамических расчетах и предполагает, что рост кристаллической фазы чистой меди и ее оксидов в условиях эксперимента происходит за счет присоединения димеров меди (Cu_2). Формирование частиц оксида меди (I) можно представить как результат поверхностной реакции паров воды и Cu_2:

$$Cu_2(г) + H_2O(г) \Leftrightarrow Cu_2O(т) + H_2(г),\ \Delta H = -395\ кДж/моль. \quad (1)$$

Если поток молекул воды (j_{H_2O}) из газовой фазы на поверхность растущей частицы превышает поток молекул димера меди (j_{Cu_2}), то появляются условия для формирования частиц оксида меди (I), в противном случае наблюдается образование частиц меди. Таким образом, при изменении соотношения этих двух потоков возможен переход от образования одного продукта к образованию другого. При данной температуре T потоки могут быть определены как

$$j_{Cu_2} = \frac{P_{Cu_2}}{\sqrt{2\pi m_{Cu_2} k_B T}} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right), \quad (2)$$

$$j_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{\sqrt{2\pi m_{H_2O} k_B T}} \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right), \quad (3)$$

где m_{Cu_2} и m_{H_2O} - молекулярные массы Cu_2 и H_2O, соответственно; k_B - постоянная Больцмана; E_1 и E_2 - энергетические барьеры, которые необходимо преодолеть молекулам Cu_2 и H_2O для участия в поверхностной реакции (1). Конечная формула для расчетов линии с заданным содержанием Cu_2O (f) выглядит следующим образом:

$$\frac{\sqrt{1+8K_p f P^*_{prec}} - 1}{2\left(\sqrt{1+8K_p f P^*_{prec}} + 1\right)} \frac{f P^*_{prec}}{\sqrt{m_{Cu_2}}} = \frac{P_{H_2O}}{\sqrt{m_{H_2O}}} \exp\left(-\frac{E_o}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где $E_o = E_2 - E_1 = 86{,}2$ кДж/моль, величина которая была оценена на основе экспериментальных данных для количества оксида меди (I) ≤ 0,2 % (вес.), что соответствует $f = 1{,}78 \cdot 10^{-3}$. Уравнение (4) можно использовать и для расчетов другой граничной линии с содержанием оксида меди (I) 99,8 % (вес). Как видно из рис. 3а, расчетная диаграмма хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

В присутствии кислорода образуются кристаллические наночастицы оксида меди (I) и оксида меди (II). Размер полученных индивидуальных частиц зависит от экспериментальных условий и изменяется от 10 до 200 нм. Найдено, что введение кислорода в газовую смесь увеличивает скорость разложения и устраняет примеси недоразложившегося прекурсора из продукта. Состав продуктов разложения прекурсора зависит от концентрации кислорода в газовой смеси и температуры: увеличение концентрации кислорода и температуры ведет к образованию наиболее термодинамически устойчивой кристаллической фазы - оксида меди (II). Для объяснения

экспериментальных результатов предложена модель, принимающая во внимание детальный механизм химических реакций в ходе формирования частиц. Данная модель позволяет построить динамическую фазовую диаграмму конденсированных продуктов, образованных в процессе разложения. Диаграмма хорошо согласуется с экспериментальными результатами (рис. 3б).

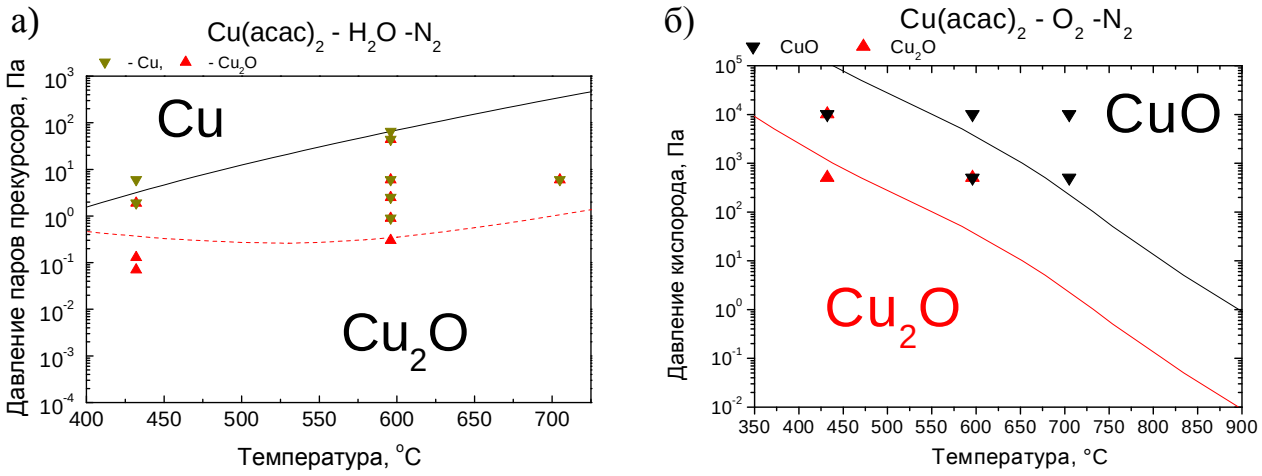

Рис. 3. Фазовые диаграммы кристаллических продуктов, образующихся в процессе разложения $Cu(acac)_2$ в присутствии а) паров воды и б) кислорода.

Разложение ацетилацетоната меди (II) в присутствии монооксида углерода приводит к образованию частиц меди. Другим важным продуктом реакции при самой высокой температуре эксперимента (1216 °C) являются углеродные луковичные частицы, которые имеют размер от 5 до 30 нм в диаметре и формируются из концентрических углеродных слоёв, окружающих полое ядро. На основании экспериментальных результатов предложен механизм образования углеродных луковичных частиц.

Наноразмерные порошки системы железо-углерод были получены в результате газофазного разложения пентакарбонила железа в потоке монооксида углерода. Средний размер частиц увеличивается от 13 до 70 нм при увеличении температуры и уменьшении времени реакции. В зависимости от условий эксперимента состав продуктов реакции изменяется в широких пределах. Были получены нанокапсулы на базе твердых растворов углерода в ОЦК и ГЦК решетке железа, покрытых углеродом в виде сажи или графита, и цементита в различных соотношениях. Экспериментально определены области получения различных продуктов реакции в зависимости от температуры реактора и расхода монооксида углерода. Предложенный метод полуэмпирического построения фазовой диаграммы продуктов разложения (для медьсодержащих частиц) был успешно применен для описания экспериментально наблюдаемых закономерностей процесса образования железосодержащих продуктов.

ГЛАВА IV. Аэрозольное получение углеродных нанотрубок

В четвертой главе описаны разработанные технологии аэрозольного получения УНТ. Представлены два аэрозольных метода синтеза ОУНТ, отличающиеся способами приготовления каталитических частиц. Первый метод основан на образовании частиц путем разложения паров ферроцена, а второй - на использовании раскаленной нити (рис. 4). Ферроцен испаряется при комнатной температуре, при прохождении потока CO (при расходе газа 300 $см^3 \cdot мин^{-1}$) через картридж, заполненный порошками ферроцена и диоксида кремния (инертный наполнитель). Поток, содержащий пары ферроцена (с парциальным давлением 0,8 Па), поступает в керамическую трубу (с внутренним диаметром 22 мм) через охлаждаемый водой патрубок в зону высоких температур и смешивается с дополнительным потоком CO (с расходом 100 $см^3 \cdot мин^{-1}$). Выход патрубка (24 ^oC) находится в области реактора, стенки которого имеют температуру около 700 °C, что обеспечивает большой температурный градиент необходимый для быстрого нагрева парогазовой смеси и роста наночастиц катализатора.

Метод, основанный на использовании раскаленной нити, позволяет получать, как однослойные, так и многослойные УНТ. Данный метод основан

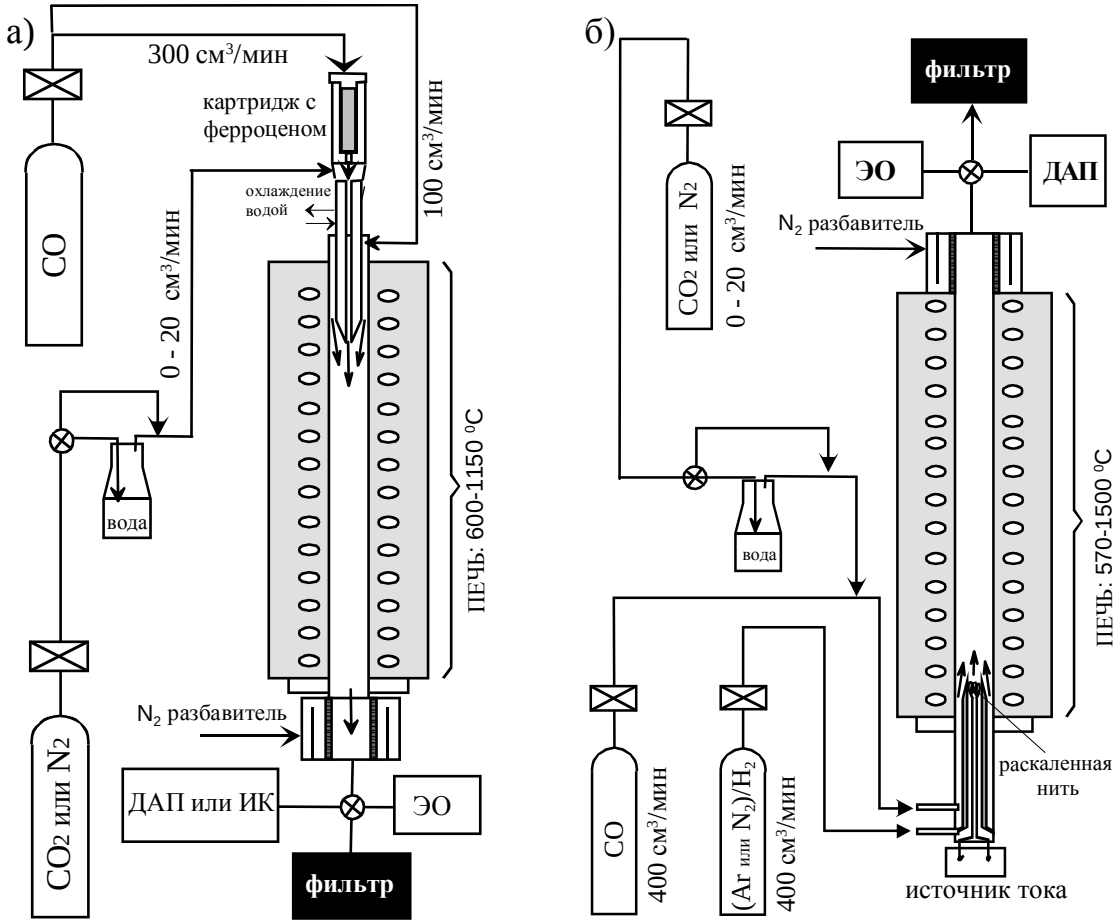

Рис. 4. Схематичное представление экспериментальной установки для синтеза ОУНТ а) методом разложения паров ферроцена и б) методом раскаленной нити.

на получении частиц катализатора путем испарения с резистивно нагреваемой железной нити (0,25 мм в диаметре) и последующего охлаждения пара, что приводит к нуклеации пересыщенного пара, его конденсации на кластерах и их коалесценции. Полученные таким образом каталитические частицы вводились в реактор и смешивались с источником углерода. Для этого в качестве реактора использовалась керамическая трубка с внутренним диаметром 22 мм, расположенная внутри печи. Раскаленная нить помещалась внутри керамической трубы с внешним и внутренним диаметрами 13 и 9 мм, соответственно, и находилась внутри реактора в области температуры стенки около 400 ºС. Железные частицы поступали в реактор с газовой смесью N_2/H_2 (или Ar/H_2) с молярным соотношением компонентов 93/7 при расходе 400 $см^3 \cdot мин^{-1}$ и смешивались с внешним потоком CO (400 $см^3 \cdot мин^{-1}$). Среднее время пребывания продуктов синтеза внутри горячей зоны реактора составляло около 2-3 с. На выходе из реактора, в целях предотвращения осаждения продуктов на стенках, поток разбавлялся азотом (12 $л \cdot мин^{-1}$) через пористую трубку.

ОУНТ, полученные этими методами, собираются либо путем фильтрования потока для макроскопических исследований, либо с использованием электрофильтра для последующих исследований методами ПЭМ и СЭМ.

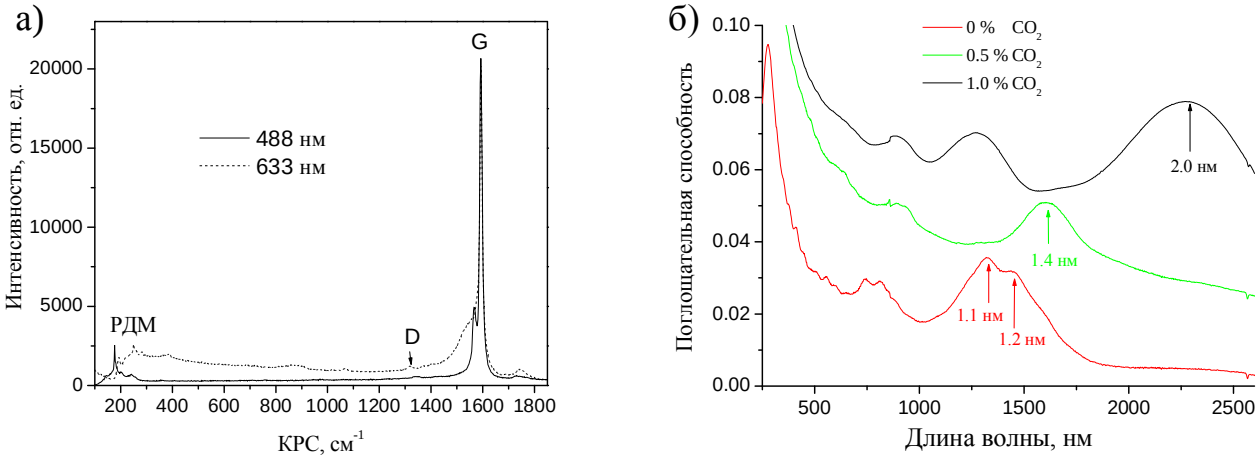

Рис. 5. а) КР спектры ОУНТ, полученных в процессе разложения ферроцена, для двух длин волн возбуждения 633 и 488 нм. б) Спектры поглощения ОУНТ, полученных при разных концентрациях диоксида углерода при температуре 890 ºС. Стрелки показывают средний диаметр ОУНТ, рассчитанный для электронных переходов S_{11} сингулярностей ван-Хова.

Оба метода позволяют получать в контролируемых условиях высококачественные ОУНТ, как было установлено на основе методов электронной микроскопии и оптической спектроскопии. В качестве примера на рис. 5а приведены спектры КР образцов ОУНТ, собранных на фильтре на

выходе из реактора. Отметим, что измерения образцов проводились без какой-либо их дополнительной очистки или обработки. Наличие радиальной дыхательной моды (РДМ) в области низких частот (100-200 см$^{-1}$) в спектрах КР указывает на присутствие ОУНТ. Примечательной особенностью спектров является сильная G полоса (с пиком в 1592 см$^{-1}$) и низкая интенсивность D полосы (около 1300 см$^{-1}$), что указывает на малую долю неупорядоченного углерода в продуктах синтеза. Средние значения диаметров ОУНТ, полученных при разложении паров ферроцена, варьировались от 1,1 до 2,0 нм, как было определно на основе спектров поглощения (рис. 5б). В реакторе, основанном на использовании раскаленной нити, этот диапазон составляет от 0,8 нм (по статистическим ПЭМ измерениям) до 1,7 нм (на основе спектров поглощения).

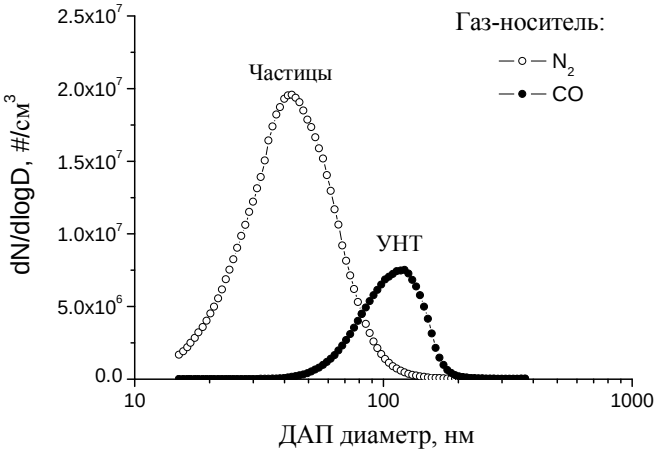

Рис. 6. Распределение частиц по размерам в условиях, при которых в реакторе образуются либо ОУНТ, либо неактивные каталитические частицы в реакторе, основанном на разложении паров ферроцена, в разных газах-носителях.

Показаны возможности исследования условий и процессов роста ОУНТ методами и средствами, применяемыми для изучения аэрозолей. Для непрерывного мониторинга продуктов и условий процесса в реакторе было предложено использовать ДАП. На рис. 6 показан пример распределения аэрозольных частиц по размерам в условиях, когда продукт состоит либо из неактивных частиц катализатора, либо из ОУНТ. Из рисунка видно четкое различие в распределении частиц и нанотрубок. При переходе от неблагоприятных к благоприятным условиям роста ОУНТ общая концентрация аэрозольных частиц, как правило, уменьшается в 2-5 раза, а средний ДАП диаметр смещается в область бо́льших размеров. Данная методика позволяет следить за выходом продукта в непрерывном режиме и существенно облегчает выполнение экспериментов, когда производится поиск благоприятных параметров синтеза УНТ.

Установлено, что определенная фракция ОУНТ на выходе из реактора раскаленной нити заряжена. Дальнейшие исследования показали, что заряженная доля ОУНТ состоит из пучков, а электрически нейтральные трубки являются индивидуальными (рис. 7). На основании этого эффекта был предложен одностадийный процесс отделения и осаждения индивидуальных

ОУНТ, полученных в газовой фазе, на практически любую подложку при температуре окружающей среды.

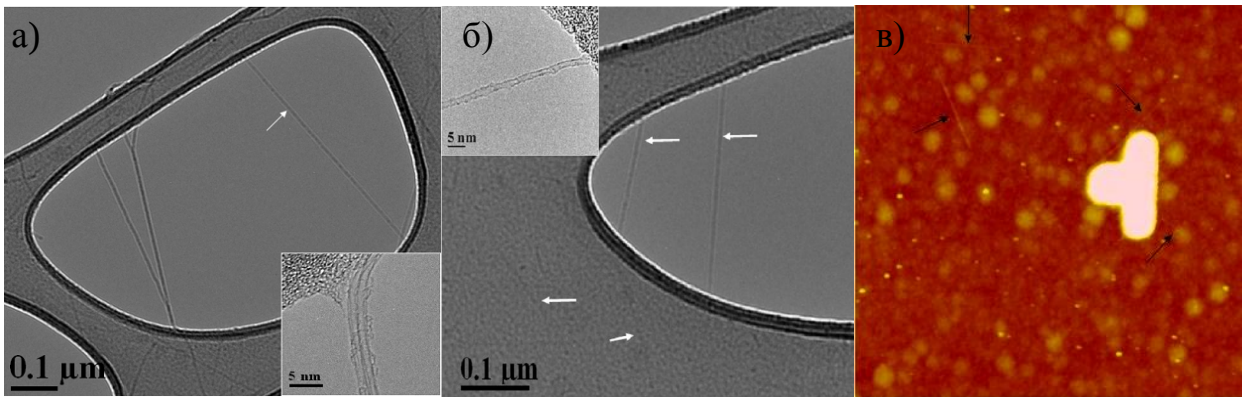

Рис. 7. ПЭМ изображения: а) ОУНТ, состоящие из пучков и индивидуальных трубок; б) после удаления заряженных частиц из потока. в) АСМ изображение индивидуальных ОУНТ, осажденных на кремниевую подложку (стрелки указывают на индивидуальные ОУНТ).

Измерение доли заряженных ОУНТ проводилось при пропускании аэрозольных частиц между металлическими электродами электрофильтра (ЭФ), на которые для отделения заряженных частиц прикладывалась разность потенциалов. Пример распределения частиц по размерам, полученного на выходе из реактора с использованием зарядного устройства (источника радиоактивного излучения ^{85}Kr), представлен на рис. 8а. Было обнаружено, что концентрация заряженных ОУНТ составила 92, 99 и 98% при соответствующих температурах реактора 800, 1000 и 1150 °С. Кроме того, было найдено, что ОУНТ имеют как положительный, так и отрицательный электрический заряд. При температуре 800 °С концентрация отрицательно заряженных ионов была примерно в шесть раз выше, чем концентрация положительно заряженных ОУНТ. Повышение температуры реактора до 1000 °С привело к увеличению доли положительно заряженных ОУНТ и отношение сократилось до двух. При 1150 °С спектры отрицательно и положительно заряженных полярностей ОУНТ почти совпали.

Для определения степени зарядки естественно заряженных ОУНТ использовались две разные системы ДАП, соединенные последовательно. Первый ДАП использовался для селективного выделения ОУНТ с размерами 80, 100 или 130 нм, которые затем вводились во второй ДАП через зарядное устройство с радиоактивным источником ^{85}Kr. В зарядном устройстве происходила перезарядка частиц. Результаты разложения спектров гауссианами для частиц ДАП размера 80-нм показали, что ОУНТ, выходящие из реактора, имеют от 1 до 5 элементарных зарядов (рис. 8б). Это свидетельствует о неравновесном процессе зарядки ОУНТ.

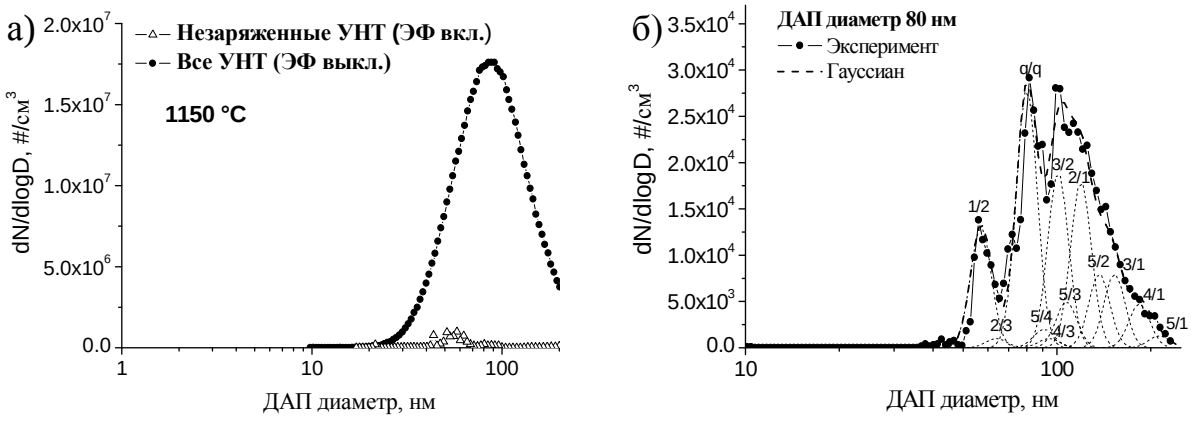

Рис. 8. а) Распределение по размерам всех и незаряженных ОУНТ; б) Отрицательно заряженные ОУНТ с выбранным ДАП диаметром 80 нм. Распределение ОУНТ по заряду представлено в виде дроби: исходный заряд/конечный заряд (после прохождения через зарядное устройство).

Анализ возможных механизмов зарядки ОУНТ показал, что наблюдаемое явление можно объяснить освобождением поверхностной энергии, выделяющейся во время процесса образования пучков ОУНТ. Так, согласно расчетам при образовании пучка из двух нанотрубок с кресловидной конфигурацией (10,10) понижение общей энергии достигает 0,95 эВ/нм. Учитывая, что средняя длина пучков обычно превышает 1 мкм, то их образование сопровождается выделением значительной энергии. Таким образом, пучки приобретают электрический заряд за счет эмиссии электронов и ионов при диссипации поверхностной энергии.

Также был впервые получен новый гибридный углеродный материал, состоящий из ОУНТ, к внешней стороне стенок которых коваленто прикреплены фуллерены. Этот материал был назван углеродные нанопочки (nanobuds), поскольку фуллерены на поверхности ОУНТ напоминают почки на ветвях деревьев. Изменяя концентрацию паров H_2O и CO_2, вводимых в реактор, основанный на использовании паров ферроцена, было показано, что оптимальная концентрация реагентов варьируется от

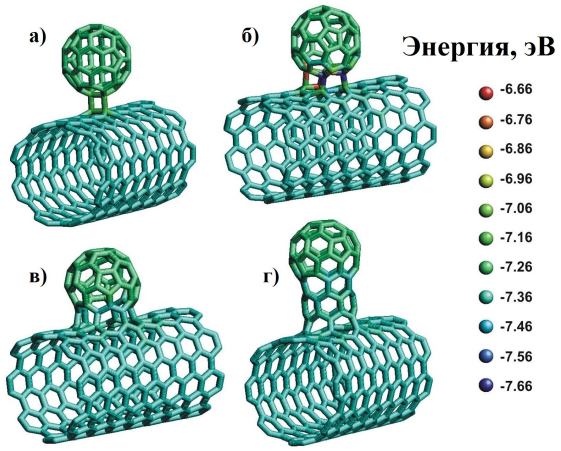

Рис. 9. Результаты расчетов, выполненных в приближении сильной связи на основе теории функционала электронной плотности, показывают несколько сценариев присоединения фуллерена и ОУНТ: а) [2+2] и б) [4+4] циклоприсоединения; в) и г) образование единой гибридной структуры.

45 до 245 миллионных долей для воды и от 2000 до 6000 частей на миллион для CO_2 при 1054 °C. Структура нанопочек изучалась посредством электронной микроскопии, абсорбционной спектроскопии в УФ-видимой области, КР света, ионизации лазерной десорбцией и времяпролетной масс-спектрометрии (MALDI-TOF), СТМ, спектроскопии потери энергии электронов (EELS), Фурье-ИК спектроскопии. Экспериментальные результаты и компьютерные расчеты, выполненные в приближение сильной связи на основе теории функционала электронной плотности, подтвердили возможность существования фуллеренов ковалентно связанных с ОУНТ путем [2+2] и [4+4] циклоприсоединения, а также возможность образования единой гибридной структуры фуллерен-ОУНТ (рис. 9).

Было экспериментально установлено, что углеродные нанопочки обладают определенными свойствами, которые превосходят ОУНТ и фуллерены в их несвязанной конфигурации. Например, такая структурная композиция, имеющая фуллерены с сильно искривленной поверхностью и протяженную инертную, но электропроводящую ОУНТ, показала очень хорошие свойства холодной полевой эмиссии электронов (рис. 10). Более высокая реакционная способность, обусловленная наличием фуллеренов, открывает новые возможности для функционализации ОУНТ. Предполагается, что такие молекулы фуллеренов на поверхности ОУНТ могут быть использованы в качестве «молекулярных якорей» для предотвращения скольжения трубок в композиционных материалах. Кроме того, ожидается, что в связи с переносом заряда между ОУНТ и фуллеренами могут быть изменены или даже «настроены» электрические и оптические свойства материала.

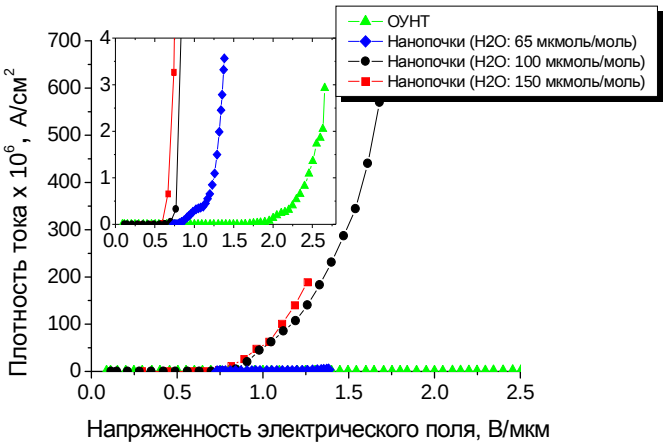

Рис. 10. Холодная полевая автоэмиссия электронов с поверхности пленок углеродных нанопочек: зависимость средней плотности тока от напряженности электрического поля (при синтезе ОУНТ в реакторе с использованием паров ферроцена в присутствии 0, 65, 100 и 150 миллионных долей воды).

Рассмотрена кинетика и термодинамика реакции диспропорционирования CO, которая является поставщиком углерода для роста нанотрубок:

$$CO_{(г)} + CO_{(г)} \Leftrightarrow C_{(т)} + CO_{2\,(г)}, \; \Delta H = -171 \text{ кДж/моль}. \qquad (5)$$

Так как это экзотермическая реакция, то при увеличении температуры она сдвигается в сторону исходных реагентов. Термодинамические расчеты и

данные кинетики распада CO на железных частицах размером 15 нм показаны на рис. 11. Из кинетической зависимости видно, что эта реакция имеет бо́льшую скорость в интервале температур от 470 до 820 с максимумом около 625 °C. Реакция диспропорционирования протекает как при более низких (< 325 °C), так и при более высоких температурах (> 900 °C), но с меньшей скоростью. При температурах ниже 325 °C эта реакция ограничена кинетически, а при температурах выше 900 °C термодинамически.

Для изучения механизмов образования ОУНТ был разработан и реализован метод забора образца из разных участков реактора *in situ*. Это позволило проследить за изменением морфологии и химического состава частиц катализатора в реакторе, а также длины нанотрубок с целью изучения кинетики их роста. Средняя длина ОУНТ в различных областях реактора

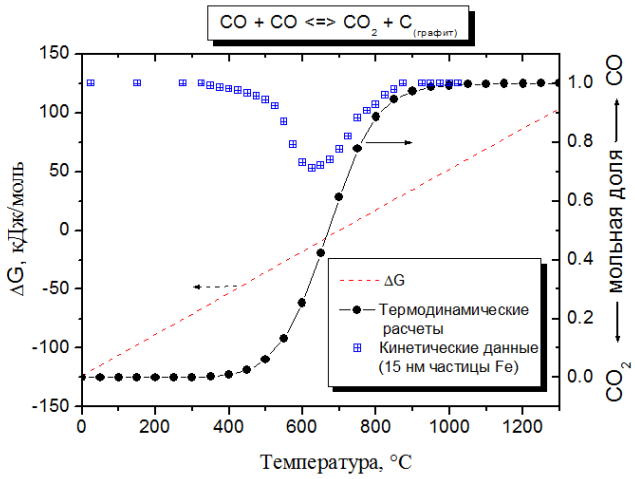

Рис. 11. Равновесная концентрация CO и экспериментальные данные по кинетике реакции распада CO на поверхности 15 нм частиц железа в зависимости от температуры

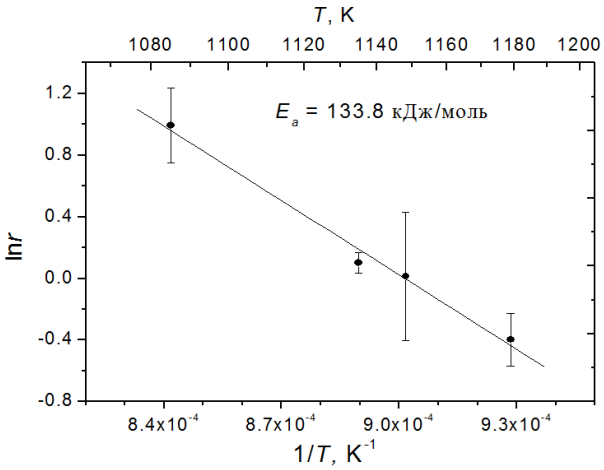

Рис. 12. Кинетические данные по скорости роста ОУНТ, r [мкм·с$^{-1}$], в аррениусовских координатах.

определялась статистически, на основе ПЭМ изображений. На основе длины ОУНТ, температуры и времени пребывания в реакторе была рассчитана средняя скорость роста ОУНТ. При изменении температуры от 804 до 915 °C скорость роста ОУНТ варьировалась соответственно от 0,67 до 2,7 мкм·с$^{-1}$. Построение кинетических данных по скорости роста, r, в аррениусовских координатах,

$$\ln r = k - \frac{E_a}{RT}, \qquad (6)$$

дает линейную зависимость, на основании которой была найдена эффективная энергия активации E_a = 133,8 кДж·моль$^{-1}$ (рис. 12). Здесь k – предэкспоненциальный множитель, R – газовая постоянная. Полученное значение энергии может быть отнесено к энергии активации диффузии атомов

углерода в твердой фазе железа с концентрацией углерода от 0,1 до 1 % масс. Таким образом, на основе этих кинетических измерений можно сделать вывод, что лимитирующей стадией роста УНТ является диффузия углерода через твердые частицы катализатора. Действительно, оценка температуры плавления железных частиц, произведенная на основе уравнения Кельвина, показала, что частицы катализатора диаметром около 4,5 нм в диапазоне температур от 804 до 915 °С должны находиться в твердом состоянии.

Анализ образцов, собранных *in situ*, в реакторе с использованием паров ферроцена и в реакторе, основанном на использовании раскаленной нити, показал, что при превышении температуры до 945 °С в первом случае и 908 °С во втором, рост ОУНТ прекращается. Таким образом, нанотрубки растут только в узком температурном диапазоне («зона роста»), располагающемся для реактора с использованием паров ферроцена от 885 до 945 °С, а для метода раскаленной нити – 894-908 °С. Для того, чтобы ОУНТ были максимально длинными, необходимо установить температуру в реакторе не превышающую 900 °С, при этом будет наблюдаться рост нанотрубок по всей длине обогреваемой зоны реактора.

Механизм образования и роста ОУНТ на примере метода раскаленной нити схематически представлен на рис. 13. Каталитические частицы образуются вблизи раскаленной нити и вносятся в реактор с потоком аргона и водорода, где происходит смешивание каталитических частиц с источником углерода. Частицы железа являются катализаторами реакции (5) и реакции между CO и H_2:

$$CO + H_2 \leftrightarrow H_2O + C_{(s)},\ \Delta H = -136\ \text{кДж/моль}. \qquad (7)$$

Частицы, осевшие на стенках реактора, приводят к выделению необходимых для формирования ОУНТ травящих агентов (CO_2 и H_2O), которые транспортируются по потоку в «зону роста». Важно отметить, что агенты травления могут быть дополнительно введены в реактор. Углерод, выделившийся на поверхности аэрозольных железных частиц, растворяется в них. В какой-то момент частица насыщается углеродом, и углерод начинает выделяться на поверхности, образуя шапочку, состоящую из шести- и пятиугольников. Эта шапочка имеет по краям углеродные атомы с ненасыщенными связями, которые являются центрами роста ОУНТ. В условиях стационарного роста, как было обнаружено на основе кинетических исследований, рост ограничен доставкой углерода из объема частицы к краям растущей трубки. При этом происходит изменение формы частицы, т.к. прочность ОУНТ гораздо выше прочности каталитической частицы. При росте ОУНТ часть частицы за счет капиллярных сил будет втянута в трубку, как было обнаружено методами электронной микроскопии для многослойных УНТ и ОУНТ.

При выходе нанотрубки из «зоны роста», процесс ее роста останавливается, что может быть обусловлено рядом причин. Во-первых, как уже обсуждалось, реакция диспропорционирования CO, так же как и реакция монооксида углерода с водородом, ограничена термодинамически, и образование углерода, необходимого для роста ОУНТ, затруднено. Во-вторых, возможен фазовый переход, при котором происходит плавление, а также возможно изменение химического состава частицы и, как результат, происходит скачкообразное изменение свойств и формы частицы. При высоких температурах рост ОУНТ прекращается, и происходит их очистка от аморфного углерода за счет обратных реакций (5) и (8) на поверхности нанотрубок.

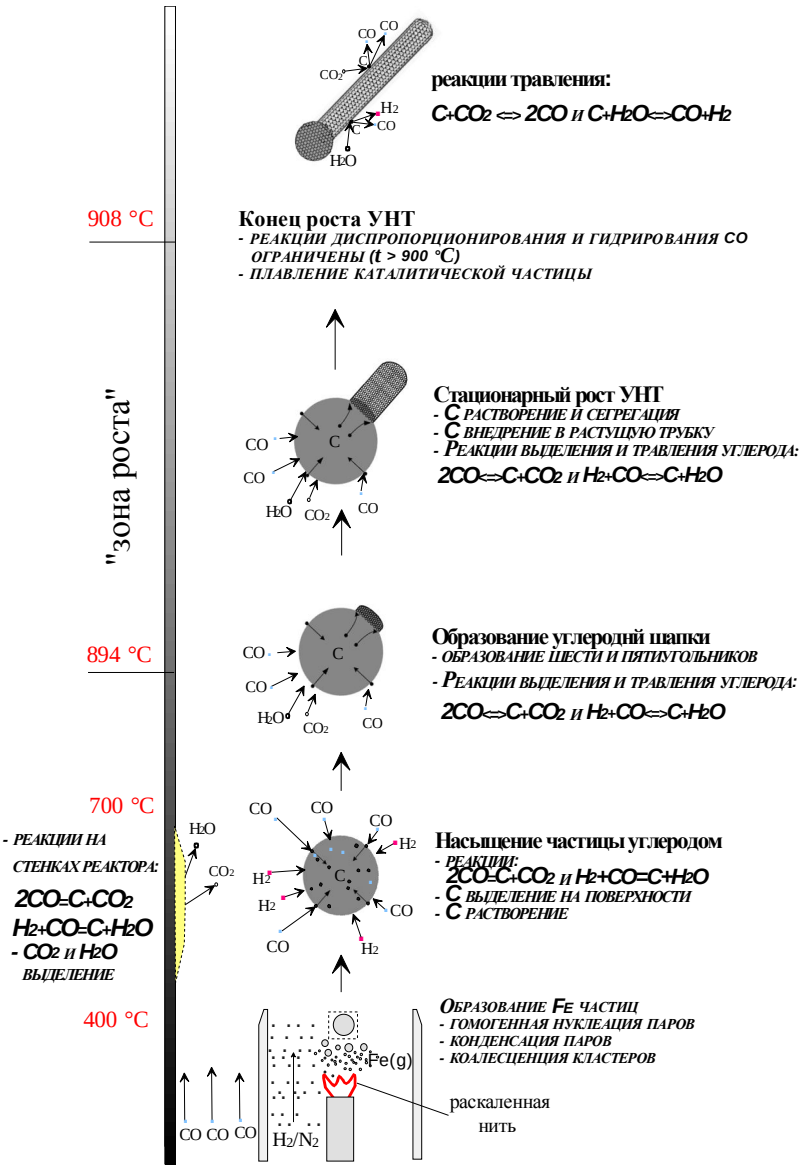

Рис. 13. Схематическое представление механизма роста ОУНТ в методе раскаленной нити.

Одним из главных преимуществ аэрозольного метода является возможность напрямую использовать ОУНТ во многих приложениях без трудоемкой очистки, диспергирования в жидкостях и последующего осаждения нанотрубок. Поскольку ОУНТ, полученные аэрозольными методами, практически не содержат аморфного углерода и других нежелательных углеродных примесей, а также имеют незначительное количество инкапсулированного внутри трубок каталитического металла, то продукт может быть использован непосредственно в том виде, в котором он собирается на фильтре на выходе из реактора.

Плёнки из ОУНТ имеют широкий спектр применений. Их можно использовать для формирования гибких, прозрачных и электрически проводящих покрытий. Так как сбор продукта в аэрозольном методе осуществляется при комнатной температуре, то ОУНТ можно осадить или перенести практически на любой материал, включая чувствительные к повышенной температуре полимеры. Для переноса отфильтрованные ОУНТ необходимо лишь зажать между фильтром и вторичной подложкой. Все это возможно благодаря слабой адгезии нанотрубок к материалам, используемых для изготовления фильтров. В качестве подложек можно использовать, гибкие полимеры, такие как полиэтилентерефталат (ПЭТ) или полиэтилен, а также стекло, кварц, кремний и различные металлы (рис. 14). Важно отметить, что использование маски под фильтром во время сбора позволяет получить узор из ОУНТ с разрешением до 200 мкм. Максимальный размер, использованного нами фильтра, составил 28×28 см^2. Однако при необходимости возможно и дальнейшее увеличение размеров фильтра и подложки.

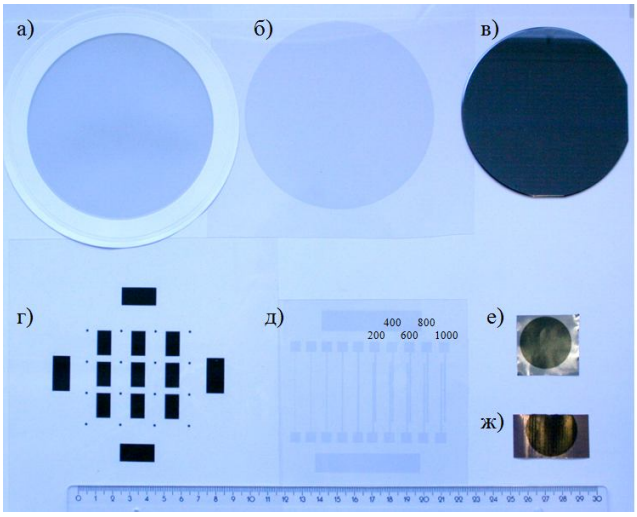

Рис. 14. Фотография а) фильтра с осажденными ОУНТ и различных подложек, на которые были перенесены трубки методом сухого переноса: б) ПЭТ, в) кремниевая пластина полностью покрытая ОУНТ, г) и д) ОУНТ, нанесенные с использованием масок, помещенных под фильтром и перенесенные на ПЭТ (расстояние между электродами указано в мкм), е) железная и ж) медная фольга, на которую были перенесены ОУНТ.

Метод сухого переноса с фильтра на подложку позволил нам продемонстрировать возможность применения ОУНТ покрытий в качестве электродов, оптических насыщающихся поглотителей и холодных полевых эмиттеров электронов.

В данной работе предложен простой метод интеграции пленок из ОУНТ регулируемой толщины в полимерные пленки, основанный на термическом прессовании. К полимеру, разогретому до температур близких к температуре плавления, прикладывают пленку из ОУНТ, которая легко переносятся с фильтра, прочно сплавляясь в поверхностный слой полимера.

Так как бóльшая часть ОУНТ в газовой фазе заряжена, то для формирования тонких пленок из ОУНТ был использован электростатический осадитель. Для этого аэрозольный поток, содержащий ОУНТ, направляется на выбранную подложку, к которой приложен потенциал, за счет которого

происходит осаждение заряженных ОУНТ. После этого с помощью методов стандартной литографии были изготовлены тонкопленочные транзисторы на основе ОУНТ, которые показали относительно высокую подвижность носителей зарядов и высокое отношение токов включения и выключения.

ГЛАВА V. Получение углеродных нанотрубок на подложках

Пятая глава диссертации посвящена получению УНТ на различных носителях: на плоских подложках, на частицах кремнезема и цемента и на медном порошке. Рост УНТ на поверхности является альтернативным подходом аэрозольному получению и открывает новые возможности использования свойств углеродных наноматериалов. Первоначально были разработаны методы получения УНТ на плоских подложках. Впоследствии, знания и опыт, приобретенные на этом этапе, были использованы для синтеза углеродных наноматериалов на иных носителях, не используемых ранее, - на цементных частицах и металлических порошках микронного размера. Это привело к приготовлению высокопрочных и электрически проводящих композиционных материалов.

В отличие от аэрозольного метода, рост УНТ на подложках является более простым, так как включает в себя процессы, которые разделены во времени и поэтому могут быть отдельно оптимизированы. Обычно сначала на выбранную подложку наносится катализатор. Далее подложка вносится в реактор и нагревается до заданной температуры. Как правило, после восстановления катализатора водородом вводится источник углерода на время синтеза - 10-30 мин. В этой главе кратко изложены результаты, полученные при исследовании роста УНТ на различных подложках, используя железо в качестве катализатора и монооксид углерода в качестве источника углерода. Железо наносилось на поверхность тремя различными методами. Два из них являются оригинальными методами и основаны на использовании метода раскаленной нити для приготовления мелкодисперсного аэрозоля и его последующего осаждения на подложку посредством термофореза двумя разными подходами: *ex situ* и *in situ*. Третий метод - стандартный метод металлизации магнетронным распылением. Показана возможность роста ультрадлинных (до 0,74 см), одно- и двухслойных УНТ с большим диаметром, а также их укладку по потоку (рис. 15). Было найдено, что критический диаметр, при котором происходит деформация сечения УНТ при взаимодействии с подложкой, составляет 2,7 нм. В зависимости от условий роста диаметр УНТ изменялся от 1,4 до 12 нм и длина от 0,5 до 350 мкм. Была показана возможность управления количеством слоев УНТ от 1 до 4 в зависимости от экспериментальных условий. Было показано, что увеличение температуры приводит к увеличению числа слоев УНТ (рис. 16). Обсуждаются физико-химические процессы, влияющие на рост УНТ в условиях эксперимента.

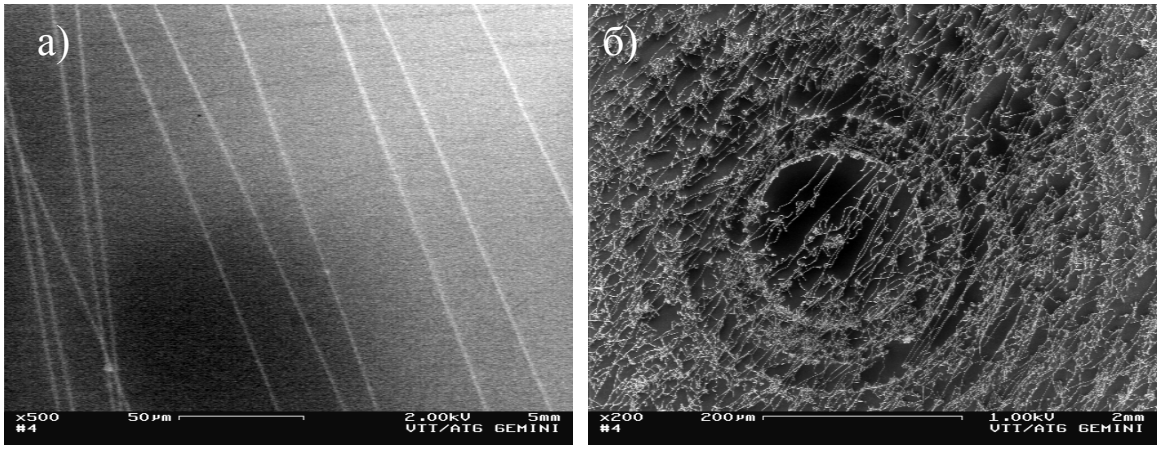

Рис. 15. СЭМ изображения длинных и упорядоченных (уложенных по потоку) УНТ а) на плоской кремниевой подложке и б) на кремниевой подложке с кольцевыми углублениями около 500 нм.

Далее, основываясь на опыте, приобретенном при росте УНТ традиционными методами, мы изучали образование углеродных наноструктур на поверхности альтернативных носителей, не применяемых ранее. Были использованы частицы цемента (клинкера) и металлический порошок меди. Это позволило нам предложить новый метод получения дисперсии углеродных материалов в матрице путем синтеза УНВ/УНТ непосредственно на поверхности матричных частиц, что привело к созданию высокопрочных и электропроводных композиционных материалов. Основная концепция получения композиционных материалов на примере цементных частиц представлена на рис. 17.

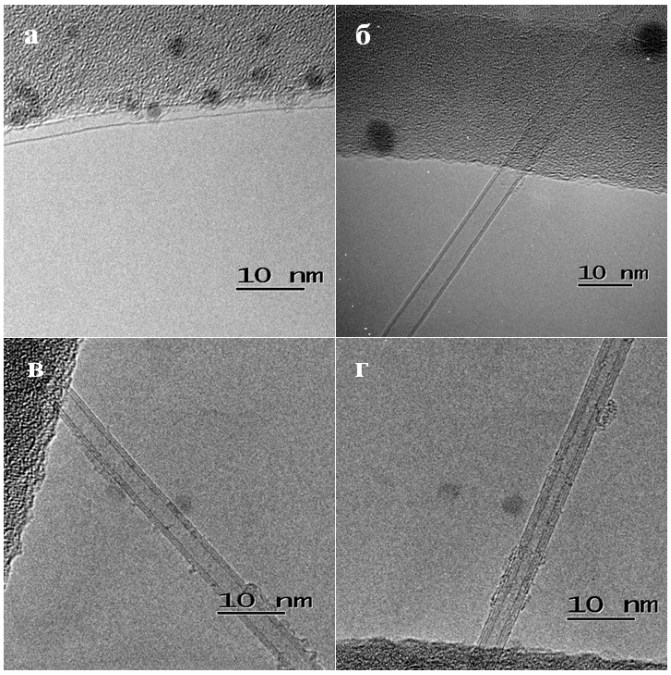

Рис. 16. ПЭМ изображения продукта, синтезированного при различных температурах: а) ОУНТ при 590 °С; б) двухслойная УНТ при 900 °С; в) трехслойная при 970 °С; г) четырехслойная УНТ при 1070 °С.

Эксперименты, проведенные в стационарном реакторе, показали возможность использования частиц цемента и клинкера (исходного материала для производства цемента) для роста углеродных наноматериалов без добавления дополнительного катализатора. Для исследования был

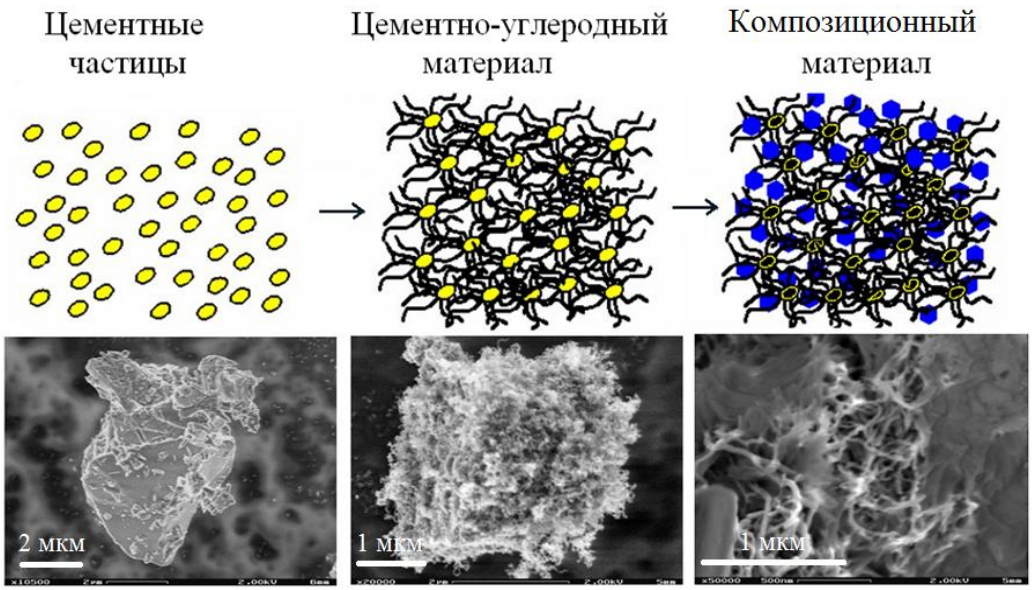

Рис. 17. Схематичное представление общей концепции введения УНТ и УНВ в композиционный материал путем роста углеродных наноматериалов на поверхности матричных частиц (цемента).

использован сульфатоустойчивый Портландцемент с содержанием Fe_2O_3 4,0% (масс). Для сравнения использовались кремниевые частицы с размером от 100 нм до 2 мкм, на поверхность которых был нанесен железный катализатор. При использовании ацетилена в качестве источника углерода, частицы кремнезема и цемента полностью покрываются углеродными наноматериалами. На поверхности частиц кремнезема происходит рост многослойных УНТ от 5 до 10 слоев. В случае цемента на поверхности наблюдались УНВ с диаметром около 30 нм и средней длиной 3 мкм. В результате такой обработки образуется гибридный - цементно-углеродный материал (ЦУМ), как показано на рис. 18.

Для повышения выхода продуктов был сконструирован реактор, основанный на непрерывной шнековой подаче частиц цемента (рис. 19). Реактор представляет собой кварцевую трубку (внутренний диаметр 34 мм и длина 100 см), помещенную в горячую (зона прогрева трубы - 60 см), порошкового дозатора с регулируемой подачей, шнека, коллектора и водяной системы охлаждения (для поддержания концов трубы при комнатной температуре). Нагрев печи до требуемой температуры производился в атмосфере аргона. После стабилизации температуры аргон замещался смесью монооксида углерода и ацетилена, после чего производилась подача порошка в реактор. Время

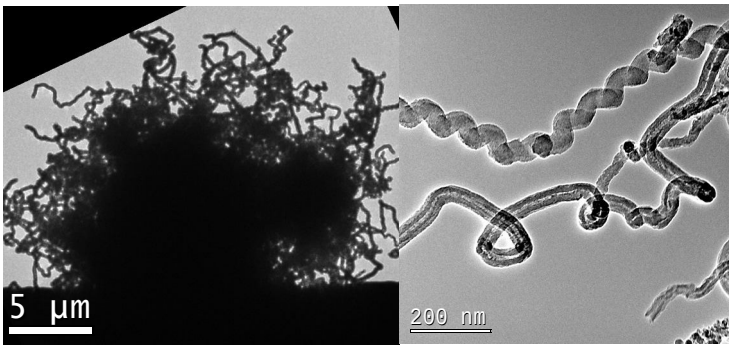

Рис. 18. ПЭМ изображение, показывающие цементную частицу, покрытую УНВ, и структуру УНВ.

пребывания частиц цемента в горячей зоне реактора (около 30 см) регулировалось скоростью вращения шнека в пределах от 1 до 6 мин$^{-1}$, что соответствовало 30 и 5 мин. Скорость подачи цемента составила около 30 г/час, температура варьировалась от 400 до 700 °С.

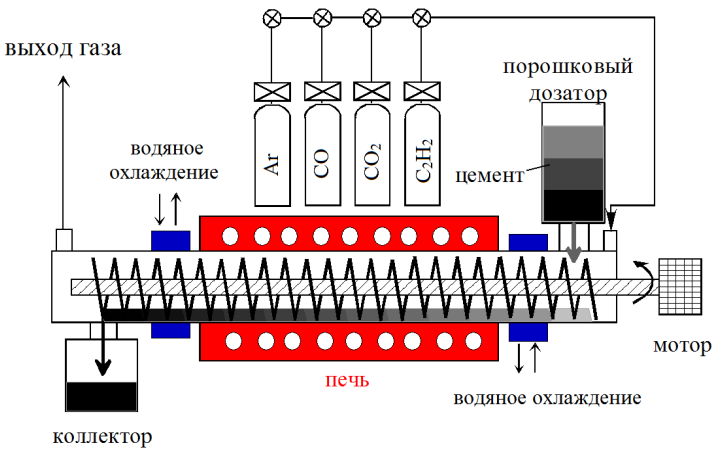

Рис. 19. Схематическое изображение экспериментальной установки - реактора, основанного на непрерывной шнековой подаче цемента.

При исследовании свойств цементного камня, полученного из этого гибридного материала, синтезированного при разных условиях, обнаружено значительное улучшение механических и электрических свойств после выдерживания в воде в течение 28 дней. Как видно из таблицы 1, цементный камень, изготовленный из ЦУМ, продемонстрировал прочность на сжатие в 2 раза выше, чем приготовленный из чистого цемента. Кроме того, обнаружено сорокакратное улучшение электропроводности при сохранении механических свойств. На сегодняшний день, это один из самых лучших показателей по прочности на сжатие и электропроводности материала на основе УНТ/УНВ и цемента. До сих пор добавки УНТ/УНВ к цементу приводили либо к уменьшению, либо лишь к малому (до 20%) увеличению прочности на сжатие.

Таблица 1. Механические (после 28 дней выдерживания в воде) и электрические (1 день после механических испытаний) свойства цементного камня, приготовленные из разных образцов ЦУМ.

Содержание ЦУМ, %	Условия синтеза				Прочность на сжатие МПа	Электрич. сопротив-ление МОм·см
	Температура, °С	Расход газа, см^3/мин				
		C_2H_2	CO_2	CO		
0	-	-	-	-	25	9,7
100	550[а]	860	0	177	22	0,23
100	575[б]	660	660	0	55	1,3
100	500[б]	500	500	0	40	1,7
100	525	660	660	0	56	4,0

[а] - 6 мин$^{-1}$; [б] - 2 мин$^{-1}$ – скорость вращения шнека.

Предложенный метод получения дисперсии углеродных материалов в матрице был использован для порошка меди. В результате были синтезированы УНВ на поверхности медного порошка без использования добавочного катализатора. Важно отметить, что при температурах ниже 650 °С УНВ и УНТ на медном порошке не образовывались. Наиболее благоприятные условия роста углеродных наноструктур наблюдались при температурах около 750 ^{o}С. Изображения исходных частиц меди и обработанных при температуре 750 ^{o}С в атмосфере ацетилена и водорода показаны на рис. 20. Микроскопические исследования показали хорошее покрытие поверхности меди УНВ со средней длиной около 10 мкм и с диаметром около 100 нм. Таким образом, это позволило получить хорошо диспергированные углеродные наноструктуры в медном порошке.

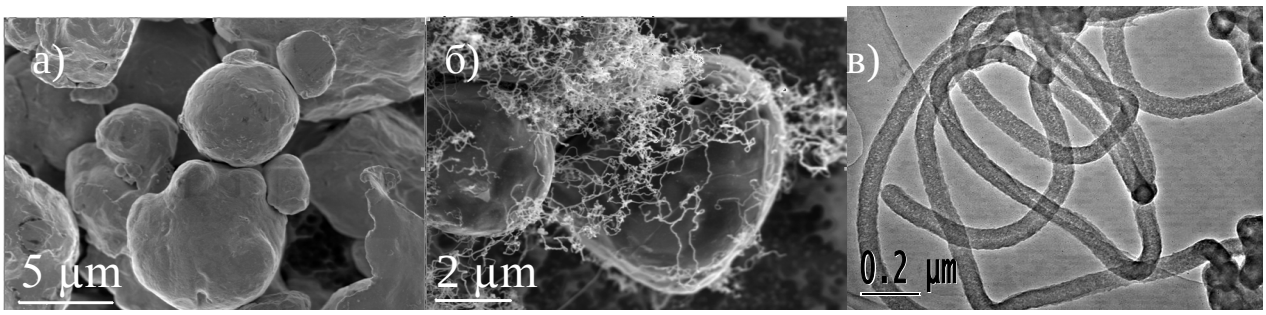

Рис. 20. СЭМ изображения а) исходных частиц меди и б) частиц, обработанных при температуре 750 ^{o}С в присутствии водородно-ацетиленовой смеси. в) ПЭМ изображения УНВ, полученных на поверхности медных частиц.

Для исследования физических свойств композиционного материала, сначала проводилось компактирование образцов методом одноосного прессования с давлением 500-600 МПа и последующего спекания при температуре 950 °С в течение часа. Для исследования были приготовлены образцы с содержанием углерода 1, 3, 5, 7 и 10%. Порошковые материалы медь-графит широко известны и используются в основном как антифрикционные материалы и материалы для скользящих электрических контактов. Поэтому для сравнения были также приготовлены образцы системы медь-графит (по ГОСТ 26719-85), полученные путем прямого смешивания коммерческих порошков меди и графита. Механические и электрические характеристики образцов медь – УНВ оказались значительно выше, чем у материала медь – графит (рис. 21).

По сравнению с чистой медью, измерение твердости методом Бринелля показало существенное увеличение твердости композиционного материала (до 60 кг/мм^2) при содержании 1-3% УНВ. При этом электропроводность композиционного материала Cu-УНВ при содержании углерода до 3 % меняется незначительно и составляет не менее 98% от электропроводности чистой меди. Существенное понижение электропроводности до 75% наблюдается лишь при увеличении содержания углерода до 10 %.

Предложенный метод введения углеродных материалов в медную матрицу позволяет существенно превысить характеристики материалов медь-графит, полученных по традиционной технологии.

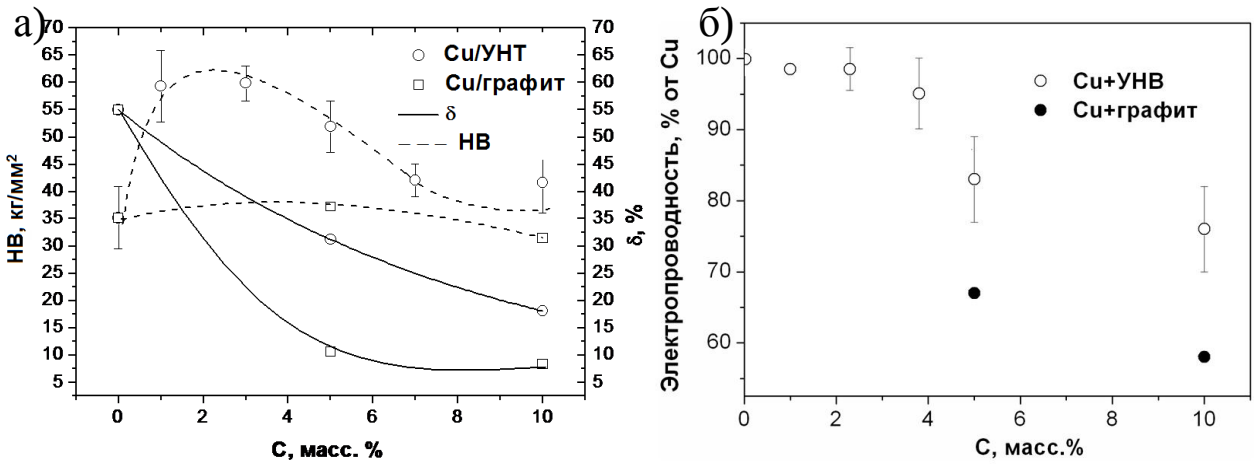

Рис. 21. а) Зависимости твердости (HB) и относительного удлинения (δ) при испытании на изгиб от содержания углерода для спеченных образцов. б) Зависимости электропроводности спеченных образцов медь-УНВ и медь-углерод от содержания углерода.

В **заключении** сформулированы основные результаты диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан аэрозольный метод контролируемого получения медьсодержащих наноразмерных порошков путем газофазного разложения паров ацетилацетоната меди. Образование нанопорошков Cu, Cu_2O и CuO было изучено в диапазоне давления пара прекурсора 0,06 - 44 Па и в температурном диапазоне 432 - 1216 °C, как в инертной атмосфере азота, так и в присутствии различных реагентов (H_2, O_2, CO, H_2O). Наиболее благоприятные условия для разложения прекурсора были найдены при введении в систему водяного пара. Размер индивидуальных частиц зависит от температуры и парциального давления паров прекурсора и в целом варьируется от 3 до 200 нм.
2. Изучены процессы формирования железосодержащих наноразмерных порошков, образованных в процессе газофазного разложения паров пентакарбонила железа в потоке монооксида углерода в температурном интервале от 400 до 1100 ^{o}C. Средний размер полученных нанопорошков увеличивается от 13 до 70 нм при увеличении температуры. В зависимости от условий эксперимента продукты состоят из железа (ОЦК и ГЦК), покрытых углеродной пленкой, цементита или этих фаз в различных соотношениях.

3. Разработан метод полуэмпирического построения диаграммы образования продуктов при газофазном разложении прекурсоров металлов. Этот метод был успешно использован для описания экспериментально наблюдаемых закономерностей процесса образования медь- и железосодержащих нанопорошков.
4. Разработан аэрозольный метод контролируемого получения ОУНТ при разложении паров ферроцена в атмосфере монооскида углерода в температурном диапазоне от 700 до 1150 ^{o}C. Средние значения диаметров ОУНТ, полученных этим методом, варьировались от 1,1 до 2,0 нм. Получены кинетические зависимости роста ОУНТ в газовой фазе, на основании которых найдена эффективная энергия активации роста (E_a = 133,8 кДж·моль$^{-1}$), соответствующая диффузии углерода в твердом железе.
5. Разработан новый метод получения УНТ, основанный на формировании методом раскаленной нити аэрозольных каталитических частиц и их последующего введения в реактор, в котором поддерживаются условия роста УНТ (от 570 до 1500 ^{o}C). Метод позволяет получать как однослойные, так и многослойные УНТ. Средние значения диаметров ОУНТ варьировались в диапазоне от 0,84 до 1,7 нм. Изучены механизмы образования и роста ОУНТ.
6. Обнаружено явление спонтанной зарядки ОУНТ в газовой фазе, связанное с образованием пучков ОУНТ. Пучки ОУНТ заряжены как положительно, так и отрицательно и обладают зарядом до пяти элементарных единиц. На основании этого явления был разработан одностадийный процесс отделения и последующего осаждения индивидуальных ОУНТ при температуре окружающей среды.
7. Получен новый гибридный углеродный материал, нанопочки, состоящий из однослойных УНТ с ковалентно присоединенными к внешней стороне стенок фуллеренами. Этот материал обладает хорошими свойствами холодной полевой эмиссии электронов с низким пороговым значением напряженности 0.68 В/мкм при плотности тока 10^{-6} А/см^{2}.
8. Разработаны методы для контролируемого получения УНТ на плоских подложках, используя CO и Fe в качестве источника углерода и катализатора, соответственно. Показаны три различных подхода для нанесения катализатора: рост частиц, используя метод раскаленной нити, и их *ex situ* и *in situ* осаждение и металлизацию распылением. Показана возможность роста ультрадлинных (до 0,74 см), одно- и двухслойных УНТ с большим диаметром, а также их упорядоченной укладки по газовому потоку. Было найдено, что критический диаметр, при котором происходит деформация УНТ при взаимодействии с подложкой, составляет 2,7 нм. В зависимости от условий роста диаметр УНТ изменялся от 1,4 до 12 нм и длина от 0,5 до 350 мкм. Была показана возможность управления количеством слоев УНТ от 1 до 4 в зависимости от экспериментальных условий.

9. Разработан новый метод создания дисперсии углеродных наноматериалов в матрице путем роста УНВ и УНТ непосредственно на формирующих матрицу частицах. Этот способ был успешно использован для частиц цемента (клинкера) и порошка меди. Показано увеличение прочности на сжатие в 2 раза и увеличение электропроводимости композиционного материала в 40 раз после 28 дней выдерживания цементной пасты, приготовленной из цементных частиц, на которых были выращены УНВ. Измерение твердости методом Бринелля образца, приготовленного из полученного порошка УНВ/медь, показало увеличение значения с 35 до 60 кг/мм^2 по сравнению с чистой медью при сохранении электропроводности.
10. Предложены способы использования нанотрубок, полученных аэрозольными методами, для создания электрически проводящих, гибких и прозрачных покрытий, пригодные для использования в качестве электродов, элементов транзисторов, оптических насыщающихся поглотителей и холодных полевых эмиттеров электронов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

В журналах ВАК, включая зарубежные издания:

1. A. G. Nasibulin, P. P. Ahonen, O. Richard, E. I. Kauppinen, I. S. Altman. Copper and copper oxide nanoparticle formation by chemical vapor nucleation from copper (II) acetylacetonate // J. Nanopart. Res. 2001. V. 3. No 5-6. P. 385-400.
2. A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, D. P. Brown, J. K. Jokiniemi. Nanoparticle formation via copper (II) acetylacetonate vapor decomposition in the presence of hydrogen and water // J. Phys. Chem. B 2001. V. 105. No 45. P. 11067-11075.
3. A. G. Nasibulin, O. Richard, E. I. Kauppinen, D. P. Brown, J. K. Jokiniemi, I. S. Altman. Nanoparticle synthesis by copper (II) acetylacetonate vapor decomposition in the presence of oxygen // Aerosol Sci. Technol. 2002. V. 36. No 8. P. 899-911.
4. В. Я. Рудяк, С. Л. Краснолуцкий, А. Г. Насибулин, Е. И. Кауппинен. О методах измерения коэффициента диффузии и размеров частиц в разреженном газе // Докл. РАН 2002. Т. 386. № 5. С. 624-628.
5. A. Moisala, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes - a review // J. Phys.: Condens. Matter 2003. V. 15. No 42. P. 3011-3035.
6. A. G. Nasibulin, I. S. Altman, E. I. Kauppinen. Semiempirical dynamic phase diagrams of nanocrystalline products during copper (II) acetylacetonate vapour decomposition // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 367. No 5-6. P. 771-777.
7. A. G. Nasibulin, A. Moisala, D. P. Brown, E. I. Kauppinen. Carbon nanotubes and onions from carbon monoxide using Ni(acac)2 and Cu(acac)2 as catalyst precursors // Carbon 2003. V. 41. No 14. P. 2711-2724.
8. D. Gonzalez, A. G. Nasibulin, A. M. Baklanov, S. D. Shandakov, D. P. Brown, P. Queipo, E. I. Kauppinen. A new thermophoretic precipitator for collection of nanometer-sized aerosol particles // Aerosol Sci. Technol. 2005. V. 39. No 11. P. 1064-1071.
9. A. Moisala, A. G. Nasibulin, S. D. Shandakov, H. Jiang, E. I. Kauppinen. On-line detection of single-walled carbon nanotube formation during aerosol synthesis methods // Carbon 2005. V. 43. No 10. P. 2066-2074.

10. A. G. Nasibulin, A. Moisala, D. P. Brown, H. Jiang, E. I. Kauppinen. A novel aerosol method for single walled carbon nanotube synthesis // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 402. No 1-3. P. 227-232.
11. A. G. Nasibulin, P. V. Pikhitsa, H. Jiang, E. I. Kauppinen. Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters // Carbon 2005. V. 43. No 11. P. 2251-2257.
12. А. Г. Насибулин, Л. И. Шурыгина, Э. И. Кауппинен. Синтез наночастиц методом парофазного разложения ацетилацетоната меди (II) // Коллоид. Ж. 2005. Т. 67. № 1. С. 1-21.
13. D. Gonzalez, A. G. Nasibulin, S. D. Shandakov, H. Jiang, P. Queipo, A. S. Anisimov, T. Tsuneta, E. I. Kauppinen. Spontaneous charging of single-walled carbon nanotubes: A novel strategy for the selective substrate deposition of individual tubes at ambient temperature // Chem. Mater. 2006. V. 18. No 21. P. 5052-5057.
14. D. Gonzalez, A. G. Nasibulin, S. D. Shandakov, H. Jiang, P. Queipo, E. I. Kauppinen. Spontaneous charging of single-walled carbon nanotubes in the gas phase // Carbon 2006. V. 44. No 10. P. 2099-2101.
15. H. Jiang, D. P. Brown, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen. Robust Bessel-function-based method for determination of the (n,m) indices of single-walled carbon nanotubes by electron diffraction // Phys. Rev. B 2006. V. 74. No 3. P. 035427.
16. A. Moisala, A. G. Nasibulin, D. P. Brown, H. Jiang, L. Khriachtchev, E. I. Kauppinen. Single-walled carbon nanotube synthesis using ferrocene and iron pentacarbonyl in a laminar flow reactor // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. No 13. P. 4393-4402.
17. A. G. Nasibulin, D. P. Brown, P. Queipo, D. Gonzalez, H. Jiang, E. I. Kauppinen. An essential role of CO2 and H2O during single-walled CNT synthesis from carbon monoxide // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 417. No 1-3. P. 179-184.
18. A. G. Nasibulin, A. Moisala, H. Jiang, E. I. Kauppinen. Carbon nanotube synthesis from alcohols by a novel aerosol method // J. Nanopart. Res. 2006. V. 8. No 3-4. P. 465-475.
19. A. G. Nasibulin, P. Queipo, S. D. Shandakov, D. P. Brown, H. Jiang, P. V. Pikhitsa, O. V. Tolochko, E. I. Kauppinen. Studies on mechanism of single-walled carbon nanotube formation // J. Nanosci. Nanotech. 2006. V. 6. No 5. P. 1233-46.
20. P. Queipo, A. G. Nasibulin, D. Gonzalez, U. Tapper, H. Jiang, T. Tsuneta, K. Grigoras, J. A. Duenas, E. I. Kauppinen. Novel catalyst particle production method for CVD growth of single- and double-walled carbon nanotubes // Carbon 2006. V. 44. No 8. P. 1604-1608.
21. P. Queipo, A. G. Nasibulin, H. Jiang, D. Gonzalez, E. I. Kauppinen. Aerosol catalyst particles for substrate CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes // Chem. Vap. Deposition 2006. V. 12. No 6. P. 364-369.
22. H. Jiang, A. G. Nasibulin, D. P. Brown, E. I. Kauppinen. Unambiguous atomic structural determination of single-walled carbon nanotubes by electron diffraction // Carbon 2007. V. 45. No 3. P. 662-667.
23. A. G. Nasibulin, A. S. Anisimov, P. V. Pikhitsa, H. Jiang, D. P. Brown, M. Choi, E. I. Kauppinen. Investigations of NanoBud formation // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 446. No 1-3. P. 109-114.
24. A. G. Nasibulin, P. V. Pikhitsa, H. Jiang, D. P. Brown, A. V. Krasheninnikov, A. S. Anisimov, P. Queipo, A. Moisala, D. Gonzalez, G. Lientschnig, A. Hassanien, S. D. Shandakov, G. Lolli, D. E. Resasco, M. Choi, D. Tomanek, E. I. Kauppinen. A novel hybrid carbon material // Nat. Nanotechnol. 2007. V. 2. No 3. P. 156-61.
25. M. Y. Zavodchikova, A. Johansson, M. Rinkio, J. J. Toppari, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, P. Torma. Fabrication of carbon nanotube-based field-effect transistors for studies of their memory effects // Phys. Status Solidi B 2007. V. 244. No 11. P. 4188-4192.

26. D. P. Brown, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen. CFD-aerosol modeling of the effects of wall composition and inlet conditions on carbon nanotube catalyst particle activity // J. Nanosci. Nanotech. 2008. V. 8. No 8. P. 3803-3819.
27. H. Jiang, D. P. Brown, P. Nikolaev, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen. Determination of helicities in unidirectional assemblies of graphitic or graphiticlike tubular structures // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. No 14. P. 141903.
28. A. G. Nasibulin, A. Ollikainen, A. S. Anisimov, D. P. Brown, P. V. Pikhitsa, S. Holopainen, J. S. Penttila, P. Helisto, J. Ruokolainen, M. Choi, E. I. Kauppinen. Integration of single-walled carbon nanotubes into polymer films by thermo-compression // Chem. Eng. J. 2008. V. 136. No 2-3. P. 409-413.
29. A. G. Nasibulin, S. D. Shandakov, A. S. Anisimov, D. Gonzalez, H. Jiang, M. Pudas, P. Queipo, E. I. Kauppinen. Charging of aerosol products during ferrocene vapor decomposition in N2 and CO atmospheres // J. Phys. Chem. C 2008. V. 112. No 15. P. 5762-5769.
30. M. Rinkio, A. Johansson, M. Y. Zavodchikova, J. J. Toppari, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, P. Torma. High-yield of memory elements from carbon nanotube field-effect transistors with atomic layer deposited gate dielectric // New J. Phys. 2008. V. 10. No 10. P. 103019.
31. Y. Tian, D. Chassaing, A. G. Nasibulin, P. Ayala, H. Jiang, A. S. Anisimov, A. Hassanien, E. I. Kauppinen. The local study of a nanoBud structure // Phys. Status Solidi B 2008. V. 245. No 10. P. 2047-2050.
32. Y. Tian, D. Chassaing, A. G. Nasibulin, P. Ayala, H. Jiang, A. S. Anisimov, E. I. Kauppinen. Combined raman spectroscopy and transmission electron microscopy studies of a nanobud structure // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. No 23. P. 7188-7189.
33. M. Y. Zavodchikova, A. G. Nasibulin, T. Kulmala, K. Grigoras, A. S. Anisimov, S. Franssila, V. Ermolov, E. I. Kauppinen. Novel carbon nanotube network deposition technique for electronic device fabrication // Phys. Status Solidi B 2008. V. 245. No 10. P. 2272-2275.
34. A. Heras, A. Colina, J. Lopez-Palacios, A. Kaskela, A. G. Nasibulin, V. Ruiz, E. I. Kauppinen. Flexible optically transparent single-walled carbon nanotube electrodes for UV-Vis absorption spectroelectrochemistry // Electrochem. Commun. 2009. V. 11. No 2. P. 442-445.
35. O. Herranen, J. Rintala, A. Johansson, P. Queipo, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, M. Pettersson, M. Ahlskog. Electronic transport measurements and Raman spectroscopy on carbon nanotube devices // Phys. Status Solidi B 2009. V. 246. No 11-12. P. 2853-2856.
36. S. Kivisto, T. Hakulinen, A. Kaskela, B. Aitchison, D. P. Brown, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, A. Harkonen, O. G. Okhotnikov. Carbon nanotube films for ultrafast broadband technology // Opt. Express 2009. V. 17. No 4. P. 2358-2363.
37. G. Lanzani, A. G. Nasibulin, K. Laasonen, E. I. Kauppinen. CO disproportionation on a nanosized iron cluster // J. Phys. Chem. C 2009. V. 113. No 30. P. 12939-12942.
38. P. R. Mudimela, A. G. Nasibulin, H. Jiang, T. Susi, D. Chassaing, E. I. Kauppinen. Incremental variation in the number of carbon nanotube walls with growth temperature // J. Phys. Chem. C 2009. V. 113. No 6. P. 2212-2218.
39. P. R. Mudimela, L. I. Nasibulina, A. G. Nasibulin, A. Cwirzen, M. Valkeapaa, K. Habermehl-Cwirzen, J. E. M. Malm, M. J. Karppinen, V. Penttala, T. S. Koltsova, O. V. Tolochko, E. I. Kauppinen. Synthesis of carbon nanotubes and nanofibers on silica and cement matrix materials // Journal of Nanomaterials 2009. P. 526128.
40. A. G. Nasibulin, S. D. Shandakov, L. I. Nasibulina, A. Cwirzen, P. R. Mudimela, K. Habermehl-Cwirzen, D. A. Grishin, Y. V. Gavrilov, J. E. M. Malm, U. Tapper, Y. Tian, V. Penttala, M. J. Karppinen, E. I. Kauppinen. A novel cement-based hybrid material // New J. Phys. 2009. V. 11. P. 023013.

41. P. Queipo, A. G. Nasibulin, S. D. Shandakov, H. Jiang, D. Gonzalez, E. I. Kauppinen. CVD synthesis and radial deformations of large diameter single-walled CNTs // Current Applied Physics 2009. V. 9. No 2. P. 301-305.
42. T. Susi, A. G. Nasibulin, P. Ayala, Y. Tian, Z. Zhu, H. Jiang, C. Roquelet, D. Garrot, J. S. Lauret, E. I. Kauppinen. High quality SWCNT synthesis in the presence of NH3 using a vertical flow aerosol reactor // Phys. Status Solidi B 2009. V. 246. No 11-12. P. 2507-2510.
43. M. Y. Zavodchikova, T. Kulmala, A. G. Nasibulin, V. Ermolov, S. Franssila, K. Grigoras, E. I. Kauppinen. Carbon nanotube thin film transistors based on aerosol methods // Nanotechnol. 2009. V. 20. No 8. P. 085201.
44. A. S. Anisimov, A. G. Nasibulin, H. Jiang, P. Launois, J. Cambedouzou, S. D. Shandakov, E. I. Kauppinen. Mechanistic investigations of single-walled carbon nanotube synthesis by ferrocene vapor decomposition in carbon monoxide // Carbon 2010. V. 48. No 2. P. 380-388.
45. Y. Tian, H. Jiang, J. V. Pfaler, Z. Zhu, A. G. Nasibulin, T. Nikitin, B. Aitchison, L. Khriachtchev, D. P. Brown, E. I. Kauppinen. Analysis of the Size Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Optical Absorption Spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry Letters 2010. V. 1. No 7. P. 1143-1148.
46. Л. И. Насибулина, С. Д. Шандаков, А. Г. Насибулин, Т. С. Кольцова, Э. И. Кауппинен. Синтез углеродных нанотрубок и нановолокон на цементных частицах // Научно-технические ведомости СПбГПУ 2009. Т. 89. № 4-2. С. 13–19.
47. А. Г. Насибулин, С. Д. Шандаков, П. Р. Мудимела, Е. И. Кауппинен. Морфология и структура углеродных нанотрубок, синтезированных на железном катализаторе в присутствии монооксида углерода // Российские нанотехнологии 2010. Т. 5. № 3-4. С. 19-25.
48. Л. И. Насибулина, П. Р. Мудимела, А. Г. Насибулин, Т. С. Кольцова, О. В. Толочко, Э. И. Кауппинен. Синтез углеродных нанотрубок и нановолокон на частицах кремнозема и цемента // Вопросы материаловедения 2010. Т. 61. № 1. С. 121-126.
49. Т. С. Кольцова, А. Г. Насибулин, О. В. Толочко. Новые гибридные композиционные материалы медь - углеродные нановолокна // Научно-технические ведомости СПбГПУ 2010. Т. 106. № 3. С. 125-131.
50. L. I. Nasibulina, T. S. Koltsova, T. Joentakanen, A. G. Nasibulin, O. V. Tolochko, J. E. M. Malm, M. J. Karppinen, E. I. Kauppinen // Direct synthesis of carbon nanofibers on the surface of copper powder. Carbon 2010. V. 48. No 15. 4556-4577.

Книга:

51. A. G. Nasibulin and S. D. Shandakov. (2010) Aerosol synthesis of carbon nanotubes. In “Aerosols: Science and Technology” edited by I. Agranovski. Weinheim, Wiley-VCH. 480 pp. 65-89.

Патенты:

52. E. I. Kauppinen, D. P. Brown, A. G. Nasibulin, A. Moisala, H. Jiang, Carbon nanotubes and composites of carbon nanotubes with controlled properties, a method to produce said carbon nanotubes, functional matrix and composite materials composed thereof and structures and devices fabricated from the same. WO 2005/085130.
53. E. I. Kauppinen, D. P. Brown, A. G. Nasibulin, H. Jiang, Fullerene covalently functionalized carbon nanotubes, a method and apparatus to produce them and composites thereof. WO 2007/057501.
54. E. I. Kauppinen, A. G. Nasibulin, D. P. Brown, D. Gonzales, Method for Depositing High Aspect Ratio Molecular Structures. WO/2007/101906.
55. E. I. Kauppinen, D. Gonzales, A. G. Nasibulin, D. P. Brown, Method for Separating High Aspect Ratio Molecular Structures. WO/2007/101907.
56. H. Jiang, D. P. Brown, A. G. Nasibulin, E.I. Kauppinen. A Method, Computer Program and Apparatus for the Characterization of Molecules. US 11/604726. WO/2008/065236.