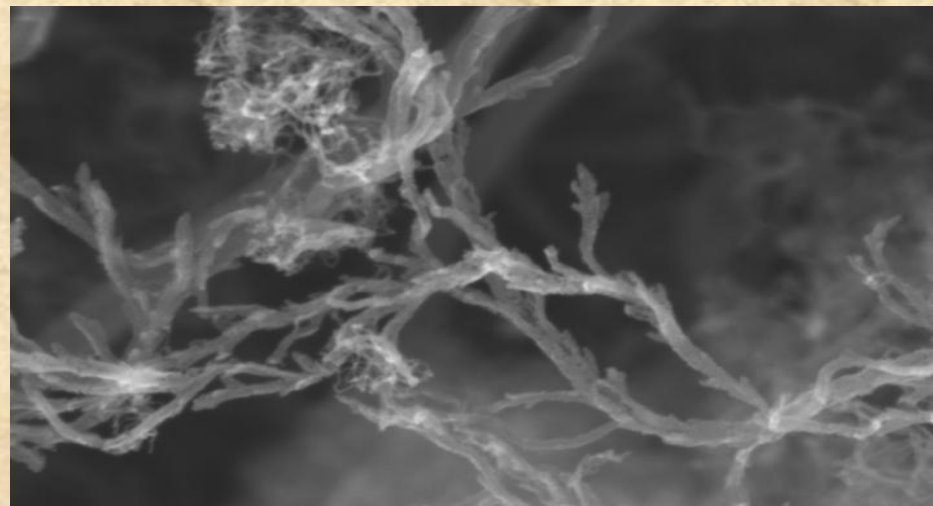




Савилов С.В.

Углеродные наноматериалы и основные методы их исследования: от фундаментальных основ к производственным технологиям



Mag = 70.00 K X

300nm

EHT = 10.00 kV
WD = 7 mm

Signal A = InLens
Photo No. = 4263

MSU HSMS
Date :27 Feb 2006

Материал и вещество

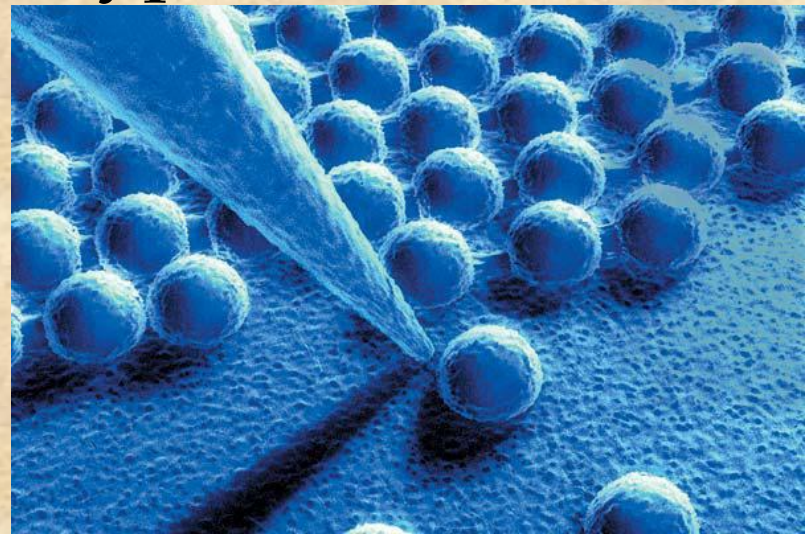
- постоянство состава
- воспроизводимость свойств
- зависимость от размера частиц

Атомы:

дискретные энергетические уровни

Твердые тела:

зонная структура



Гибридные углеродные нанокompозиты

1. **Материалы с контролируемой резистивностью**
2. **Радиопоглощающие материалы и покрытия с варьируемым частотным диапазоном.**
3. **ИК поглощающие материалы**
4. **Электропроводящие и магнитные полимерные композиты**
5. **Электродные материалы устройств хранения и преобразования энергии**
6. **Легкоотслаивающиеся покрытия**
7. **Материалы для фотовольтаики**
8. **УФ-стабильные покрытия**
9. **Покрытия с высокими эксплуатационными характеристиками**
10. **Усиленные сплавы и металлические композиты**
11. **Облегченные материалы (ПАН и пр.)**



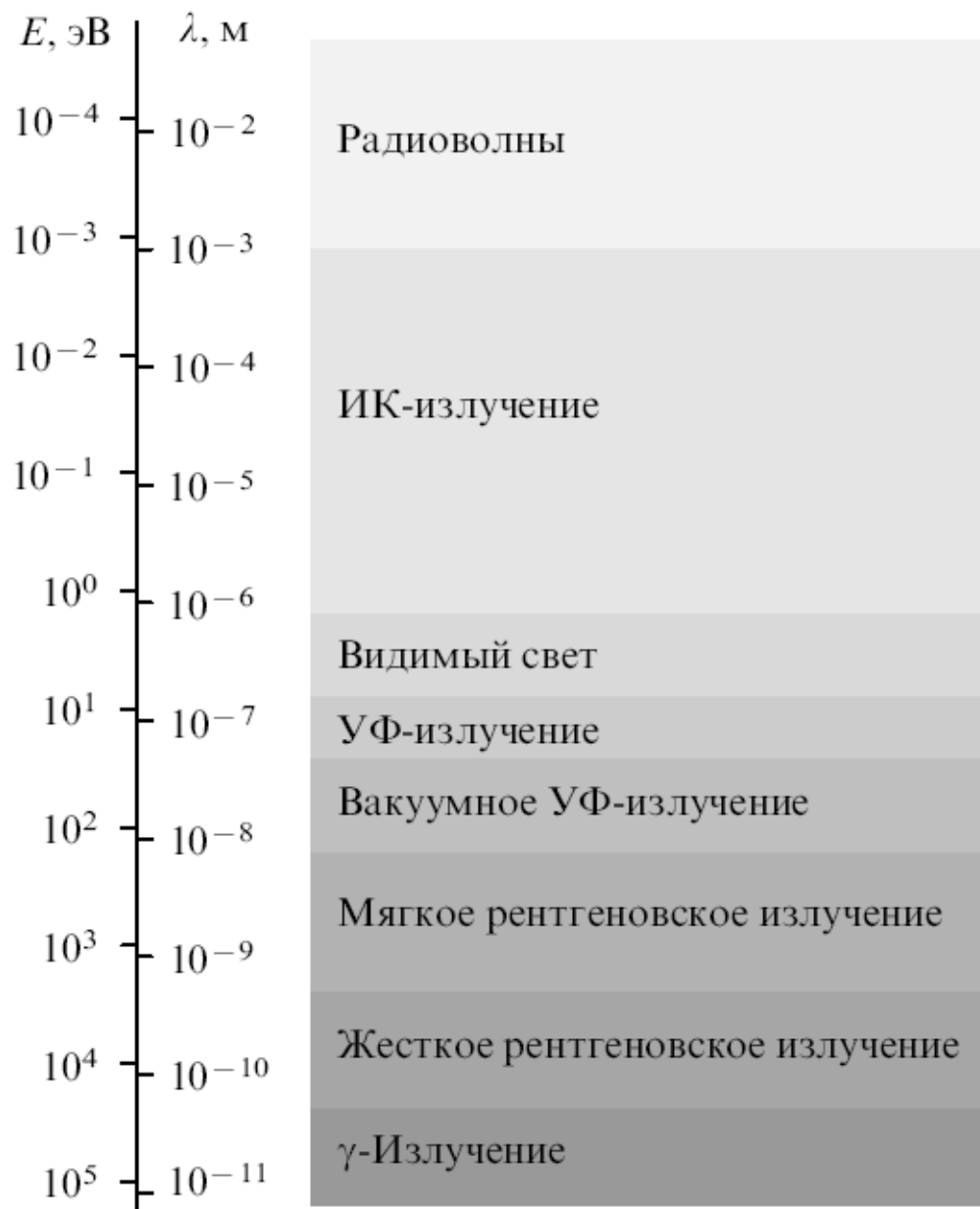


Рис. 2. Спектральные диапазоны электромагнитного излучения.

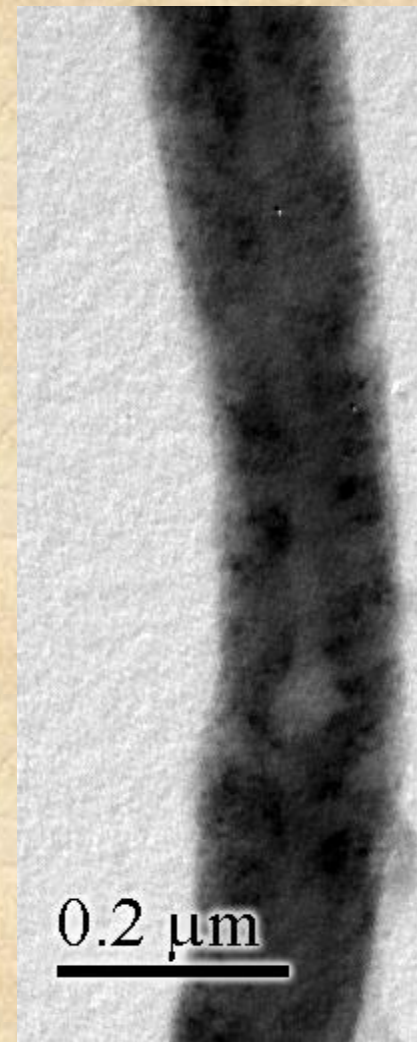
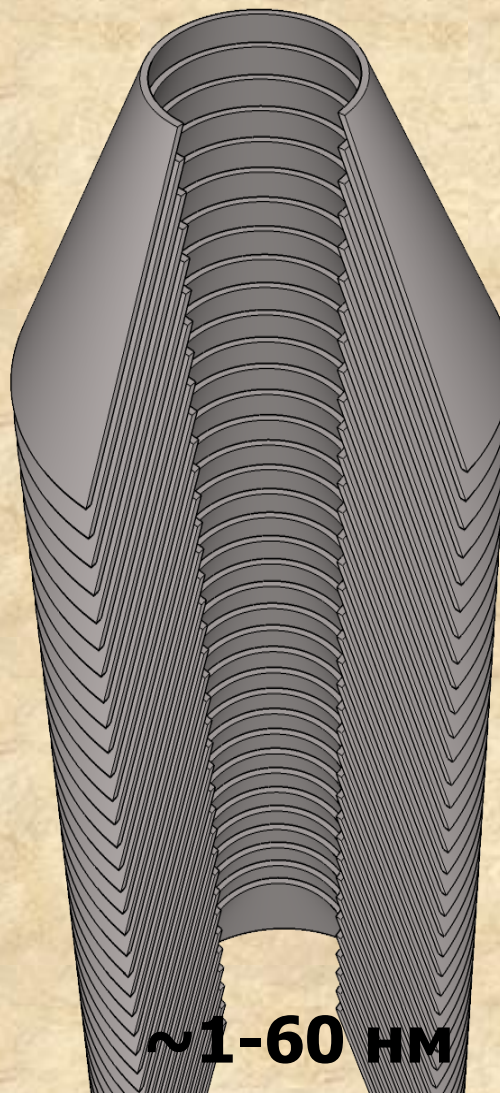
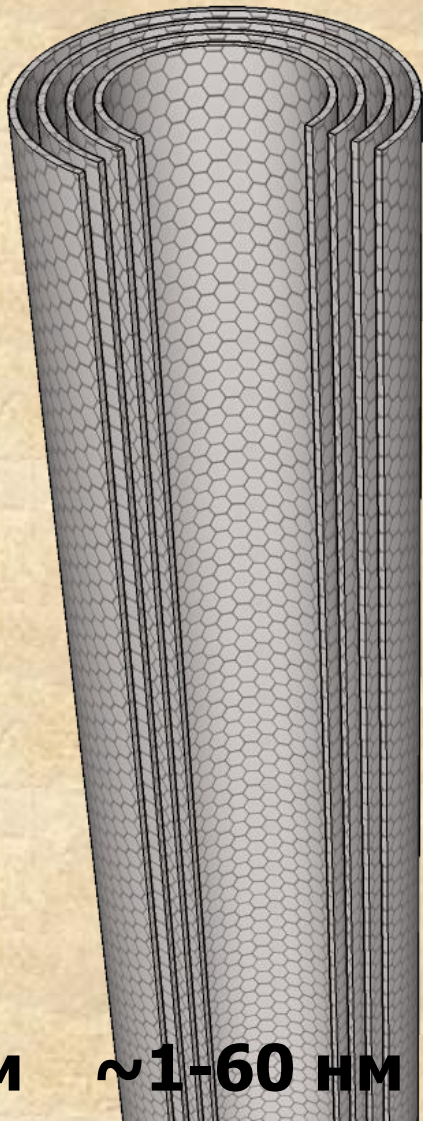
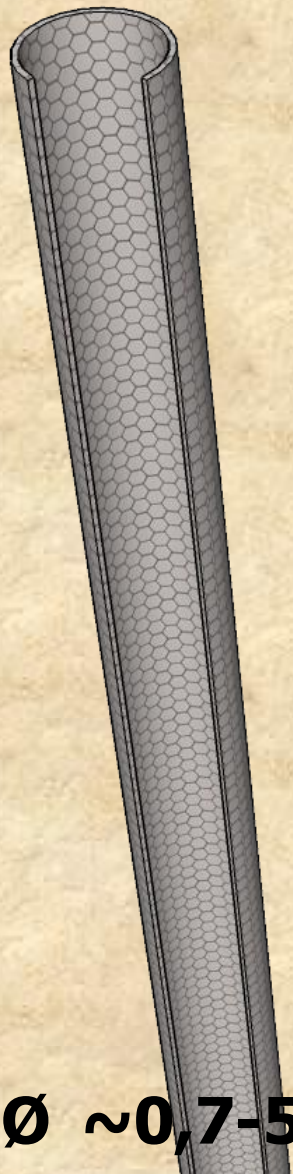
Углеродные нанотрубки

Углеродные нановолокна

Одностенные

Многостенные
цилиндрические

Многостенные
конические



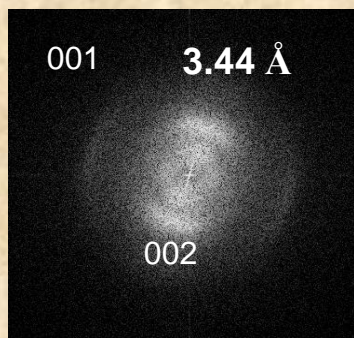
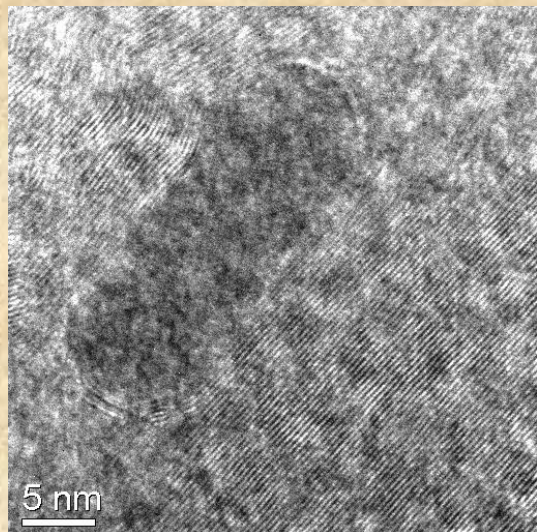
$\varnothing \sim 0,7-5 \text{ нм}$

$\sim 1-60 \text{ нм}$

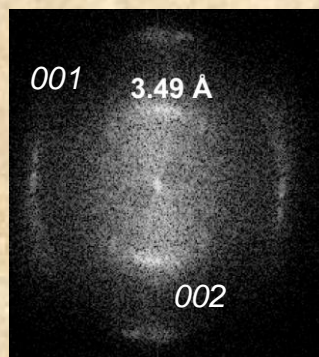
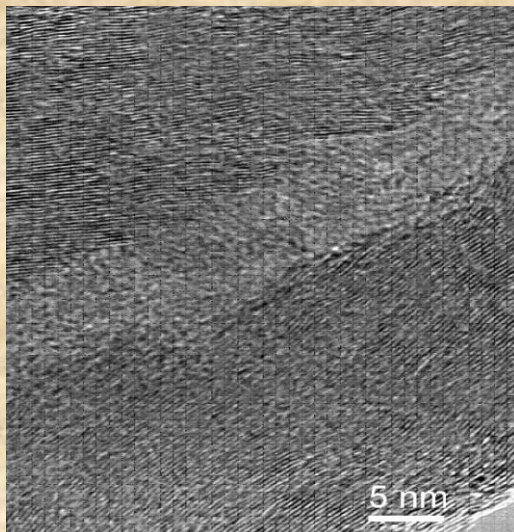
$\sim 1-60 \text{ нм}$

$\sim 30 \text{ нм}-500 \text{ нм}$

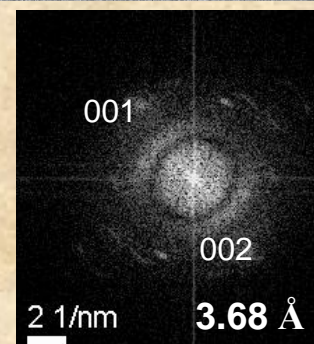
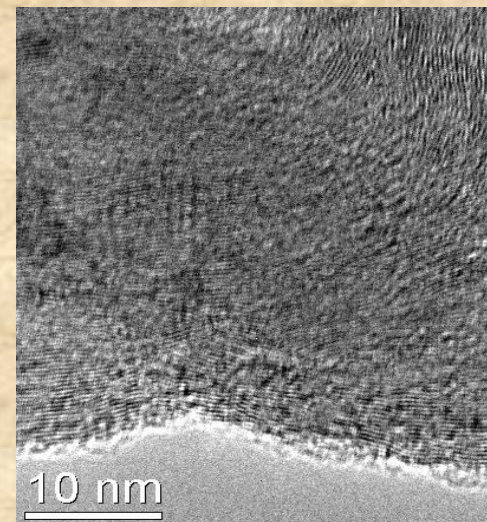
Цилиндрические УНТ



Конические УНТ



УНВ



Методы исследования УНТ:

Масса
исследуемого
образца, г



10^{-15}

10^{-12}

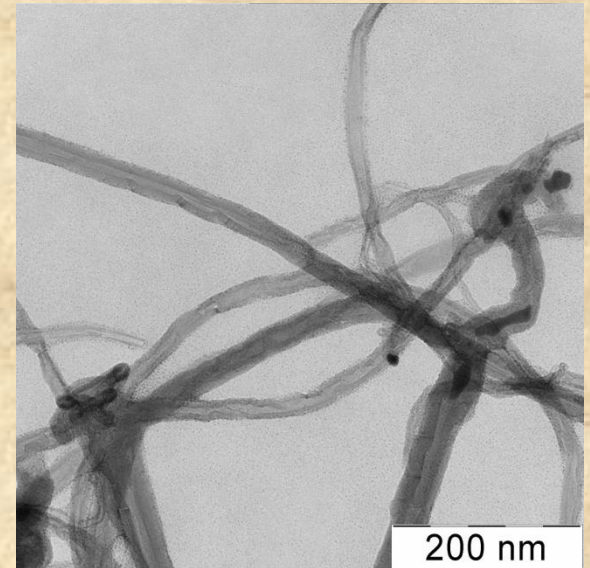
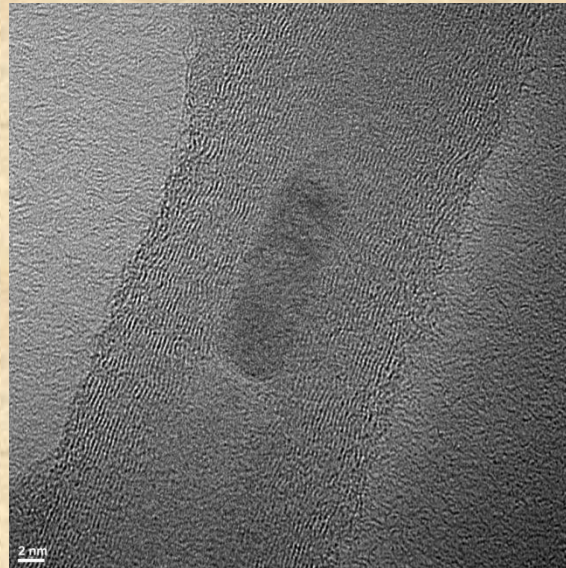
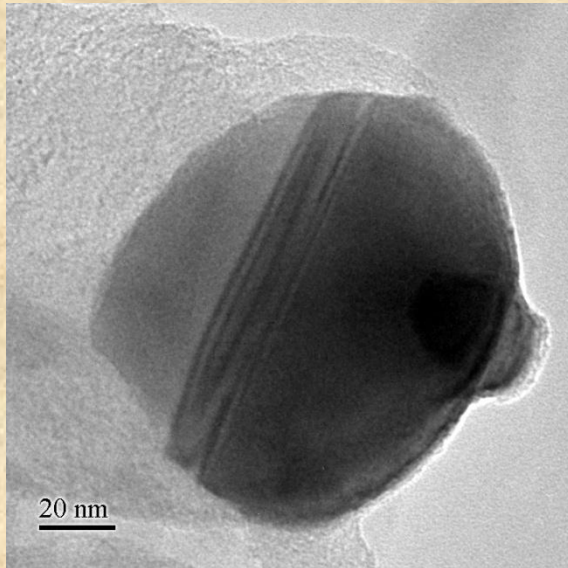
10^{-9}

10^{-6}

10^{-3}

Просвечивающая
электронная микроскопия:

Морфология продуктов,
элементный состав



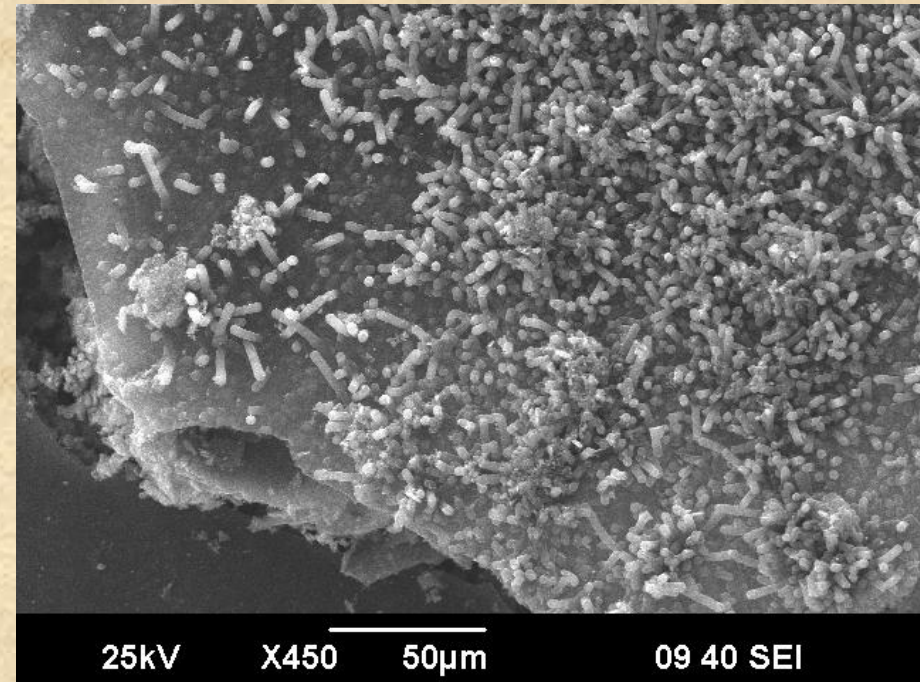
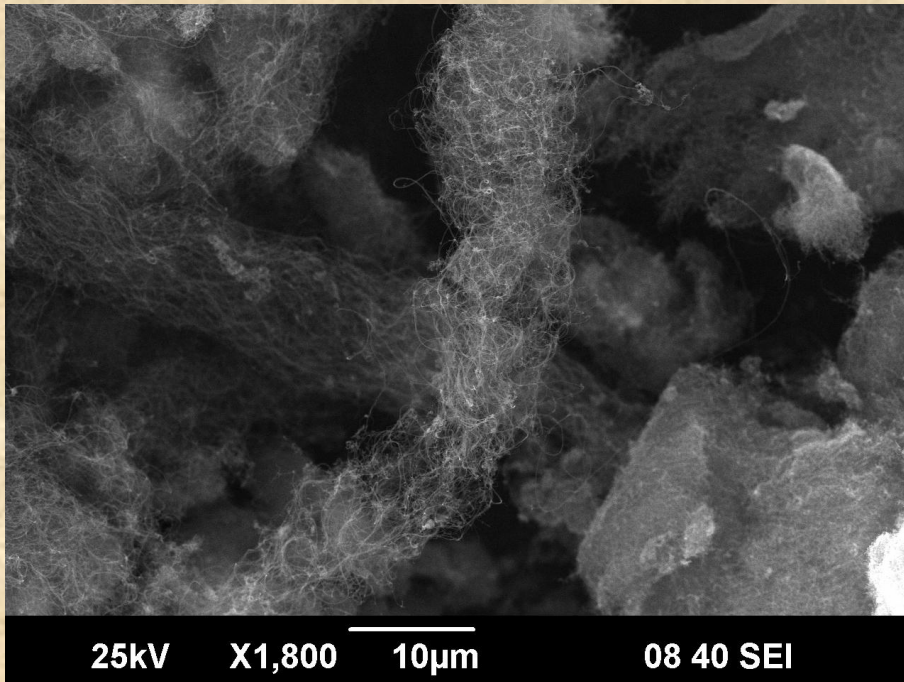
Методы исследования УНТ:

Масса
исследуемого
образца, г



Сканирующая электронная
микроскопия:

Морфология продуктов,
элементный состав

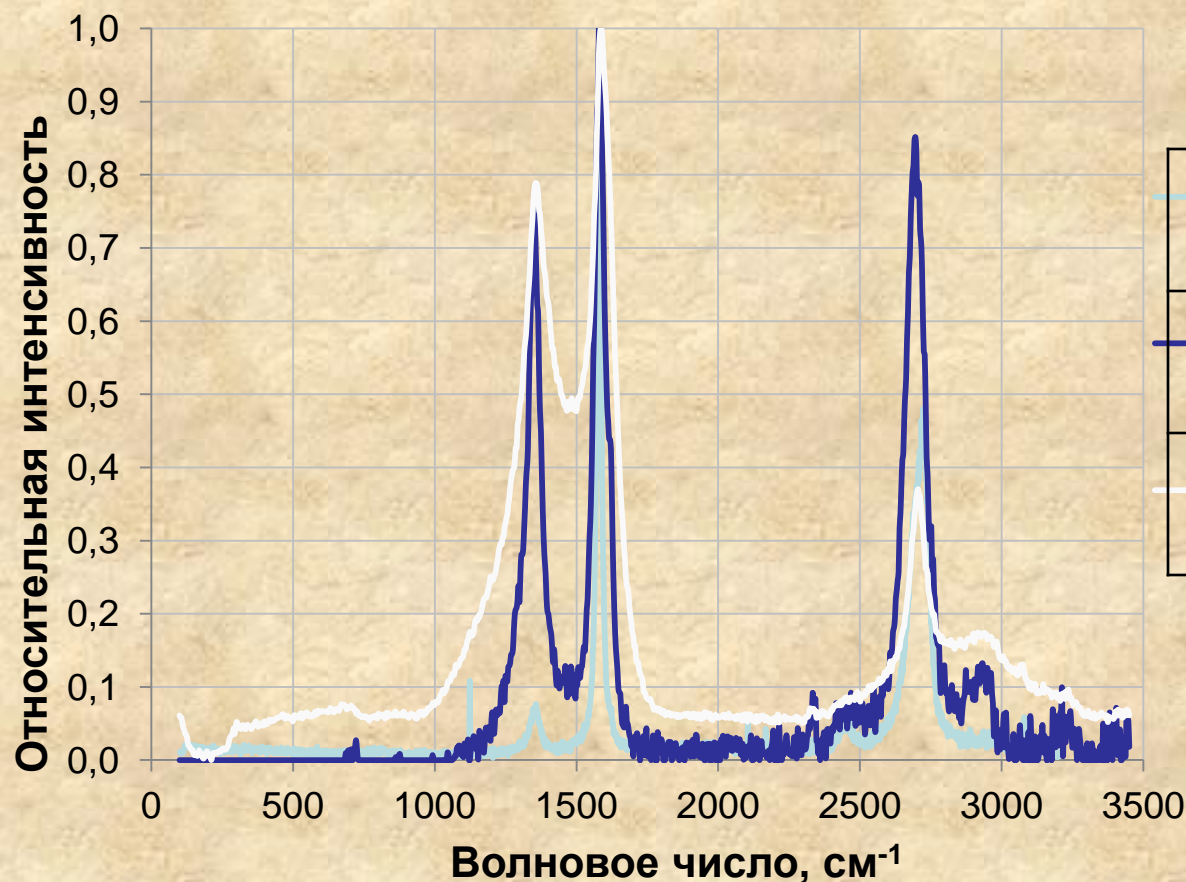


Методы исследования УНТ:



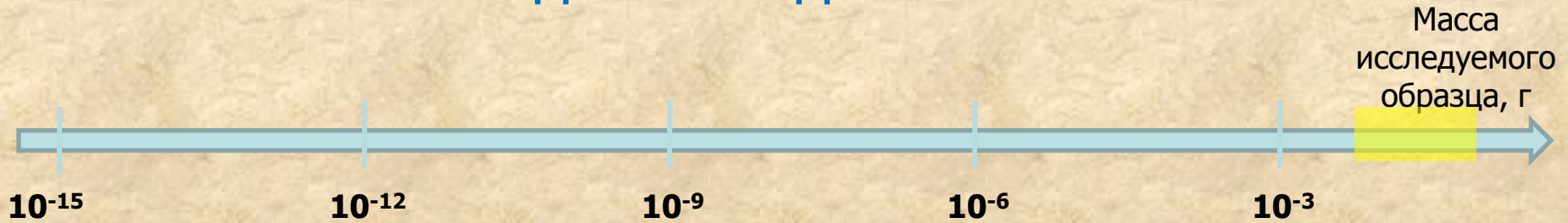
Спектроскопия комбинационного рассеяния:

“дефектность” образца



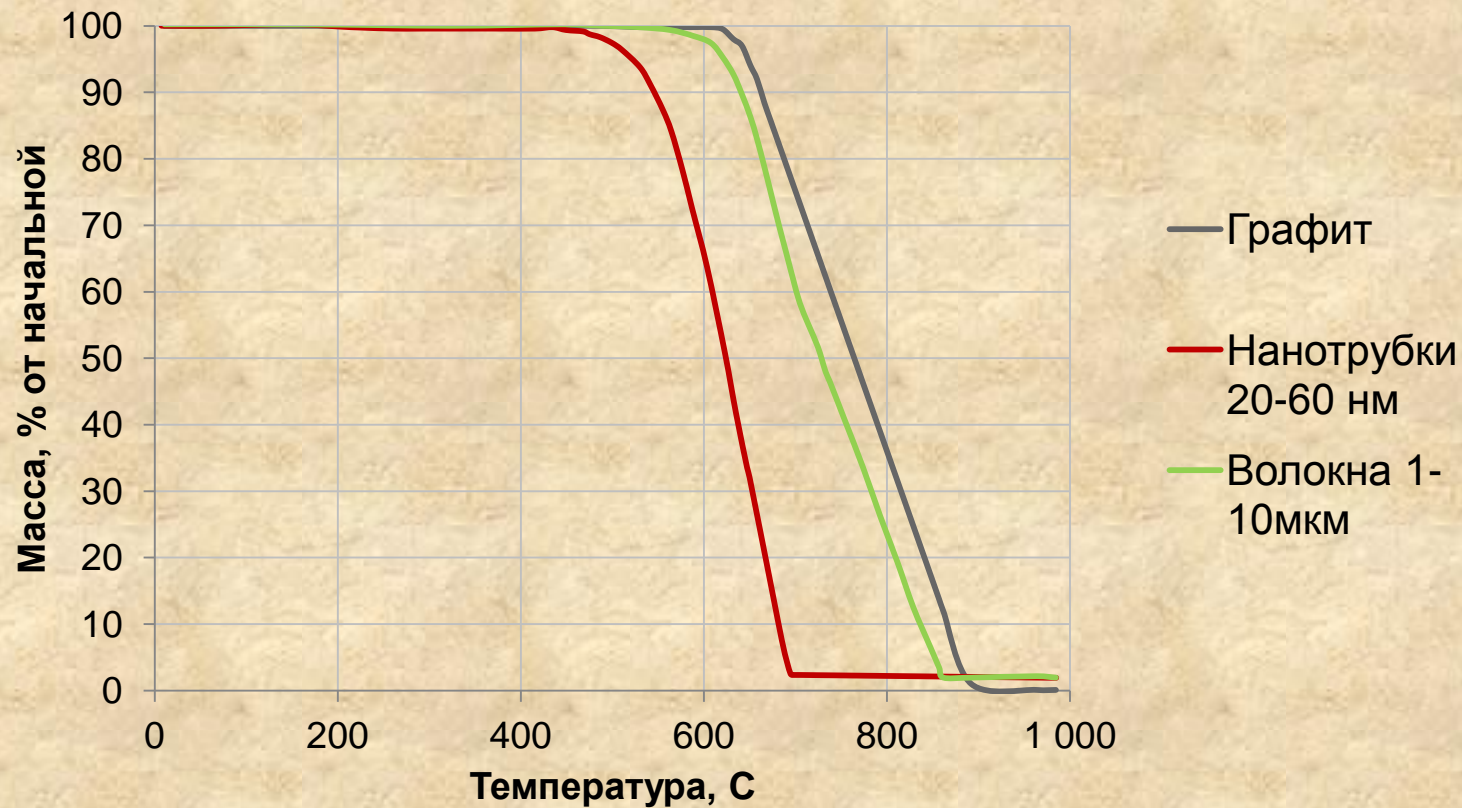
	D/G	G'/G
Графит	0,74	0,78
Нанотрубки 20-60нм	0,77	0,25
Волокна 1-10 мкм	0,16	0,70

Методы исследования УНТ:



Термоанализ:

Содержание металла, температурный интервал окисления



Электронная микроскопия

1927 г.: К. Девиссон, Л. Джермер
- дифракции электронов,
Д. Томсон, П.С. Тартаковский

1931г. : академик А. А. Лебедев разработал теорию
дифракции электронов и электронограф

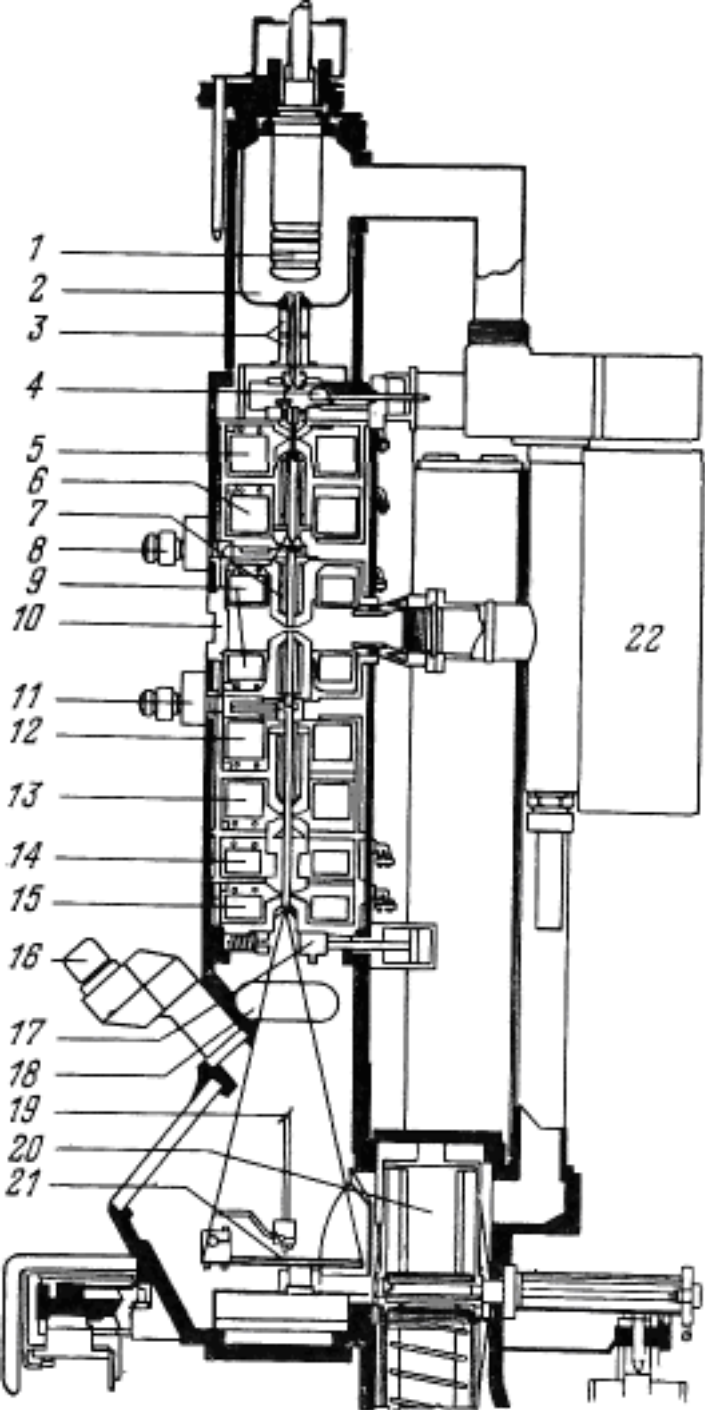
Де Бройль , Л. Сцилард, Д. Габор

1931 г.: Р.Руденберг: патентная заявка на
просвечивающий электронный микроскоп

1932 г.: М.Кноль и Э.Руска создали первый
микроскоп

1938 г.: Э. Руска и Б. фон Боррис серийный ПЭМ
для фирмы «Сименс-Хальске» - 100 нм.

1952 г. : Ч. Отли создает СЭМ с учетом трудов А.
Зворыкина



1 – электронная пушка;

2 – анод;

3 – катушка для юстировки пушки;

4 – клапан пушки;

5,6 – конденсорная линза;

7 – катушка для наклона пучка;

8 – конденсор 2 диафрагмы;

9 – объективная линза;

10 – блок образца;

11 – дифракционная диафрагма;

12 – дифракционная линза;

13 – промежуточная линза;

14, 15 – проекционная линза;

16 – бинокляр (увеличение 12);

17 – вакуумный блок колонны;

18 – камера для 35-миллиметровой

катушечной пленки;

19 – экран для фокусировки;

20 – камера для пластинок;

21 – главный экран;

22 – ионный насос.

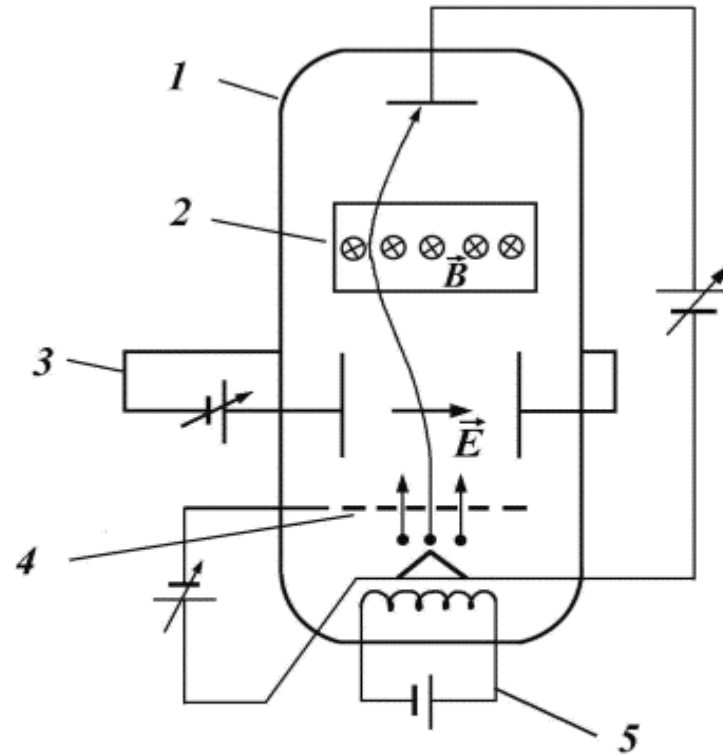
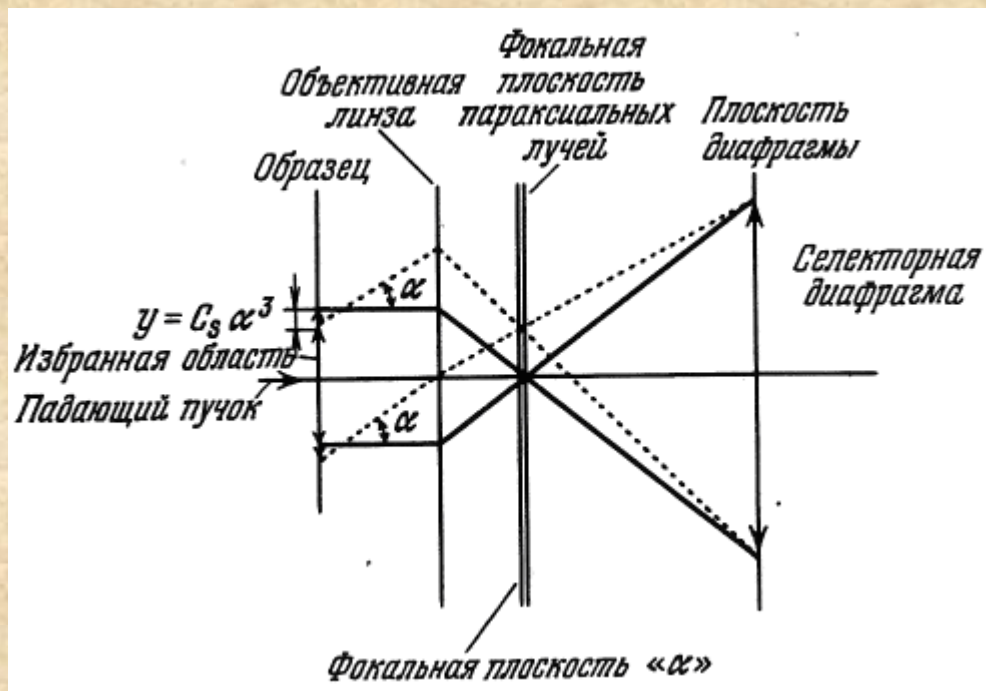


Рис. 1. Схема управления потоком электронов.

1 – вакуумная камера; 2 – магнитная отклоняющая система; 3 – электростатическая отклоняющая система; 4 – управляющая сетка; 5 – подогрев катода.

Необходимым условием перемещения электронов в виде пучка на большое расстояние является создание на их пути вакуума. Источником электронов служит металл, из которого после его нагревания в результате термоэлектронной эмиссии испускаются электроны. С помощью электрического поля поток электронов можно ускорять и замедлять, а также отклонять в любых направлениях, используя электрические и магнитные поля.



Образование первого промежуточного изображения объективной линзой и эффект aberrации.

Хроматическая aberrация – результат непостоянства фокусного расстояния при фокусировке электронов с различными скоростями (стабилизация тока электронного луча и тока в линзах).

Сферическая aberrация – результат несовершенства линз: периферийные и внутренние зоны линзы формируют изображение на разных фокусных расстояниях. Асимметрия магнитного (электрического) поля линзы приводит к значительному искривлению траектории движения электронов и появлению **астигматизма**.



Рис. 5.3. Схема работы ПЭМ в режиме получения микроскопического изображения



Рис. 5.5. Схема работы ПЭМ в режиме микродифракции



Рис. 5.4. Общий вид просвечивающего электронного микроскопа JEM-1011

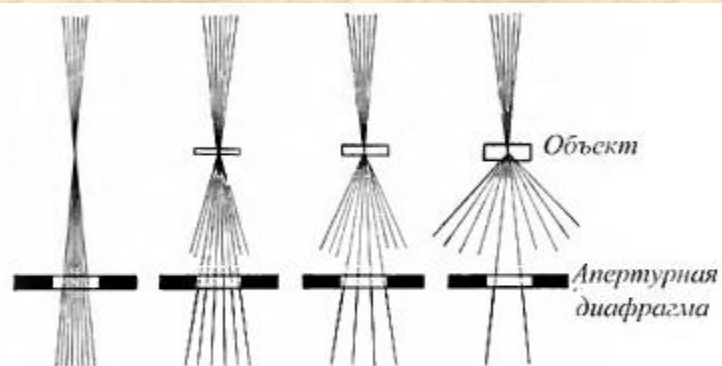
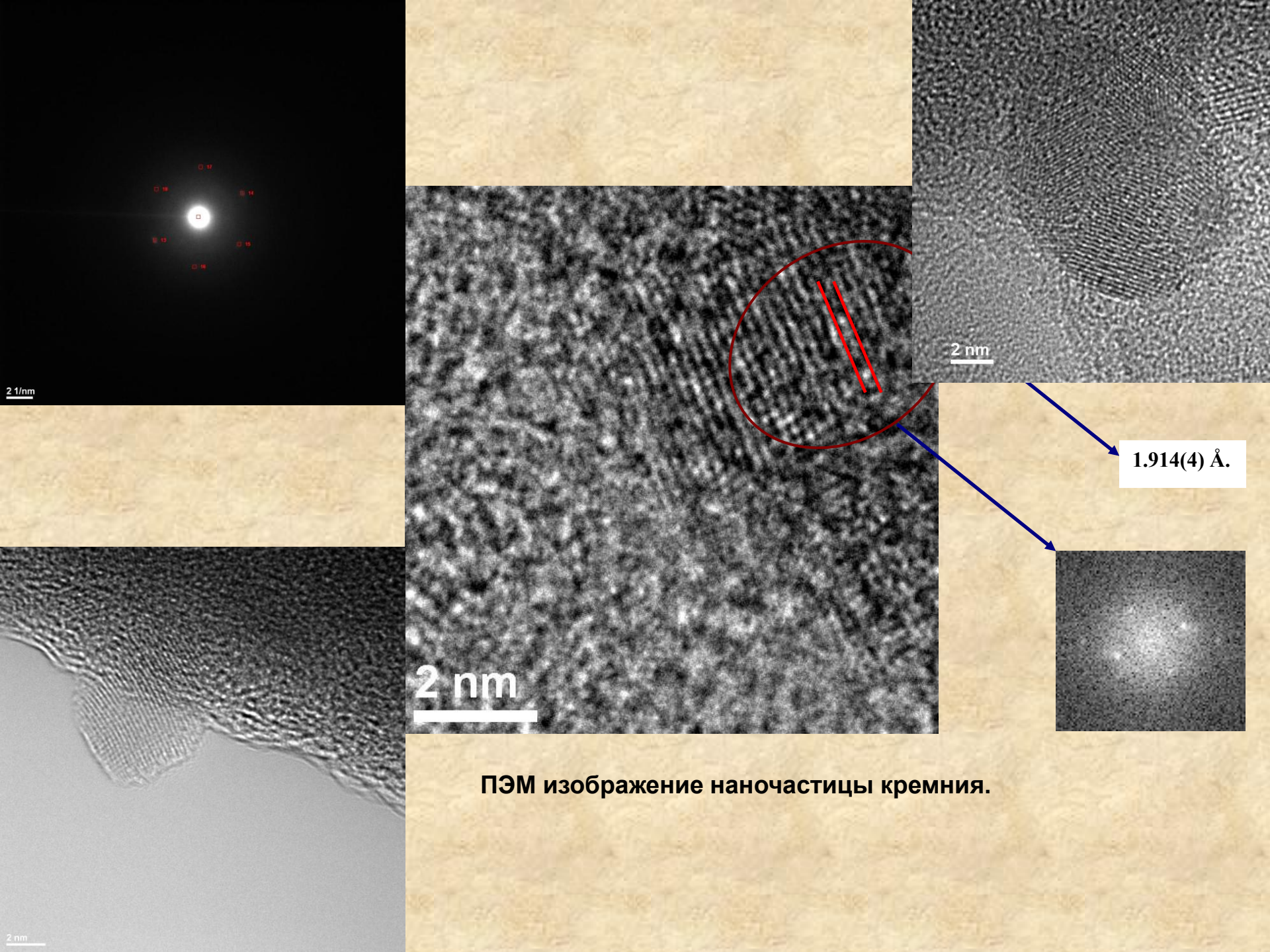
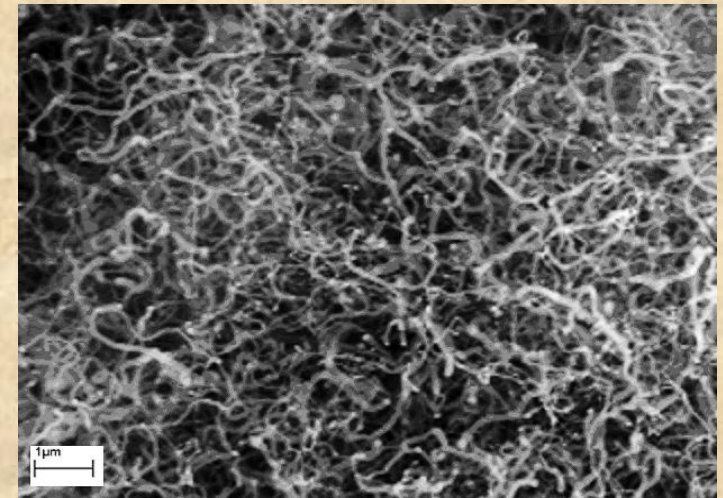
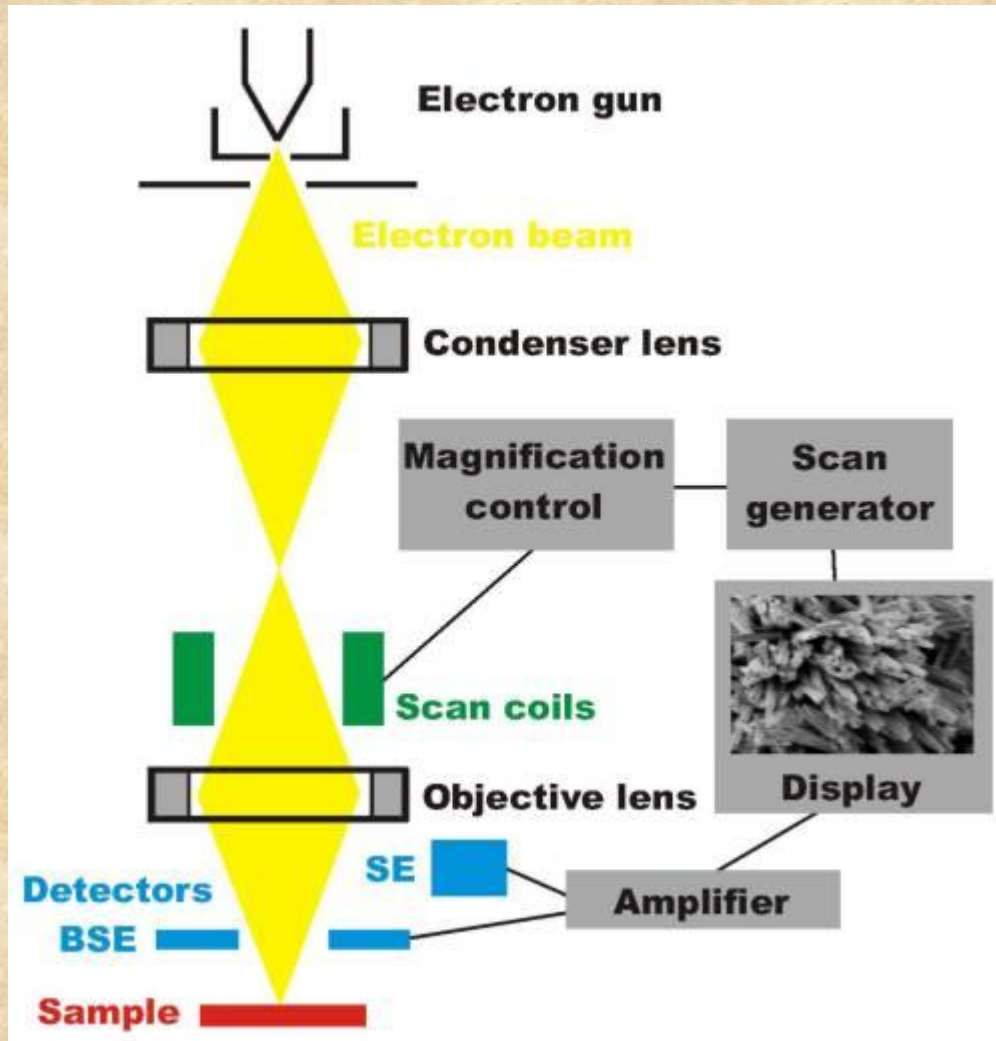


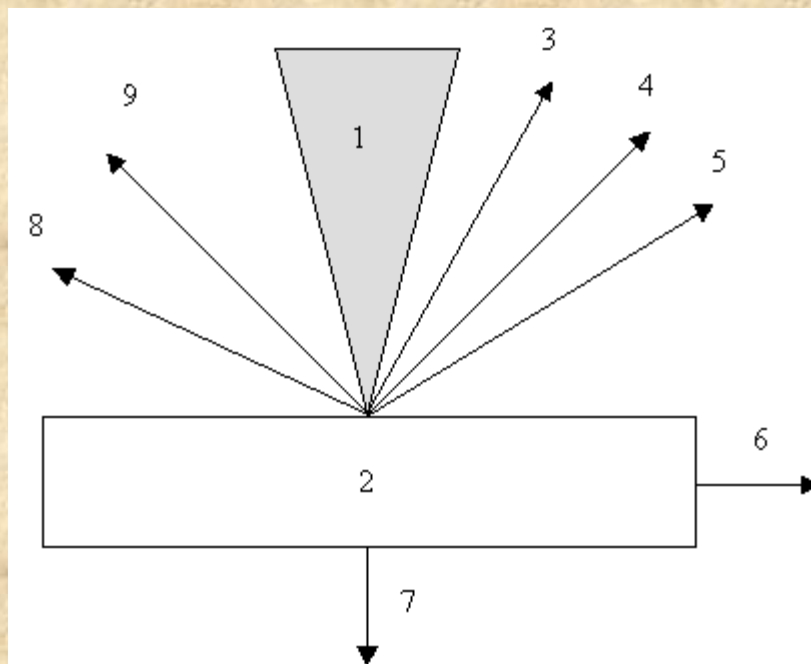
Рис. 5.7. Схема образования контраста изображения некристаллического объекта



ПЭМ изображение наночастицы кремния.

Сканирующая электронная микроскопия





Эффекты взаимодействия электронного луча с объектом

1 – электронный пучок, 2 – объект, 3 – отраженные электроны, 4 – вторичные электроны, 5 – Оже-электроны, 6 – ток поглощенных электронов, 7 – прошедшие электроны, 8 – катодолуминесцентное излучение, 9 – рентгеновское излучение.

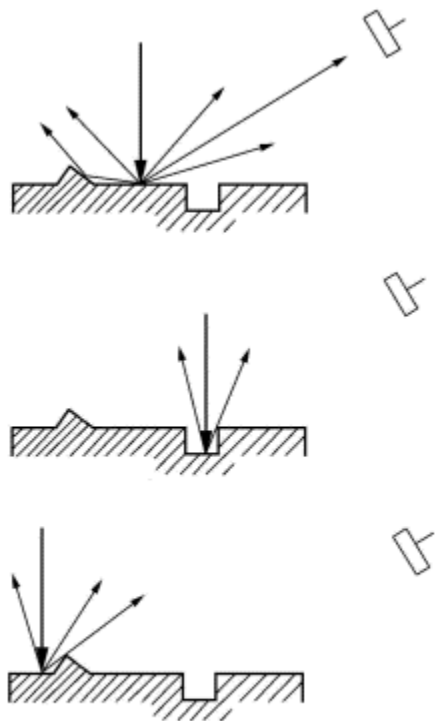
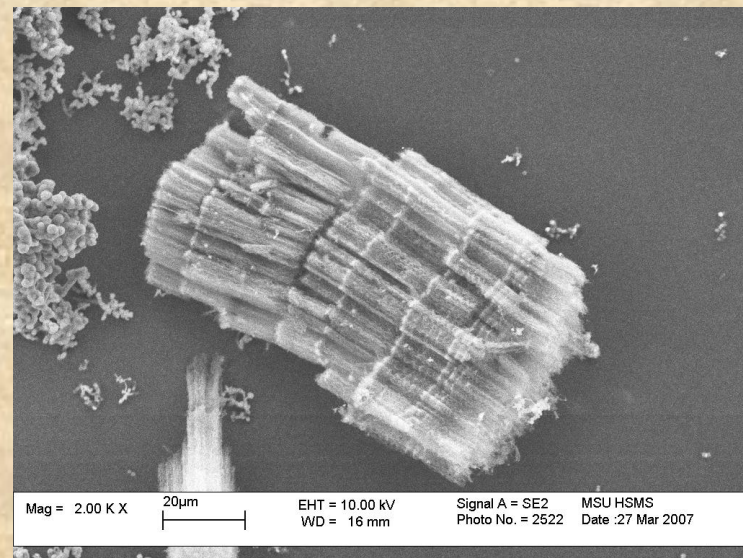


Рис. 5. Получение изображения поверхностного рельефа в растровом электронном микроскопе.



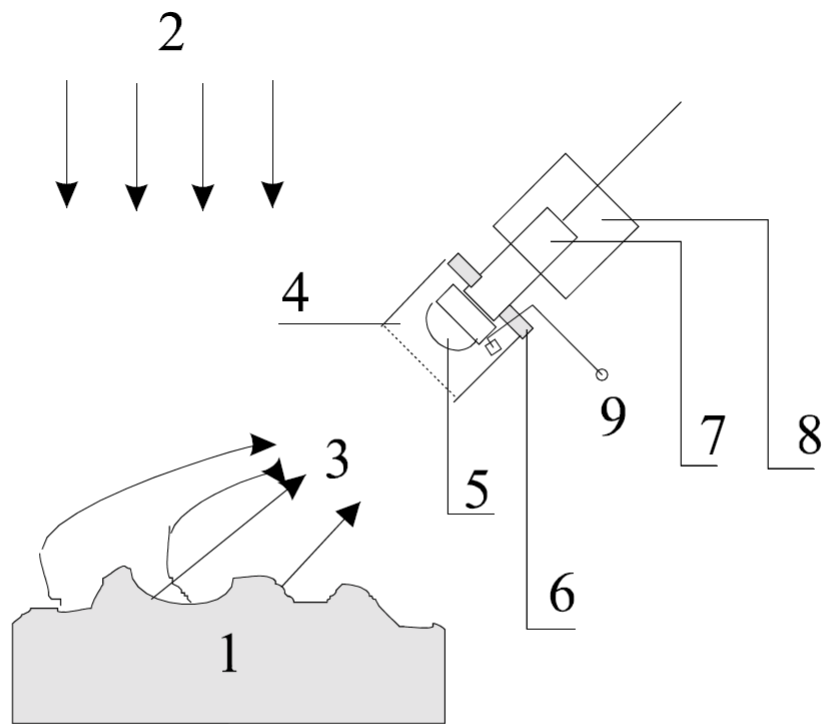
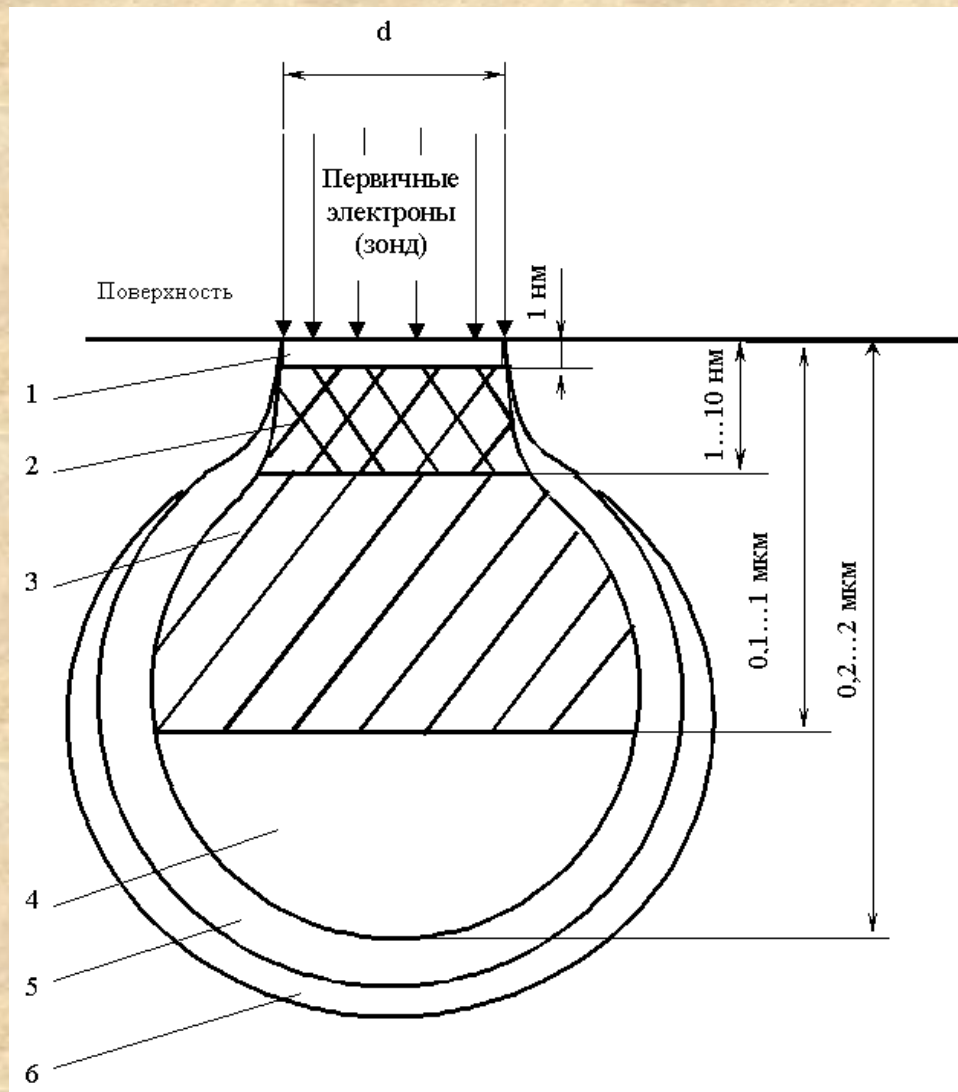


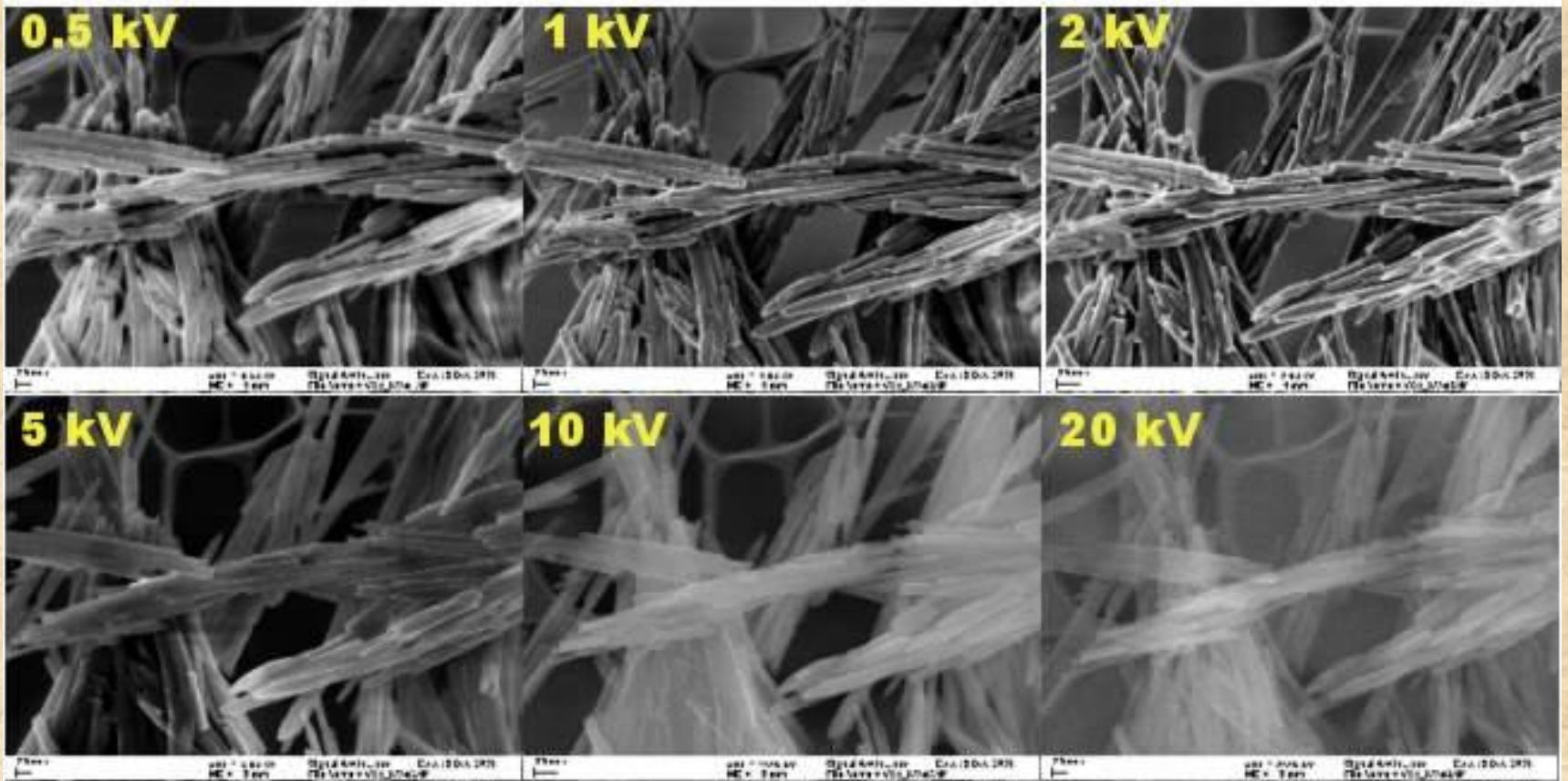
Рис. 14. Схема детектирования вторичных электронов.

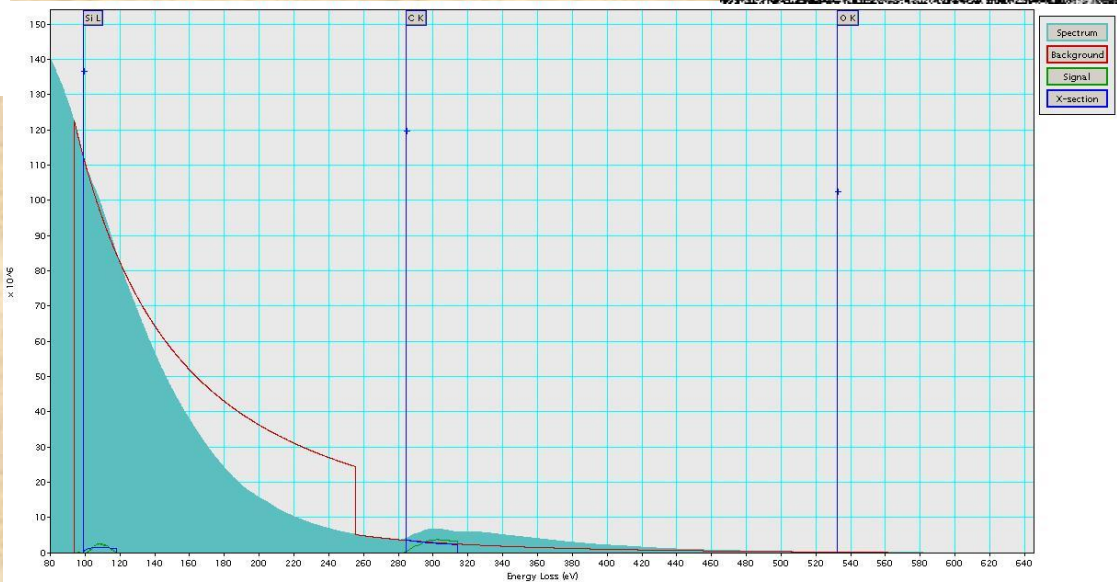
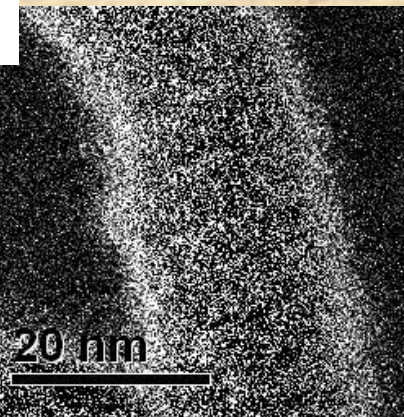
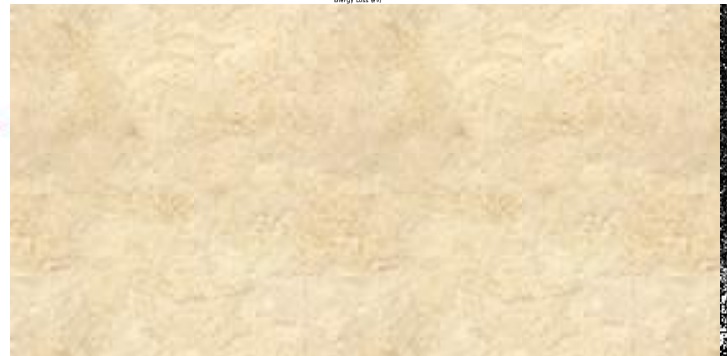
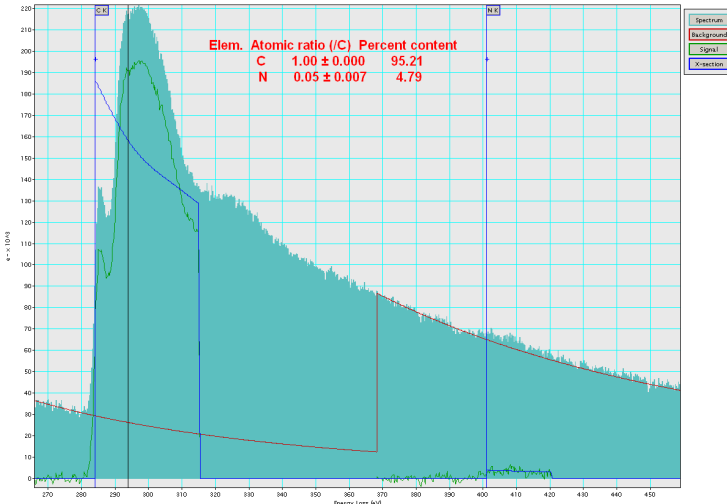
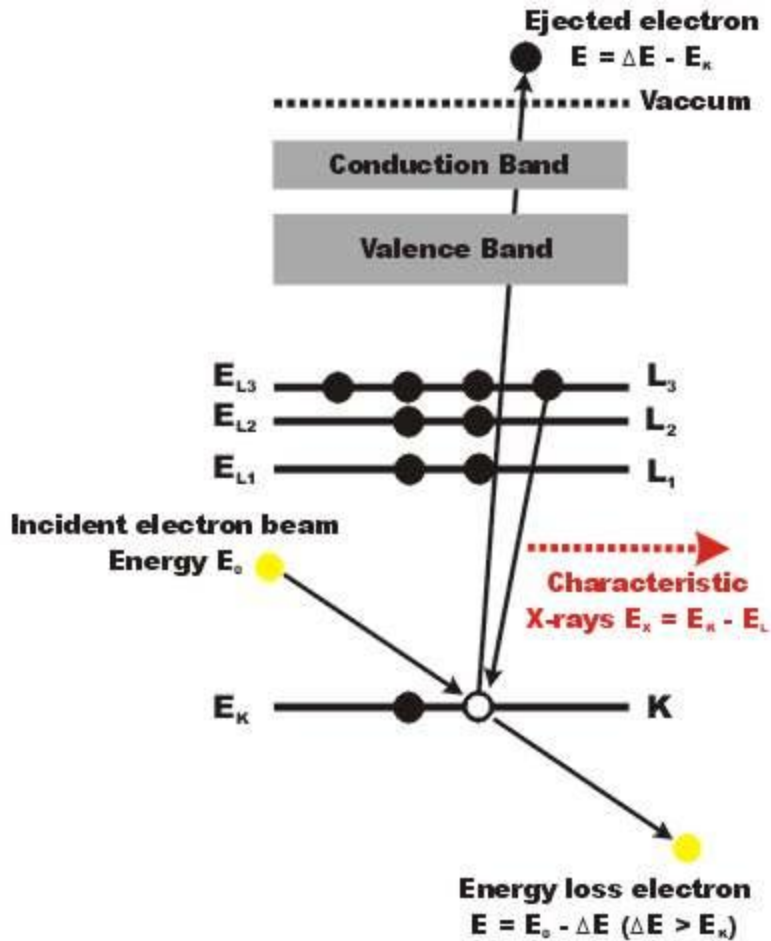
1 – образец, 2 – электроны зонда, 3 – вторичные электроны, 4 – сетка, 5 – сцинтиллятор, 6 – изолятор, 7 – световод, 8 – ФЭУ, 9 – высоковольтный ввод

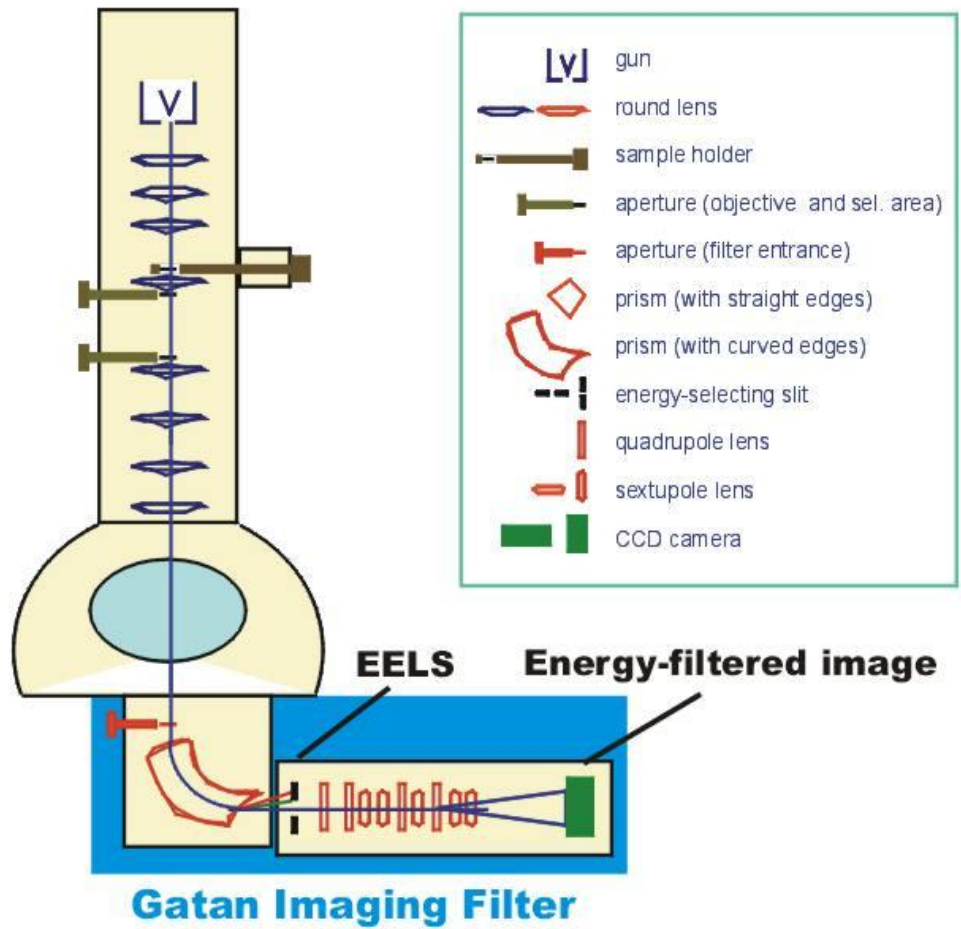
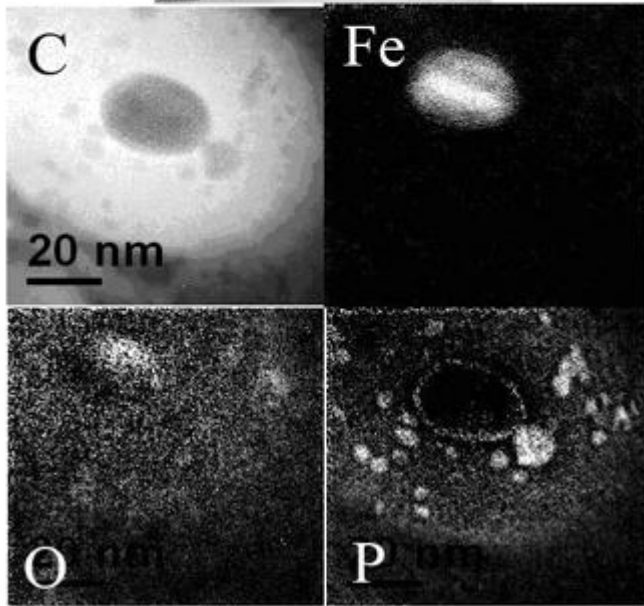
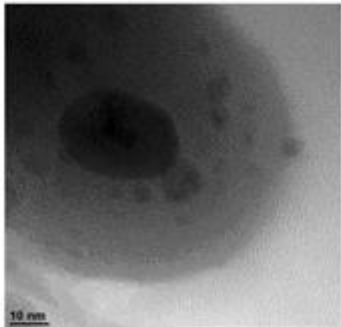


Области сигналов и пространственное разрешение при облучении поверхности объекта потоком электронов (зонд).

Области генерации: 1 – Оже-электронов, 2 – вторичных электронов, 3 – отраженных электронов, 4 – характеристического рентгеновского излучения, 5 – тормозного рентгеновского излучения, 6 – флуоресценции.







Пробоподготовка

1. СЭМ: проводящие образцы или слой на них;
2. Аналитика: шлифовка поверхности;
3. Фиксация образцов для устойчивости под пучком
4. ПЭМ: тонкие пленки, хорошо помолотые образцы, отсутствие летучих соединений
5. Температурные камеры

Просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения Jeol JEM-2100 F с коррекцией сферических aberrаций, приставкой для элементного микроанализа и спектрометром EELS.

Разрешение 0.7\AA , 200 кВ

Коррекция aberrаций и астигматизма (C_s)

Энергетическая фильтрация GIF

Томографический держатель

Съемка при нагреве/охлаждении

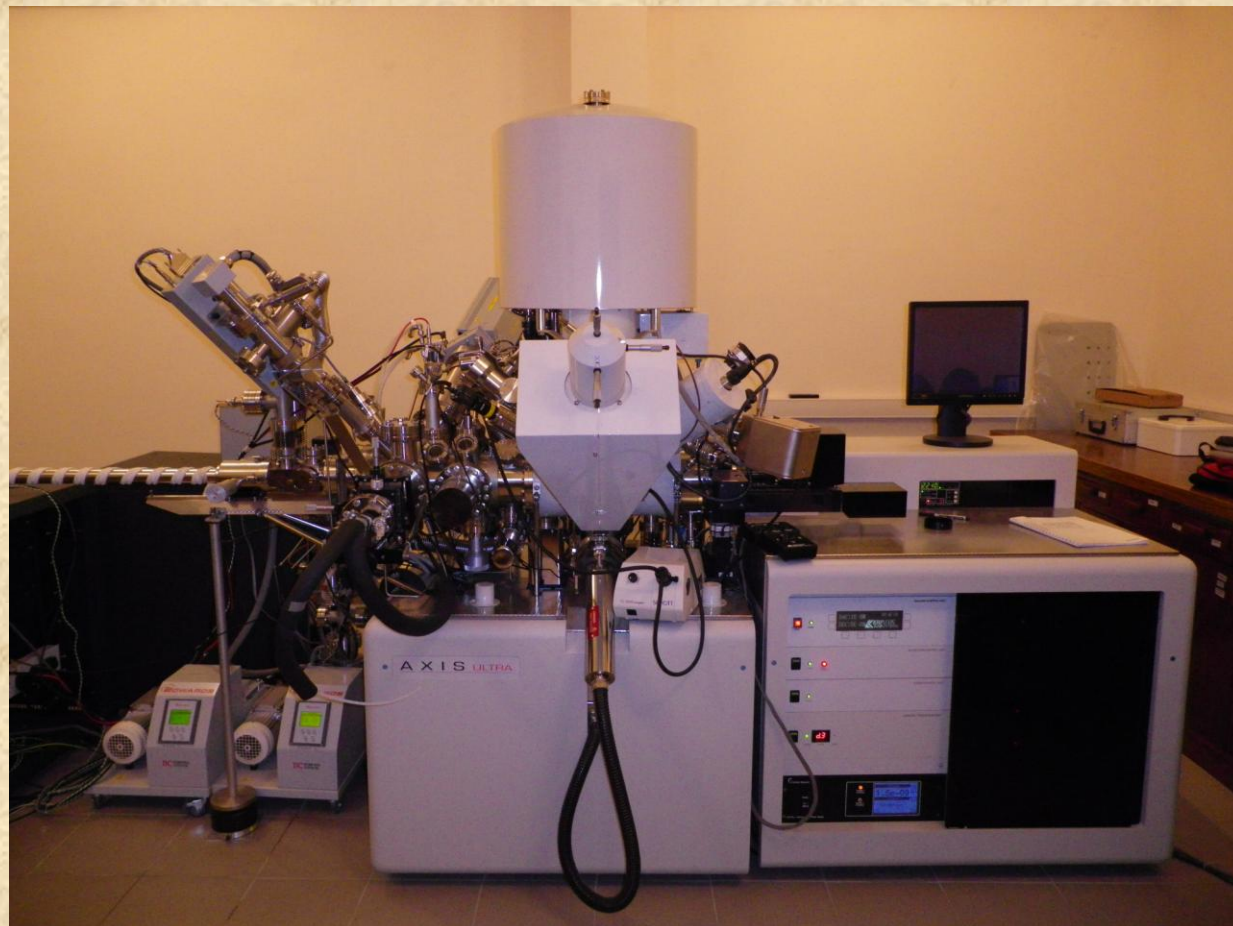


Введен в эксплуатацию в декабре 2008 года.

Уникальный комплекс оборудования для исследования поверхности материалов на базе РФЭС спектрометра KRATOS AXIS ULTRA DLD

Реализуемые методики:

- ❖ УФЭС
- ❖ РФЭС
- ❖ ОЖЭС
- ❖ ВИМС



Введен в эксплуатацию в декабре 2011 года.

Примеры работ:

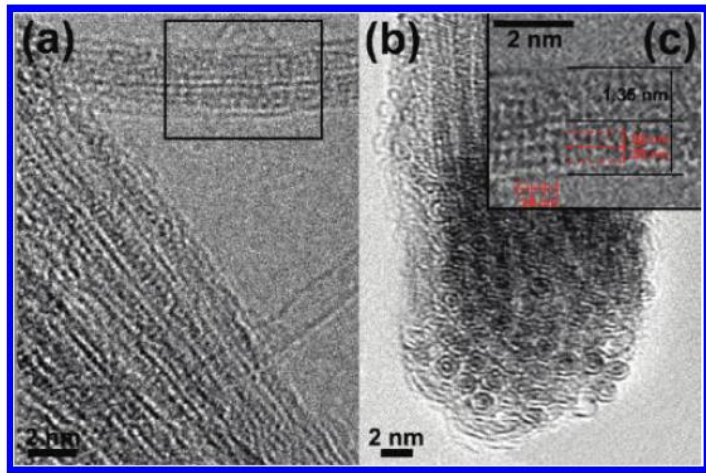
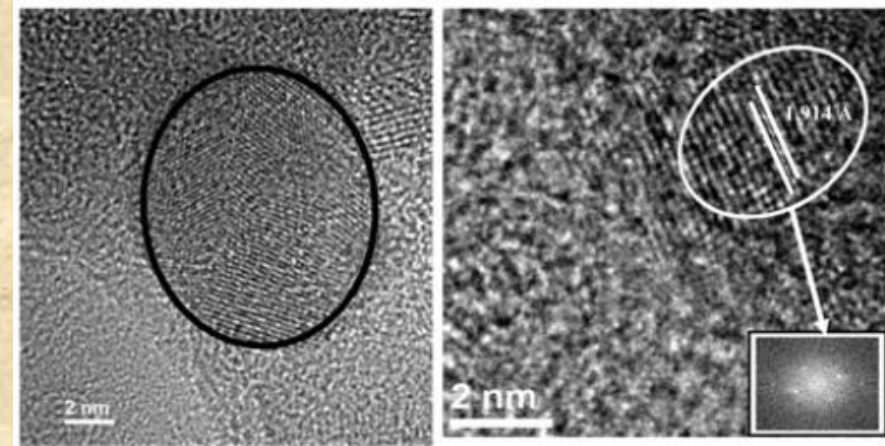
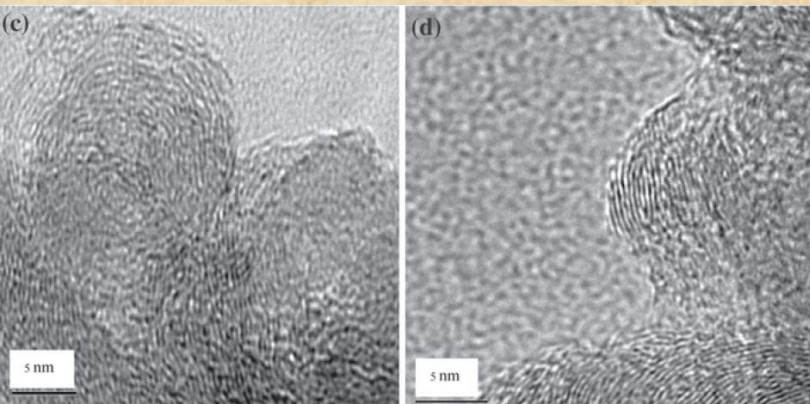


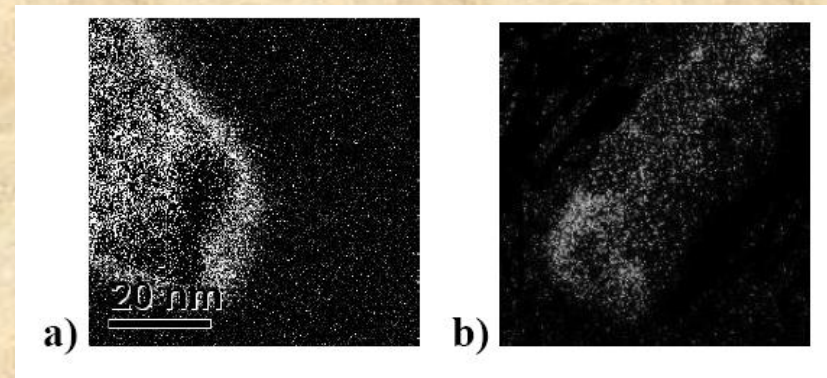
Figure 3. TEM image of the SnTe@SWCNT nanocomposite: (a) general view of a filled SWCNT bundle, (b) bundle with SWCNT's ends (perpendicular view), (c) fragment of 2 SWCNTs filled with $(\text{SnTe})_{5n}$ recorded at a higher magnification value. In this image the derived structural parameters are indicated.

J. Phys. Chem., ser.C, 2011

J. Mater. Sci., 2010

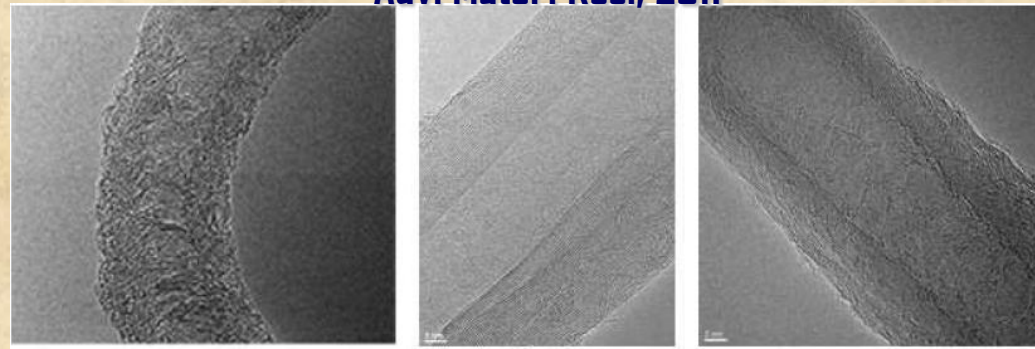


J. Nanoparticles Res., 2010

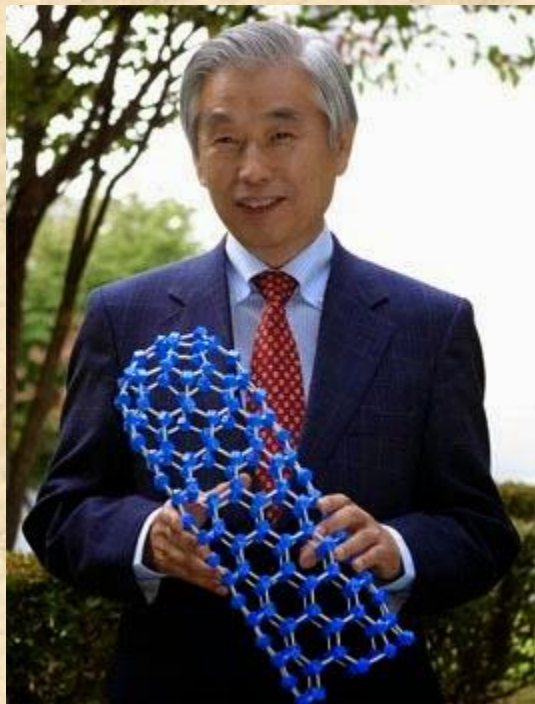


Funct. Mater. Lett., 2009

Adv. Mater. Res., 2011



История УНТ



О СТРУКТУРЕ УГЛЕРОДА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ОКСИ УГЛЕРОДА НА ЖЕЛЕЗНОМ КОНТАКТЕ

Л. В. Радущевич и В. М. Лукьянович

Данная работа возникла в связи с электронно-микроскопическим изучением структуры различных адсорбентов, главным образом активных углей, графита и т. п. При исследовании препаратов углерода мы обратили внимание на сажу, получающуюся при разложении окиси углерода на железном контакте при температуре около 600°C . Так как сажа из окиси углерода изучалась адсорбционными методами и для нее была определена удельная поверхность по изотерме адсорбции, то представлялось интересным проверить эти результаты путем непосредственного измерения размеров частиц. Но уже первые наблюдения, сделанные нами [1], показали, что образующийся из CO углерод имеет весьма своеобразную структуру, до настоящего времени никем не описанную, и поэтому, естественно, наше внимание было перенесено на систематическое изучение этой структуры, а также на условия ее образования.

Процессы разложения окиси углерода на металлических контактах и свойства продуктов реакции детально изучались в работах Финера с сотрудниками, Гофмана и других авторов [2]. Наиболее важными, с нашей точки зрения, результатами этих работ, преимущественно работ Гофмана, являются следующие данные:

- 1) Углерод на железе образуется в интервале температур от 400 до 700°C .
- 2) Качество железа почти безразлично для реакции разложения CO , однако железо, восстановленное водородом, предпочтительнее.
- 3) Кроме железа для реакции пригодны также кобальт и никель.
- 4) Примеси к окиси углерода в виде сернистых соединений отравляют процесс; последний может быть совсем прекращен действием загрязнений газа.
- 5) В процессе разложения CO железо сильно измельчается и в конце реакции оно невидимо и равномерно распределено в массе полученного продукта.
- 6) Железо находится в продукте отчасти в виде карбида и частично в виде окисей. Содержание железа в полученной саже составляет от 4 до 6% .
- 7) Железо из продукта реакции удаляется с трудом. Например, обработкой разбавленной соляной кислотой не удается достигнуть полного удаления. Лишь продолжительное четырехкратное кипячение в 10% азотной кислоте приводит, повидимому,

Чернозатонский Леонид Александрович

01.10.1943 г.р. Главный научный сотрудник, Институт биохимической физики РАН (Косыгина ул.4, 119334 Москва)

e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru t. 8 9397172



Reibold M., Paufler P., Levin A.A., Kochmann W., Patzke N., Meyer D.C. Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre // Nature. 2006. V. 444. № 7117. P. 286-286.

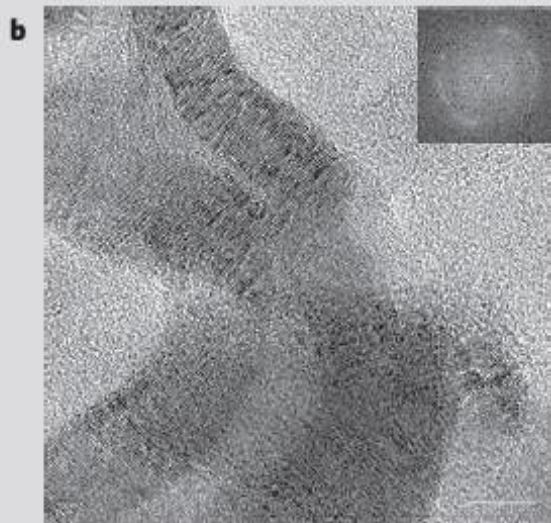
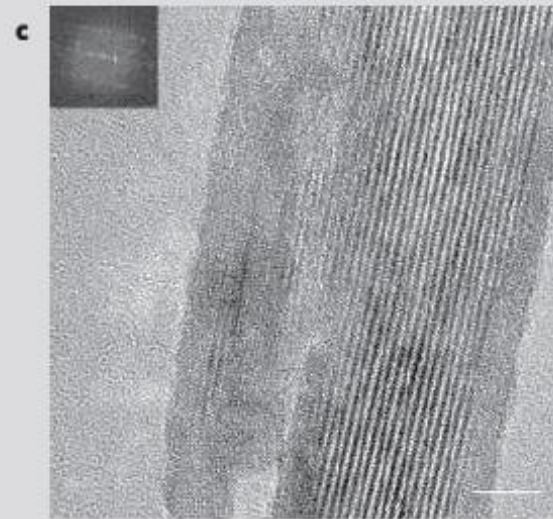
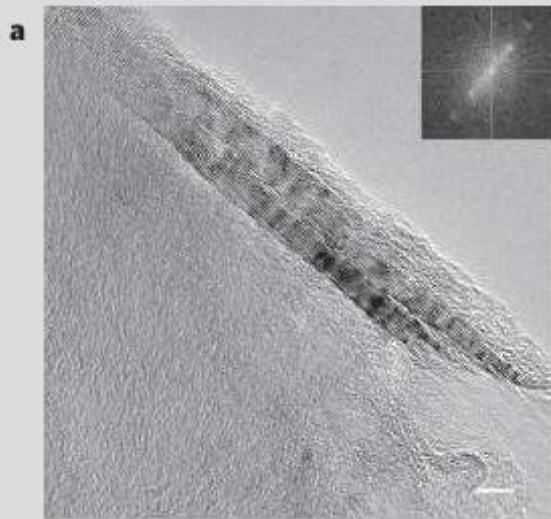
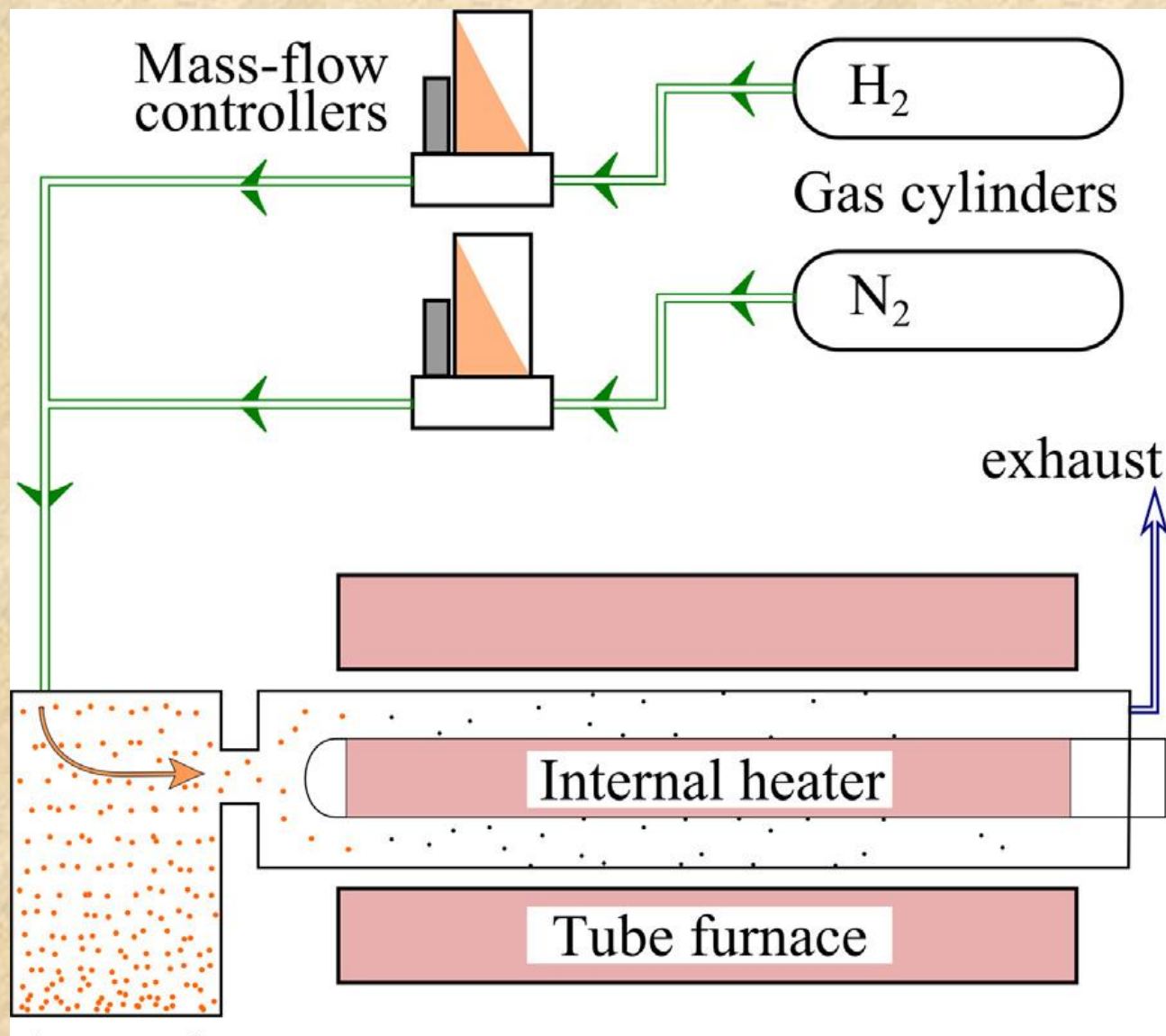
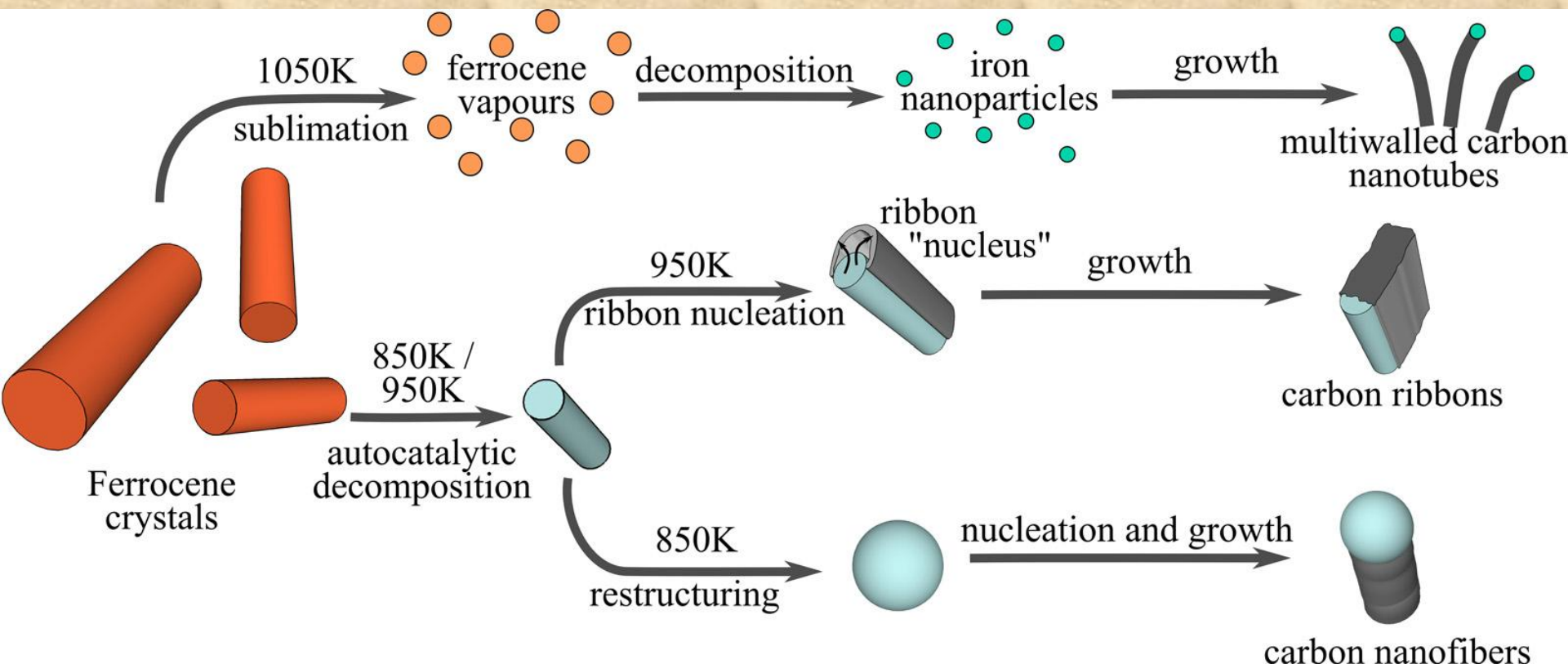
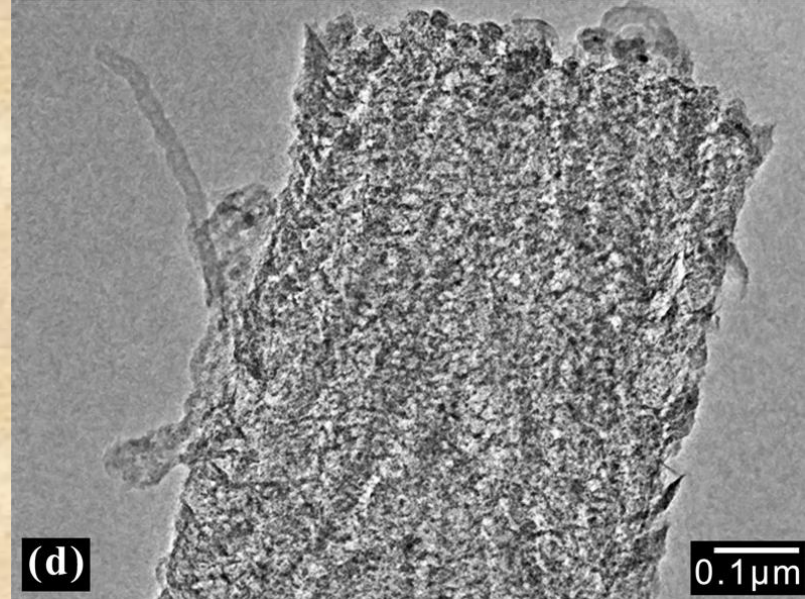
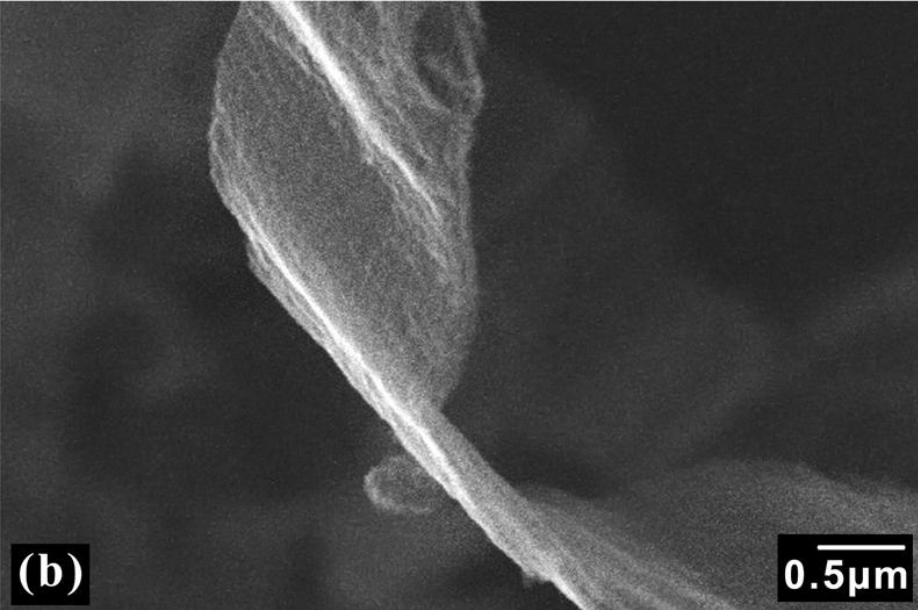


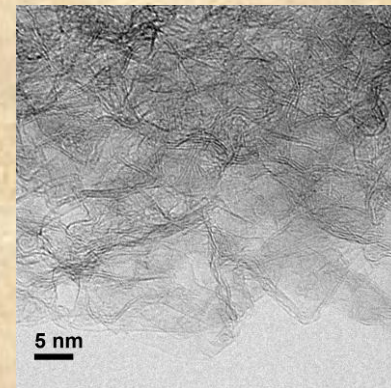
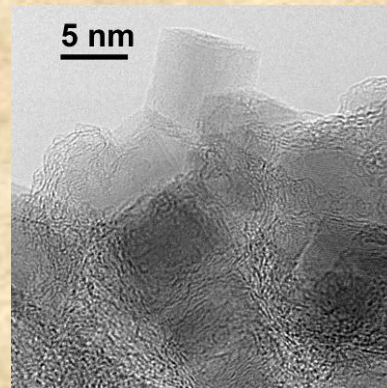
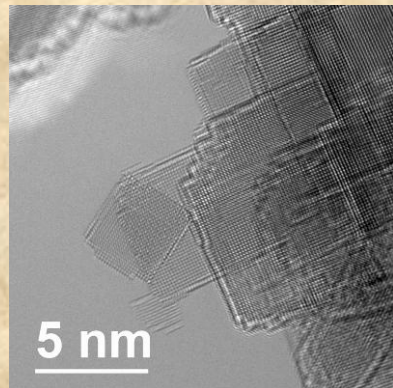
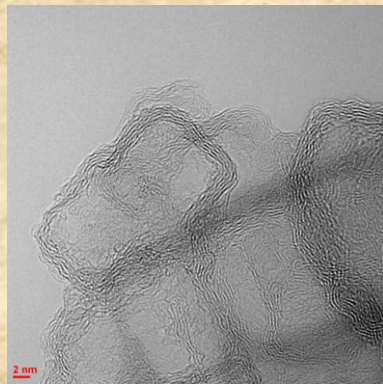
Figure 1 | High-resolution transmission electron microscopy images of carbon nanotubes in a genuine Damascus sabre after dissolution in hydrochloric acid. a, b, Multiwalled tubes with the characteristic layer distance $d \approx 0.34$ nm (ref. 12), as indicated by the Fourier transforms (see insets). Scale bars: 5 nm (a) and 10 nm (b). In b, the tubes are bent like a rope. c, Remnants of cementite nanowires encapsulated by carbon nanotubes, which prevent the wires from dissolving in acid. Scale bar, 5 nm. The fringe spacing of the wire is 0.635 nm, taken from the Fourier transform (inset), and is attributed to the (010) lattice planes of cementite.

Универсальная установка для синтеза

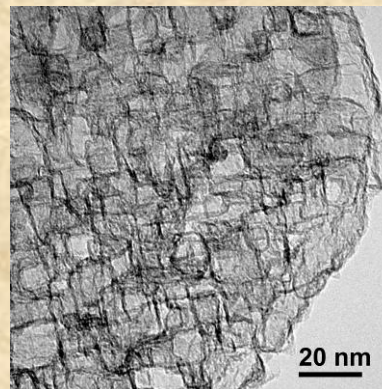
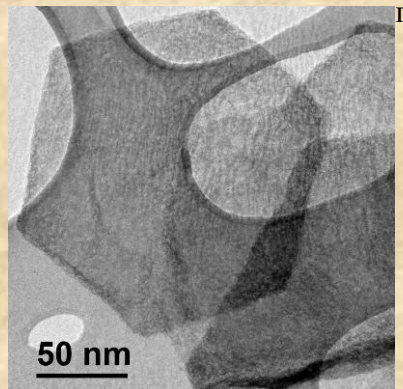
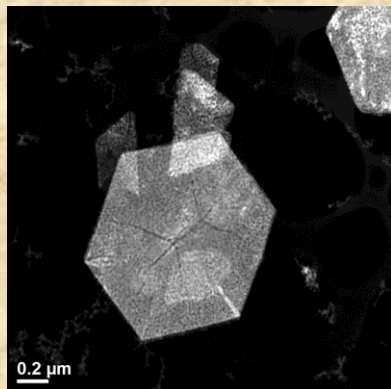




Прочие типы структурированных УНМ



1800 m², 750°C, hex. crystals, 2-3 layered graphene

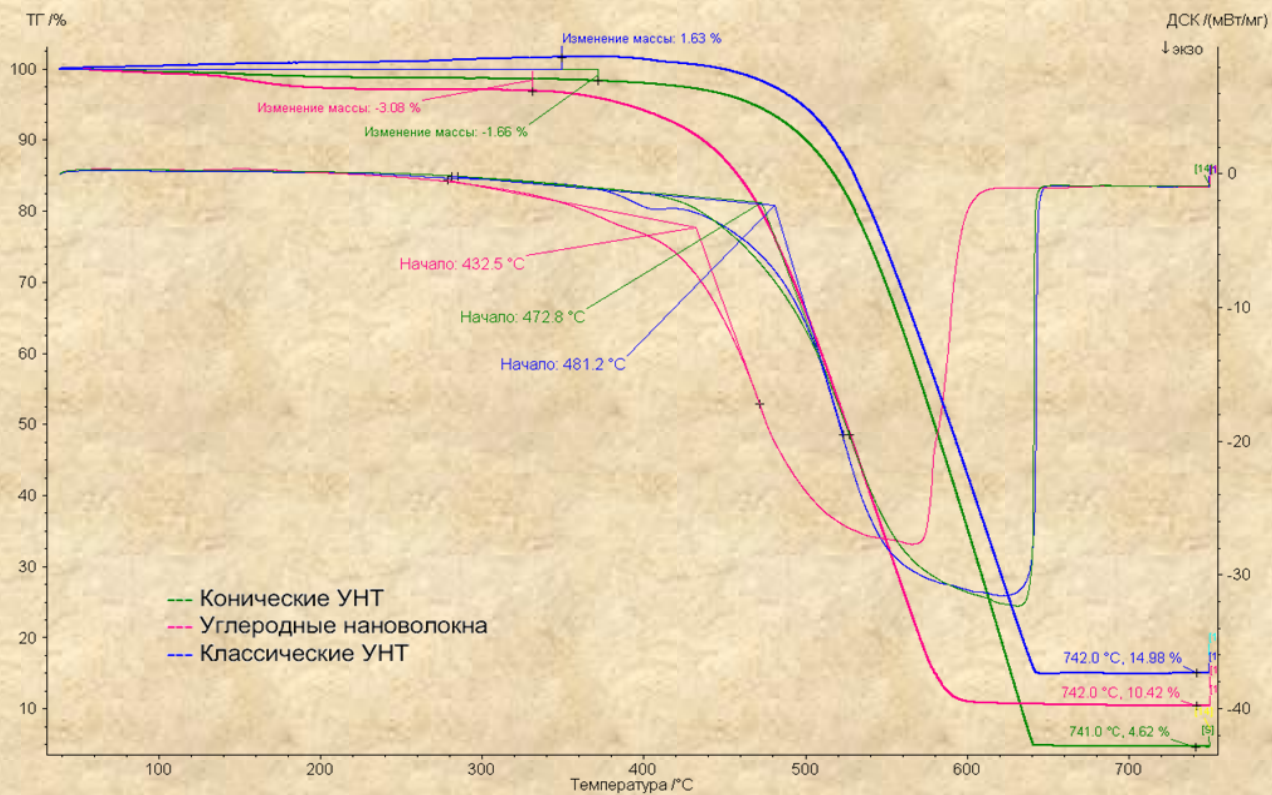


small crystals, 900 m²

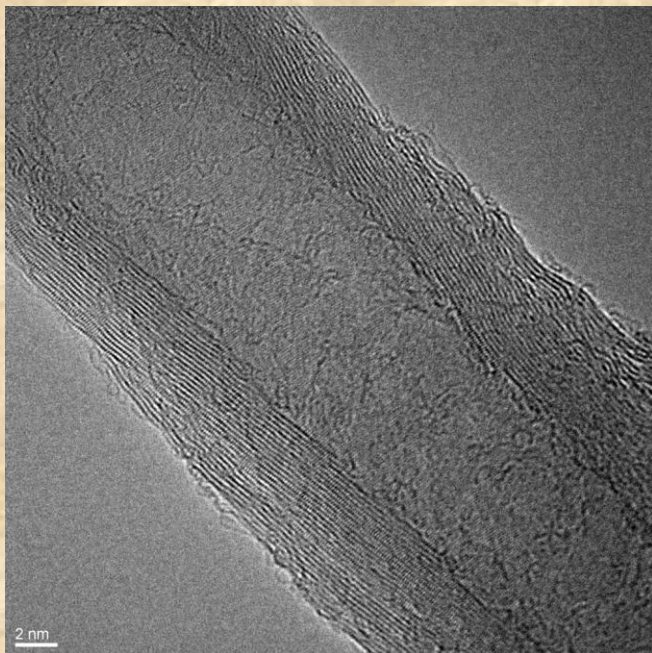
NO CATALYST ADDED

Основные характеристики МУНТ

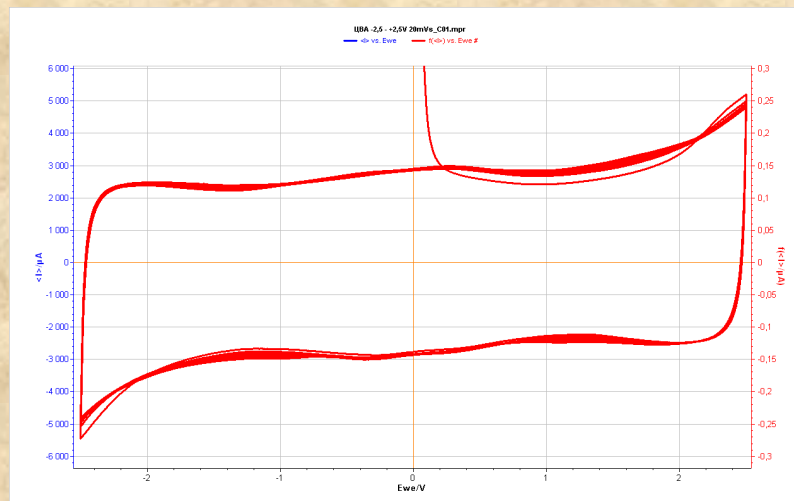
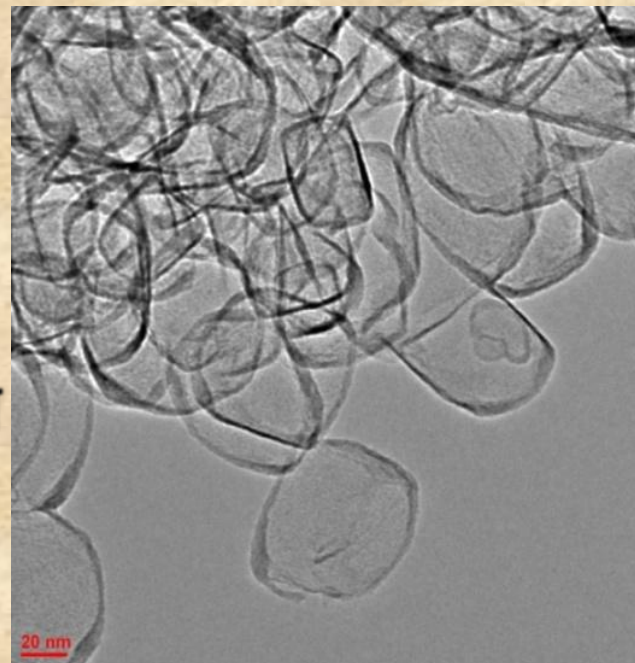
	Классические	Конические	Нановолокна
$S_{уд}$, м ² /г	650 (9)	420 (7)	450 (9)
$d_{пор}$, нм	2-4, 30	4-8, 33	3-15, 30-50



N – допированные УНМ

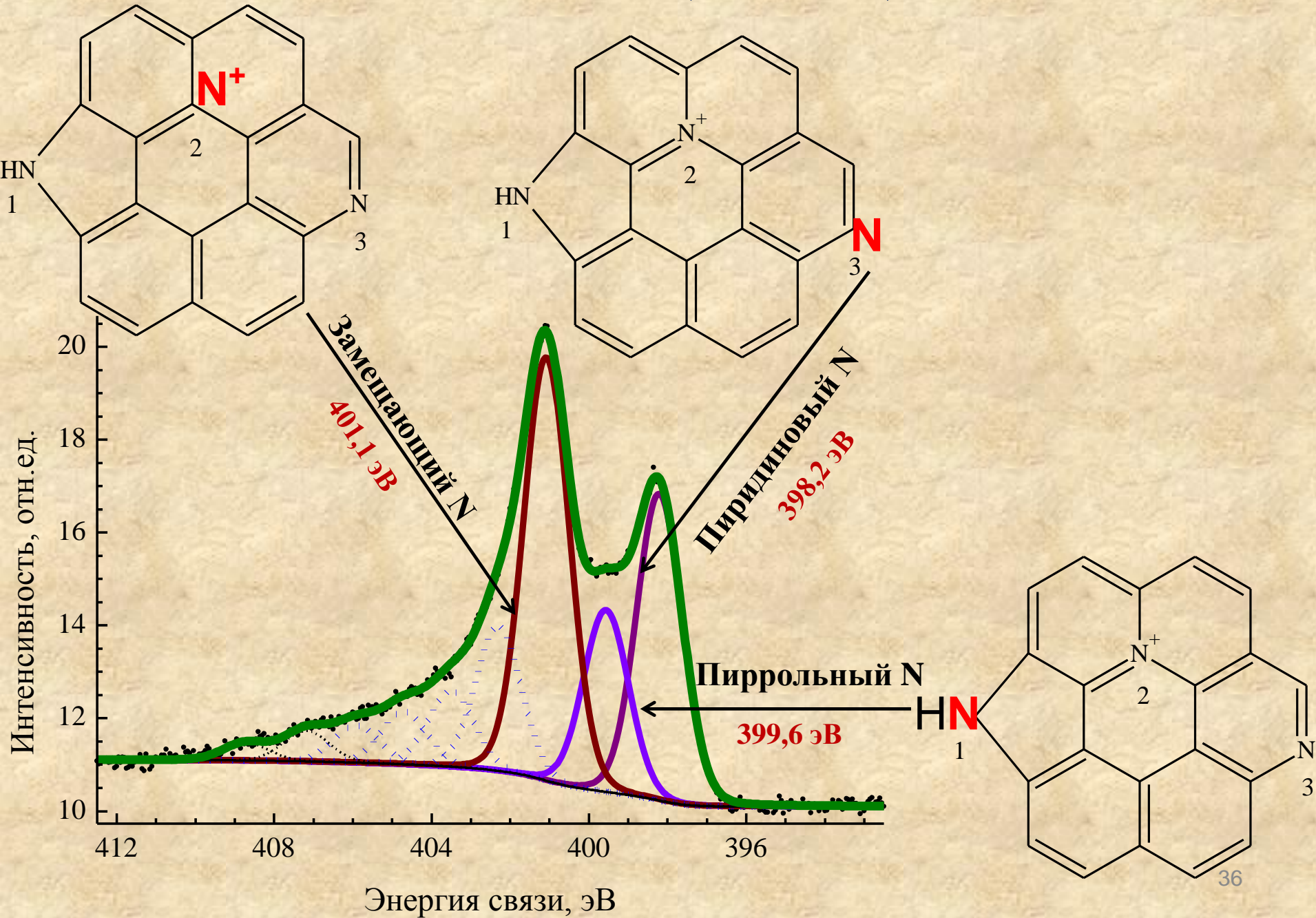


Up to
12 %_{at.} N

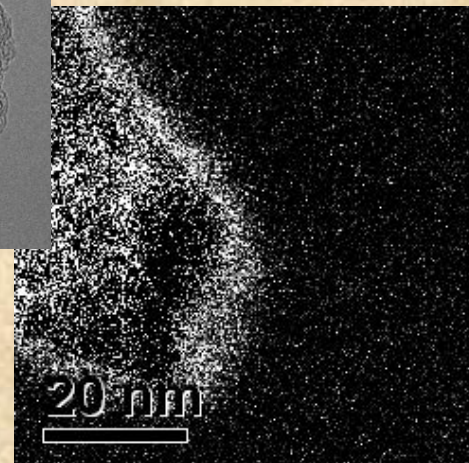
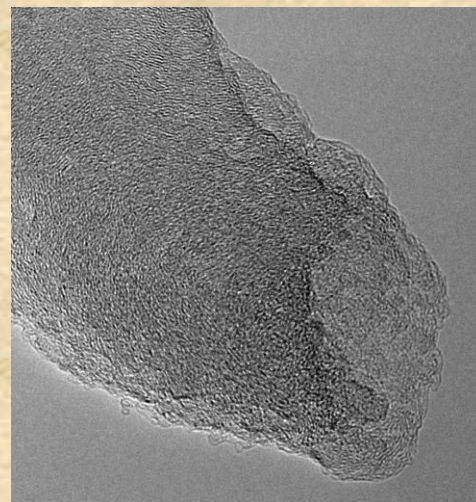
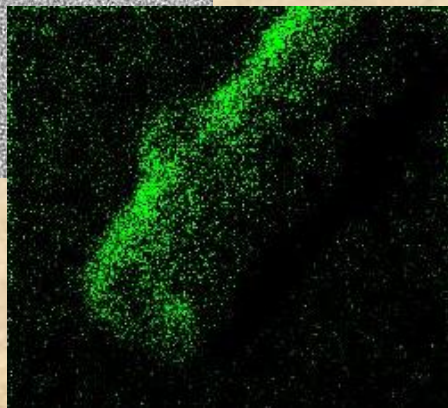
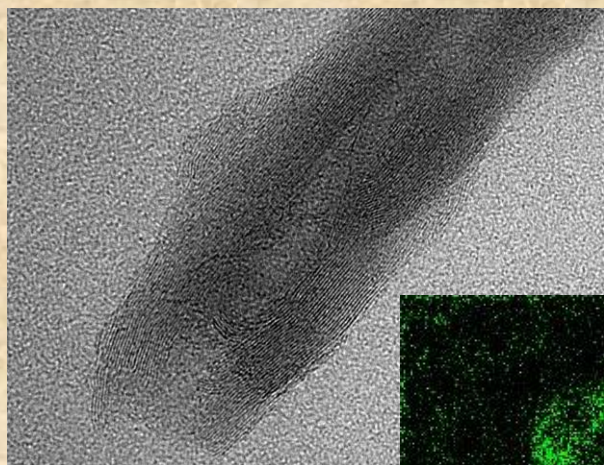
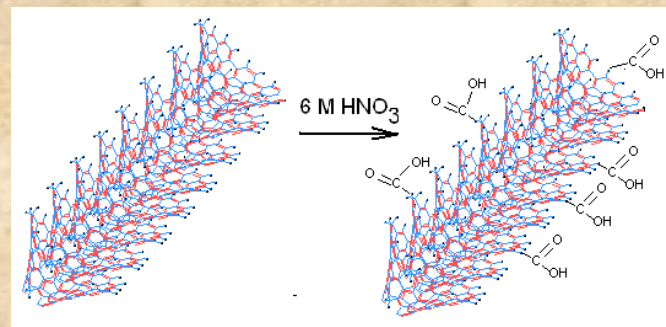
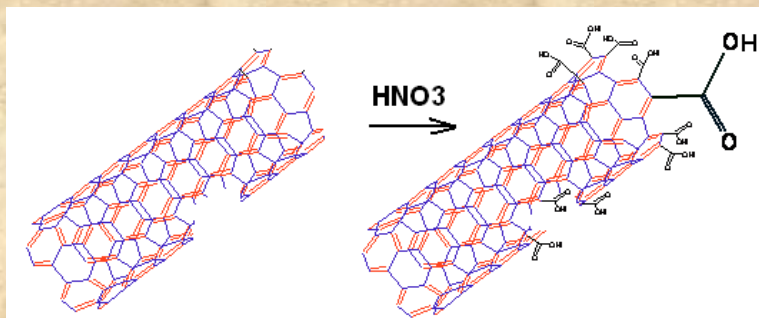


- Vapours pressure
- N content

N 1s (N-МГФ)



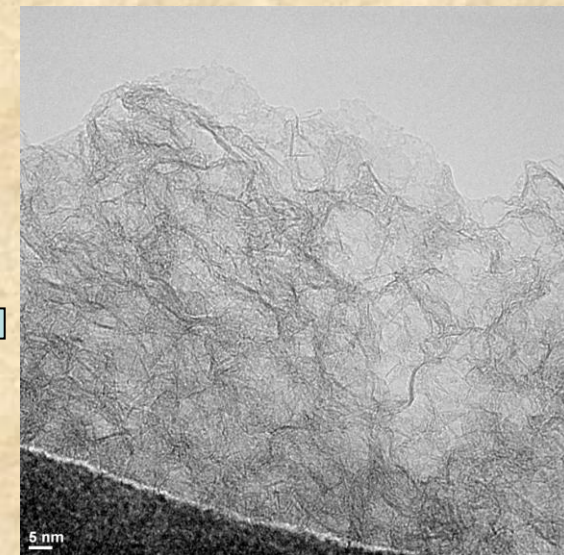
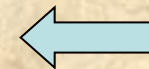
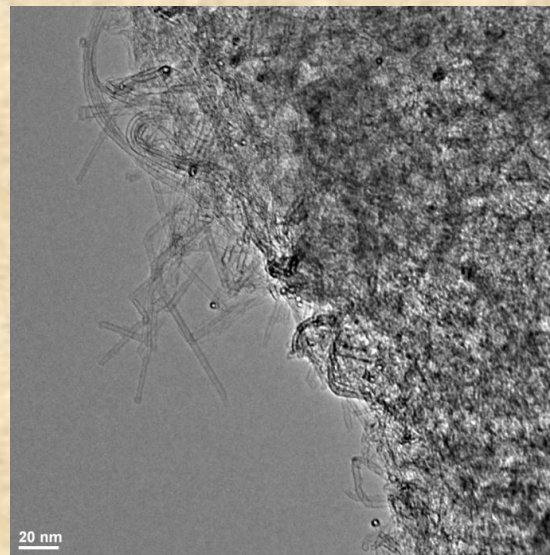
Химическая функционализация и гетерозамещение – увеличение сродства к матрицам различной природы



Фундаментальная проблема:

компактизация УНМ

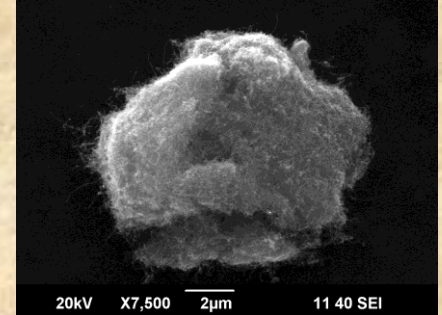
- Электрохимическая и химическая полимеризация
- **Химическая сшивка**
- Гранулирование в фильерах
- **Вакуумная фильтрация**
- Искровое плазменное спекание



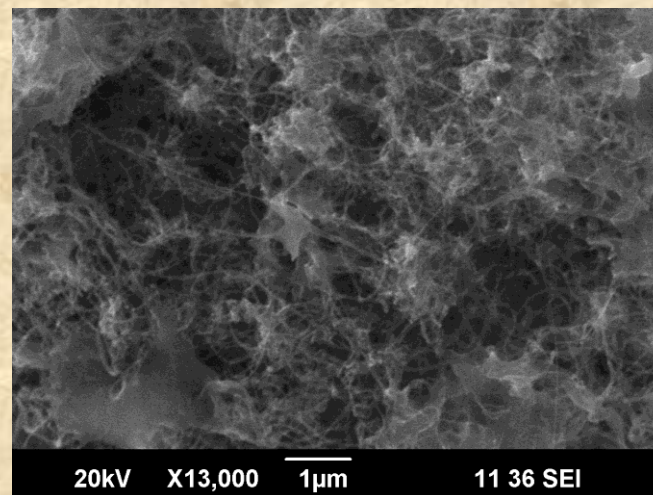
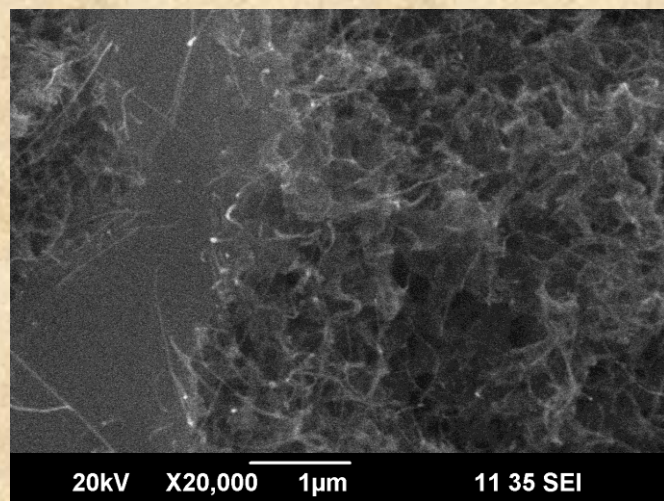
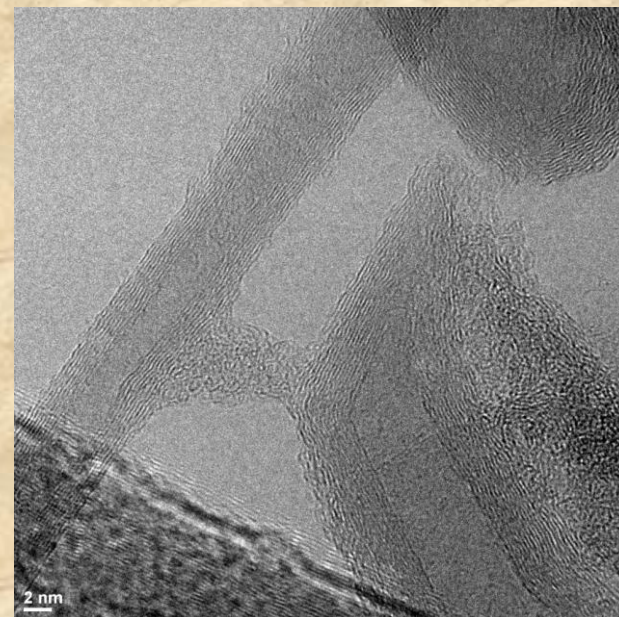
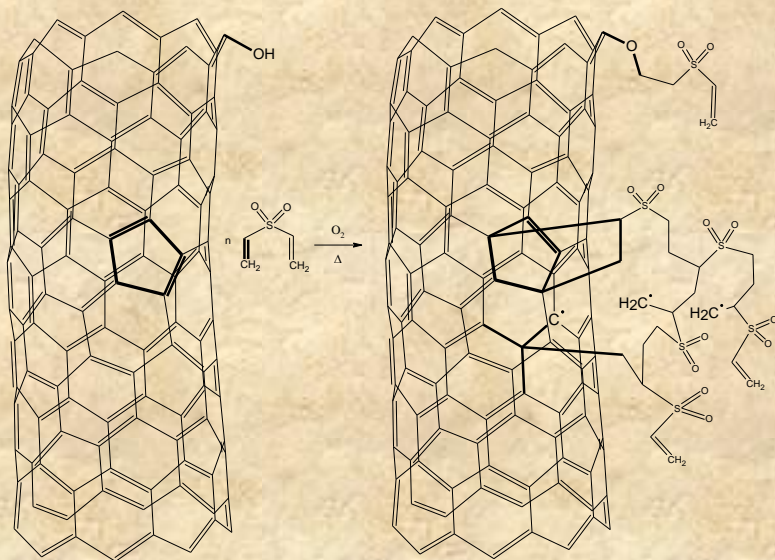
Методы изготовления композитов

- Диспергирование в раствор полимера
- Совместная полимеризация
- **Диспергирование в расплав полимера**
- Совместная экструзия
- Вакуумное введение (а также при плавлении и механическом воздействии)

- **Введение в сверхкритических средах: решение проблем равномерного диспергирования, получения больших объемов материала, отсутствия анизотропии свойств в композите**

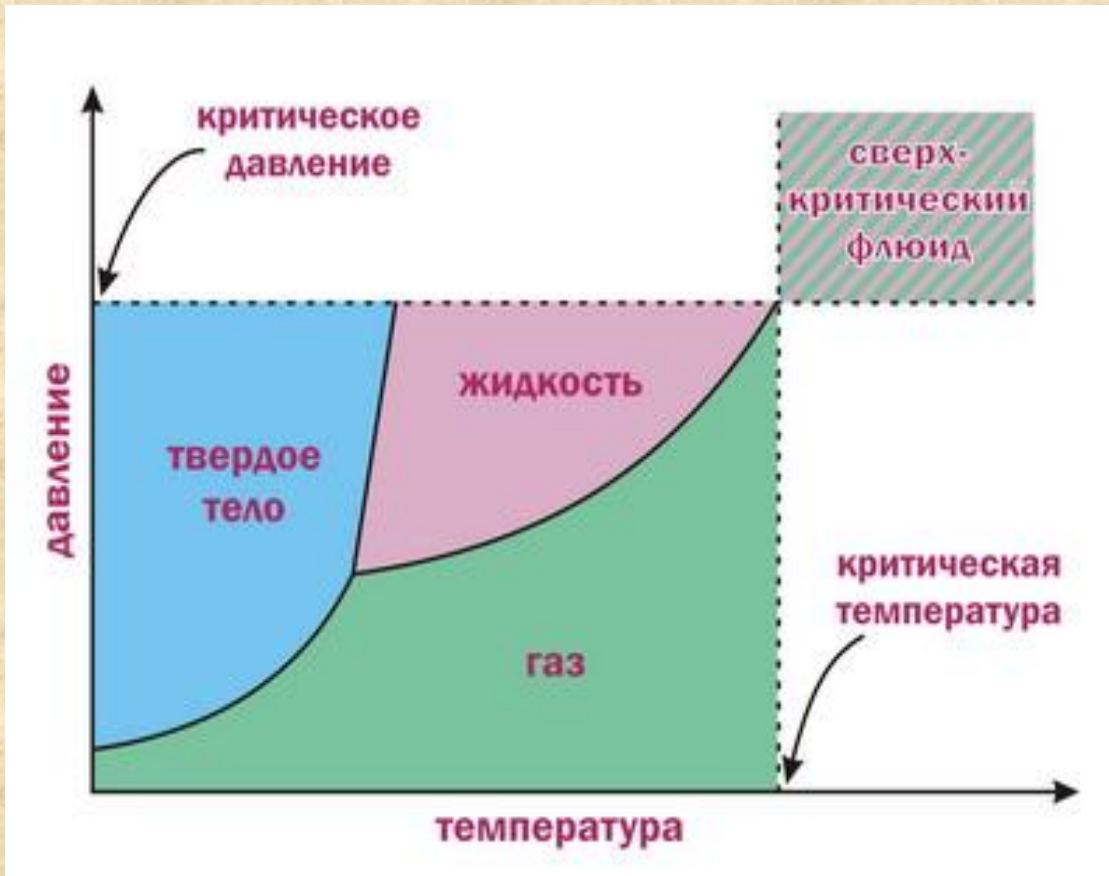


Химическая сшивка УНМ:



Сверхкритическое состояние

отсутствие поверхностного натяжения, высокая проникающая способность газа, растворяющие свойства жидкости



Вода

Углекислый газ

Толуол

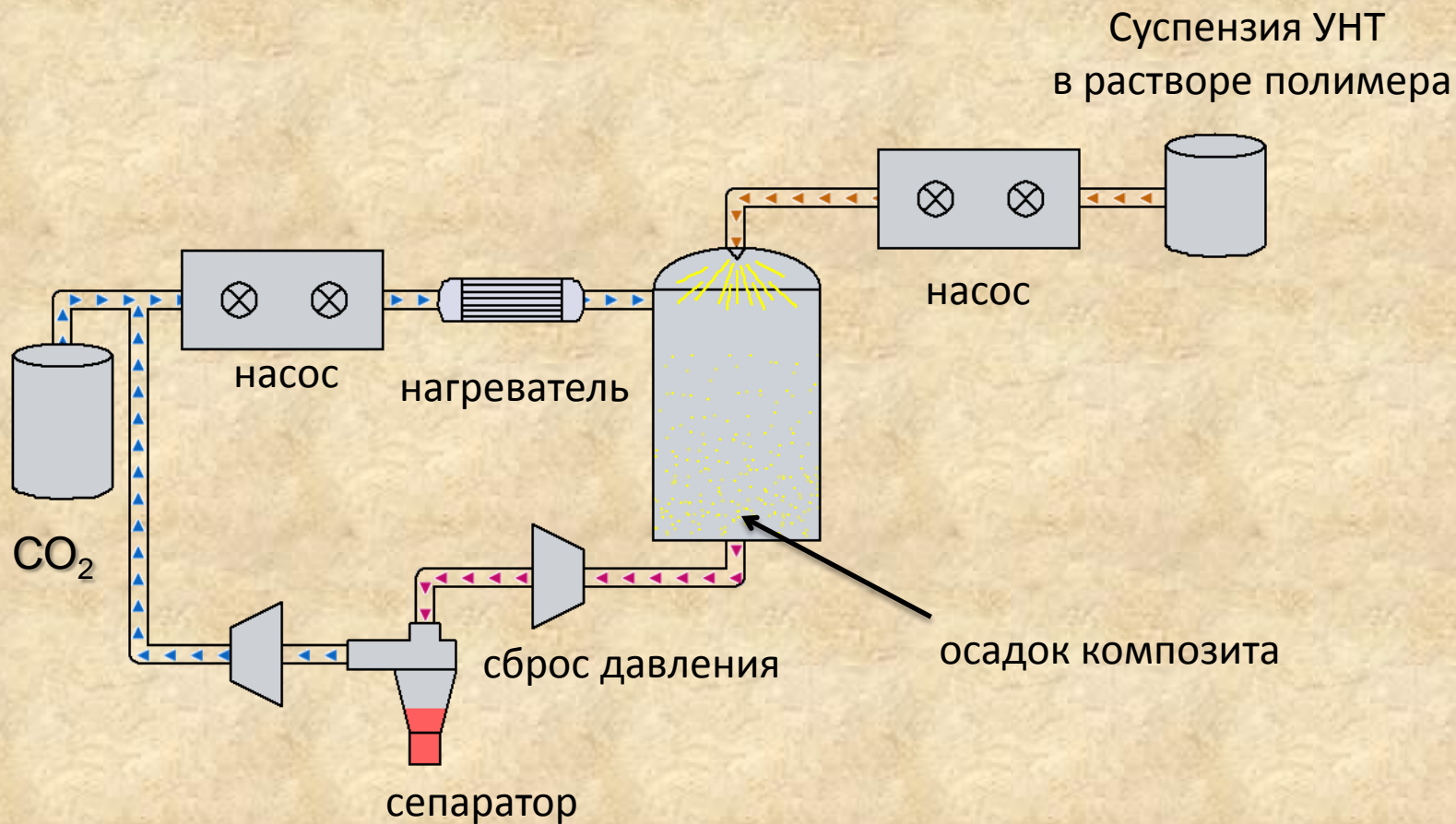
Бензол

Этанол

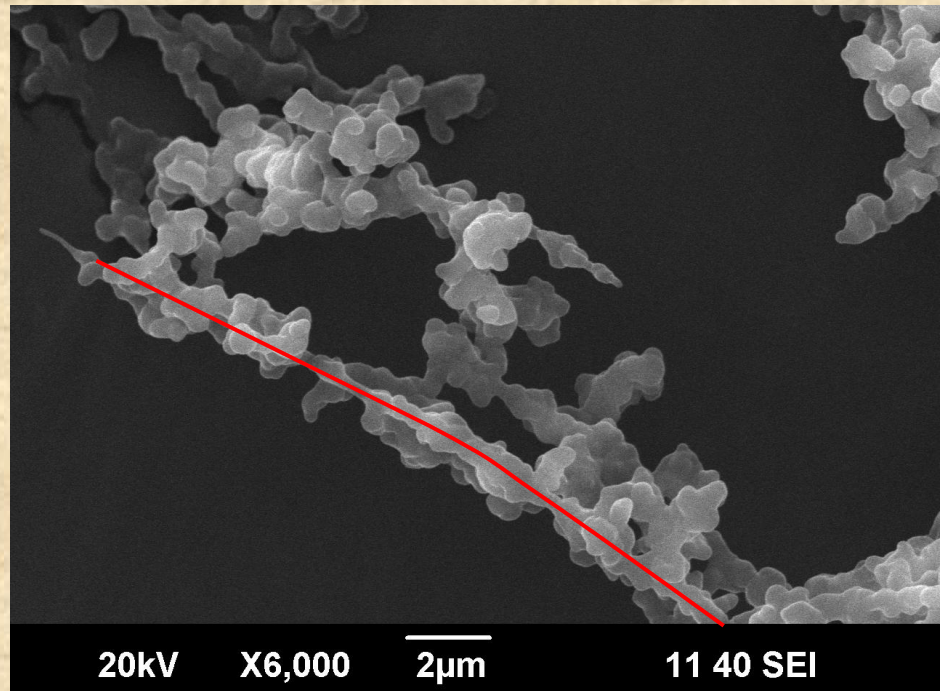
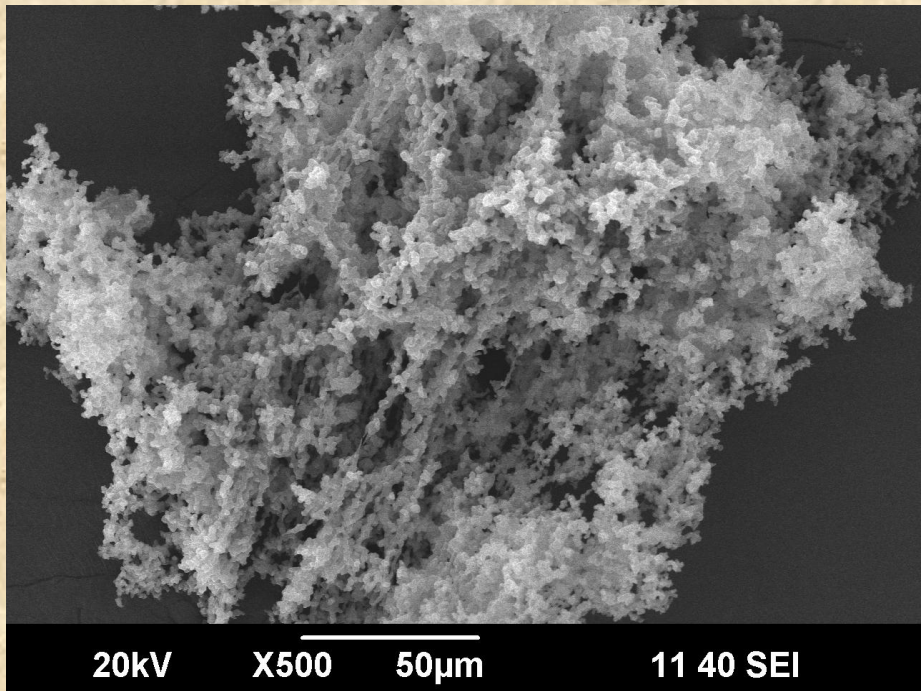
Смесевые среды

Метод антисольвентного осаждения (SAS)

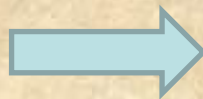
(304 К, 73 атм)



Гибридные полимер-углеродные наноматериалы

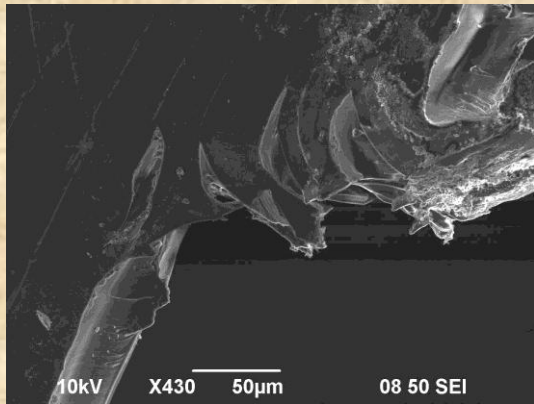


Порошок композита,
полученного методом SAS

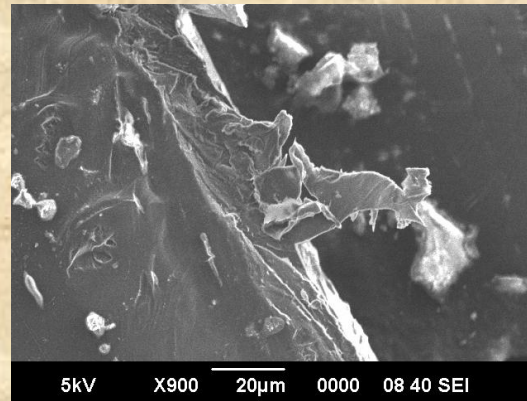


Образец для
измерения
механических
характеристик

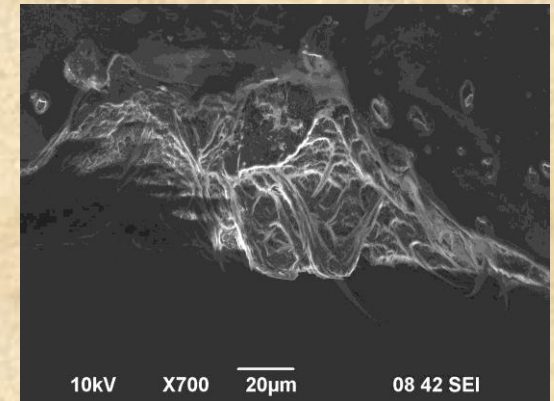
Улучшение адгезионных и механических характеристик



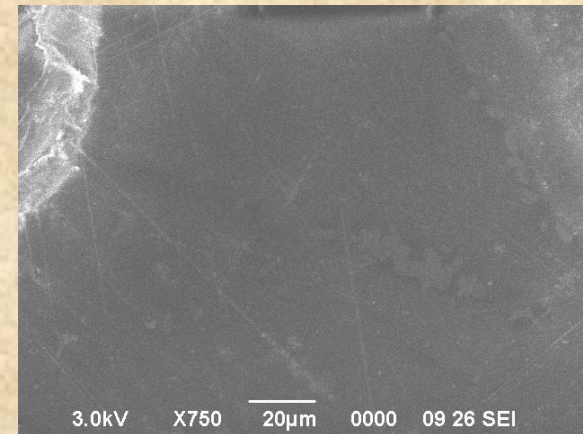
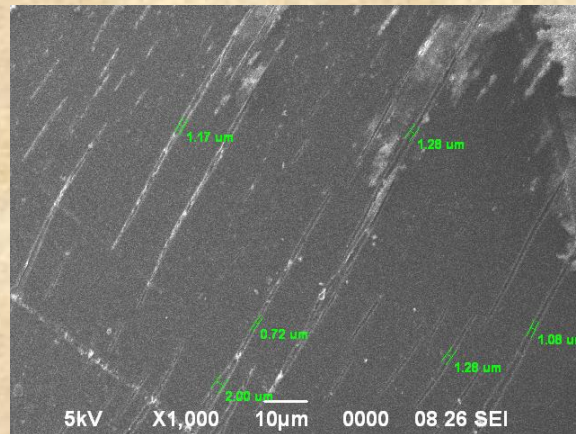
ПК



ц-МУНТ-СООН-ПК



κ-МУНТ-СООН-ПК

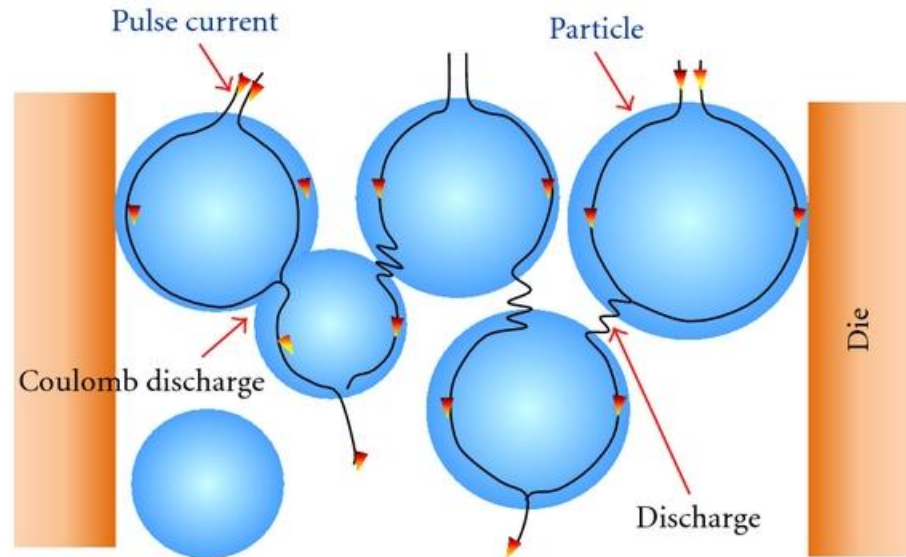


ПММА

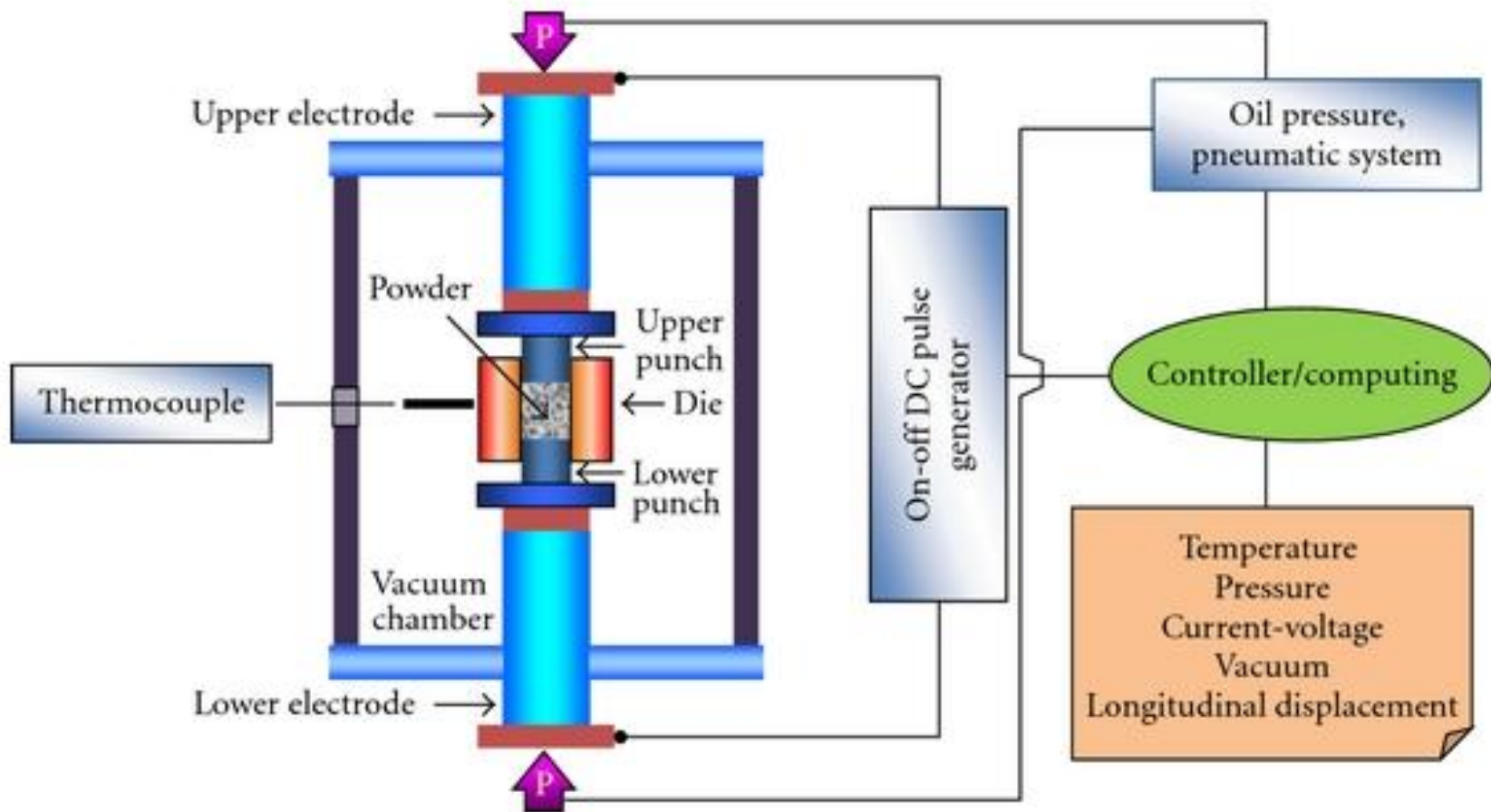


SPS :

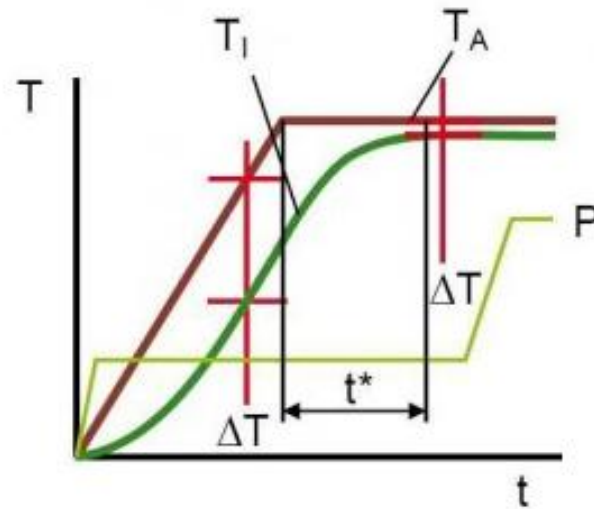
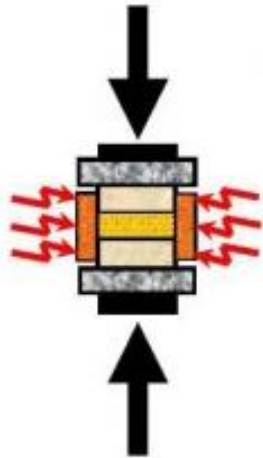
- **No grains enhancement**
- **Short time**
- **Controlled porosity**
- **Controlled shape**



Искровое плазменное спекание

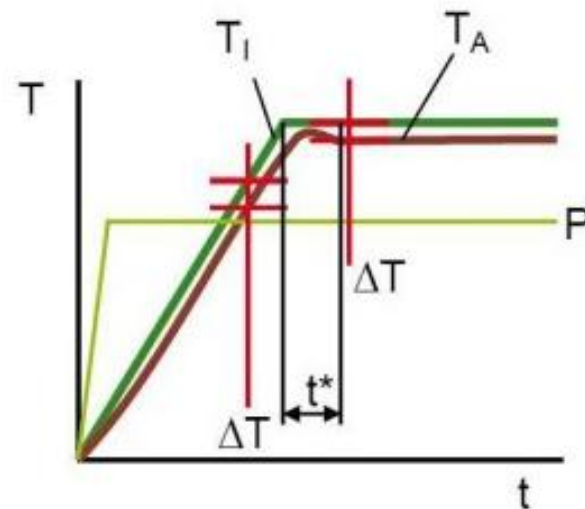
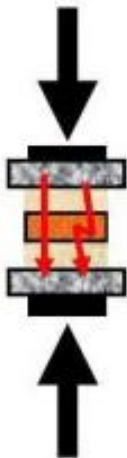


Сравнение прессования и ИПС



Hot Pressing:

slow and
inhomogeneous

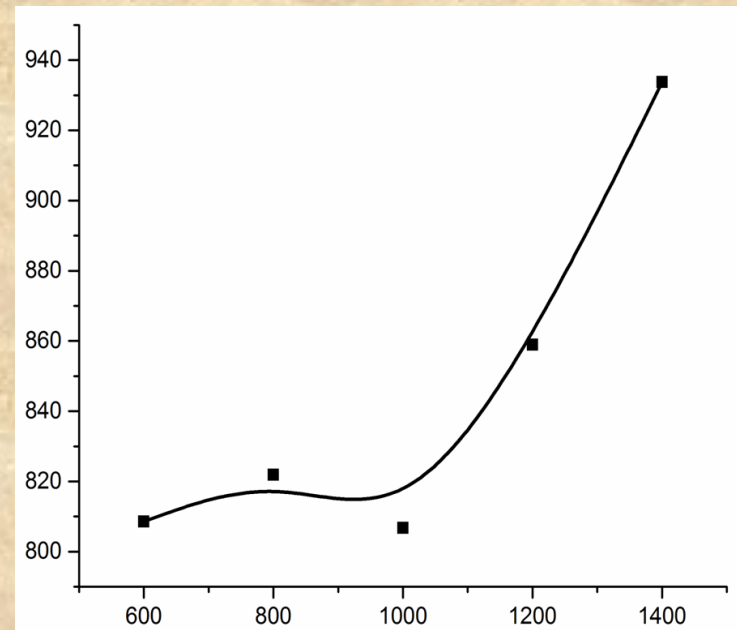


FAST / SPS:

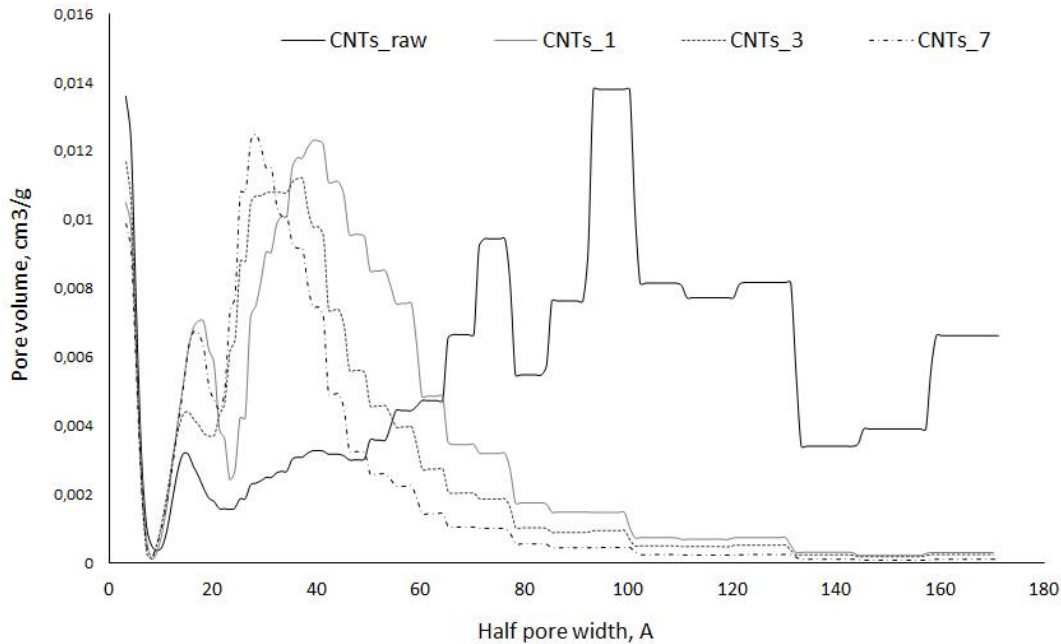
fast and
homogeneous

**Условия ИПС : P = 10-50 МПа
T = 600 - 2000 °C
dT = 100 °/min
D = 20 mm.**

Плотность, g/cm³

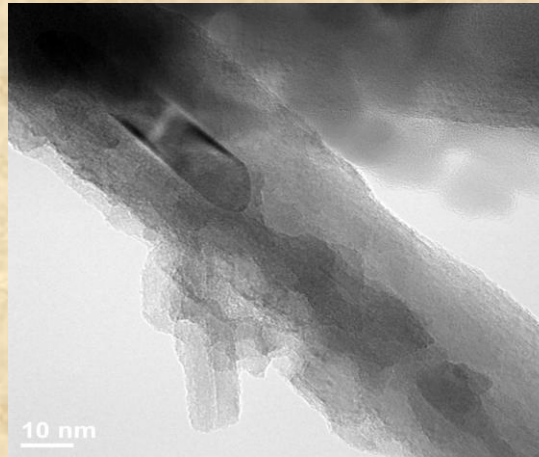
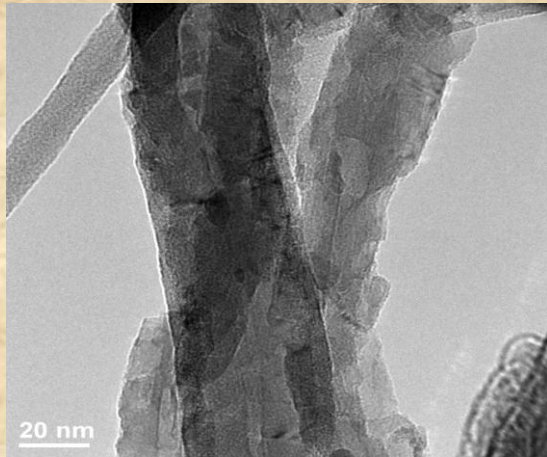


Температура, °C



Окислительная конверсия МУНТ

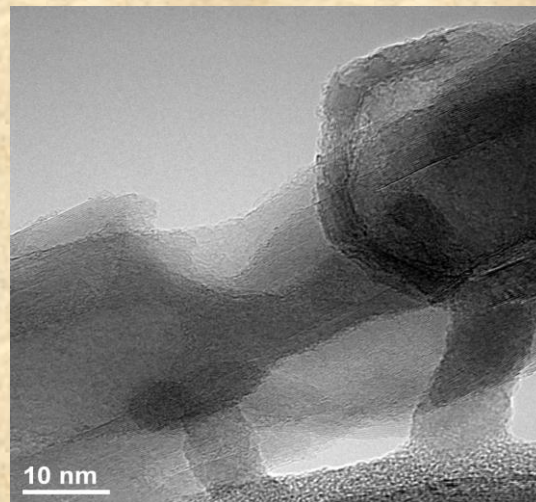
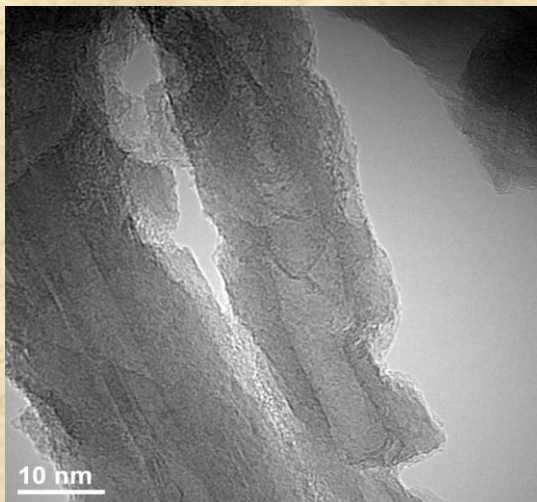
Импрегнирование CaO с последующим отжигом в токе O₂



УНТ + (O₂ : N₂ = 30 : 70)

T = 450°C

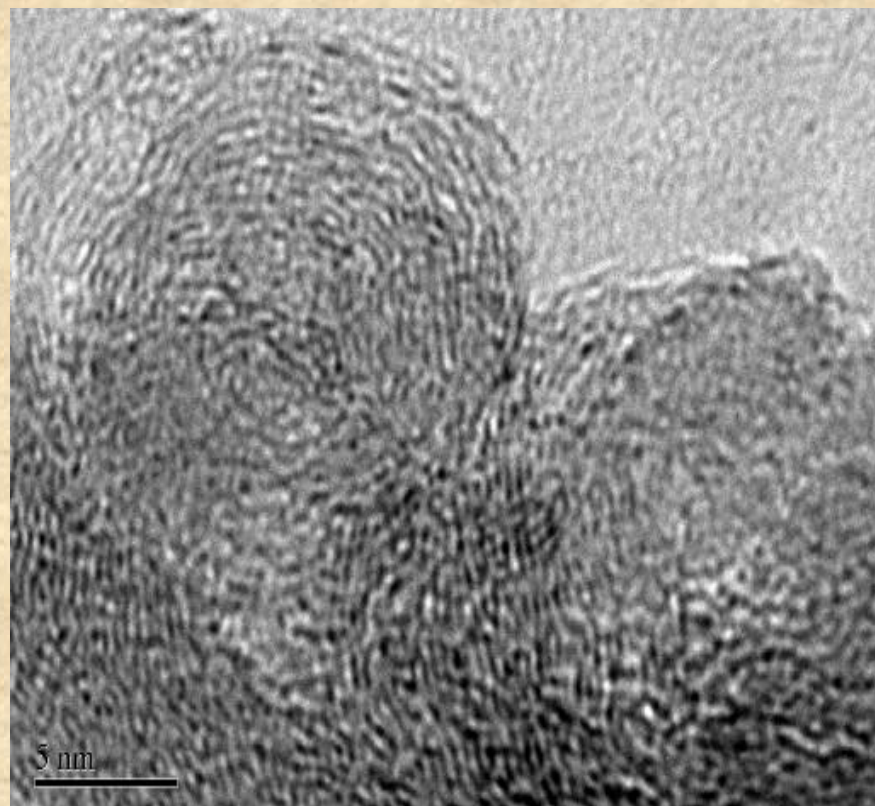
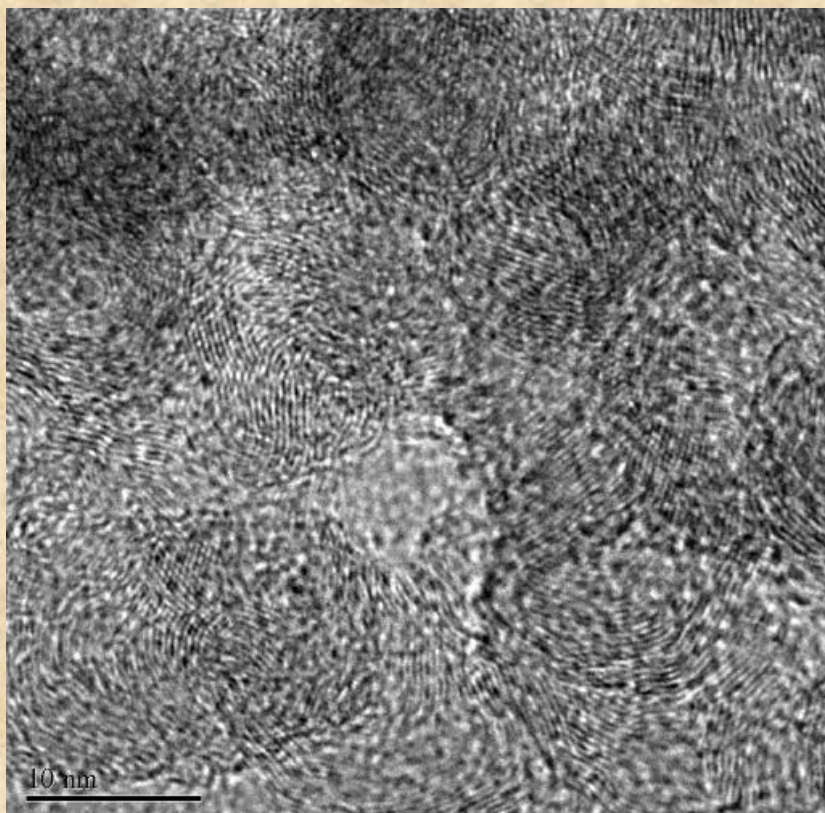
Результаты ПЭМ для классических УНТ, подвергшихся окислительной конверсии



УНТ + (O₂ : N₂ = 5 : 95)

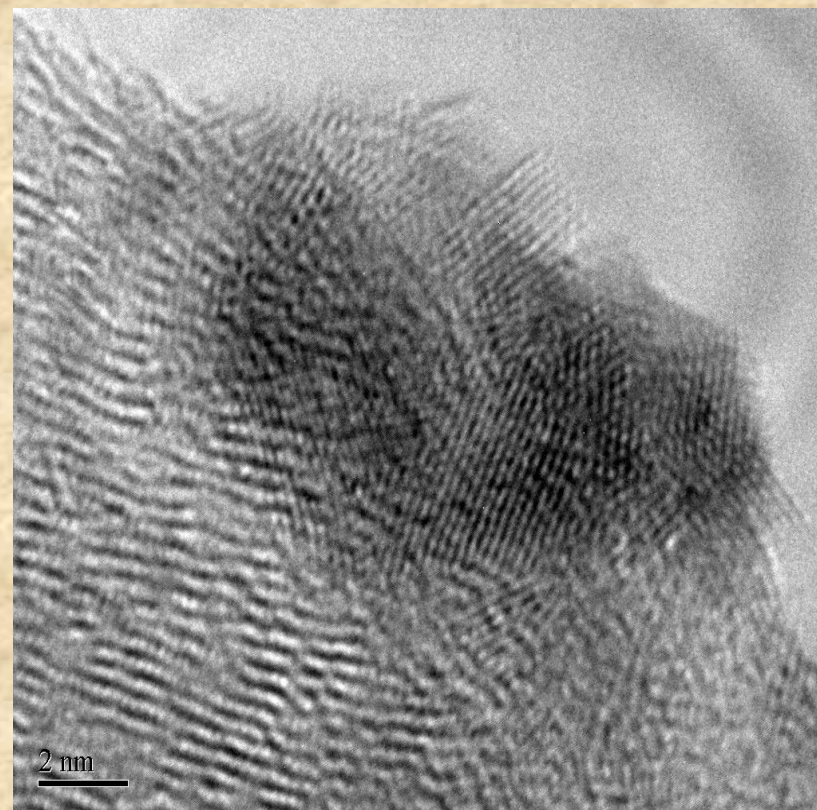
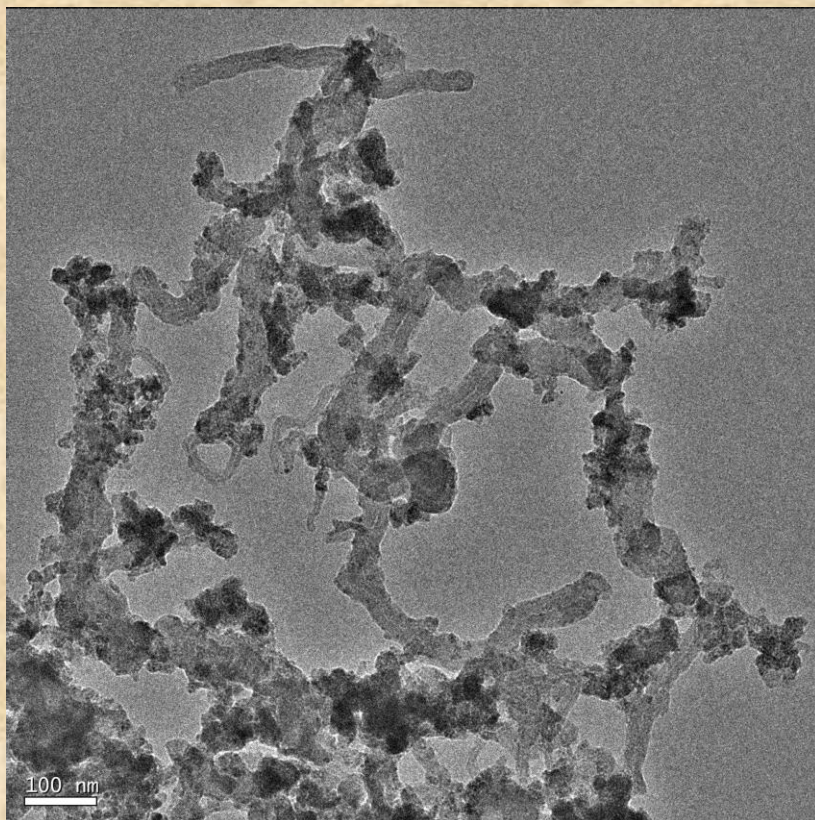
T = 720 °C

ПЭМ изображения поверхности конических УНТ после окислительной конверсии



Образование «луковичных» структур

Нанесение металлов на МУНТ, подвергшиеся окислительной конверсии



Частицы Co размером 2-5 нм локализованы преимущественно в местах дефектов УНТ

ЛАБОРАТОРИЯ КАТАЛИЗА И ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ



LABORATORY OF CATALYSIS AND GAS ELECTROCHEMISTRY

в настоящее время приборный парк обновляется из средств ЦКП МГУ и программы «Приоритетные направления развития» МГУ

Научно-исследовательский и образовательный центр коллективного пользования Химического факультета МГУ создан в 2004 году при поддержке

Фонда содействия развитию

МП НТС

Министерства образования и науки

РФФИ

