

Regularities in the Formation of Metal-Carbon Nanoparticles during Pyrolysis and Photolysis of Gaseous Compounds

**Evgeny Gurentsov¹, Alexander Eremin¹, Stanislav Musikhin²,
Roman Kolotushkin^{1,3}, Dmitriy Khmelenin⁴, Yuriy Grigoriev^{4,5}**

¹Joint Institute for High Temperature Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412, Russia

²Duisburg-Essen University, Duisburg, 47057, Germany

³Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia

⁴Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333, Russia

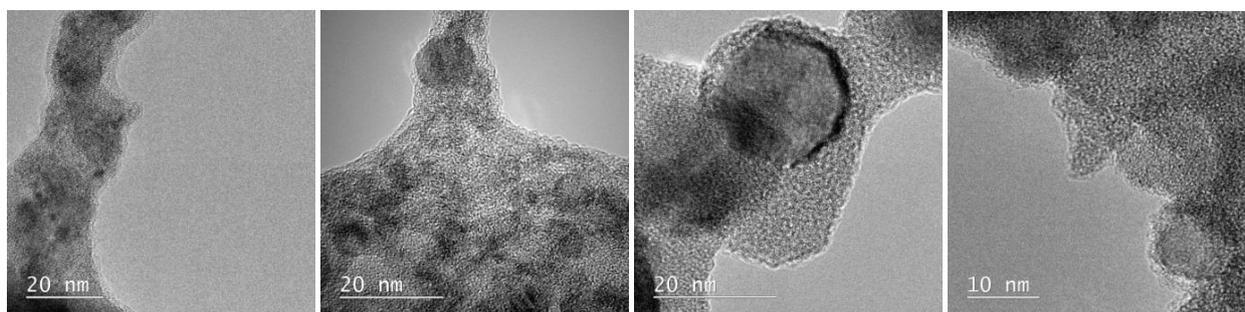
⁵National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182, Russia

gurentsov@ihed.ras.ru

Abstract

The process of nanoparticle growth during photolysis and pyrolysis of metal carbonyls vapor in the presence of various hydrocarbons was studied. When UV radiation or temperature is applied to mixtures containing molybdenum hexacarbonyl and iron pentacarbonyl, these molecules decompose, forming an atomic metal vapor with well-known and easily controlled parameters. The subsequent process of condensation of supersaturated metal vapor, in the presence of hydrocarbons, leads to the formation of metal-carbon nanoparticles consisting of metal cores coated with a carbon shell. The radiation source for photo-dissociation of precursors was a pulsed Nd: YAG laser operated at 266 nm. A shock wave reactor was used for pyrolysis of gaseous precursors. The process of growth of nanoparticles was observed with the help of the laser extinction method, the nanoparticle samples were examined with the help of a transmission electron microscope. Particle sizes, as well as regularities of their growth in dependence on synthesis conditions, are determined.

Keywords: ultraviolet photo-dissociation, metal-carbon nanoparticles, laser extinction, electron microscopy.



Microphotographs of Mo/C nanoparticles synthesized by irradiation of the mixtures:

500 mbar CH₄ + 1000 mbar Ar + 1140 μbar Mo(CO)₆; 50 mbar C₆H₆ + 1450 mbar Ar + 640 μbar Mo(CO)₆;
0.5 mbar C₇H₈ + 1499.5 mbar Ar + 640 μbar Mo(CO)₆; 1 mbar C₄H₉OH + 1499 mbar Ar + 640 μbar Mo(CO)₆
respectively, using 3 laser pulses in 1 cm³ quartz reactor

УДК 542.7, 538.9

Закономерности формирования металлоуглеродных наночастиц при пиролизе и фотолизе газообразных соединений

Е.В. Гуренцов¹, А.В. Еремин¹, С.А. Мусихин², Р.Н. Колотушкин^{1,3},
Д.Н. Хмеленин⁴, Ю.В. Григорьев^{4,5}

¹Объединенный институт высоких температур Российской Академии Наук,
Российская Федерация, Москва, 125412, ул. Ижорская 13-2

²Duisburg-Essen University, Germany, Duisburg, 47057, Lotharstraße 1
³Московский Технический Университет им. Баумана,
Российская Федерация, Москва, 105005, ул. 2я Бауманская 5-1

⁴Институт кристаллографии им. Шубникова Федерального научно-исследовательского
центра "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук,
Российская Федерация, Москва, 119333, Ленинский проспект 69

⁵Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт",
Российская Федерация, Москва, 123182, Площадь академика Курчатова 1

gurentsov@ihed.ras.ru

Аннотация

В работе исследован процесс роста наночастиц при фотолизе и пиролизе паров карбониллов металлов в присутствии различных углеводородов. При воздействии УФ излучения или температуры на смеси, содержащие гексакарбонил молибдена и пентакарбонил железа эти молекулы распадаются, образуя атомарный пар металла с хорошо известными и легко контролируруемыми параметрами. Следующий за этим процесс конденсации пересыщенного металлического пара, в присутствии углеводородов, приводит к формированию металлоуглеродных наночастиц, состоящих из металлических ядер, покрытых углеродной оболочкой. В качестве источника излучения для фото-диссоциации прекурсоров использовался импульсный Nd:Yag лазер на 4-й гармонике (266 нм). Для проведения процесса пиролиза использовался ударно-волновой реактор. Процесс роста наночастиц наблюдался при помощи метода лазерной экстинкции, образцы наночастиц исследовались при помощи просвечивающего электронного микроскопа. Определены структура, размеры частиц, а также закономерности их роста в зависимости от условий синтеза.

Ключевые слова: ультрафиолетовая фото-диссоциация, металло-углеродные наночастицы, лазерная экстинкция, электронная микроскопия.

1. Введение

Металлические наночастицы вызывают повышенный интерес во многом из-за их уникальных магнитных свойств. Такие наночастицы могут быть использованы при разработке новых материалов для электроники (магнитные датчики, магнитные носители, информации, электронные и оптоэлектронные устройства) [1]. Ожидается, что в этих приложениях металлические магнитные частицы будут демонстрировать более высокую производительность, чем оксидные, из-за их более высокой магнитной способности. Важным потенциальным применением магнитных наночастиц может быть их использование в качестве целевых си-

стем доставки терапевтических агентов. Наночастицы имеют высокое отношение площади поверхности к объему. Эта особенность позволяет прикреплять различные функциональные группы к наночастице, которая может доставляться к определенными опухолевыми клеткам [2]. В медицине металлические наночастицы уже применяются для диагностики раковых заболеваний [3] и исследуются как терапевтические средства, подавляющие рост опухолей [4]. Кроме этого, металлические наночастицы имеют большой спектр применения, например, как катализаторы химических процессов, в том числе для роста углеродных нанотрубок [5–8]. Покрытие металлических наночастиц углеродной оболочкой - это средство против воздействия агрессивных сред и создания условий биосовместимости наночастиц с тканями человека. Кроме этого, окружение металлических ядер углеродной оболочкой препятствует их агрегации и объединению в более крупные наночастицы. Проблему представляет описание механизмов формирования таких наночастиц, поскольку механическое соединение моделей роста сажи и металлических наночастиц [9] нецелесообразно с точки зрения существенной гетерогенной составляющей протекающих реакций. Важным моментом при этом является исследование механизма взаимодействия углеводородов с металлической поверхностью наночастиц с образованием углеродной оболочки. В предыдущих исследованиях пиролиза смесей пентакарбонила железа ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) с бензолом, недоокисью углерода, пропаном и ацетиленом в ударных трубах [9–11] была показана возможность двухступенчатого синтеза металлоуглеродных наночастиц при пиролизе пентакарбонила железа за падающими ударными волнами и создание углеродной оболочки за отраженной ударной волной. Исследовано влияние температуры на общий выход конденсированной фазы за отраженными ударными волнами. Однако подробности структуры металло-углеродных наночастиц и особенности кинетики их роста за ударными волнами не были исследованы. В фотолитическом реакторе металлоуглеродные наночастицы были получены сначала при УФ лазерной фотодиссоциации ферроцена, а затем и смесей пентакарбонила железа и гексакарбонила молибдена ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) с тетрахлорметаном (CCl_4) и недоокисью углерода (C_3O_2) соответственно [12–14]. В этих исследованиях, как и в ударно-трубных экспериментах также не была исследована структура полученных наночастиц, что не позволяло судить о кинетических механизмах их формирования. Таким образом, целями данной работы являлись синтез железо-углеродных и молибдено-углеродных наночастиц в ударно-трубном и фотолитическом реакторах в газовой фазе и исследование кинетических характеристик их формирования.

2. Эксперимент

2.1. Экспериментальные установки для синтеза металлоуглеродных наночастиц

В качестве методов синтеза металло-углеродных наночастиц мы использовали ударно-трубный пиролиз и импульсный лазерный фотолиз газообразных прекурсоров. Ударно-волновой пиролиз смесей пентакарбонила железа с метаном, ацетиленом и бензолом проводился ударной трубе внутренним диаметром 5 см. Исследовательская секция ударной трубы была снабжена датчиками давления, для измерения параметров падающей ударной волны, а также окнами для диагностики конденсированных частиц оптическими методами. Подробное описание экспериментальной установки на базе ударной трубы и методов диагностики приведено в работе [15]. Температура за падающими ударными волнами составляла $600 \div 1200$ К, давление – $0.7 \div 2$ атм, за отраженными ударными волнами температура находилась в диапазоне $1200 \div 2500$ К при давлениях $3.3 \div 5.5$ атм. В качестве прекурсоров, для синтеза металлоуглеродных наночастиц использовались газообразные смеси 0.25 % пентакарбонила железа с 0.5 % ацетилена или 0.25 % паров бензола в аргоне.

Установка для фотолитического синтеза наночастиц состояла из кварцевой кюветы с фланцем для вакуумирования и наполнения исследуемыми газами, Nd:Yag лазера работающего на длине волны 266 нм (где происходит эффективный фотораспад карбонил металлов ($\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Mo}(\text{CO})_6$) до атомного пара) с энергий в импульсе до 200 мДж, измерителя

лазерной энергии и средств диагностики. Карбонилы металлов использовались в виде насыщенных паров при комнатной температуре в среде аргона. Описание экспериментальной установки по фотолитическому синтезу наночастиц и применяемые средства диагностики можно найти в [16].

В качестве методов диагностики при экспериментах и на ударной трубе и в фотолитическом реакторе использовались метод лазерной экстинкции для измерений объемной доли конденсированной фазы и метод лазерно-индуцированной инкандесценции (ЛИИ) для измерения размеров наночастиц в процессе их роста. Синтезированные наночастицы помещались на специальные решетки для электронного микроскопа для последующего анализа их размеров, структуры, фазового и элементного состава.

2.2. Метод лазерной экстинкции для измерения объемной фракции конденсированной фазы

Метод лазерной экстинкции основан на измерении поглощения постоянно действующего лазерного излучения конденсированной фазой. Если длина волны диагностического лазера (в данном случае 633 нм) много больше размеров наночастиц ($10 \div 30$ нм), то рассеянием излучения можно пренебречь и рассчитать объемную фракцию конденсированной фазы исходя из закона Бугера – Ламберта – Бэра.

$$f_v = \frac{\ln(I/I_0)\lambda}{-6\pi E(m)_\lambda \cdot l} \quad (1)$$

В уравнении (1) I_0 и I – падающий и прошедший через среду с конденсированными частицами поток лазерного излучения; l – оптический путь лазерного луча через измеряемую среду; λ – длина волны диагностического лазера; $E(m)_\lambda$ – функция коэффициента преломления материала наночастиц на длине волны лазера. Из-за того, что значение $E(m)_\lambda$ заранее неизвестно для метало-углеродных наночастиц в экспериментах измерялась относительная величина объемной фракции конденсированной фазы, умноженная на функцию коэффициента преломления $f_v^* = f_v \times E(m)_\lambda$.

Схема измерений методом лазерной экстинкции показана на рис.1. На рис. 2 представлен результат измерения объемной фракции конденсированной фазы образующейся при лазерном фотоллизе пентакарбонила железа в аргоне, когда значение функции коэффициента преломления для железных наночастиц заранее известна. Как видно из рис. 2 время роста конденсированной фазы до конечного состояния занимает $200 \div 300$ мкс в условиях фотолиза пентакарбонила железа при атмосферном давлении аргона и при комнатной температуре. Более подробное описание применения метода лазерной экстинкции для диагностики наночастиц можно найти в работе [17].

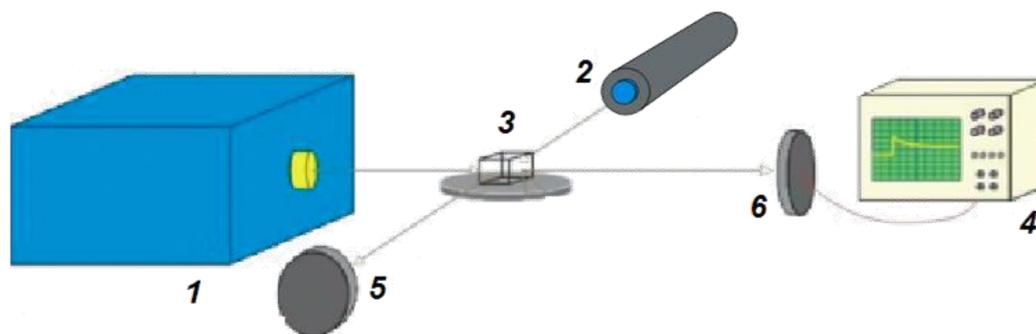


Рис. 1. Схема измерения методом лазерной экстинкции объемной фракции наночастиц, синтезированных при фотоллизе газообразных веществ в кварцевой кювете. 1 – УФ лазер для фото-диссоциации газообразных прекурсоров; 2 – He-Ne лазер; 3 – кварцевая кювета; 4 – осциллограф; 5 – фотодиод; 6 – измеритель энергии

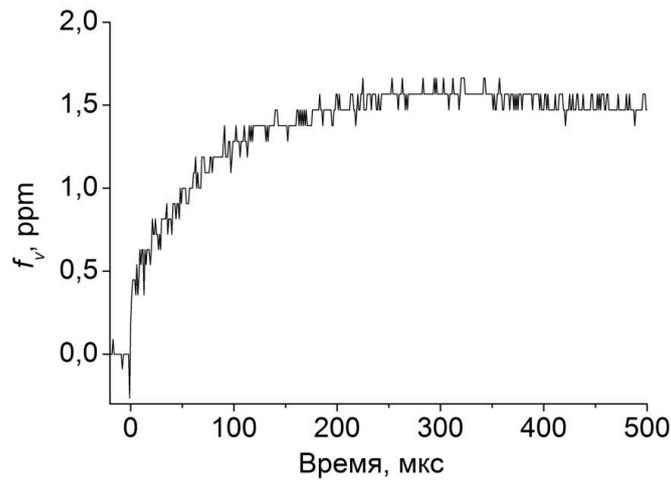


Рис. 2. Временной профиль объемной фракции конденсированной фазы, образующейся при лазерном фотолизе пентакарбонила железа в аргоне

2.3. Метод лазерно-индуцированной инкандесценции для измерения размеров наночастиц

Метод лазерно-индуцированной инкандесценции в данной работе использовался для измерения размеров наночастиц [18]. Метод основан на кратковременном нагреве наночастиц наносекундным импульсом лазера и анализе их теплового излучения. При этом время спада теплового излучения (сотни наносекунд) зависит от размеров наночастиц, так как более крупные наночастицы охлаждаются медленнее. Для нагрева наночастиц используется наносекундный импульс Nd:Yag лазера на длине волны 1064 нм, а регистрация сигналов ЛИИ осуществляется при помощи фотоэлектронных умножителей на различных длинах волн в видимом диапазоне спектра, что позволяет, в предположении планковской формы излучения от ансамбля наночастиц, не привлекать априори данные об их оптических свойствах. Схема измерений методом ЛИИ представлена на рис. 3.

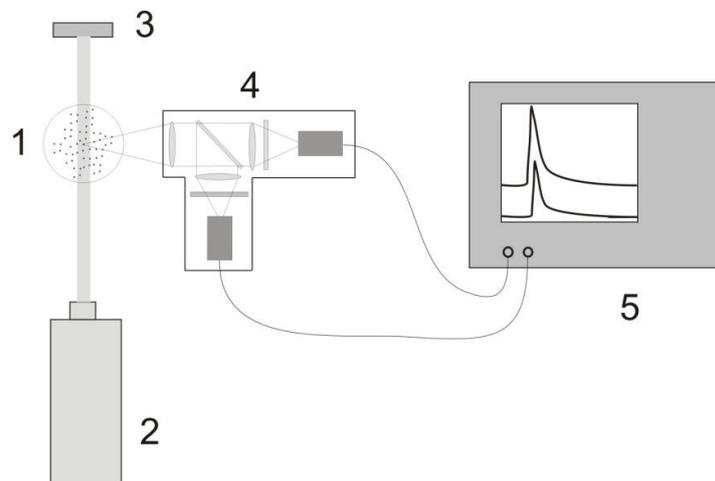


Рис. 3. Схема ЛИИ измерений размеров наночастиц. 1 – область, содержащая конденсированные наночастицы; 2 – импульсный Nd:Yag лазер; 3 – Измеритель лазерной энергии; 4 – прибор для регистрации ЛИИ сигналов на двух длинах волн при помощи фотоэлектронных умножителей; 5 – гигагерцовый осциллограф

Для извлечения размеров наночастиц проводится аппроксимация экспериментально полученных сигналов ЛИИ расчетными кривыми, построенными на основе модели ЛИИ, при варьировании среднего размера наночастиц. В модели ЛИИ рассчитывается температура наночастиц при их лазерном нагреве и охлаждении в процессах радиационного и конвективно-

го теплообмена, а также теплообмена испарением. После решения уравнений баланса энергии и массы для одной сферической наночастицы, относительно температуры, рассчитывается сигнал излучения от ансамбля наночастиц, в предположении логнормального распределения наночастиц по размерам. Варьируя средний размер и ширину распределения добиваются совпадения нормированных расчетного и экспериментального сигнала. Подробно используемая в данном исследовании модель ЛИИ описана в работе [19]. В отличие от диагностики однородных железных или углеродных наночастиц, описанной в [19], в данном исследовании метод ЛИИ применен для диагностики неоднородных наночастиц, а именно, железных или молибденовых наночастиц покрытых углеродной оболочкой. Поэтому, в отличие от однородной модели ЛИИ в настоящем исследовании предполагается, что свойства частиц (плотность и теплоемкость) – соответствуют массивному металлическому ядру, отличие функции коэффициентов преломления оболочки и ядра составляет менее 50%, и коэффициент аккомодации при свободно-молекулярном режиме конвективного теплообмена относится к внешней углеродной оболочке наночастиц.

2.4. Метод электронной микроскопии для измерения размеров и структуры наночастиц

В данной работе анализ образцов синтезированных наночастиц проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) FEI Osiris с ускоряющим напряжением 200 кВ в Центре коллективного пользования ФНИЦ «Кристаллографии и фотоники» Российской академии наук. При помощи электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) удавалось получить микрофотографии, на которых можно измерить межплоскостные расстояния для кристаллических участков металлических наночастиц, а также измерить толщину углеродного покрытия на металлических ядрах и определить его структуру, которая состояла из набора графеновых слоев, в случае наличия графитизированной углеродной оболочки. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) применялась для определения элементного состава синтезированных наночастиц. Пример спектра ЭДС полученный при анализе образцов молибдено-углеродных наночастиц, синтезированных при фотолизе газобразных прекурсоров показан на рис. 4. Для визуализации пространственного распределения элементов в образце, в настоящем исследовании дополнительно применялся метод сканирующе-просвечивающей электронной микроскопии с широкоугловым детектором темного поля (HAADF-STEM).

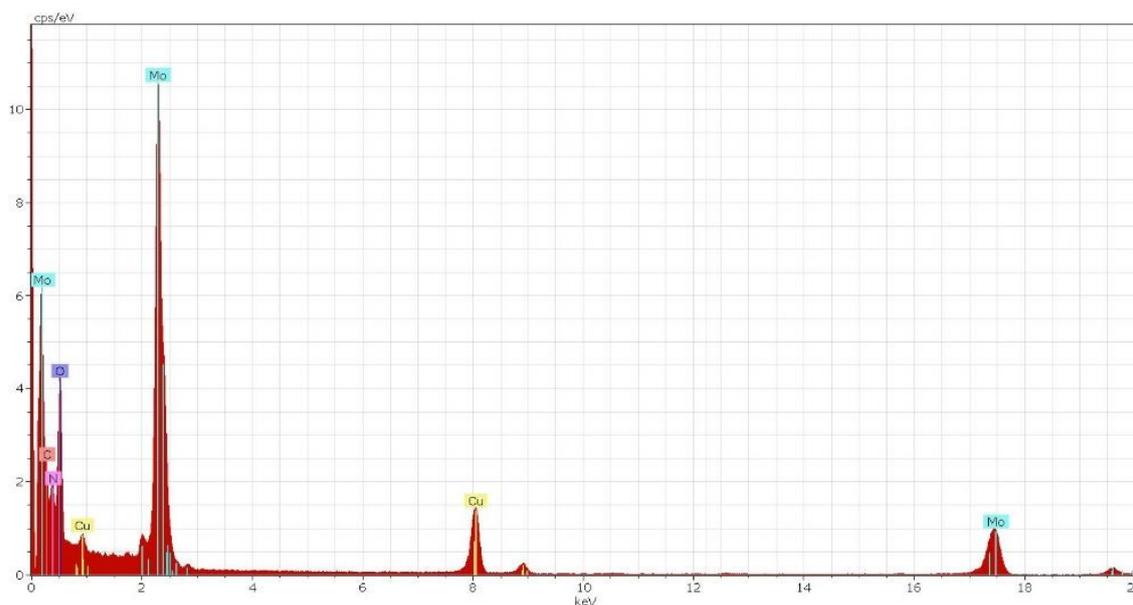


Рис. 4. Типичный спектр ЭДС молибдено-углеродных наночастиц

Режим электронной микродифракции является одним из основных режимов работы современного электронного микроскопа. Основан он на том же принципе, что и просвечивающая электронная микроскопия – получение картины рассеивания падающего пучка электронов на объекте. При анализе электронограммы, можно получить данные о параметрах решетки, о симметрии, типе структуры и фазового состава. Если исследуемый образец представляет собой смесь различных фаз, электронограмма образца представляет собой наложенные друг на друга электронограммы от каждой фазы. Типичные микродифракционная картина, полученная при анализе образцов металло-углеродных наночастиц представлены на рис. 5.

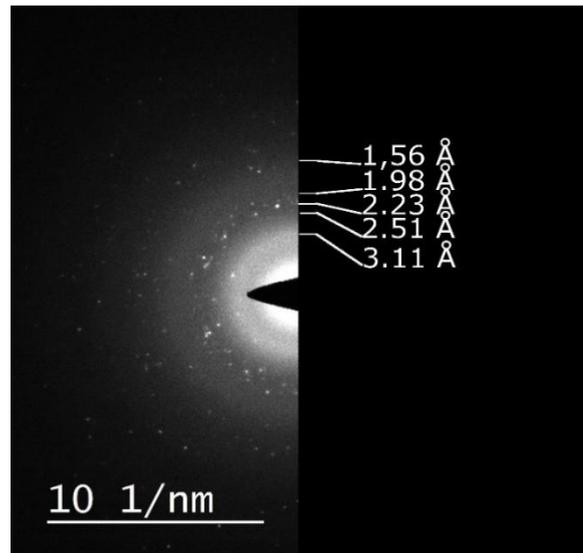


Рис. 5. Типичная дифракционная картина молибдено-углеродных наночастиц

3. Результаты и обсуждение

3.1. Синтез железо-углеродных наночастиц при пиролизе газообразных прекурсоров за ударными волнами

На рис. 6 показаны микрофотографии наночастиц, синтезированных при пиролизе пентакарбонила железа с ацетиленом и бензолом и метаном за отраженными ударными волнами.

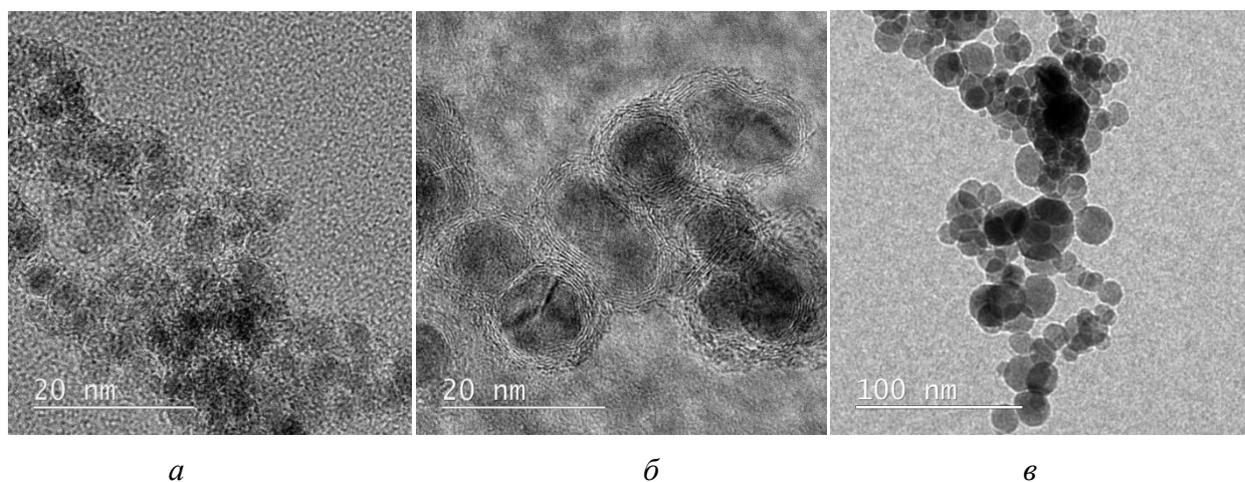


Рис. 6. Микрофотографии наночастиц, синтезированных за отраженной ударной волной при пиролизе смесей: а) 0.25% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 0.5% C_2H_2 + 99.25% Ar; б) 0.25% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 0.25% C_6H_6 + 99.5% Ar; в) 1% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 5% CH_4 + 94% Ar

Как видно из этих микрофотографий металлические наночастицы, покрытые углеродной оболочкой были получены только с использованием ацетилена и бензола. В смесях с метаном углеродная оболочка отсутствовала. Наночастицы, синтезированные в ацетилене (рис. 6, *a*) имели наименьший размер железных ядер ($3 \div 5$ нм) чем в бензоле ($7 \div 11$ нм). Синтезированные при пиролизе ацетилена и пентакарбонила железа наночастицы представляют собой плотные агрегаты металлических ядер, окруженных аморфной углеродной матрицей, в то время как в смеси с пентакарбонила железа с бензолом были синтезированы частично изолированные железо-углеродные наночастицы с четко выраженной графитизированной оболочкой (рис. 6, *b*).

Фазовый состав ядер железо-углеродных наночастиц всегда был примерно одинаков независимо от вида углеводорода. На рис. 7 представлен пример микродифракционной картины от наночастиц, синтезированных в смеси с бензолом, из которой следует, что межплоскостные расстояния в кристаллической структуре наночастиц могут соответствовать альфа железу, гамма железу, а также карбиду железа (α -Fe (1.17 Å), γ -Fe (1.081 Å, 2.07 Å); Fe₃C (1.327 Å, 1.85 Å)). На других микродифракционных картинах и при прямом измерении межплоскостных расстояний с помощью специальной программы, обнаружено присутствие различных окислов железа, которые возможно образовались при нахождении образцов на открытом воздухе.

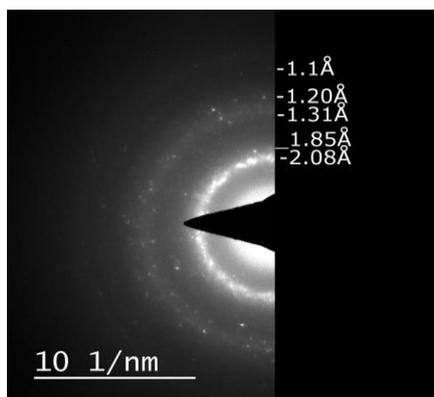


Рис. 7. Микродифракционная картина, полученная для наночастиц, синтезированных за отраженной ударной волной при пиролизе смеси 0.25% Fe(CO)₅ + 0.25% C₆H₆ + 99.5% Ar

Рисунок 8 демонстрирует спектр элементов в образцах наночастиц, синтезированных, за отраженной ударной волной при пиролизе смеси 0.25% Fe(CO)₅ + 0.25% C₆H₆ + 99.5% Ar полученный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

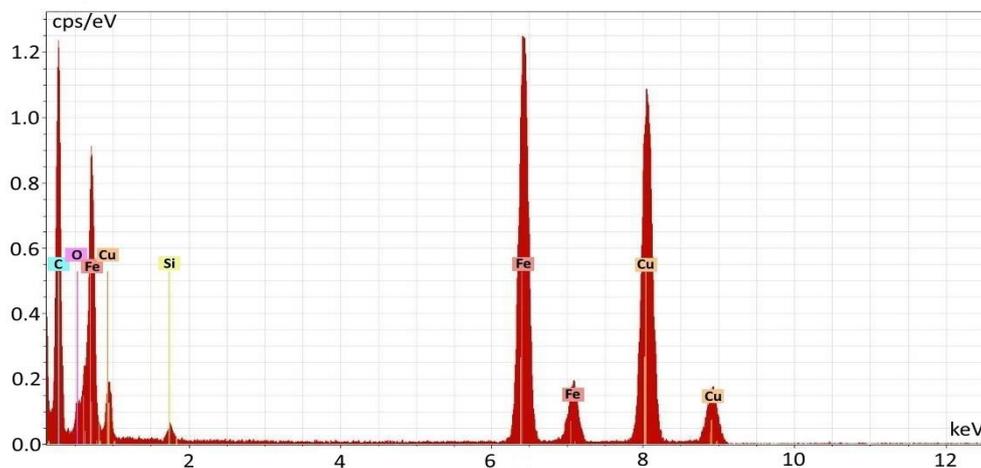


Рис. 8. Спектр элементов в образцах наночастиц, синтезированных, за отраженной ударной волной при пиролизе смеси 0.25% Fe(CO)₅ + 0.25% C₆H₆ + 99.5% Ar

Элементами, из которых состоят наночастицы, являются атомы углерода, железа и кислорода. Построенные с использованием HAADF-STEM и данных ЭДС, карты распределения этих элементов, показаны на рис. 9. Распределение атомов железа хорошо совпадает с положением ядер наночастиц, в то время как углерод повторяет контуры оболочки всего агрегата и отдельных наночастиц. Распределение кислорода в наночастицах может говорить о его присутствии как в ядрах наночастиц в виде оксидов, так и в адсорбированном виде в углеродной оболочке.

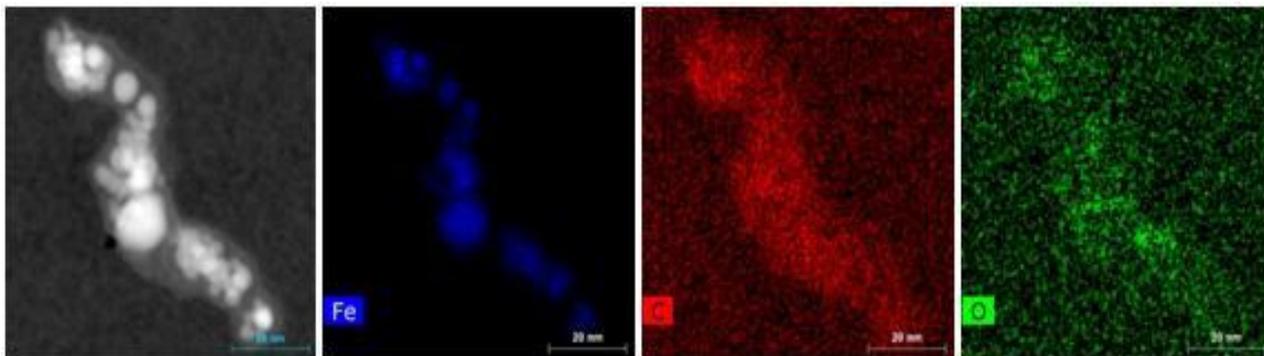


Рис. 9. Карты распределения элементов в образцах наночастиц, синтезированных, за отраженной ударной волной при пиролизе смеси 0.25% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 0.25% C_6H_6 + 99.5% Ar

На рис. 10 представлены результаты измерений объемной фракции конденсированной фазы методом лазерной экстинкции перед приходом отраженной ударной волны (пустые кружки), сразу после прихода отраженной ударной волны (треугольники) и в конце роста наночастиц (заполненные кружки) в смесях пентакарбонила железа с бензолом за отраженной ударной волной. Сплошной кривой обозначена колоколообразная кривая интенсивного сажеобразования при пиролизе чистого бензола из работы [15]. Необходимо отметить снижение объемной доли конденсированной фазы в конце роста железных наночастиц с увеличением температуры за падающей ударной волной.

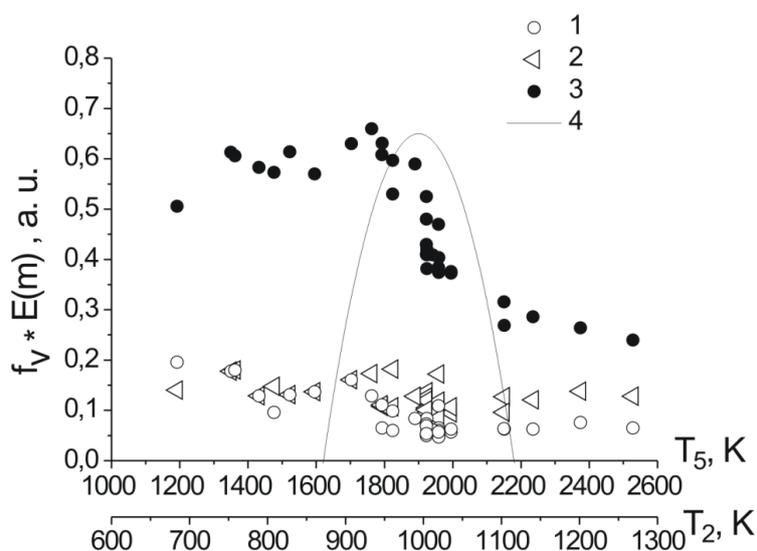


Рис. 10. Результаты измерений относительной величины объемной фракции конденсированной фазы методом лазерной экстинкции от температуры перед приходом отраженной ударной волны – 1, сразу после прихода отраженной ударной волны – 2 и в конце роста наночастиц – 3, в смеси 0.25% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 0.25% C_6H_6 + 99.5% Ar за отраженной ударной волной. Колоколообразная кривая 4 – пределы сажеобразования при пиролизе чистого бензола за ударными волнами из работы [15]

Этот эффект хорошо согласуется данными о замедлении скорости роста железных наночастиц с увеличением температуры при пиролизе чистого пентакарбонила железа, отмеченного в предшествующих работах [9–11]. При рассмотрении рис. 10 можно отметить другой эффект, а именно, сохранение значений объемной фракции конденсированной фазы, (умноженной на функцию коэффициента преломления) при нагреве сформировавшихся за падающей ударной волной железных наночастиц отраженной ударной волной. За отраженной ударной волной, кроме нагрева происходит изменение плотности газа, содержащего конденсированную фазу в 2 раза, и соответственно на ударной волне должно произойти скачкообразное увеличение объемной фракции конденсированной фазы, чего в экспериментах не наблюдалось. Этот эффект, по нашему мнению, связан с изменением оптических свойств железных наночастиц при изменении температуры в связи с фазовыми переходами второго рода и обсуждается в статье [20]. И наконец, главным результатом роста наночастиц в смеси пентакарбонила железа с бензолом является то, что при температурах за отраженной ударной волной меньших, чем температуры сажеобразования в бензоле, объемная фракция конденсированной фазы существенно возрастает относительно железных наночастиц, что может говорить о каталитическом процессе распада бензола на металлических ядрах. В области максимума сажеобразования в чистом бензоле объемная фракция достигает своего максимума. При дальнейшем повышении температуры конечная величина объемной фракции конденсированной фазы снижается, что коррелирует со снижением объемной фракции конденсированной фазы железных наночастиц, сформированных за падающей ударной волной и снижением эффективности сажеобразования в бензоле. Кроме этого на общую картину может накладываться изменение оптических свойств наночастиц при росте углеродной оболочки на железных ядрах.

На рис. 11 показаны те же результаты по зависимости объемной фракции конденсированной фазы при формировании наночастиц в смеси пентакарбонила железа с ацетиленом. Поведение объемной фракции наночастиц за падающей ударной волной в ацетилене в целом соответствует ее поведению в смеси с бензолом (см. рис. 10). Однако, при нагреве и сжатии в отраженной ударной волне полученные за падающей волной наночастицы демонстрируют рост объемной фракции, соответствующий изменению плотности среды. То есть, оптические свойства наночастиц не меняются при нагреве отраженной ударной волной.

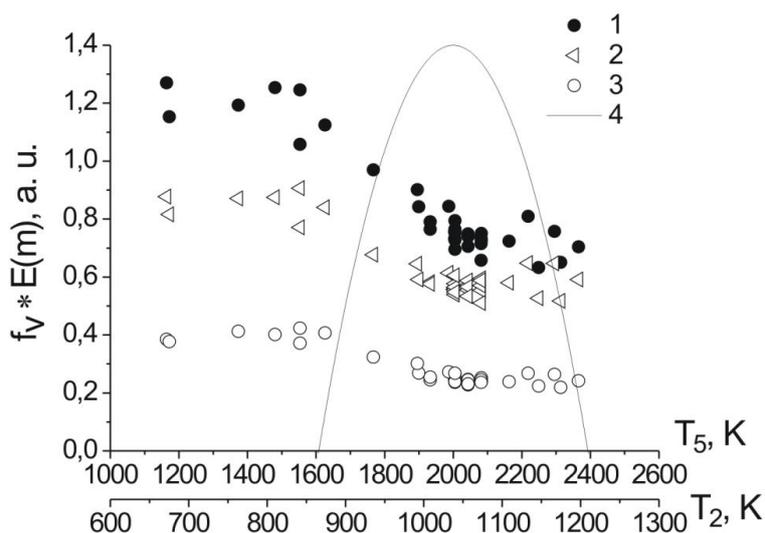


Рис. 11. Результаты измерений относительной величины объемной фракции конденсированной фазы методом лазерной экстинкции от температуры перед приходом отраженной ударной волны – 1, сразу после прихода отраженной ударной волны – 2 и в конце роста наночастиц – 3, в смеси 0.25% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 0.5% C_2H_2 + 99.25% Ar за отраженной ударной волной. Колоколообразная кривая 4 – пределы сажеобразования при пиролизе чистого бензола за ударными волнами из работы [21]

И это поведение отличается от поведения чисто железных наночастиц. Кроме этого, после прихода отраженной ударной волны не происходит столь существенного увеличения объемной фракции конденсированной фазы, как это было в смеси пентакарбонила железа с бензолом. Кроме этого на рис. 11, наблюдалось двукратное общее превышение объемной фракции конденсированной фазы за падающей ударной волной в смеси пентакарбонила железа с ацетиленом, по сравнению пиролизом смеси пентакарбонила железа с бензолом (см. рис. 10). Все вышеперечисленное, приводит к выводу о том, что в смеси пентакарбонила железа с ацетиленом уже за падающей ударной волной формируются бинарные железо-углеродные наночастицы с существенным содержанием углерода. Приращение углеродного материала за фронтом отраженной ударной волны уже не так существенно и с повышением температуры совсем становится незаметным, так как при температурах больше 2000 К сажеобразование в углеводородах существенно замедляется. Снижение конечного значения объемной доли конденсированной фазы хорошо коррелирует с величиной, достигаемой за фронтом падающей ударной волны, и с учетом сжатия в отраженной ударной волне. Таким образом, основным выводом из ударно-трубного синтеза железо-углеродных наночастиц является тот факт, что распад углеводородов в присутствии пентакарбонила железа происходит при температурах существенно меньших, чем температуры пиролиза чистых углеводородов.

С помощью полученных ВРЭМ-изображений можно проследить влияние температуры за отраженной ударными волной на размеры и структуру синтезированных железо-углеродных наночастиц (рис. 12). На микрофотографиях можно отметить, что в смеси пентакарбонила с бензолом в диапазоне температур 1600 ÷ 2200 К формируются примерно одинаковые железные ядра, однако в максимуме сажеобразования бензола (1800 К) количество углеродных слоев в оболочке наночастиц намного больше, и более того, большее количество углеродного материала приводит к образованию общей оболочки у нескольких ядер, превращая практически отдельные наночастицы в плотные агрегаты.

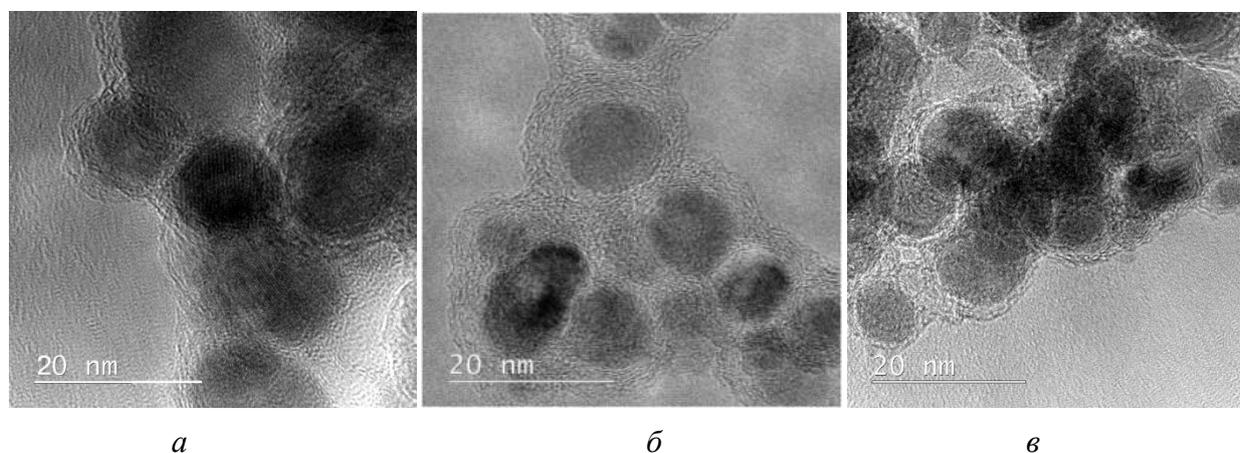


Рис. 12. Микрофотографии наночастиц, синтезированных при пиролизе смеси 0.25% Fe(CO)₅ + 0.25% C₆H₆ + 99.5% Ar при температуре за отраженной ударной волной. *a* – 1595 К; *б* – 1793 К; *в* – 2235 К

Это приводит к тому, что измерения размеров наночастиц методом лазерно-индуцированной инкандесценции показывают завышенные размеры наночастиц в этом диапазоне температур из-за того, что плотные агрегаты медленнее охлаждаются, что интерпретируется как увеличение размеров наночастиц. Данный результат продемонстрирован на рис. 13, 14, где показаны зависимости измеренных ЛИИ размеров железо-углеродных наночастиц в обеих исследованных смесях и соответствующие данные электронной микроскопии.

В смесях пентакарбонила железа с бензолом более крупные наночастицы формируются только в области интенсивного сажеобразования в чистом бензоле за счет увеличения толщины углеродной оболочки (рис. 13).

Более всего это относится к наночастицам, синтезированным в смеси пентакарбонила железа с ацетиленом, которые во всем исследованном диапазоне температур представляют собой плотные агрегаты с размерами $15 \div 50$ нм (рис. 14). В смеси пентакарбонила железа с ацетиленом размер наночастиц с температурой не меняется и они представляют собой все те же агрегаты из мелких ядер, погруженных в углеродную матрицу. Поэтому размеры ЛИИ для этих частиц всегда завышены, за исключением области высоких температур за фронтом отраженной ударной волны, при которых предположительно агрегаты могут распадаться на более мелкие частицы.

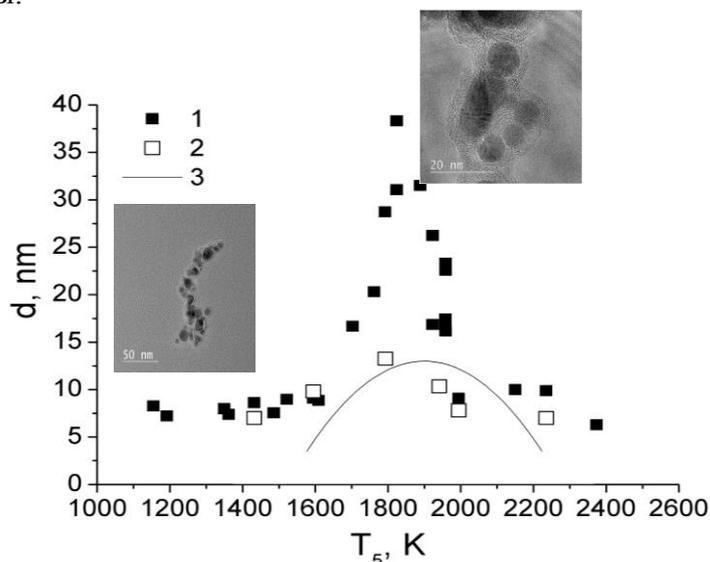


Рис. 13. Результаты измерений размеров наночастиц синтезированных при пиролизе пентакарбонила железа с бензолом методом лазерно-индуцированной инкандесценции в зависимости от температуры за отраженной ударной волной – 1, методом электронной микроскопии – 2. Колоколообразная кривая 3 – температурная зависимость размеров наночастиц углерода при пиролизе чистого бензола за ударными волнами из работы [15]

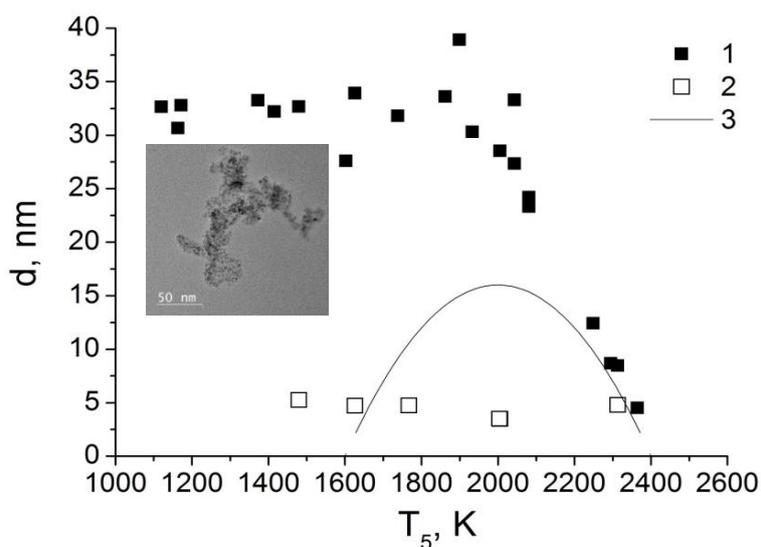


Рис. 14. Результаты измерений размеров наночастиц при пиролизе пентакарбонила железа с ацетиленом методом лазерно-индуцированной инкандесценции в зависимости от температуры за отраженной ударной волной – 1, методом электронной микроскопии – 2. Колоколообразная кривая 3 – температурная зависимость размеров наночастиц углерода при пиролизе чистого ацетилена за ударными волнами из работы [21]

3.2. Синтез железо-углеродных наночастиц при фотолизе смесей пентакарбонила железа с углеводородами

На рис. 15 показаны ВРЭМ-изображения наночастиц, синтезированных методом лазерного фотолиза (с использованием одного импульса УФ лазера) при комнатной температуре в смесях пентакарбонила железа с ацетиленом, бензолом, толуолом, бутанолом и метаном. Анализ полученных данных показал, что железо-углеродные наночастицы были получены только в смесях содержащих ацетилен и бензол. На микрофотографиях из смесей с ацетиленом видны агрегаты, состоящие из темных ядер железа и его оксидов размерами $3 \div 5$ нм, погруженных в более светлый аморфный углеродный материал. В смесях с бензолом при большем увеличении обнаружены окисленные наночастицы железа размерами $10 \div 15$ нм, окруженные графитизированной оболочкой из нескольких углеродных слоев.

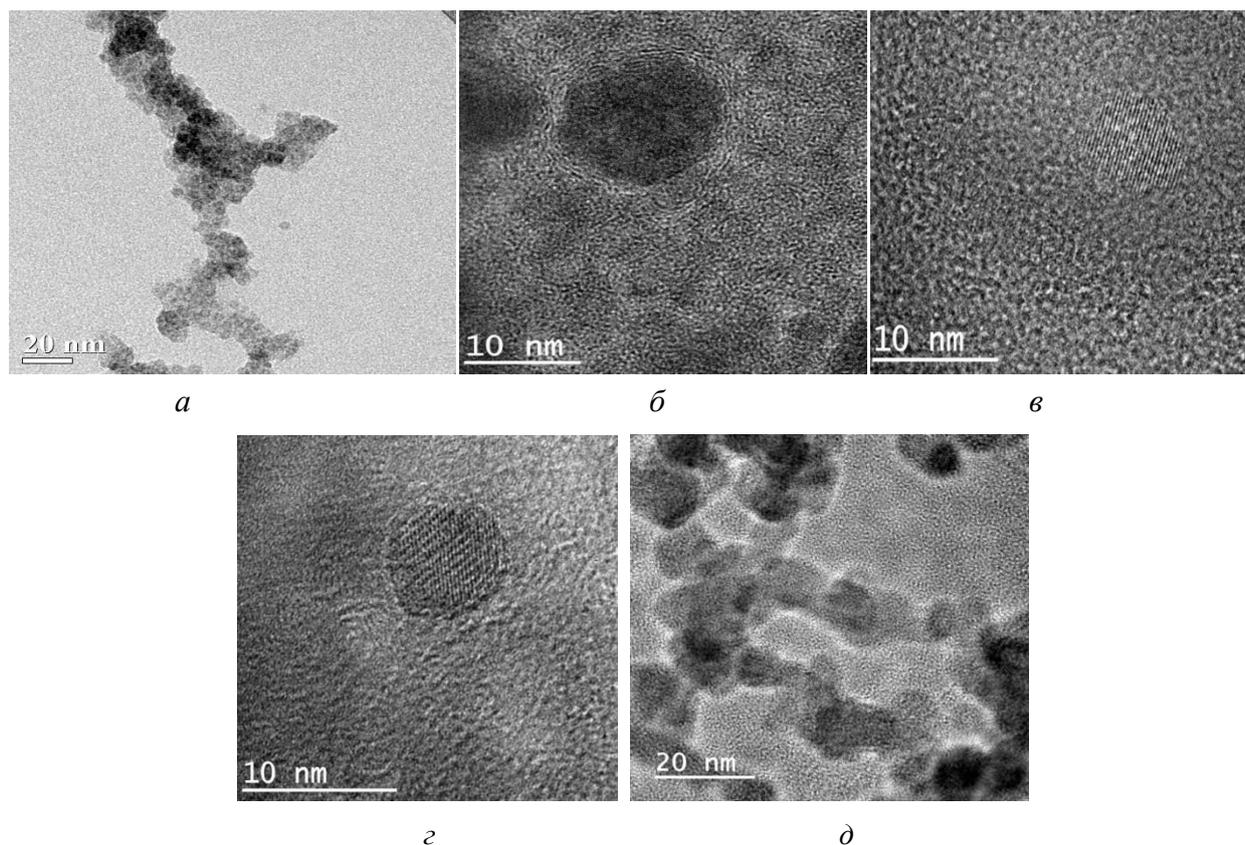


Рис. 15. Микрофотографии высокого разрешения наночастиц синтезированных методом лазерного фотолиза при комнатной температуре и атмосферном давлении аргон в смесях пентакарбонила железа с: а) ацетиленом; б) бензолом; в) толуолом; г) бутанолом; д) метаном

Микродифракционная картина образцов (рис. 16) отражает содержание кристаллических фаз альфа и гамма железа и его оксидов, которые могли образоваться при нахождении образцов на открытом воздухе. Элементный анализ образцов показал наличие железа, углерода и кислорода, относящихся к наночастицам, а также меди и кремния, относящихся к материалам сетки для образцов электронной микроскопии. Карты распределения элементов в образце наночастиц синтезированных в смеси пентакарбонила железа с ацетиленом, представленные на рис. 17, показывают наличие железа в центральной части агрегата и углерода, повторяющих форму агрегата на теневой микрофотографии, что говорит о железо-углеродном строении наночастиц. Кислород, присутствующий на картах распределения вероятно способен проникать через аморфную углеродную оболочку и частично окислять железные ядра наночастиц при их длительном нахождении на воздухе. В то же время часть

кислорода на карте может быть адсорбированным молекулярным кислородом углеродной оболочкой наночастиц.

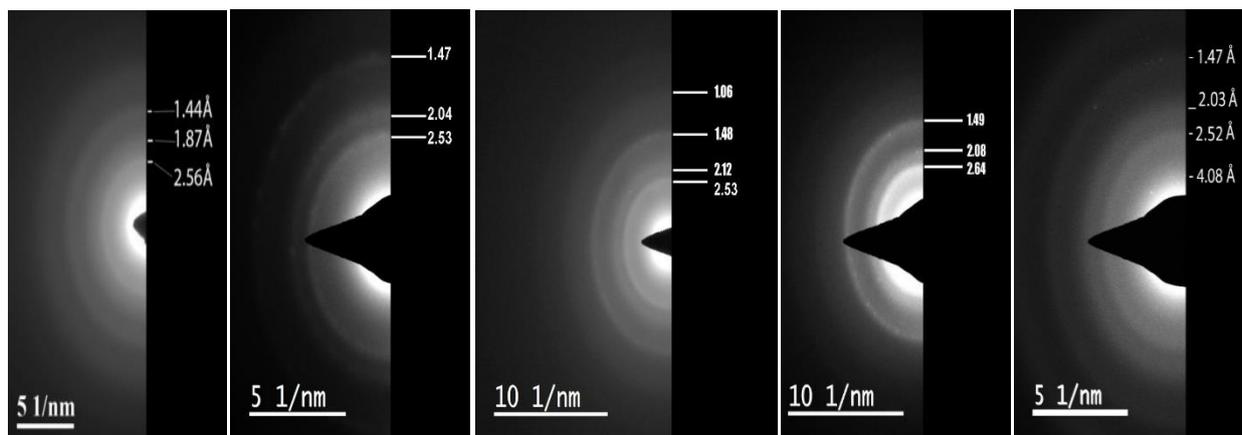


Рис. 16. Микродифракционные картины от наночастиц синтезированных методом лазерного фотолиза в смесях пентакарбонила железа с ацетиленом, бензолом, метаном, бутанолом, толуолом соответственно

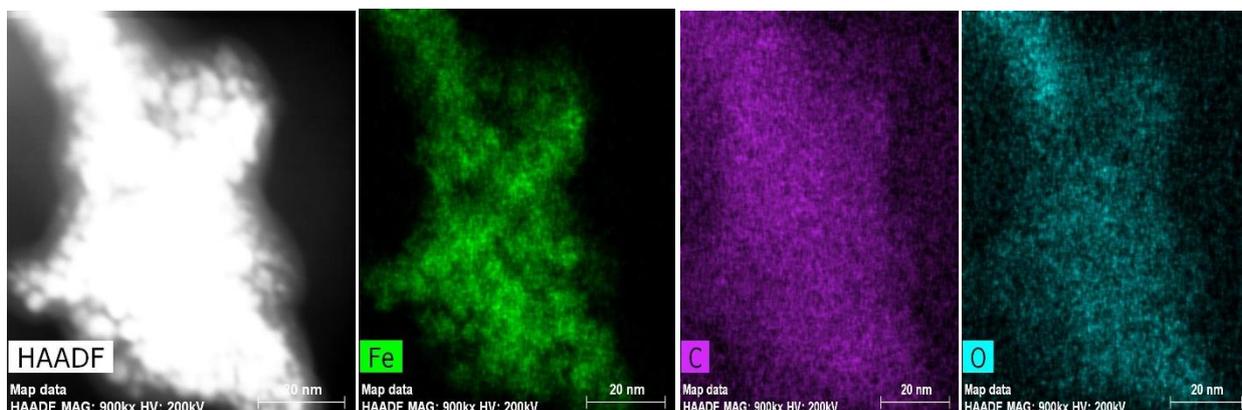


Рис. 17. Распределение элементов в образцах наночастиц, синтезированных, за отраженной ударной волной при пиролизе смеси $0.25\% \text{Fe}(\text{CO})_5 + 0.5\% \text{C}_2\text{H}_2 + 99.25\% \text{Ar}$

Таким образом, в кварцевой кювете во всех случаях образовывалась конденсированная фаза, так как, по крайней мере, фотолиз пентакарбонила железа приводит к образованию наночастиц, что даже визуально видно по рассеянию лазерного излучения от постоянного источника. При этом при использовании различных углеводородов рост объемной фракции конденсированной фазы имел различный характер, который представлен на рис. 18.

В ацетилене и бензоле после резкого роста в первые микросекунды после лазерного импульса, объемная фракция конденсированной фазы далее не изменялась, в то время как в толуоле, метане и бутаноле, она росла далее в течение времени наблюдения до 300 мкс. Этот факт можно интерпретировать как остановку роста железных наночастиц при образовании вокруг них углеродной оболочки в бензоле и ацетилене, в то время как с использованием смесей, содержащих толуол, бутанол и метан, железные частицы продолжали дальнейший рост, так же как это наблюдалось это при фотолизе чистого пентакарбонила железа. Таким образом, при комнатной температуре происходит распад ацетилена и бензола с образованием углерода на наночастицах железа.

3.3. Синтез молибдено-углеродных наночастиц при лазерном фотолизе гексакарбонила молибдена с углеводородами

Особенностью фотолиза гексакарбонила молибдена ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) является чрезвычайно низкое давление его паров – 150 мкбар при температуре 25°C . Для увеличения этого давления до $1000 \div 1500$ мкбар вся зона реактора подогревалась до $40 \div 45^\circ\text{C}$. Смесь углеводородов с аргоном составлялась непосредственно в вакууммированной пробирке с кристаллическим порошком гексакарбонила молибдена и подавалась в кварцевый реактор объемом 1 см^3 при давлении 0.5 атм. Кроме этого для увеличения объема конденсированной фазы для синтеза использовался не один УФ импульс лазера, а серия до 30 импульсов с частотой 1 Гц.

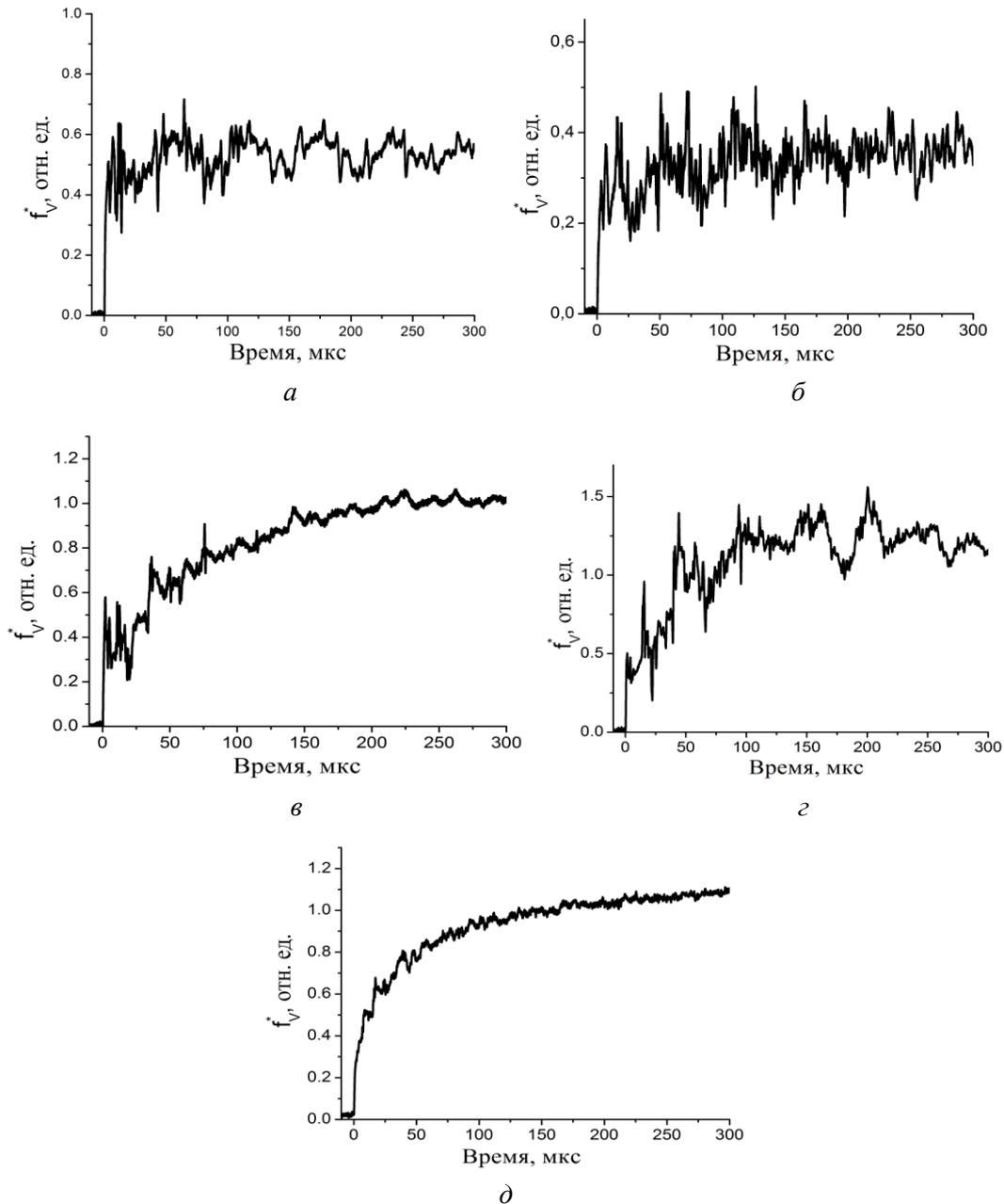


Рис. 18. Рост объемной фракции конденсированной фазы после лазерного импульсного фотолиза смеси:

- а) 0.5 бар C_2H_2 + 20 мбар $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 0.5 бар Ar; б) 40 мбар C_6H_6 + 20 мбар $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 1 бар Ar; в) 1 бар CH_4 + 20 мбар $\text{Fe}(\text{CO})_5$; з) 5 мбар $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ + 20 мбар $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 1 бар Ar; д) 20 мбар C_7H_8 + 10 мбар $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 1 бар He

Схема экспериментальной установки для синтеза молибдено-углеродных наночастиц представлена на рис. 19. Смеси углеводородов, разбавленные в аргоне, были изготовлены манометрически в резервуаре из нержавеющей стали. В данной работе применялись следующие смеси: 1 мбар CH_4 + 1499 мбар Ar; 100 мбар CH_4 + 1400 мбар Ar; 500 мбар CH_4 + 1000 мбар Ar; 0.5 мбар C_6H_6 + 1499.5 мбар Ar; 50 мбар C_6H_6 + 1450 мбар Ar; 0.5 мбар C_7H_8 + 1499.5 мбар Ar; 1 мбар $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ + 1499 мбар Ar. После эксперимента кварцевый реактор очищали от образовавшихся частиц этанолом.

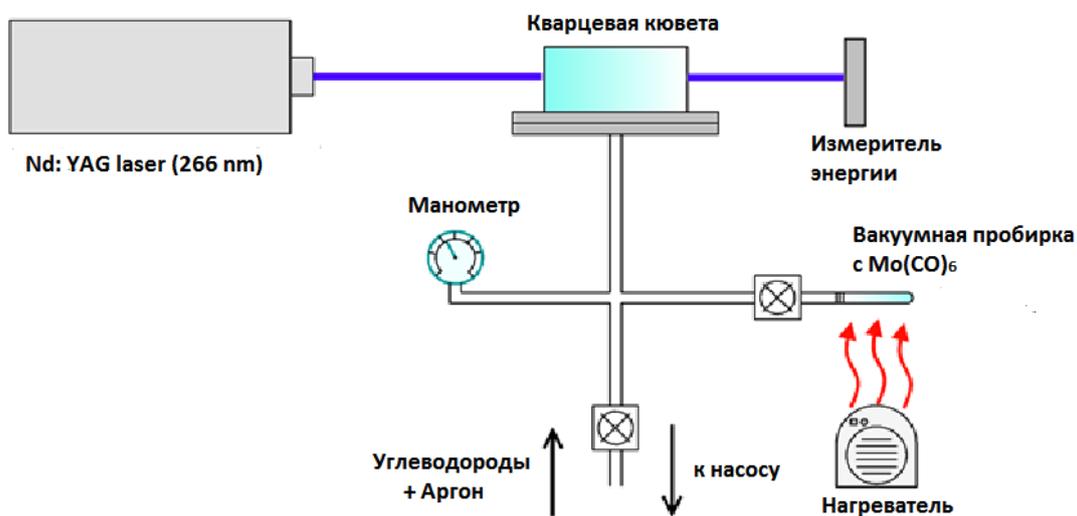


Рис. 19. Схема экспериментальной установки для синтеза молибдено-углеродных наночастиц

3.3.1. Влияние типа углеводорода на формирование молибдено-углеродных наночастиц

Полученные экспериментальные данные позволили исследовать влияние рода углеводорода (метан, ацетилен, бензол, толуол и бутанол) на структуру и состав молибдено-углеродных наночастиц. Микрофотографии наночастиц с низким и высоким разрешением дают информацию о микроструктуре синтезированных частиц. На рис. 20 показаны ПЭМ-изображения частиц с малым увеличением, полученных во всех исследованных смесях при помощи трех лазерных импульсов. Плотность энергии лазера в этой серии экспериментов поддерживалась в диапазоне $130 \div 150$ мДж/см². Видно, что каждый образец содержит небольшие сферы с более высоким контрастом, окруженные оболочкой с меньшим контрастом. Во всех случаях синтезированные наночастицы сильно агрегированы и образуют цепочки частиц или более плотные структуры. Совокупные размеры агрегатов составляют от 50 до нескольких сотен нанометров. Очевидной разницы в структуре агрегатов в зависимости от вида углеводорода, участвующего в синтезе не наблюдается. Изображения этих же образцов с высоким разрешением, дают более детальную информацию о синтезированных наночастицах (рис. 21). На микрофотографиях выделяются ядра наночастиц, имеющие кристаллическую структуру. Во всех образцах ядра имеют размеры в диапазоне от 5 до 50 нм со средним размером около $10 \div 20$ нм. Вокруг ядер находится аморфный углерод, схожий с изображениями сажевых частиц, образующихся при горении углеводородов.

Было установлено, что межплоскостные расстояния в ядрах синтезированных наночастиц 1.07 , 1.12 и $2.17 \div 2.28$ Å и относятся к Mo; 2.11 , 2.14 Å – к Mo_3C_2 ; 3.21 и $3.63 \div 3.76$ Å – к MoO_3 ; 2.46 и 2.47 Å – к Mo_2O_3 ; $1.61 \div 1.78$ Å – к MoO_2 . Исследования образцов наночастиц при помощи электронной дифракции позволили зарегистрировать межплоскостные расстояния, относящиеся к: 2.22 Å – Mo; 1.43 Å – MoO_3 и Mo_3C_2 ; 1.31 Å – MoO_2 ; 1.09 Å – Mo_3C_2 ; 0.71 Å – MoO_3 и Mo_3C_2 . Присутствие оксидов Mo можно объяснить небольшим количеством остаточного воздуха в реакторе во время экспериментов и окислением на воздухе после извлечения образцов из реактора. Проникновение воздуха через углеродную оболочку может

происходить из-за несовершенства углеродной оболочки, в которой могут быть переломы слоев графита или поры в аморфном углероде. Свидетельства проницаемости аморфной и графитовой углеродной оболочки для атомов металла были описаны в [22, 23]. Карбиды же Мо обычно образуются при высоких температурах, тогда как наши эксперименты проводились при комнатной температуре.

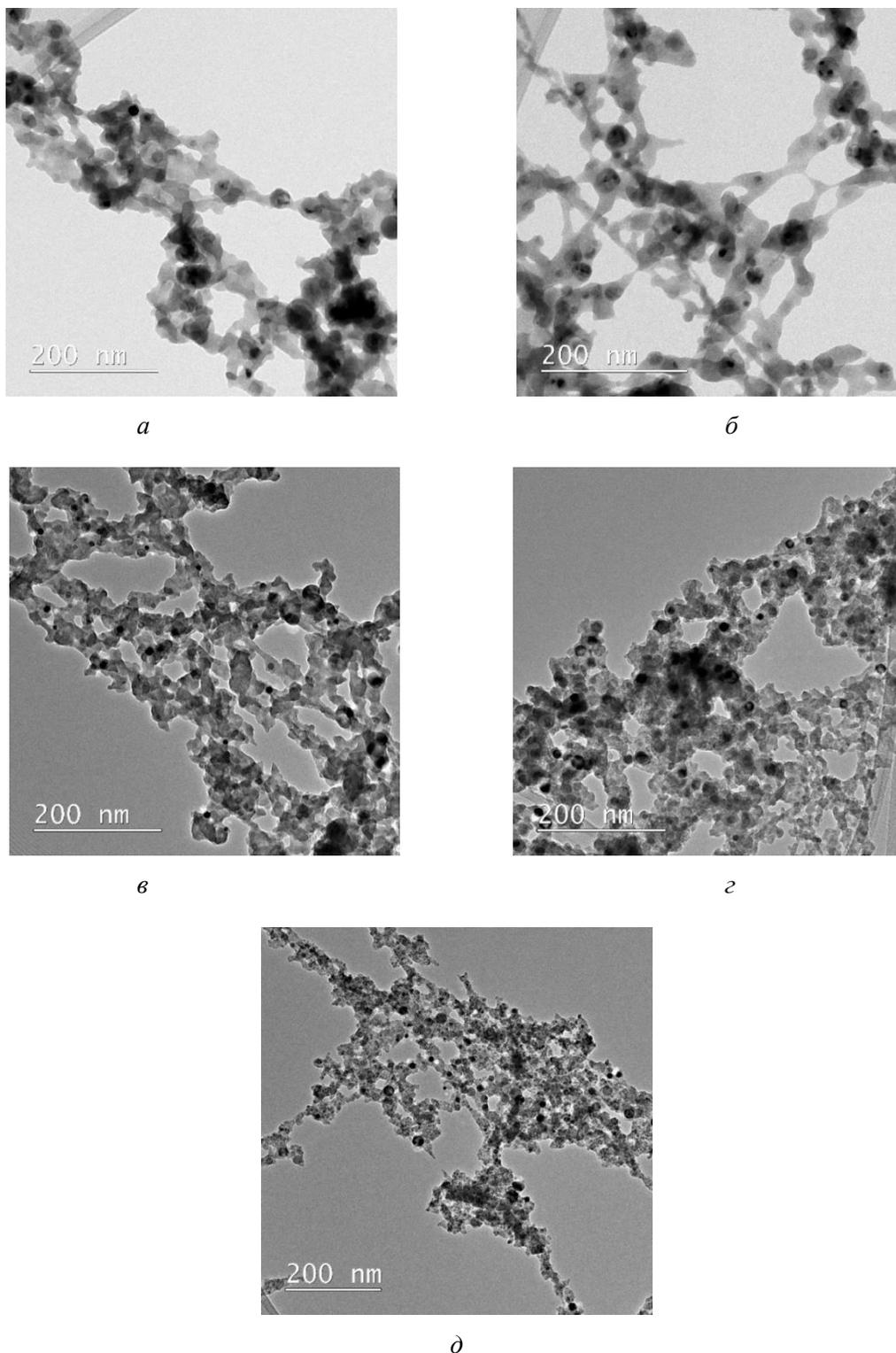


Рис. 20. ПЭМ-изображения молибдено-углеродных, синтезированных при помощи трех лазерных импульсов в смесях гексакарбонила молибдена с углеводородами при низких увеличениях:

а) 1 мбар CH₄ + 1499 мбар Ar; б) 0.5 мбар C₇H₈ + 1499.5 мбар Ar; в) 1 мбар C₄H₉OH + 1499 мбар Ar; г) 0.5 мбар C₆H₆ + 1499.5 мбар Ar; д) 1 мбар C₂H₂ + 1499 мбар Ar

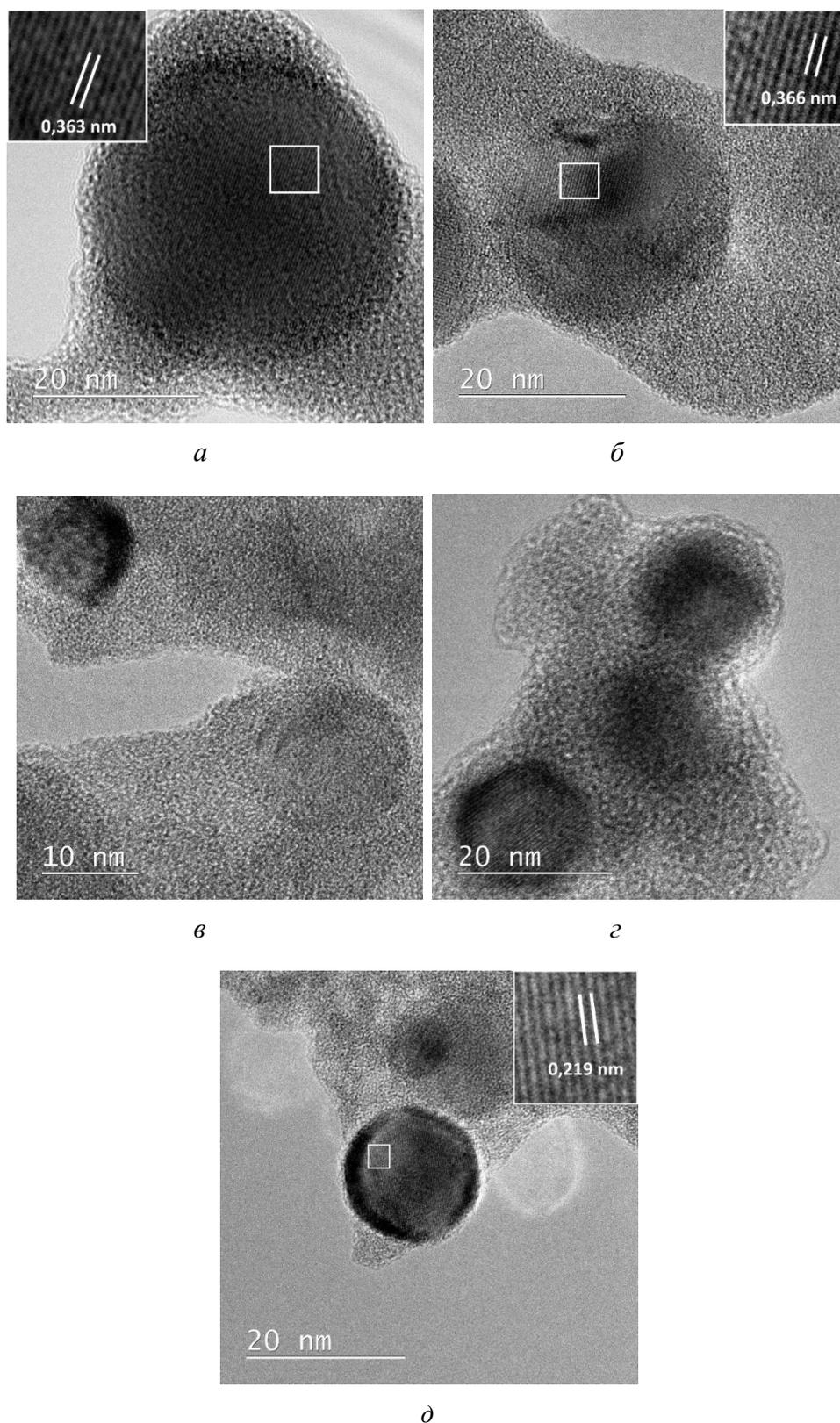


Рис. 21. ВРЭМ-изображения молибдено-углеродных, синтезированных при помощи трех лазерных импульсов в смесях гексакарбонила молибдена с углеводородами:

а) 1 мбар CH_4 + 1499 мбар Ar; б) 0.5 мбар C_7H_8 + 1499.5 мбар Ar; в) 1 мбар $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ + 1499 мбар Ar; г) 0.5 мбар C_6H_6 + 1499.5 мбар Ar; д) 1 мбар C_2H_2 + 1499 мбар Ar

Однако, в случае нескольких импульсов УФ лазера, уже сформированные наночастицы могут нагреваться дополнительными лазерными импульсами вплоть до температур, доста-

точных для образования карбидов. Таким образом, на основании проведенной диагностики наночастиц, образованных тремя лазерными импульсами из разных углеводородов, но с одинаковым содержанием паров гексакарбонила молибдена, можно сделать некоторые выводы, а именно: трех лазерных импульсов на длине волны 266 нм с плотностью энергии импульса 130-150 мДж/см² достаточно для диссоциации Mo(CO)₆, и образования наночастиц Mo с последующем разложением всех исследованных углеводородов на поверхности Mo. Более того, количество энергии трех импульсов является достаточным для образования карбидов Mo путем нагревания первоначально сформированных наночастиц вторичными импульсами. Очевидной разницы между синтезированными наночастицами замечено не было, т.е. не наблюдалось зависимости состава или структуры частиц от типа углеводорода. Во всех образцах, независимо от типа углеводорода, углерод находился в аморфном состоянии.

3.3.2. Влияние количества лазерных импульсов на формирование молибдено-углеродных наночастиц

Влияние количества лазерных импульсов на морфологию и состав частиц было проанализировано на примерах смесей бензола, ацетилен и метана. На рис. 22 показаны ПЭМ и ВРЭМ микрофотографии молибдено-углеродных наночастиц, синтезированных в смеси 0.5 мбар C₆H₆ + 1499.5 мбар Ar + 850 мкбар Mo(CO)₆ одним импульсом лазера. Плотность энергии лазера в этом эксперименте составляла 127 мДж/см². Результаты сравнивались с изображениями наночастиц, синтезированных из той же смеси при помощи трех лазерных импульсов (см. рис. 20, з и 21, з). В образце, полученном с помощью одного импульса лазера (рис. 22), ядра Mo обнаружены не были. Образец состоял из аморфного углерода, который образует цепочки частиц, характерные для сажи. Напротив, образец, полученный при помощи трех лазерных импульсов, содержал множество четко различимых ядер на основе Mo с различным фазовым составом исходя из измеренных межплоскостных расстояний (см. рис. 20, з и 21, з). Однако, поскольку углерод не мог образоваться из углеводорода без катализатора, можно предположить наличие кластеров Mo с маленькими размерами в данных образцах, синтезированных с помощью одного лазерного импульса, которые не различимы на микрофотографиях.

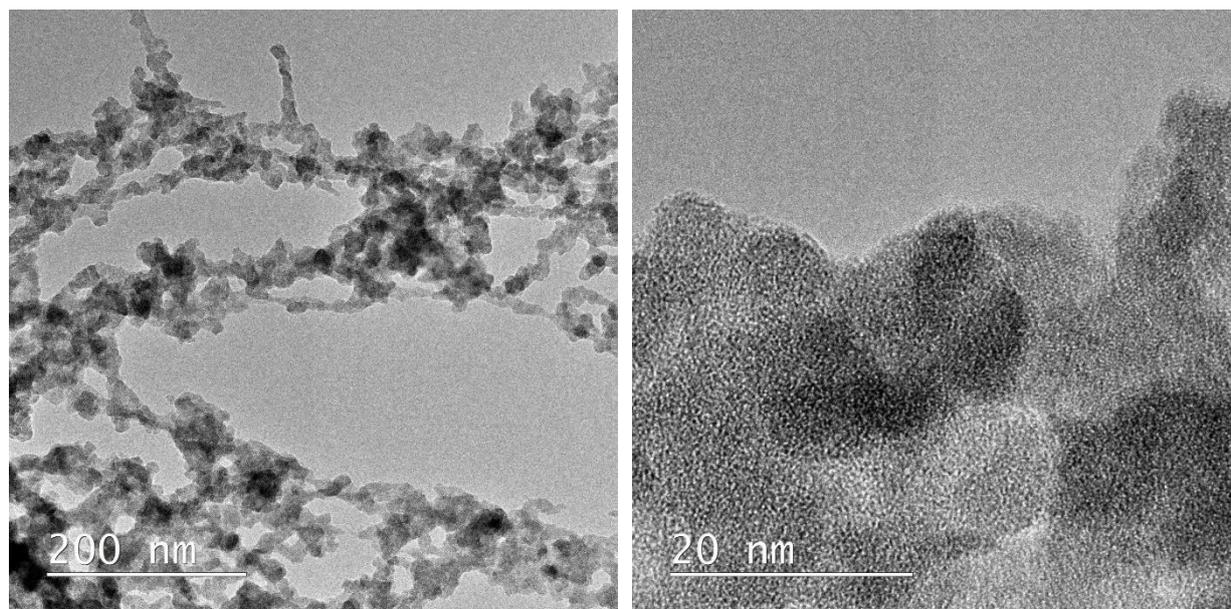


Рис. 22. Микрофотографии образца молибдено-углеродных наночастиц полученных на просвечивающем электронном микроскопе с низким и высоким разрешением, синтезированных в смеси 0.5 мбар C₆H₆ + 1499.5 мбар Ar + 850 мкбар Mo(CO)₆ с помощью 1 лазерного импульса

Действительно, при анализе распределения элементов (рис. 23) в образцах тех же наночастиц, что представлены на рис. 22, видно, что Мо в образцах присутствует в виде наночастиц совсем малого размера. В то же время, распределение атомов углерода, совпадает с изображением наночастиц на микрофотографии.

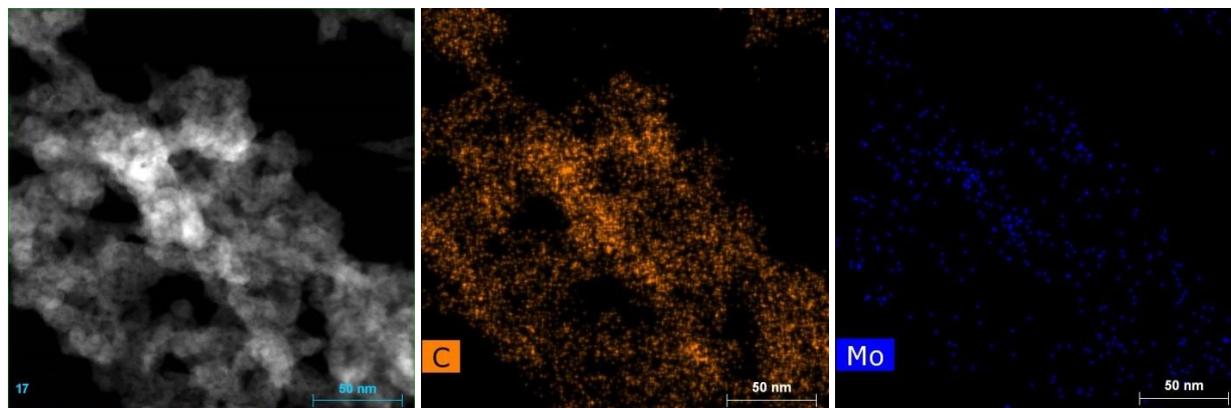


Рис. 23. Распределение углерода и молибдена в образцах молибдено-углеродных наночастиц, синтезированных в смеси 0.5 мбар C_6H_6 + 1499.5 мбар Ag + 850 мкбар $Mo(CO)_6$ с помощью одного лазерного импульса по данным рентгеновского микроанализа

На рис. 24 показаны микрофотографии молибдено-углеродных наночастиц, синтезированных при фотолизе смеси 1 мбар C_2H_2 + 1499 мбар Ag + 640 мкбар $Mo(CO)_6$ одним лазерным импульсом. Плотность энергии лазера в этом эксперименте составляла 127 мДж/см^2 . Результаты сравнивались с микрофотографиями образцов, синтезированных в той же смеси тремя лазерными импульсами с такой же плотностью лазерной энергии (см. рис. 20, д и 21, д). Так же, как и в предыдущем образце, полученном одним лазерным импульсом в смеси содержащей бензол (см. рис. 22), на этих микрофотографиях не было обнаружено ядер Мо. Анализ дифракционных картин образцов показал аморфный характер образца. В то же время, как в образцах, полученных в той же смеси при помощи трех лазерных импульсов (см. рис. 20, д и 21, д) Мо ядра внутри наночастиц уверенно диагностируются.

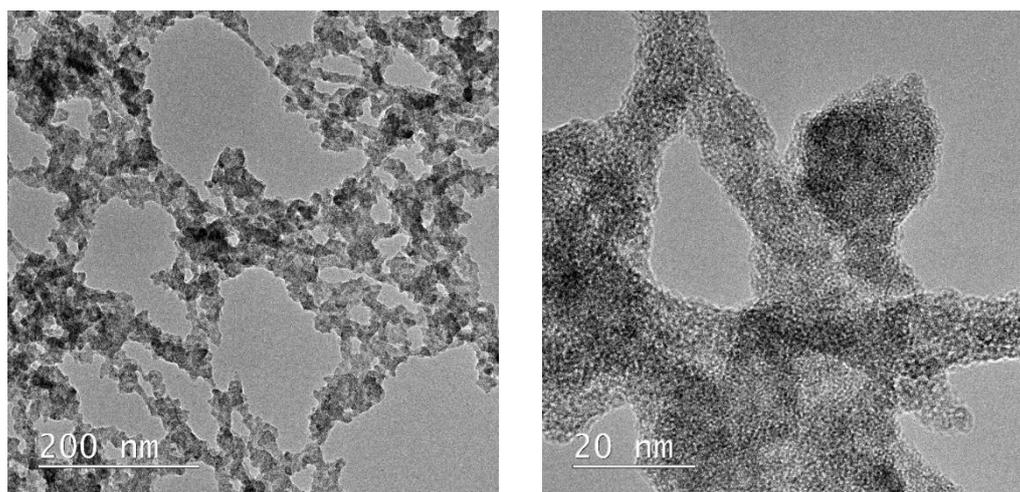


Рис. 24. ПЭМ и ВРЭМ-изображения молибдено-углеродных наночастиц, синтезированных в смеси 1 мбар C_2H_2 + 1499.5 мбар Ag + 640 мкбар $Mo(CO)_6$ с помощью одного лазерного импульса

Такие же результаты при УФ воздействии одним лазерным импульсом были получены при анализе образцов наночастиц, синтезированных в смеси 1 мбар CH_4 + 1499 мбар Ag + 1100 мкбар $Mo(CO)_6$ с плотностью энергии 118 мДж/см^2 . Образец

состоял из аморфного углерода и небольшого количества кластеров Мо, диагностируемых только при помощи карт распределения элементов в образце. При помощи ПЭМ и ВРЭМ, обнаружить наночастицы на основе Мо не удалось ввиду присутствия толстой углеродной оболочки.

Таким образом, воздействия одного лазерного импульса на длине волны 266 нм с плотностью энергии около $120 \div 130$ мДж/см² недостаточно для диссоциации такого количества Мо(СО)₆, чтобы образованные наночастицы достигали размеров, детектируемых при помощи электронной микроскопии высокого разрешения. Тем не менее, то количество кластеров Мо (детектируемые по картам распределения элементов, на основе данных ЭДС), которые были синтезированы при УФ лазерной фото-диссоциации гексакарбонила молибдена, оказалось достаточным для того, чтобы бензол, ацетилен и метан распались на их поверхности с образованием аморфного углеродного материала.

Влияние количества лазерных импульсов на размер, форму и состав частиц изучалось также путем сравнения экспериментов, проведенных в одних и тех же смесях при помощи 3 и 30 импульсов УФ лазера для фотодиссоциации Мо(СО)₆. На рисунках 25 и 26 представлены микрофотографии молибдено-углеродных наночастиц, синтезированных в смеси 50 мбар С₆Н₆ + 1450 мбар Аг + 640 мкбар Мо(СО)₆ с помощью 3 и 30 лазерных импульсов соответственно. Плотность энергии лазера была одинаковой для обоих случаев – 130 мДж/см². Ядра на основе Мо, окруженные углеродной оболочкой, присутствуют на каждом из этих изображений. Результаты анализа картин электронной дифракции и прямого измерения межплоскостных расстояний на микрофотографиях показывают, что ядра, вероятно, содержат чистый молибден, карбиды молибдена и оксиды молибдена. В случае наночастиц, полученных при помощи трех лазерных импульсов (рис. 25), общее количество Мо, очевидно, меньше, чем в случае наночастиц, синтезированных с помощью 30 лазерных импульсов (рис. 26). При увеличении количества лазерных импульсов больше энергии поглощается молекулами Мо(СО)₆, и следовательно, выход атомов Мо больше. Это приводит к большему объему конденсированной фазы на основе молибдена в наночастицах. Ядра Мо, полученные с помощью 30 лазерных импульсов ($2 \div 25$ нм со средним размером $6 \div 12$ нм), были больше, чем у трех импульсов ($2 \div 12$ нм со средним размером $5 \div 7$ нм).

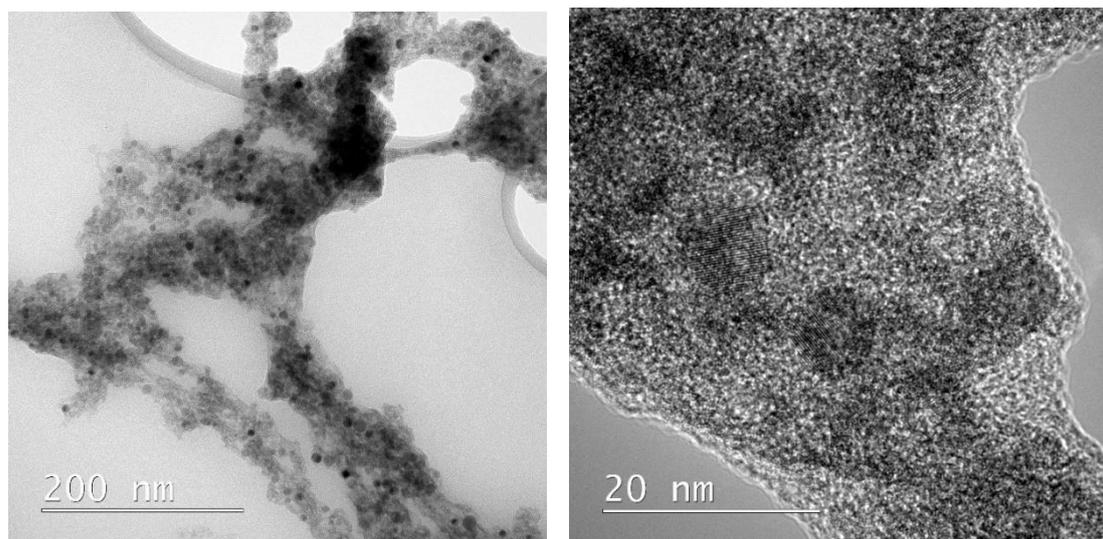


Рис. 25. ПЭМ и ВРЭМ-изображения молибдено-углеродных наночастиц, синтезированных в смеси 50 мбар С₆Н₆ + 1450 мбар Аг + 640 мкбар Мо(СО)₆ с помощью 3 УФ лазерных импульсов

Другое влияние от увеличения количества лазерных импульсов заключается в том, что в случае 30 лазерных импульсов некоторые ядра Мо были окружены структурированными углеродными оболочками (рис. 26), которые состояли из 4–7 слоев графита (толщиной $1.5 \div 2$ нм). Вероятно, энергии 30 лазерных импульсов достаточно для нагрева синтезированных ча-

стиц до температур $3500 \div 4000$ К, когда аморфный углерод частично графитизируется в процессе отжига [24].

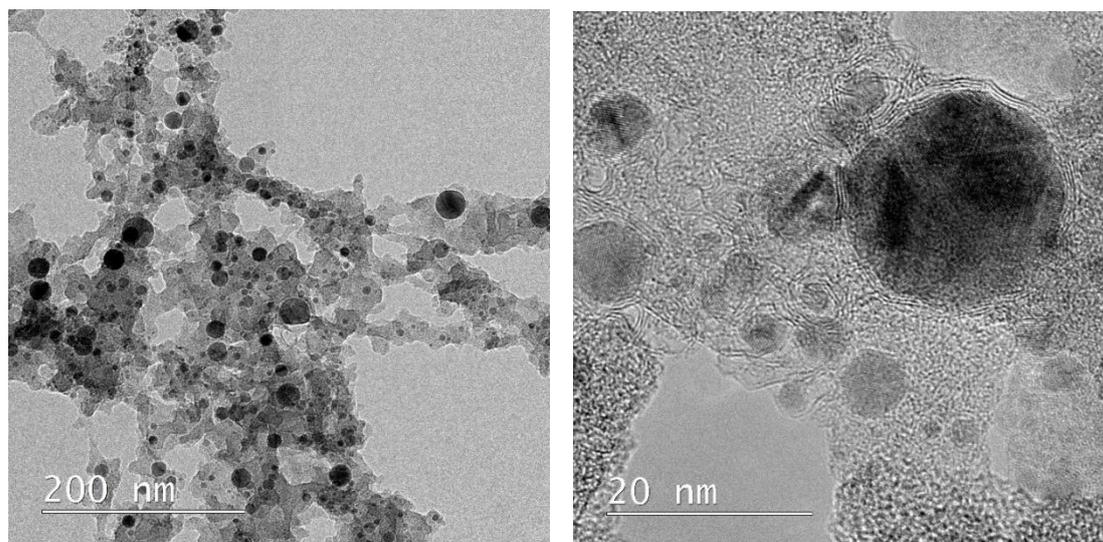


Рис. 26. ПЭМ и ВРЭМ-изображения молибдено-углеродных наночастиц с низким и высоким разрешением, синтезированных в смеси 50 мбар C_6H_6 + 1450 мбар Ar + 640 мкбар $Mo(CO)_6$ с помощью 30 УФ лазерных импульсов

На рисунках 27 и 28 показаны ПЭМ и ВРЭМ микрофотографии молибдено-углеродных наночастиц, синтезированных в смеси 500 мбар C_2H_2 + 1000 мбар Ar + 480 мкбар $Mo(CO)_6$ с помощью 3 и 30 лазерных импульсов соответственно. Плотность энергии лазера была одинаковой для обоих случаев – 160 мДж/см². Так же, как и в случае смесей с гексакарбонила молибдена с бензолом, ядра Mo в наночастицах, синтезированных с помощью 30 лазерных импульсов, были больше, чем в наночастицах, синтезированных с помощью трех лазерных импульсов.

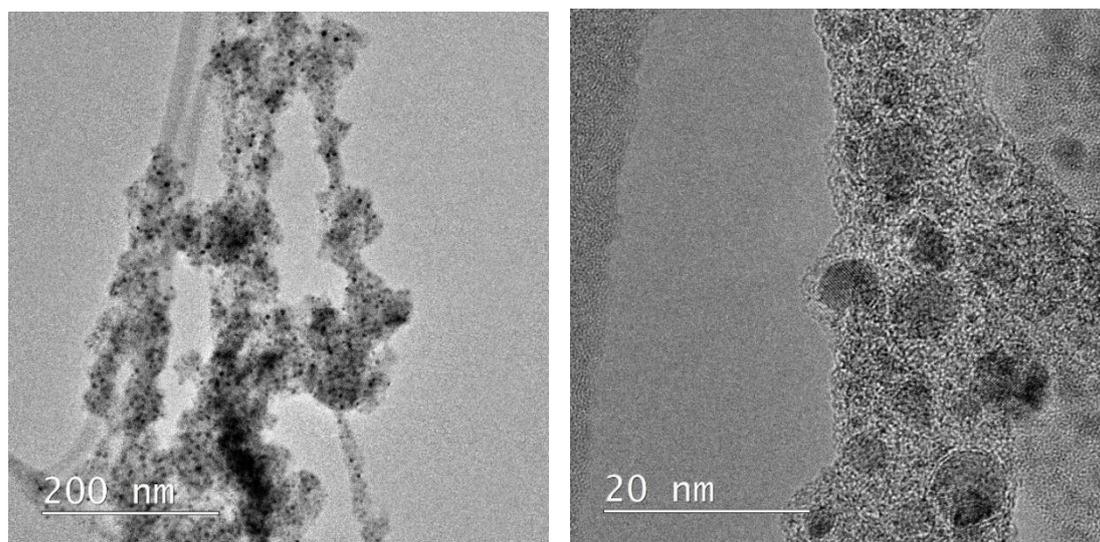


Рис. 27. ПЭМ и ВРЭМ-изображения молибдено-углеродных наночастиц, синтезированных в смеси 500 мбар C_2H_2 + 1000 мбар Ar + 480 мкбар $Mo(CO)_6$ с помощью 3 лазерных импульсов

При использовании 30 лазерных импульсов для синтеза наночастиц, были обнаружены структурированные графитизированные углеродные оболочки вокруг Mo ядер. Наночастицы, полученные с помощью 30 лазерных импульсов, оказались больше по размерам, чем частицы, полученные с помощью 3 импульсов, $3 \div 30$ нм со средним размером $10 \div 17$ нм и

3 ÷ 12 нм со средним размером 4 ÷ 7 нм соответственно. Такие же результаты наблюдались в случае смесей с метаном. Была проведена серия экспериментов со смесями с одинаковыми мольными долями метана (1 мбар CH_4 + 1499 мбар Ar + 1100 мкбар $\text{Mo}(\text{CO})_6$) и разным количеством лазерных импульсов (1, 3 и 30). Количество частиц Mo и их размеры увеличиваются с ростом числа лазерных импульсов. Таким образом, образцы наночастиц, синтезированных с помощью 30 лазерных импульсов, содержали больше молибденового материала, а ядра на основе Mo были больше, чем синтезированные с помощью 1 и 3 лазерных импульсов. Кроме того, в таких образцах содержалось небольшое количество ядер на основе Mo , окруженных графитизированной оболочкой, в отличие от образцов, полученных с помощью 1 и 3 лазерных импульсов, где углерод был полностью аморфным.

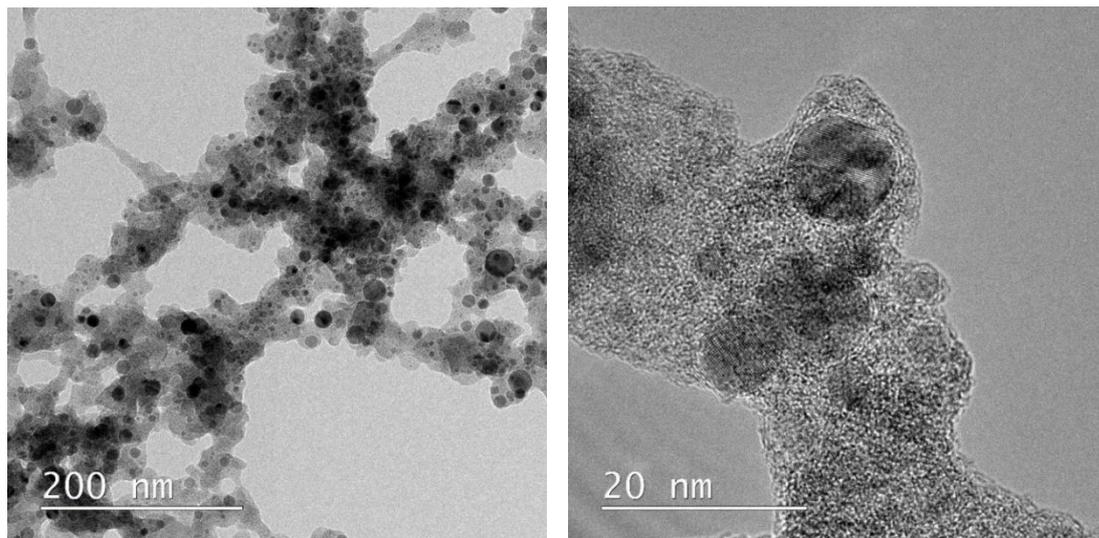


Рис. 28. ПЭМ и ВРЭМ-изображения разрешения молибдено-углеродных наночастиц, синтезированных в смеси 500 мбар C_2H_2 + 1000 мбар Ar + 480 мкбар $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с помощью 30 лазерных импульсов

3.3.3. Влияние молярной доли углеводорода на образование молибдено-углеродных наночастиц

Влияние молярной доли углеводорода на формирование молибдено-углеродных наночастиц было исследовано путем сравнения экспериментов, проведенных с тем же количеством лазерных импульсов (3 импульса) и одной и той же плотности энергии. Наночастицы, образованные в смеси 0.5 мбар C_6H_6 + 1499.5 мбар Ar + 850 мкбар $\text{Mo}(\text{CO})_6$, сравнивали с наночастицами, полученными в смеси 50 мбар C_6H_6 + 1450 мбар Ar + 640 мкбар $\text{Mo}(\text{CO})_6$; наночастицы, образованные в смеси 1 мбар C_2H_2 + 1499 мбар Ar + 850 мкбар $\text{Mo}(\text{CO})_6$, сравнивали с наночастицами, полученными в смеси 500 мбар C_2H_2 + 1000 мбар Ar + 480 мбар $\text{Mo}(\text{CO})_6$; и наночастицы, образованные в смеси 1 мбар CH_4 + 1499 мбар Ar + 1100 мбар $\text{Mo}(\text{CO})_6$, сравнивали с наночастицами, полученными в смеси 100 мбар CH_4 + 1400 мбар Ar + 1140 мбар $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и наночастицами, полученными в смеси 500 мбар CH_4 + 1000 мбар Ar + 1140 мкбар $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Согласно полученным результатам, количество углеродного материала в образцах, полученных из смесей с более высоким молярным отношением углеводородов, было намного больше, чем в образцах из смесей с низким содержанием углеводородов. Это хорошо видно в случае метана (см. рис. 20, а, 29, а, 29, б), бензола (см. рис. 20, г, 26) и смесей ацетилен (см. рис. 20, д, 28). Это можно объяснить законом действующих масс, который определяет, что скорость реакции пропорциональна концентрациям реагентов. Таким образом, скорость разложения углеводородов выше в смеси с более высокой молярной долей углеводородов, что приводит к увеличению содержания углерода в образце. В то же время ядра на основе Mo

были больше в образцах, синтезированных в смесях с низким содержанием углеводородов. Молибденовые ядра в наночастицах, синтезированных в смеси, содержащей 0.5 мбар C_6H_6 , находились в диапазоне 15 ÷ 37 нм со средним размером 22 нм, тогда как ядра в наночастицах, синтезированных в смеси, содержащей 50 мбар C_6H_6 , составляли всего 2 ÷ 12 нм со средним размером 6 нм. Молибденовые ядра в наночастицах, синтезированных в смеси, содержащей

100 мбар CH_4 , находились в диапазоне 15 ÷ 40 нм со средним размером 23 нм, тогда как ядра наночастиц, синтезированных в смеси, содержащей 500 мбар CH_4 , составляли всего 5 ÷ 16 нм со средним размером 10 нм. В смеси содержащей 1 мбар C_2H_2 ядра Мо оказались диапазоне 7 ÷ 46 нм со средним размером 15 нм, в то время как в смеси содержащей 500 мбар C_2H_2 размер молибденовых ядер находились в диапазоне 3 ÷ 12 нм со средним размером 5 нм. Следует отметить, что в случае смесей, содержащих ацетилен концентрации $Mo(CO)_6$ были разными (850 и 480 мкбар соответственно) из-за разных температур в области реактора, что могло повлиять на размеры частиц. Однако в смесях, содержащих бензол и метан, наблюдались явные различия в размерах ядер Мо, в то время как концентрации $Mo(CO)_6$ были равными. Поэтому только разница в молярных долях углеводорода могла привести к различию в размерах частиц. Объяснение может заключаться в том, что в смесях с более высокой молярной долей углеводородов скорость каталитического разложения углеводородов выше.

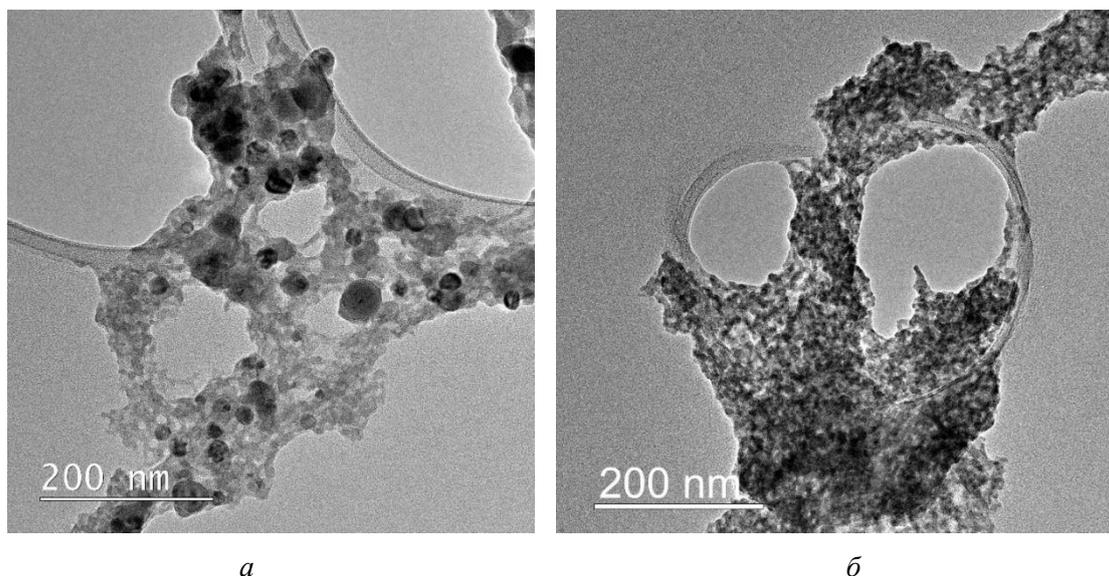


Рис. 29. ПЭМ-изображения молибдено-углеродных наночастиц, синтезированных при помощи трех лазерных импульсов в смесях: *а*) 100 мбар CH_4 + 1400 мбар Ag + 1140 мкбар $Mo(CO)_6$ при помощи трех лазерных импульсов; *б*) 500 мбар CH_4 + 1000 мбар Ag + 1140 мкбар $Mo(CO)_6$

Таким образом, аморфный углерод быстро покрывает ядро Мо и прекращает его дальнейший рост. В смесях с низкой молярной долей углеводородов процесс формирования оболочки протекает медленнее, позволяя наночастицам Мо расти дольше по времени, и до больших размеров. Таким образом, наблюдения показали, что увеличение молярной доли углеводорода в смеси приводит к большему содержанию углерода в образце и замедлению процесса образования наночастиц Мо.

4. Заключение

Большое разнообразие исследованных условий синтеза металлоуглеродных наночастиц в газовой фазе при пиролизе и фотолизе смесей карбониллов металлов с углеводородами позволяют сделать следующие выводы. Во всех случаях при пиролизе и фотолизе газообразных прекурсоров первичным было формирование металлических ядер нанометровых размеров.

При пиролизе это обусловлено низкотемпературным распадом молекул карбониллов металлов при 500 ÷ 600 К уже за падающими ударными волнами, в то время как термический распад углеводородов требует более высоких температур 1200 ÷ 1700 К и выше. При лазерной УФ фото-диссоциации, молекулы карбониллов железа и молибдена имеют сечения поглощения в ближнем УФ на порядки большие чем углеводороды, и следовательно, только они могут распадаться с образованием наночастиц металлов. Далее, даже при температурах ниже порогов сажеобразования и вплоть до комнатных температур (в экспериментах по УФ фотолизу газообразных прекурсоров) углеводороды распадаются с образованием твердого углеродного материала, на поверхности металлических ядер благодаря каталитическим свойствам последних. Установлено, что каталитическое разложение углеводородов на поверхности наночастиц металлов является ключевым механизмом формирования метало-углеродных наноструктур. Отмечено существенное влияние на размеры и структуру синтезируемого наноматериала материала нанокатализатора.

При формировании метало-углеродных наночастиц большую роль играет вид углеводорода. Самым активным среди исследованных углеводородов (метан, бензол, толуол, ацетилен, бутанол) является ацетилен. Как в условиях пиролиза, так и в условия фотолиза газообразных смесей, он активно распадается на железных ядрах с образованием большого количества углеродного материала, который образует своеобразную углеродную матрицу, в которой остаются изолированными железные частицы с размерами 3 ÷ 5 нм. Кроме смесей с ацетиленом, образование метало-углеродных наночастиц, представлявших собой железные ядра с размерами 10 ÷ 15 нм покрытых тонким слоем аморфного или структурированного углевода наблюдалось только при пиролизе и фотолизе смесей пентакарбонила железа с бензолом. При использовании других углеводородов были получены только чисто железные (частично состоящие из оксидов и карбидов наночастицы). Установлено, что активность каталитического распада ацетилена на железных ядрах приводит к быстрому блокированию роста железных ядер за счет экранирования углеродом, срастанию углеродных оболочек окружающие наночастицы железа с образованием более крупных агрегатов с размерами 20 ÷ 40 нм. В случае смесей с бензолом, активность каталитического распада на поверхности железных наночастиц намного ниже, что выражается в небольшом количестве синтезируемого углеродного материала, и возможности дальнейшего роста железных наночастиц до 10 ÷ 15 нм. При искусственном добавлении углерода в систему (при поднятии температуры до порога сажеобразования из чистого бензола) происходит образования более толстой углеродной оболочки, которая объединяет несколько ядер, образуя крупные агрегаты. Агрегирование наночастиц за счет разрастания углеродной оболочки приводит к сложностям измерения их размеров методом лазерно-индуцированной инкаандесценции, так как скорость охлаждения таких структур резко падает, что приводит к извлечению размеров, сравнимых с размерами этих агрегатов.

При использовании в качестве прекурсора для роста метало-углеродных наночастиц гексакарбонила молибдена, примерно одинаковые молибдено-углеродные наноструктуры были получены при фотолизе смесей, содержащих различные углеводороды (метан, бензол, толуол, ацетилен, бутанол). Другими словами, активность углеводородов в процессе образования метало-углеродных наночастиц с участием гексакарбонила молибдена уже не играет особой роли в отличие от смесей с пентакарбониллом железа, предположительно в связи с особой активностью наночастиц молибдена как катализаторов распада углеводородов. Широкое варьирование условий фотолитического синтеза молибдено-углеродных наночастиц позволило исследовать влияние количества лазерных импульсов и мольной доли углеводорода на их размеры и структуру. При увеличении количества лазерных импульсов, использовавшихся для фотодиссоциации гексакарбонила молибдена, наблюдалось образование молибденовых ядер больших размеров, с наличием в их составе карбидов молибдена и графитизацией аморфного углерода вблизи поверхности Мо наночастиц. Все эти эффекты можно объяснить вторичным нагревом лазерными импульсами уже сформировавшихся наночастиц

молибдена. Увеличение количества молибдена в соответствии с законом действующих масс приводило к большему количеству распавшихся молекул углеводородов и соответственно к большему количеству выделившегося твердого углеродного материала. Это, в свою очередь, приводило к блокировке дальнейшего роста молибденовых ядер, которые были меньшими по размерам по сравнению с теми, что были синтезированы при минимальном количестве углеводородов в смеси.

Обращает на себя внимание тот факт, что как в случае фотолиза смесей пентакарбонила железа с бензолом и ацетиленом, так и при фотолизе гексакарбонила молибдена, со всеми исследованными углеводородами при воздействии одного лазерного импульса (без влияния вторичного нагрева), при комнатной температуре наблюдалось разложение углеводородов с образованием твердого углерода в виде оболочки на металлических ядрах, что вероятно должно сопровождаться выходом газообразного водорода.

Полученные в данной работе результаты показывают необходимость учета выхода водорода при контакте углеводородов с металлическими аэрозолями в камерах сгорания при пониженных температурах, что может влиять на кинетику процессов горения. С другой стороны, эти результаты открывают возможность разработки технологии каталитического разложения углеводородов при комнатной температуре с выходом наноуглеродного материала и газообразного водорода.

Благодарности и ссылки на гранты

Работа в части электронной микроскопии выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26).

Литература

1. Xia Y., Gates B., Yin Y., Lu Y. Monodispersed colloidal spheres: Old Materials with new applications // *Adv. Mater.* 2000. V.12. Pp. 693–713.
2. Emerich D.F., Thanos C.G. The pinpoint promise of nanoparticle-based drug delivery and molecular diagnosis // *Biomol. Eng.* 2006. V. 23. Pp. 171–184.
3. Li C. A targeted approach to cancer imaging and therapy // *Nature Mater.* 2014. V. 13. Pp. 110–115.
4. Zanganeh S., Hutter G., Spitler R., Lenkov O., Mahmoudi M., Shaw A. Iron oxide nanoparticles inhibit tumour growth by inducing pro-inflammatory macrophage polarization in tumor tissues // *Nature Nanotech.* 2016. V. 11. Pp. 986–995.
5. Su M., Li Y., Maynor B., Buldum A. Lattice-Oriented Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. No. 28. Pp. 6505–6508.
6. Liu Y., Takeuchi K., Park K.C., Muramatsu H., Fukuyo T., Endo M. Effect of MoO₃ as conditioning catalyst on synthesis of carbon nanotubes // *J. Mater. Res.* 2009. V. 24. No. 4. Pp. 1307–1310.
7. Tang S., Zhong Z., Xiong Z., Sun L., Liu L., Lin J Shen Z.X., Tan K.L. // *Chemical Physics Letters.* 2001. V. 350. Pp. 19–26.
8. Yu L., Zhang X, Tao X., Xu J., Chen F., Huang W., Liu F. Growth Mechanism of Multi-Walled Carbon Nanotubes with or without Bundles by Catalytic Deposition of Methane on Mo/MgO // *Chemical Physics Letters.* 2004. V. 386. Pp. 105–10.
9. Agafonov G.L., Smirnov V.N., Vlasov P.A. Effect of iron pentacarbonyl on soot formation behind shock waves // *Combust. Sci. Technol.* 2012. V. 184. Pp. 1838–1861.
10. Starke R., Koch B., Roth P. Nano-particle sizing by laser-induced-incandescence (LII) in a shock wave reactor // *Shock Waves.* 2003. V. 12. Pp. 351–360.
11. Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Штарке Р., Ротт П. Формирование железо-углеродных наночастиц за ударными волнами // *Кинетика и катализ.* 2005. Т. 46. № 3. С. 333–343.
12. Elihn K., Landström L., Heszler P. Emission spectroscopy of carbon covered iron nanoparticles in different gas atmospheres // *Appl. Surf. Sci.* 2002. V. 186. Pp. 573–577.

13. Гуренцов Е.В., Еремин А.В. Синтез металлоуглеродных наночастиц при импульсном УФ фотолизе смесей $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с CCl_4 при комнатной температуре // Письма в журнал технической физики. Т. 41. № 11. С. 71–78.
14. Еремин А. В., Гуренцов Е. В., Емельянов А. В. Синтез металлоуглеродных наночастиц при импульсном УФ фотолизе гексакарбонила молибдена с недоокисью углерода // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2016. Т. 17, вып. 1. <http://chemphys.edu.ru/issues/2016-17-1/articles/607/>
15. Eremin A., Gurentsov E., Mikheyeva E. Experimental study of temperature influence on carbon particle formation in shock wave pyrolysis of benzene and benzene-ethanol mixtures // Combustion and Flame. 2015. V. 162. Pp. 207–215.
16. Eremin A.V., Gurentsov E.V., Priemchenko K.Y. Iron particle growth induced by Kr-F excimer laser photolysis of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ // Journal of Nanoparticle Research. 2013. V.15. P. 1737.
17. Eremin A. Formation of carbon nanoparticles from the gas phase in shock wave pyrolysis processes // Prog. Energy Combust. Sci. 2012. V. 38. Pp. 1–40.
18. Michelsen H.A., Schulz C., Smallwood G.J., Will S. Laser-induced incandescence: Particulate diagnostics for combustion, atmospheric, and industrial applications // Prog. Energy Combust. Sci. 2015. V. 51. Pp. 2–48.
19. Гуренцов Е.В. Еремин А.В. Измерение размеров углеродных и железных наночастиц методом лазерно-индуцированной инкаандесценции // Теплофизика высоких температур. 2011. Т. 47. № 5. С. 687–695.
20. Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Михеева Е.Ю., Мусихин С.А. Аномальное поведение оптической плотности железных наночастиц при их нагреве за ударными волнами // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54. № 6. С. 960–962.
21. Eremin A., Gurentsov E., Mikheyeva E. Experimental study of molecular hydrogen influence on carbon particle growth in acetylene pyrolysis behind shock waves // Combustion and Flame. 2012. V. 159. Pp. 3607–3615.
22. Bokhonov B.B. Permeability of carbon shells during sulfidation of encapsulated silver nanoparticles // Carbon. 2014. V. 67. Pp. 572–77.
23. Schaper A.K., Hou H., Greiner A., Schneider R., Phillipp F. Copper nanoparticles encapsulated in multi-shell carbon cages // Applied Physics A. 2004. V. 78. Pp. 73–77.
24. Michelsen H.A. Understanding and predicting the temporal response of laser-induced incandescence from carbonaceous particles // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. Pp. 7012–7045.

Статья поступила в редакцию 25 июня 2018 г.