

Metal-Carbon Nanoparticles Synthesis in Pulse UV Photolysis of Molybdenum Hexacarbonyl and Carbon Suboxide

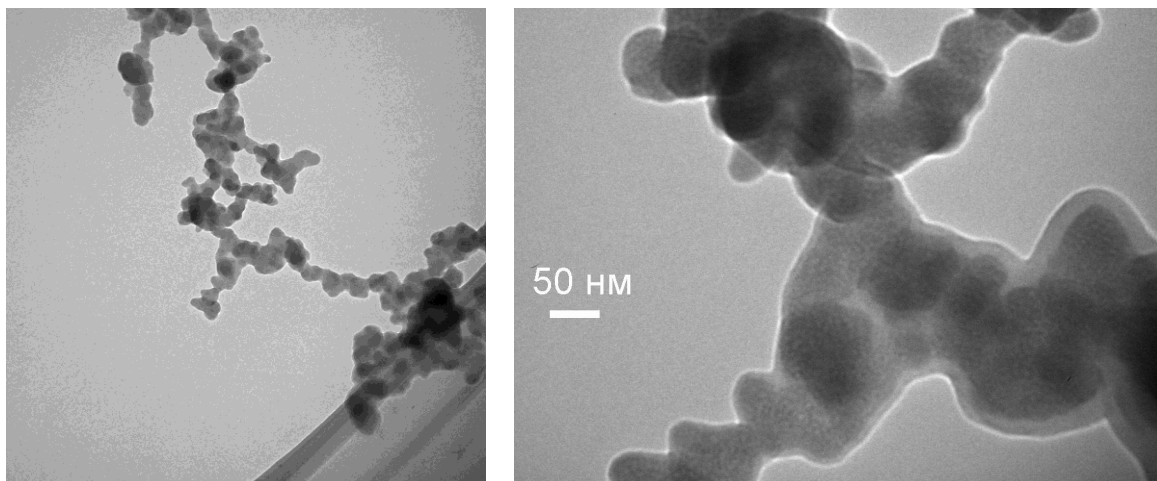
E. Gurentsov, A. Emelianov, A. Eremin

*Joint Institute for High Temperature Russian Academy of Sciences,
Moscow, 125412, Russia
gurentsov@ihed.ras.ru*

Abstract

In this work the process in the growth of nanoparticles in joint photolysis of molybdenum hexacarbonyl ($\text{Mo}(\text{CO})_6$), and carbon suboxide (C_3O_2) is investigated. When a mixture containing molybdenum hexacarbonyl and carbon suboxide molecules exposed to UV radiation, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ decomposed, forming atomic metal vapor with a well known and readily controllable parameters and C_3O_2 decomposed to form carbon vapor ($\text{C}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{CO}$). The subsequent condensation of supersaturated metal vapor, together with the carbon vapor, leads to the formation of metal-carbon nanoparticles consisting of a metal core coated with a carbon shell. The radiation source was a pulsed UV lamp. Process of growth of the nanoparticles was observed by means of a laser light extinction. The nanoparticle samples were investigated by a transmission electron microscope. The sizes of the particles and also the kinetic characteristics of their growth were determined.

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



The carbon-metal nanoparticles synthesized using UV pulse lamp for photolysis of the mixture of C_3O_2 with small addition of $\text{Mo}(\text{CO})_6$

УДК 542.85

Синтез металлоуглеродных наночастиц при импульсном УФ фотолизе гексакарбонила молибдена с недоокисью углерода

Е.В. Гуренцов, А.В. Емельянов, А.В. Еремин

*Объединенный институт высоких температур Российской Академии Наук,
Российская Федерация, Москва, 125412, ул. Ижорская 13-2
gurentsov@ihed.ras.ru*

Аннотация

В работе исследован процесс роста наночастиц при совместном фотолизе паров гексакарбонила молибдена ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) и недоокиси углерода (C_3O_2). При воздействии УФ излучения на смеси, содержащие гексакарбонил молибдена и недоокись углерода молекулы $\text{Mo}(\text{CO})_6$ распадаются, образуя атомарный пар металла с хорошо известными и легко контролируемыми параметрами, а C_3O_2 распадается с образованием углеродного пара ($\text{C}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{CO}$). Следующий за этим процесс конденсации пересыщенного металлического пара, совместно с углеродным паром, приводит к формированию металлоуглеродных наночастиц, состоящих из металлических ядер, покрытых углеродной оболочкой. В качестве источника излучения использовалась импульсная УФ лампа. Процесс роста наночастиц наблюдался при помощи метода лазерной экстинкции, образцы наночастиц исследовались при помощи просвечивающего электронного микроскопа. Определены размеры частиц, а также кинетические характеристики их роста.

Ключевые слова: ультрафиолетовая фотодиссоциация, металлоуглеродные наночастицы, лазерная экстинкция, электронная микроскопия.

1. Введение

Металлоуглеродные наночастицы и нанопокртия обладают рядом свойств, которые определяют их будущее применение в различных областях науки и техники. Углеродная оболочка таких наночастиц и нанопокртий делает их стойкими к окислению и коррозии, позволяет взаимодействовать с органическими соединениями для использования в медицинских и биологических приложениях. Металлическое ядро этих структур обладает магнитными и каталитическими свойствами. Металлоуглеродные наночастицы и нанопокртия могут быть использованы при получении новых материалов для электротехники (магнитные датчики, магнитные носители информации, сенсорные, электронные и оптоэлектронные приборы), для энергетики (электроды топливных элементов), для химии (материалы для каталитического синтеза), для получения защитных и поглощающих покрытий в машиностроении. Важными потенциальными приложениями таких наноматериалов могут являться магнитные жидкости для транспортировки лекарств к больным органам.

Для синтеза металлоуглеродных наноматериалов требуется создать условия, при которых взаимодействие молекул углерода и металлов приводило бы к образованию наноразмерных структур. Попытки синтезировать железоуглеродные частицы предпринимались в ударно-трубном эксперименте при совместном пиролизе бензола (C_6H_6) и пентакарбонила железа ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) [1] и недоокиси углерода (C_3O_2) с пентакарбонилем железа [2]. В результате этих работ было показано, что возможен синтез наночастиц, которые состоят из металлического ядра, покрытого углеродной оболочкой. Однако для этого требовалось проведение процесса синтеза в два этапа – сначала проводился пиролиз пентакарбонила железа за

падающей ударной волной при температурах $500 \div 700$ К, а затем за отраженной ударной волной при более высоких температурах ($1600 \div 1900$ К) происходил пиролиз углеродосодержащего вещества с дальнейшим формированием железоуглеродных наночастиц. Данный способ синтеза с использованием ударных труб не позволяет создавать эффективные технологии синтеза наноматериалов вследствие невозможности организации непрерывного процесса и больших затрат материалов для создания ударно-нагретого газа.

Другим методом синтеза металлоуглеродных наночастиц является непосредственный пиролиз как углеродосодержащих, так и металлосодержащих веществ в тепловом реакторе при одной температуре. В работе [3] проводился синтез наночастиц на основе железа при пиролизе пентакарбонила железа в атмосфере монооксида углерода, а работе [4] при пиролизе смеси $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{C}_3\text{H}_8$ с аргоном. Нагрев прекурсоров в данных исследованиях до высоких температур (около 1500 К), приводил в основном к образованию наночастиц, состоящих из карбида железа Fe_3C . При более низких температурах, образовывались только железные наночастицы.

Еще одним методом синтеза наночастиц является лазерный пиролиз газообразных прекурсоров при помощи мощного инфракрасного излучения. В работе [5] были синтезированы наночастицы при воздействии CO_2 лазера на газообразную смесь пентакарбонила железа с парами метилбензола ($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$) в аргоне. Для передачи энергии лазерного излучения молекулам прекурсоров, не имеющих полос поглощения на длине волны излучения лазера (10.6 мкм) использовался дополнительно этилен, который поглощая энергию лазерного излучения, передавал ее молекулам ($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$) и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при столкновениях с ними. В результате воздействия постоянного лазерного излучения мощностью 70 Вт, сфокусированного в 2 мм пятно, в струе газа, содержащей прекурсоры, возникала область с достаточно высокой температурой. В данных высокотемпературных условиях формирующиеся железоуглеродные наночастицы состояли частично из карбида железа (Fe_3C), а частично из оксидов железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), присутствие которых указывают на пиролиз молекул CO , появившихся в свою очередь при пиролизе пентакарбонила железа.

Таким образом, видно, что поддержание высоких температур является препятствием при синтезе металлоуглеродных наночастиц с металлическим ядром и углеродной оболочкой. Кроме того, поддержание высокой температуры требует больших энергетических затрат, а объем зоны реакции при этом остается небольшим.

Очевидными преимуществами для синтеза металлоуглеродных наночастиц, обладает метод УФ фотосинтеза, развитый в работах [6, 7]. Минимальные энергозатраты данного метода обусловлены селективным вкладом энергии для разрыва конкретных химических связей в молекуле прекурсора, необходимом для образования пересыщенного пара атомов, который в дальнейшем конденсируется в наночастицы. Кроме того, проведение процесса синтеза при комнатных температурах обеспечивает отсутствие реакций металлов с углеродом с образованием карбидов, которые эффективно протекают при высоких температурах, характерных для других методов синтеза.

Целью данной работы явилось проведение синтеза молибдено-углеродных наночастиц при УФ фотолизе гексакарбонила молибдена ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) с недоокисью углерода, исследование их свойств и кинетических характеристик роста при конденсации из газовой фазы.

2. Эксперимент

Эксперименты по синтезу металлоуглеродных наночастиц проводились при комнатной температуре в кварцевой кювете объемом 2 см^3 , которая предварительно вакуумировалась (остаточное давление 10^{-2} мбар), а потом наполнялась заранее приготовленными смесями паров углеродосодержащего вещества – недоокиси углерода и металлосодержащих веществ – карбониллов металлов $\text{Me}(\text{CO})_x$, в частности, гексакарбонила молибдена. При комнатных температурах гексакарбонил молибдена – твердое вещество, имеющее давление насыщенных паров в несколько десятков микробар. Манометрическим способом, без по-

вышения температуры всей системы, в данном исследовании удавалось составлять смеси $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с недоокисью углерода с максимальным парциальным давлением 30 мкбар. Парциальное давление недоокиси углерода в проведенных экспериментах составляло 5 мбар. Общее давление в реакторе варьировалось в диапазоне от 5 мбар до 1 бар за счет разбавления гелием. Схема установки представлена на рис. 1. В качестве источника фотонов для фотодиссоциации молекул-прекурсоров использовалась импульсная УФ ксеноновая лампа фирмы ORIEL (спектральный диапазон 200 ÷ 400 нм, длительность импульса 5 мкс, энергия в импульсе 15 мДж). УФ излучение от лампы подводилось таким образом, чтобы равномерно осветить весь внутренний объем. Для этого использовалась телескопическая система линз и диафрагма. За кюветой располагался измеритель световой энергии Ophir PE25-S (диапазон длин волн 200-1000 нм) для определения энергии источника излучения в импульсе.

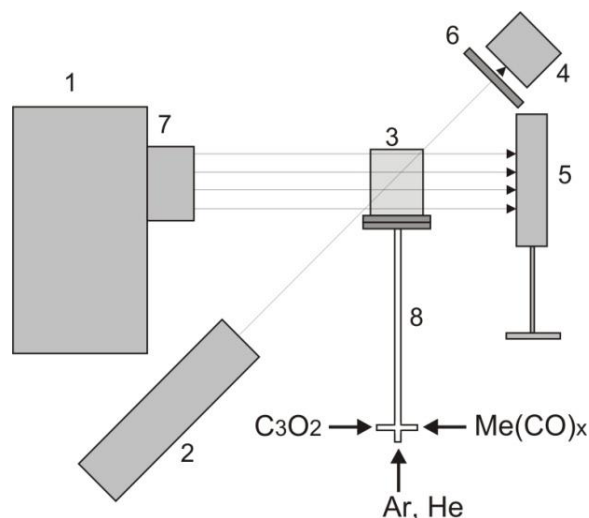


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для синтеза металлоуглеродных наночастиц. 1 – УФ источник излучения; 2 – диагностический лазер; 3 - кварцевая кювета; 4 – приемник лазерного излучения для измерения сигнала экстинкции от растущих наночастиц; 5 - измеритель энергии; 6 – узкополосный оптический фильтр; 7 – телескоп; 8 – магистраль к системе вакуумирования и наполнения газовой смесью

Метод лазерной экстинкции использовался для определения оптической плотности газовой среды, содержащей конденсированную фазу. В качестве источника излучения использовался непрерывный He-Ne лазер, излучение которого после прохождения через кювету регистрировалось при помощи фотоэлектронного умножителя (ФЭУ54) через узкополосный оптический фильтр с длиной волны в максимуме пропускания 633 нм и цифрового осциллографа. Измерение экстинкции от наночастиц, формирующихся после импульса УФ лампы проводились также и при помощи вольфрамовой ленточной лампы, снабженной различными узкополосными фильтрами на разных длинах волн.

При измерениях экстинкции величина оптической плотности среды D_{opt} , определялась как

$$D_{opt} = -\ln(I/I_0) \quad (1)$$

где I – величина сигнала He-Ne лазера, прошедшего через среду; I_0 – величина сигнала от лазера в вакууме.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены профили оптической плотности растущих наночастиц при совместном фотолизе смеси гексакарбонила молибдена и недоокиси углерода в присутствии и отсутствии газа-разбавителя – гелия. Измерения экстинкции проводились на длине волны 633 нм при помощи гелий-неонового лазера.

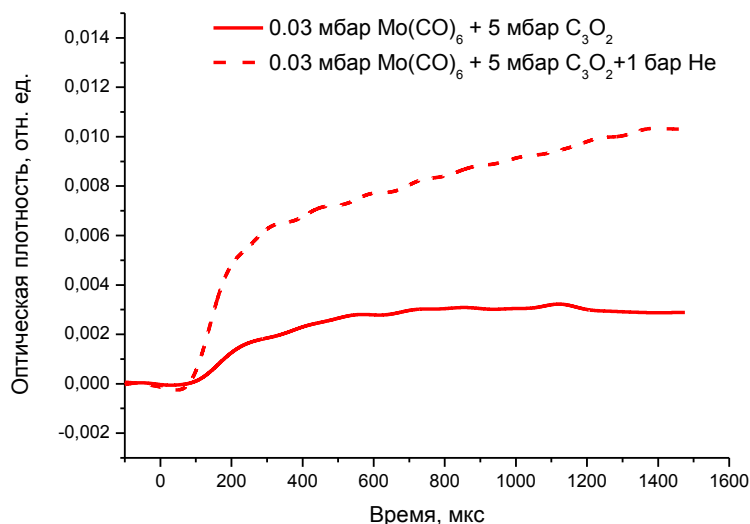


Рис. 2. Временные профили оптической плотности молибдено-углеродных наночастиц, синтезированных в смесях гексакарбонила молибдена с недоокисью углерода без газа-разбавителя и в атмосфере гелия, при воздействии УФ излучения от импульсной лампы

Из этого рисунка видно, что рост молибдено-углеродных наночастиц зависит от наличия газа-разбавителя. Рост конденсированной фазы происходит быстрее и до больших значений в смесях, где присутствует газ-разбавитель. Предполагая, что рост частиц может быть приближенно описан уравнением релаксационного типа

$$\frac{dD}{dt} = k_{eff} \times [D_{max} - D(t)], \quad (2)$$

где k_{eff} – эффективная константа скорости роста частиц. Экспериментальные профили оптической плотности, полученные в экспериментах, были аппроксимированы экспоненциальной функцией вида

$$D = D_{max} [1 - \exp(-k_{eff} \cdot t)] \quad (3)$$

при варьировании k_{eff} . Наилучшая аппроксимация была достигнута при значениях $k_{eff} = 7,5 \times 10^3$ и 5×10^3 при росте наночастиц в смесях гексакарбонила молибдена и недоокиси углерода в присутствии и отсутствии газа-разбавителя – гелия. Данные для всех исследованных смесей и длин волн приведены в табл. 1.

Необходимо отметить, что концентрация металлосодержащего вещества в данной системе была на 2 порядка меньше, чем углеродосодержащего, и результаты измерения оптической плотности можно отнести в основном к росту конденсированной фазы углерода. Для анализа данного утверждения рассмотрим величину выхода конденсированного вещества – Y , которая определяется долей атомов в газообразном состоянии, которые перешли в конденсированную фазу в результате воздействия УФ излучения.

$$Y = -\frac{\ln(I/I_0)\rho\lambda}{6\pi E(m)lMN} \quad (4)$$

В выражении (4) ρ – плотность конденсированного состояния; λ – длина волны зондирующего излучения; M – молярная масса сконденсировавшегося вещества; l – длина оптического пути зондирующего излучения; N – концентрация атомов способных конденсироваться в газообразном состоянии; $E(m)$ – функция комплексного показателя преломления сконденсировавшихся наночастиц, используемая при расчете оптических свойств таких как, коэффициент поглощения, коэффициент рассеяния, коэффициент экстинкции и др.

$$E(m) = -\text{Im}\left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1}\right) = \frac{6nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2} \quad (5)$$

В выражении (5) $m = n - ik$ – комплексный показатель преломления.

Таблица 1.

Эффективные константы скорости роста молибдено-углеродных наночастиц

Исследованные смеси	Длина волны зондирующего излучения, нм	Эффективная константа скорости роста конденсированной фазы, 1/с
0.03мбар Mo(CO) ₆ +5мбар C ₃ O ₂ +1 бар He	633	7.5×10^3
0.03мбар Mo(CO) ₆ +5мбар C ₃ O ₂ +1 бар He	400	5×10^4
0.03мбар Mo(CO) ₆ +5мбар C ₃ O ₂	633	5×10^3
0.03мбар Mo(CO) ₆ +5мбар C ₃ O ₂	360 ÷ 520	4×10^4

Как можно отметить, вклад в конденсированное состояние в исследуемой системе может вносить как атомы углерода, так и атомы молибдена. Таким образом, для оценки значения Y будем брать эффективные значения плотности, молярной массы, и концентрации с учетом того что массовая доля атомов углерода и молибдена способных сконденсироваться в наночастицы составляет 20 : 1. Каждая из молекул Mo(CO)₆ и C₃O₂ являются источником соответственно одного атома молибдена и одного атома углерода в результате их УФ фотодиссоциации. В качестве плотности конденсированного углерода использовалась значение плотности сажи 1860 кг/м³, в качестве плотности молибдена – плотность металлического молибдена – 10220 кг/м³. При этих оценках значение функции $E(m)$ остается априори неизвестной величиной. Величины максимального выхода конденсированной фазы, соответствующие временам роста оптической плотности в течение 1400 мкс после импульса лампы, использующейся для фотодиссоциации газовых смесей (см. рис. 2), составили $Y=0.237/E(m)$ и $Y=0.071/E(m)$ для смеси 0.03 мбар Mo(CO)₆+5 мбар C₃O₂+1 бар He и для смеси без гелия соответственно.

Для аморфных углеродных (сажевых) наночастиц, вносящих наибольший вклад в поглощение излучения в соответствии со значительно большей массовой долей атомов углерода в системе, функция комплексного показателя преломления на длине волны 633 нм лежит в диапазоне 0.22 ÷ 0.36 [8]. Так как выход конденсированных частиц Y не может превышать 1, эффективное значение $E(m)$ для молибдено-углеродных наночастиц на зондирующей длине волны лазера 633 нм не должно превышать 0.237. Таким образом, учитывая минимальное влияние атомов молибдена на оптические свойства молибдено-углеродных наночастиц, значение их функции комплексного показателя преломления лежит ближе к верхней границе диапазона 0.24 ÷ 0.36, так как фотодиссоциация газообразных прекурсоров при помощи импульсной лампы имеет не 100% вероятность, и конденсация атомов из газо-

вой фазы при этом не будет полной. Малый выход конденсированной фазы при отсутствии газа-разбавителя можно объяснить меньшей эффективной константой скорости роста наночастиц, что может приводить к замедлению их роста в период времени наблюдения.

На рис. 3 и 4 представлены данные по измерениям оптической плотности на длинах волн 633 нм и более коротких длинах волн 360÷520 нм для двух смесей 0.03 мбар $\text{Mo}(\text{CO})_6$ + 5 мбар C_3O_2 + 1 бар He и для смеси без гелия соответственно.

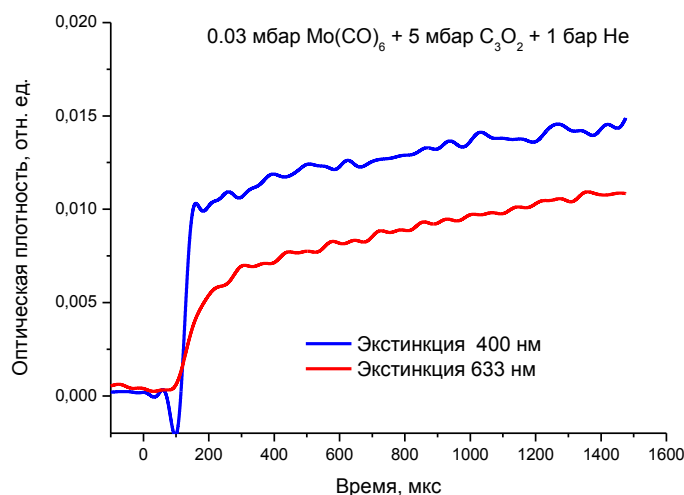


Рис. 3. Временные профили оптической плотности молибдено-углеродных наночастиц, синтезированных в смеси гексакарбонила молибдена с недоокисью углерода в атмосфере гелия, полученные при измерении экстинкции на длинах волн 633 и 400 нм

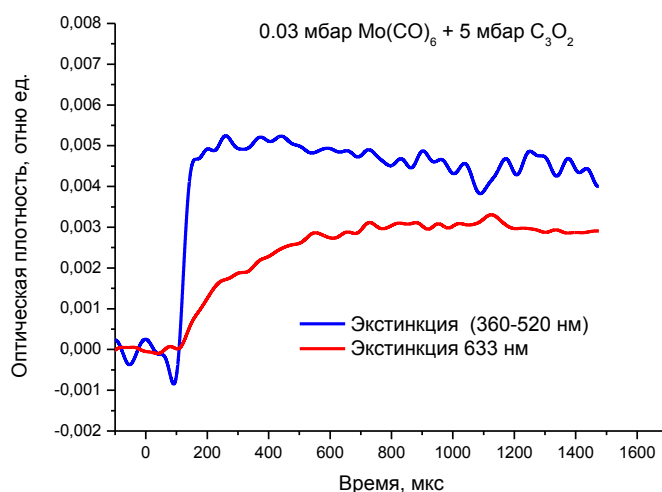


Рис. 4. Временные профили оптической плотности молибдено-углеродных наночастиц, синтезированных в смесях гексакарбонила молибдена с недоокисью углерода, полученные при измерении экстинкции на длинах волн 633 и в диапазоне 360 ÷ 520 нм

Полученные экспериментальные результаты, представленные на рис. 3, 4, показывают, что металлоуглеродные наночастицы, так же, как и сажевые наночастицы, оптические свойства которых исследовались в работах [9–10], являются более прозрачными для более длинноволнового зондирующего излучения. Кроме этого, для оптической плотности, изме-

ренной при помощи коротковолнового излучения, значения эффективных констант скорости роста конденсированной фазы оказались большими, чем при использовании длинноволнового излучения (см. табл. 1). Данный факт объясняется тем, что при уменьшении длины волны начинают поглощать более мелкие наночастицы или малые кластеры, которые образуются намного быстрее более крупных наночастиц. Изменение оптических свойств наночастиц от их размера подробно исследовалось в работе [11]. Можно предположить, что при фотодиссоциации бинарной смеси и образовании атомов углерода и молибдена сначала растут малые кластеры металла, на которые уже затем осаждается углерод. Для изучения данного вопроса необходимо исследовать структуру синтезированных металлоуглеродных наночастиц, например, методом электронной микроскопии.

В процессе некоторых экспериментов производилось осаждение синтезированных металлоуглеродных наночастиц на решетки для просвечивающего электронного микроскопа, размещенные на дне реакционной кварцевой кюветы. Осаждение наночастиц из газовой фазы производилось под действием естественной силы тяжести. Решетки были изготовлены из медной сетки, покрытой тонким углеродным слоем. Собранные молибдено-углеродные наночастицы, были исследованы при помощи просвечивающего электронного микроскопа. Полученные микрофотографии представлены на рис. 5, 6 с различным увеличением. Образцы, полученные при совместном фотолизе гексакарбонила молибдена и недокси углерода в гелии с помощью импульсной УФ лампы, представляют собой цепочки наночастиц с размерами $50 \div 100$ нм (рис. 5). Данные структуры характерны, прежде всего, для металлических наночастиц [12–13], несмотря на то, что концентрация металлосодержащего вещества в данных экспериментах мала. При большем увеличении электронного микроскопа видно, что синтезированные металлоуглеродные наночастицы представляют собой цепочки металлических ядер, покрытых углеродной оболочкой (рис. 6).

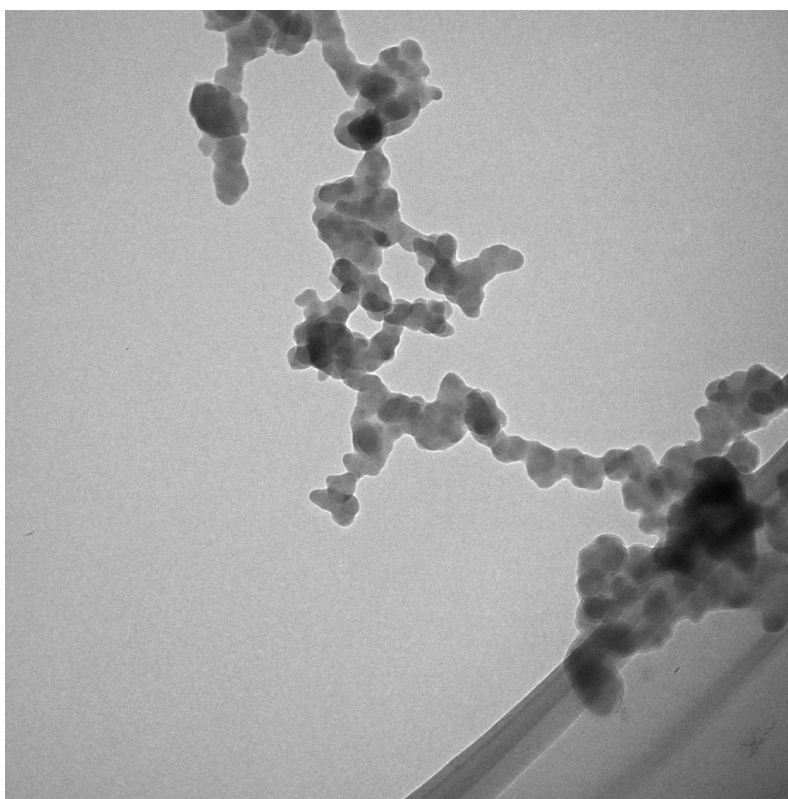


Рис. 5. Металлоуглеродные наночастицы, синтезированные с использованием УФ импульсной лампы в смеси C_3O_2 с малой добавкой гексакарбонила молибдена в гелии. (Увеличение 1 : 20000)

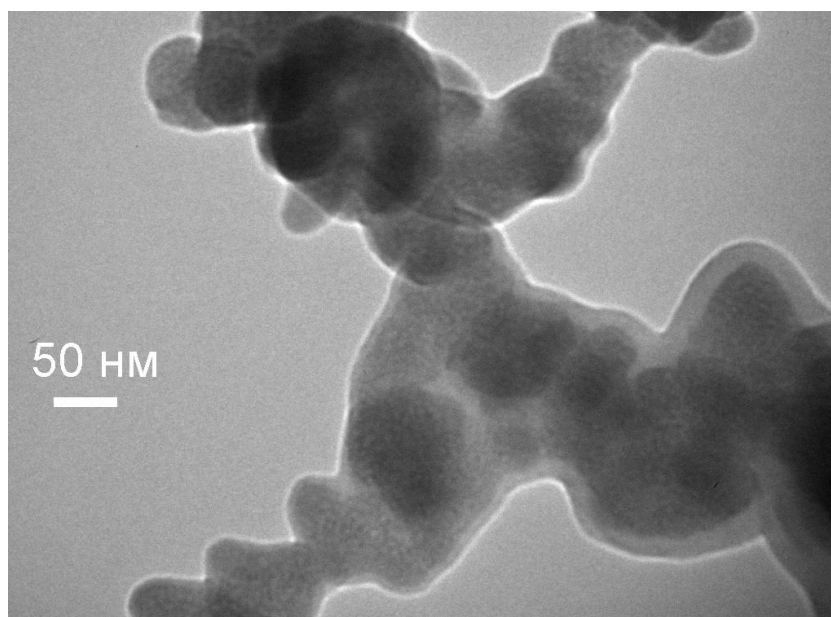


Рис. 6. Металлоуглеродные наночастицы, синтезированные с использованием УФ импульсной лампы в смеси C_3O_2 с малой добавкой гексакарбонила молибдена, разбавленных гелием. (Увеличение 1 : 70000)

4. Заключение

Проведены экспериментальные исследования, определившие критические параметры процесса роста металлоуглеродных наночастиц при совместном фотолизе углеродосодержащих и металлосодержащих веществ (C_3O_2 , $Mo(CO)_6$), в газовой фазе в различных условиях. Определены эффективные скорости роста синтезированных наночастиц при использовании различных длин волн зондирующего излучения, составляющие величины порядка $5 \times 10^3 \div 5 \times 10^4$ 1/с. Установлено, что наличие газа-разбавителя при фотосинтезе наночастиц в смесях $C_3O_2/Mo(CO)_6$ приводит к существенному увеличению скорости роста и увеличению выхода конденсированной фазы. Установлено, что более короткие длины волн более чувствительны к выходу конденсированной фазы за счет поглощения коротковолнового излучения малыми наночастицами и кластерами. Рекомендовано значение функции коэффициента преломления для синтезированных молибдено-углеродных наночастиц $E(m)=0.36$. Синтезированные молибдено-углеродные наночастицы со средними размерами $50 \div 200$ нм, представляют собой цепочки металлических ядер, покрытых углеродной оболочкой.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Грант № 14-50-00124).

Литература

1. Starke R., Kock B., Roth P. Nano-particle sizing by laser-induced-incandescence (LII) in a shock wave reactor // Shock Waves. 2003. V.12. P.351.
2. Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Ротт П., Штарке Р. Формирование железо-углеродных наночастиц за ударными волнами // Кинетика и Катализ. 2005. Т. 46. № 3. С. 333.
3. Васильева Е.С., Насибулин Ф.Г., Толочко О.В. Каурпинен Е.И. Синтез наночастиц на основе железа методом парофазного разложения пентакарбонила железа в атмосфере монооксида углерода // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2006. Т. 4. <http://chemphys.edu.ru/issues/2006-4/articles/96/>

4. Ivanova N. A., diStasio S., Onischuk A.A., Baklanov A.M., Karasev V.V. Morphology of aerosol particles formed in co-pyrolysis of hydrocarbons and metalorganics // In "Nonequilibrium processes. Aerosol and Atmospheric Phenomena". G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Staric (Editors). TORUS PRESS Ltd. 2005. V.2. P.192.
5. Jager C., Mutschke H., Huisken F., Alexandrescu R., Morjan I., Dumitrache F., Barjega R., Soare I., David B. Schneeweiss Iron-carbon nanoparticles prepared by CO₂ laser pyrolysis of toluene and iron pentacarbonyl // *Appl. Phys. A*. 2006. V. 85. P. 53.
6. Emelianov A., Eremin A., Jander H., Wagner H.Gg. Formation of nanoparticles by Photolysis from metal and carbon bearing molecules // *Z. Phys. Chem*. 2003. V. 217. P. 1361.
7. Еремин А.В., Емельянов А.В., Гуренцов Е.В. Способ получения углеродных, металлических и металлоуглеродных наночастиц // Патент РФ № 2305065, 2007. Бюл. № 24.
8. Schulz C., Kock B.F., Hofmann M., Michelsen H.A., Will S., Bougie B., Shuntz R., Smallwood G. Laser-induced incandescence: recent trends and current questions // *Appl. Phys. B*. 2006. V. 83. P. 333.
9. Charalampopoulos T.T., Chang H. In situ optical properties of soot particles in the wavelength range from 340 nm to 600 nm // *Comb. Sci. Tech*. 1988. V. 59. P. 401.
10. D'Alessio A., D'Anna A., D'Orsi A., Minutolo P., Barbella R., Ciajolo A. Precursor formation and soot inception in premixed ethylene flames // *Proceedings of the Combustion Institute*. 1992. V. 24. P. 973.
11. Eremin A., Gurentsov E., Popova E., Priemchenko K. Size dependence of refractive index function of small particles // *Appl. Phys. B*. 2011. V. 104, P. 285.
12. Kock B.F., Kayan C., Knipping J., Ortner H.R., Roth P. Comparison of LII and TEM Sizing During Synthesis of Iron Particle Chains // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2004. V.30. P.1689.
13. Knipping J., Wiggers H., Kock B.F., Hülser T., Rellinghaus B., Roth P. Synthesis and characterisation of nanowires formed by self-assembled iron particles // *Nanotechnology*. 2004. V. 15. P. 1665.

Статья поступила в редакцию 11 февраля 2016 г.