**Егоров, Александр Владимирович. Просвечивающая электронная микроскопия в комплексном исследовании наноструктурированных углеродных материалов : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.04 / Егоров Александр Владимирович; [Место защиты: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. Хим. фак.].- Москва, 2014.- 195 с.: ил. РГБ ОД, 61 14-2/325**

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
Химический факультет**

**04201456528**

ЕГОРОВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

**Просвечивающая электронная микроскопия в комплексном исследовании
наноструктурированных углеродных материалов**02.00.04 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой
степени кандидата химических наук

**Научный руководитель: кандидат хим. наук, доцент Савилов С.В.**

Москва 2014

**Оглавление**

Оглавление 2

1. [Введение 5](#bookmark0)
2. [ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 9](#bookmark1)
	1. Структурные особенности и методы получения углеродных материалов. 10
		1. [Углеродные нановолокна 10](#bookmark4)
		2. [Углеродные нанотрубки 15](#bookmark5)
		3. [Получение и механизм роста УНТ 19](#bookmark6)
		4. [Наноалмазы 26](#bookmark7)
		5. [Луковичные структуры 34](#bookmark8)
		6. [Фуллерены 36](#bookmark9)
	2. [Химическая модификация углеродных нанотрубок 41](#bookmark10)
		1. [Окисление УНТ 41](#bookmark11)
		2. [Функционализация через амидные и эфирные группы 43](#bookmark12)
		3. [Модифицирование поверхности УНТ 44](#bookmark14)
		4. [Модифицирование внутреннего канала УНТ 47](#bookmark15)
		5. [Механохимические реакции с УНТ 48](#bookmark16)
	3. [Нековалентное модифицирование УНТ 49](#bookmark17)
	4. Просвечивающая электронная микроскопия в изучении

структурированных углеродных материалов 52

* + 1. [Формирование изображения в ПЭМ 58](#bookmark19)
		2. [Электронная дифракция 63](#bookmark20)
		3. [Аналитические методы в ПЭМ 66](#bookmark21)
		4. [Подготовка объектов для исследования и требования к ним 69](#bookmark22)
		5. [Недостатки и ограничения ПЭМ 72](#bookmark24)
	1. [Постановка задачи 77](#bookmark25)
1. [Экспериментальная часть 83](#bookmark26)
	1. [Вещества и реагенты 83](#bookmark27)
	2. [Методы исследования 83](#bookmark28)
		1. [Термический анализ 83](#bookmark29)
		2. [Элементный анализ 84](#bookmark30)
		3. [Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 84](#bookmark31)
		4. [Растровая электронная микроскопия 85](#bookmark32)
		5. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения **86**
		6. [Приготовление покрытий для ПЭМ-сеток 87](#bookmark35)
	3. [Методы синтеза 88](#bookmark36)
		1. [Приготовление катализатора на носителе 88](#bookmark37)
		2. [Синтез углеродных материалов 89](#bookmark38)
		3. [Очистка углеродных материалов 92](#bookmark39)
		4. [Карбоксилирование углеродных материалов 92](#bookmark40)
		5. [Контрастирование кислородсодержащих групп 93](#bookmark41)
		6. [Контролируемое дефектообразование 93](#bookmark42)
2. [Обсуждение результатов 95](#bookmark43)

4.1. Характеризация продуктов синтеза УНМ 99

1. [Окисление углеродных материалов 123](#bookmark44)
2. [Локализация кислородсодержащих групп на поверхности УНТ 140](#bookmark45)
3. Изучение процесса дефектообразование в УНТ 149
4. [Выводы 171](#bookmark47)

ЛИТЕРАТУРА 173

Приложение 1. Выбор параметров ПЭМ экспериментов 193

Приложение 2. Типичные КР спектры УНМ 194

1. **Введение**

Актуальность темы. Наноструктурированные модификации углерода, являясь достаточно новым и сравнительно недавно открытым классом веществ, находят все более широкое применение в различных направлениях химической промышленности, индустрии конструкционных и строительных материалов, системах обеспечения безопасности, электроники, медицины. Высокая востребованность структурированных углеродных наноматериалов обуславливается разнообразием химических и физических свойств, демонстрируемых ими, а также огромным потенциалом с точки зрения модифицирования и введения в различные матрицы: полимерные, металлические, керамические и прочие с целью вариации и улучшения физико­химических и потребительских характеристик последних. Ключевым моментом как в разработке новых классов композитных материалов на основе наноструктурированного углерода, так и при промышленном выпуске существующих, является необходимость всесторонней характеризации исходных веществ и аддуктов. Специфика данного направления заключается в квазимолекулярном характере углеродных наноматериалов и наличии в их структуре ближнего порядка. Таким образом, результаты традиционных макроскопических методов исследования требуют согласования их результатов с данными микроскопии, прежде всего - просвечивающей электронной. Современные комплексы на базе просвечивающих электронных микроскопов высокого разрешения позволяют реализовать целый ряд аналитических методик для определения типа, количества и положения функциональных групп, природы и содержания включений, фазового и структурного анализа в рамках единого аппаратурного обеспечения. Важность описываемого метода обусловлена возможностью визуализации морфологических и структурных особенностей материала, его химического состава прямыми или косвенными методами, а также, возможностью изучения фазовых превращений при нагревании или охлаждении, а в некоторых случаях, и химических превращений.

Цель работы. Фундаментальной научной проблемой, которой посвящена диссертация, является разработка методов исследования новых функциональных наноматериалов и изучение корреляций их результатов между собой. В рамках указанной проблемы в качестве задач исследования ставились изучение механизма роста анизотропных углеродных структур (нанотрубок и нановолокон) пиролизом углеводородного сырья на нанесенном и растворенном в прекурсорной смеси катализаторе, выявление морфологических характеристик получаемых продуктов и определение их химического состава, изучение материалов после удаления примесей и функционализации, в т.ч. путем визуализации расположения легких атомов и фазовых трансформаций. Целью работы являлась разработка методических основ анализа структурированных углеродных материалов комплексом методов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, включая визуализацию гетероатомов в их структурах, сравнение с результатами, получаемыми с помощью других аналитических методов, а также изучение процессов модификации, фазовых и структурных трансформаций.

Научная новизна работы заключается в анализе сходств и различий в структурных и морфологических характеристиках цилиндрических и конических многостенных углеродных нанотрубок и нановолокон, изучении состояния металлов-катализаторов их роста в составе материала, определении оптимальных условий одновременной регистрации микрофотографии высокого разрешения, светлопольных и темнопольных изображений методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, определении качественного и количественного состава композитных материалов посредством регистрации спектров энергетических потерь электронов и рентгеновских энергодисперсионных спектров, выявлении корреляций указанных параметров с данными элементного и термического анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, разработке оригинальной методики контрастирования и локализации кислородсодержащих групп на поверхности материала посредством химической реакцией с солями тулия в неводной среде, изучении процессов контролируемого изменения рельефа поверхности нанотрубок реализацией фазового перехода, что актуально при использовании их в катализе.

Практическая значимость работы. Полученные оригинальные результаты о структурных и морфологических особенностях анизотропных углеродных наноструктур и композитных материалов на их основе, закономерностях окислительной модификации поверхности углеродных материалов, методики анализа и визуализации функциональных групп на их поверхности, могут быть использованы в учебных курсах и методических разработках по физической химии, методам исследования веществ и материалов, а также материаловедению, найти применение в работах других исследователей. Выявленные закономерности и разработанные методики анализа могут служить основой для разработки регламентов характеризации углеродных материалов при их промышленном производстве.

Личный вклад автора заключается в анализе литературы, постановке задач, проведении экспериментальной работы по синтезу и электронномикроскопическому исследованию материалов, а также обработке и систематизации полученных результатов.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы представлены на российских и международных конференциях: Роскатализ (2011), XXIV Российской конференции по электронной микроскопии (2012), Международной молодежной научной школе «Синтез, структура и динамика молекулярных систем» (2012), Международной конференции по синтезу и характеризации наноматериалов (INSC, 2011), Всемирном конгрессе по новым материалам (WCAM, 2012), Международной конференции «Детонационные наноалмазы» (2011).

1. **Выводы.**
2. Пиролизом углеводородного сырья с катализатором, вводимом в прекурсорную смесь и нанесенным на носитель, а также без его использования синтезированы структурированные углеродные материалы: многостенные углеродные нанотрубки конической и цилиндрической структуры, углеродные нановолокна, темплатная сажа, малослойные наноразмерные графитовые фрагменты. Полученные с выходом до 98%, они всесторонне охарактеризованы методами РЭМ, ПЭМВР, спектроскопии КР и РФЭ, термическим и масс-спектральным, а также элементным анализом, низкотемпературной адсорбцией азота.
3. С использованием ПЭМ ВР, совмещенной со спектроскопией энергетических потерь электронов и энергодисперсионным рентгеноспектральным анализом, а также электронной дифракцией в наноразмерном пучке, показано, что при температурах 650-800°С с использованием катализатора образуются углеродные нанотрубки, причем при введении катализатора инжекцией прекурсорной смеси могут образовываться трубки как конической (Ni), так и цилиндрической (Fe/Mo) структуры, в то время как при синтезе на носителе образуются, преимущественно, УНТ последнего типа с меньшим числом дефектов. Частицы металла при этом локализуются, преимущественно, на концах трубок с образованием интерфазы карбида металла. При синтезе инжекцией также возможно заполнение внутреннего канала УНТ металлом, находящимся в кристаллическом состоянии, карбидной фазы при этом не обнаружено. При отсутствии катализатора на оксидном носителе пиролиз протекает при более высоких температурах с образованием, в зависимости от формы частиц (гексагональные пластины или их агломераты), малослойных наноразмерных графитовых фрагментов и темплатной сажи.

Преимущественный размер пор при этом регулируется морфологией оксидного носителя.

1. Показано, что кислотная очистка материала приводит к удалению лишь концевых наночастиц металла с анизотропных углеродных структур. При этом при использовании кислот-окислителей возможно формирование целого ряда кислородсодержащих групп на поверхности материала, при этом локализация кислорода возможна лишь при контрастировании солями тяжелых металлов. Впервые показано, что наиболее эффективным способом является взаимодействие солями туллия в среде сухого ацетонитрила. Методом HAADF показано, что поверхность к-УНТ развномерно покрыта кислородсодержащими группами, в то время, как на ц-УНТ они локализуются, преимущественно на концах трубок и в местах дефектов.
2. Показано, что карбоксилирование ц-УНТ происходит, преимущественно, с уменьшением их толщины, к то время, как для к-УНТ процесс происходит с уменьшением длины трубок. Максимальное содержание кислорода в материале достигается после 6 часовой обработки. Полного декарбоксилирования отжигом в вакууме для к-УНТ не достигается.

С использованием наноалмазов детонационного синтеза в качестве модельного объекта, изучено формирование дефектов на поверхности УНТ при отжиге в вакууме после окислительной конверсии: путем in situ эксперимента показано образование луковичных структур.