

*Власюк Д. А., Образцов Д. В.*

## МЕТОДИКА ПОДГОТОВКИ ОБЪЕКТОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПРОДУКТОВ ДЛЯ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

*Работа выполнена под руководством к.т.н., доц. Шелохвостова В. П.*

*ТГТУ, кафедра «Материалы и Технология»*

В настоящее время разрабатываются технологические процессы для производства углеродных наноматериалов и важно иметь возможность изучать их структуру.

Основным звеном в массовом производстве наноматериалов является синтез нанопродуктов в пиролитических реакторах. В реакторах данного типа синтез нанопродуктов ведется на металлическом катализаторе с вводом в реакционную зону углеродосодержащих газов. В большинстве случаев металлический катализатор представляет собой смесь металлов никеля, кобальта и магния. Данный катализатор обладает развитой пористой поверхностью, которая образуется в процессе его синтеза путем нагрева в тигле механической смеси нитратов металлов *Ni*, *Co* и *Mg*. [1]

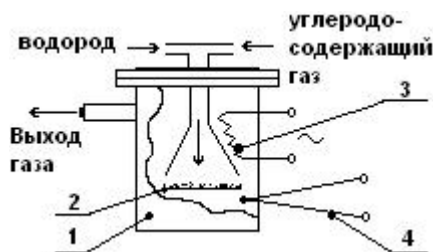


Рис. 1. Схематическое изображение разреза реактора.

- 1 - стенка реактора; 2 - кювета с катализатором;  
3 - нагревательный элемент; 4 - термопара

Катализатор тонким слоем (0,5-1 мм) помещали в кварцевую посуду с плоским дном и низкими стенками. Кварцевую посуду с катализатором устанавливали в реактор. Включали продув рабочей камеры реактора током газообразного водорода, затем (через 4-5 минут) начинали разогрев реактора. Температуру измеряли термопарой расположенной в непосредственной близости от поверхности катализатора. Через 30-40 минут по достижению температуры синтеза (600-950 °С). В реактор

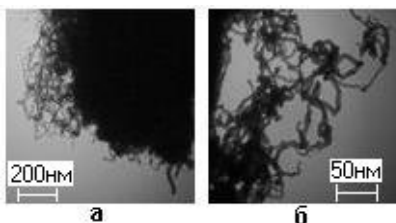
начинали подавать углеродсодержащий газ обычно пропан, бутан или их смесь, и уменьшали или прекращали подачу водорода в зависимости от выбранного режима. В реакторе под действием высокой температуры происходит реакция диспропорционирования углеродсодержащего газа, в результате этой реакции высвобождается атомарный углерод. [2] Часть атомарного углерода осаждается на поверхность катализатора, оксиды металлов входящие в катализатор восстанавливаются. При насыщении катализатора углеродом образуются карбиды металлов. Образованные карбиды никеля и кобальта неустойчивы при температуре синтеза и распадаются с освобождением атомарного углерода, чем инициируют начало роста нанотрубок. На “холодных” стенках реактора и на неактивных поверхностях катализатора в основном образуются сажа и аморфный углерод. Полученный продукт помещали в пробирку с 25% соляной кислотой, нагревали на паровой бане до 90 °С в течение 30-50 минут.

Объектом исследования являются такие ценные продукты как нанотрубки, фуллерены и содержащиеся в объеме получаемого продукта примеси катализатора и аморфного углерода. Так как нанотрубки и фуллерены имеют очень малые линейные размеры обычно от ~2-250 нм, необходимо создать методику подготовки объектов для электронной микроскопии. [3]

### **Подготовка объектов исследования для электронной микроскопии**

В качестве поддерживающей подложки использовали углеродную пленку толщиной 20-30 нм, которую получали напылением в вакууме на свежий скол соли *NaCl* из электрической дуги между графитовыми электродами. Полученную пленку отделяли от соли путем помещения в дистиллированную воду. Обычно отделяемая пленка всплывала на поверхность и держалась за счёт натяжения воды. Углеродную пленку с помощью петли или сетки переносили в объем с дистиллированной водой, для отмычки от соли. Проводили 10-15 минутное диспергирование отмеренного количества нанопродукта (0,3 грамма) в дистиллированной воде объемом 3 мл при частоте пьезокерамического излучателя от 16-22 кГц. Переносили углеродную пленку в объем с диспергированным нанопродуктом. Устанавливали на диспергатор, уменьшали амплитуду, и сокращали продолжительность воздействия до 1-2 минут (частота оставалось прежней). Пленку, находящуюся на поверхности воды подлавливали медной сеткой (с ячейками 200x200 мкм) и переносили на бумагу. Оставляли сетку на один час для естественной сушки на воздухе. Затем вырубали с помощью приспособления круглый объект (диаметром 3 мм) из медной сетки с закрепившейся на ней углеродной

пленки. С помощью оптического микроскопа оценивали однородность распределения углеродной пленки на медной сетке, степень разрывов и её провисание в центрах ячеек.



**Рис. 2. Фотографии нанопродуктов получаемых пиролизом углеводородов.**  
а)- Конгломерат, состоящий из сплетенных нанотрубок, частиц аморфного углерода (увеличение 25000X); б)- Нанотрубки (увеличение 70000X)

Работы, проводимые на электронном микроскопе ЭМВ-100А, дали возможность оценивать размеры и морфологию конгломератов. Встречаемые размеры диаметров нанотрубок в основном составляют 20-60 нм.

Таким образом была разработана методика подготовки объектов для электронной микроскопии, позволяющая определять размеры нанотрубок, производить фотографирование выбранных объектов, определять (по фотографиям) диаметры нанотрубок, оценивать степень очистки от примесей.

### Список литературы

1. А.И.Гусев. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 200с
2. В. К. Неволин, В. И. Петрик, А. А. Строганов, Ю. А. Чаплыгин. Атомная структура нанотрубок из углеродной смеси высокой реакционной способности: Письма в ЖТФ.- 2003.-т. 29.- В.8.- с. 84-90
3. А. И. Гусев, А. А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2000. –224с. – ISBN 5-9221-0075-0.