

УДК 546.26-162

Структурные преобразования технического углерода при воздействии наносекундного лазерного излучения

М. В. ТРЕНИХИН¹, О. В. ПРОТАСОВА¹, Г. М. СЕРОПЯН², В. А. ДРОЗДОВ^{1,3}

¹Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

E-mail: tremv@ihcp.ru

²Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, проспект Мира, 55а, корп. 1, Омск 644077 (Россия)

³Омский научный центр Сибирского отделения РАН, проспект К. Маркса, 15, Омск 644024 (Россия)

Аннотация

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения исследованы особенности структуры и морфологии частиц (глобул) образцов технического углерода (ТУ), как исходных, так и обработанных импульсным лазерным излучением. Проведены измерения и рассчитаны средние расстояния между графеновыми слоями (d_{002}), протяженность и кривизна графеновых слоев в глобулах ТУ. Представлены результаты исследования структурных преобразований в образцах ТУ, облученных наносекундными лазерными импульсами. Изменение среднего диаметра глобул в образцах ТУ определяет существенное различие в морфологии облученных наночастиц и в параметре d_{002} кристаллической решетки.

Ключевые слова: глобулы технического углерода, протяженность и кривизна графеновых слоев, просвечивающая электронная микроскопия, лазерное облучение

ВВЕДЕНИЕ

Одна из основных задач в области углеродных нанотехнологий связана с созданием новых и развитием имеющихся методов для формирования наночастиц с заданными размерами, прогнозируемой структурой и свойствами. Для синтеза углеродных наноматериалов (УНМ) используются такие методы, как химическое осаждение вещества из газовой фазы [1], дуговой разряд [2, 3], ионное [4], электронное [5] и лазерное облучение [6].

Последний метод получил широкое использование благодаря ряду преимуществ. В процессе лазерного облучения достигаются более высокие скорости абляции углерода и формирования УНМ по сравнению с другими известными методами. При этом лазерный луч обеспечивает непосредственную передачу энергии в облучаемый материал, что ис-

ключает опасность загрязнения продуктов. И наконец, сама энергия лазерного луча может изменяться в широком диапазоне, благодаря чему можно контролировать температурное воздействие на облучаемый материал.

При лазерном облучении протекают процессы быстрого нагрева первичных частиц до температуры, характерной для парообразования и частичного испарения углеродного материала, а также процессы быстрого охлаждения, сопровождающиеся кристаллизацией в графитоподобные наноструктуры. Так, например, первые образцы фуллеренов были получены при испарении графита в процессе лазерного облучения [7]. Известно также, что воздействие миллисекундного импульсного лазерного излучения на сажу, в зависимости от условий проведения эксперимента и мощности импульса, приводит к образованию луковичных, графитоподобных частиц или наноалмазов [8].

В работе [5] показано, что технический углерод (ТУ) может служить исходным материалом для получения упорядоченных графитоподобных структур. При этом ТУ хорошо охарактеризован: в научной и технической литературе имеется практически исчерпывающая информация об удельной поверхности, размерах глобул и агрегатов, их структурированности для нескольких десятков марок ТУ [9, 10]. Однако такие параметры ТУ, как среднее расстояние между графеновыми слоями, протяженность и кривизна графеновых слоев, определены и изучены далеко не в полном объеме.

Один из наиболее информативных методов исследования УНМ – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР). При этом актуально не только получение информации о морфологии первичных частиц и структурных изменениях, происходящих на атомарном уровне при синтезе УНМ, но и получение статистических данных о протяженности и толщине графеновых кластеров, степени искривленности отдельных графеновых слоев и др. [11]. Подобные исследования были выполнены авторами [12] для образцов сажи, полученных из бензола, этанола и ацетилена.

На основании анализа картин дифракции электронов и электронограмм Фурье-преобразования электронно-микроскопических изображений можно определить степень кристалличности УНМ. Дальнейшая обработка изображений Фурье-преобразования позволяет получать данные, характеризующие не только расстояния между графеновыми слоями, но и размеры графеновых кластеров в глобулах ТУ. Кроме того, возможна оценка толщины графеновых упаковок у таких структур, как углеродные нанокapsулы или нанокорзинки [13].

В данной работе с использованием ПЭМ ВР проведен анализ структурных параметров исходных глобул ТУ и представлены результаты их исследования после облучения наносекундными лазерными импульсами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы образцы высокодисперсного ТУ, полученного печным способом (диаметр глобул 10–30 нм), и низкодисперс-

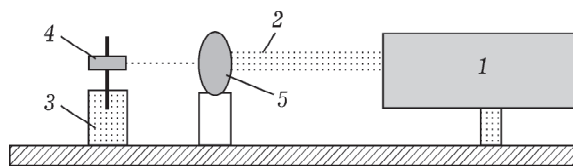


Рис. 1. Схема установки лазерного облучения ТУ: 1 – источник импульсного лазерного излучения, 2 – лазерный луч, 3 – держатель образца, 4 – образец, 5 – фокусирующая линза.

ного ТУ, полученного печным и термическим способами (диаметр глобул 100–300 нм) [9, 10].

Для облучения образцов ТУ использовали лазер Nd:YAG с длиной волны 1064 нм, длительностью импульса 16 нс, частотой следования импульсов 10 Гц. Плотность энергии варьировалась в диапазоне от 1200 до 6300 Дж/см² при использовании фокусирующей линзы. Схематично процесс лазерного облучения представлен на рис. 1.

Анализ структуры и морфологии глобул проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 JEOL (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение 0.145 нм).

Компьютерная обработка ЭМ-изображений, определение расстояния между графеновыми слоями (d_{002}), протяженности (L) и кривизны графеновых слоев (K) проведено с использованием программного пакета Digital Micrograph Gatan. Величину d_{002} определяли после обработки электронограмм путем построения профилей радиальной интенсивности по методике, представленной в работе [13].

Величина K определялась как расстояние между его концами, измеренное по прямой линии A и отнесенное к общей длине данного слоя L (рис. 2).

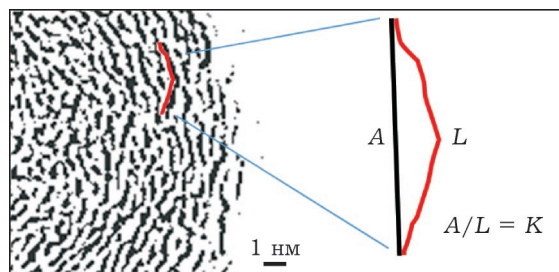


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение фрагмента структуры глобулы ТУ и определение параметра K (кривизна графенового слоя).

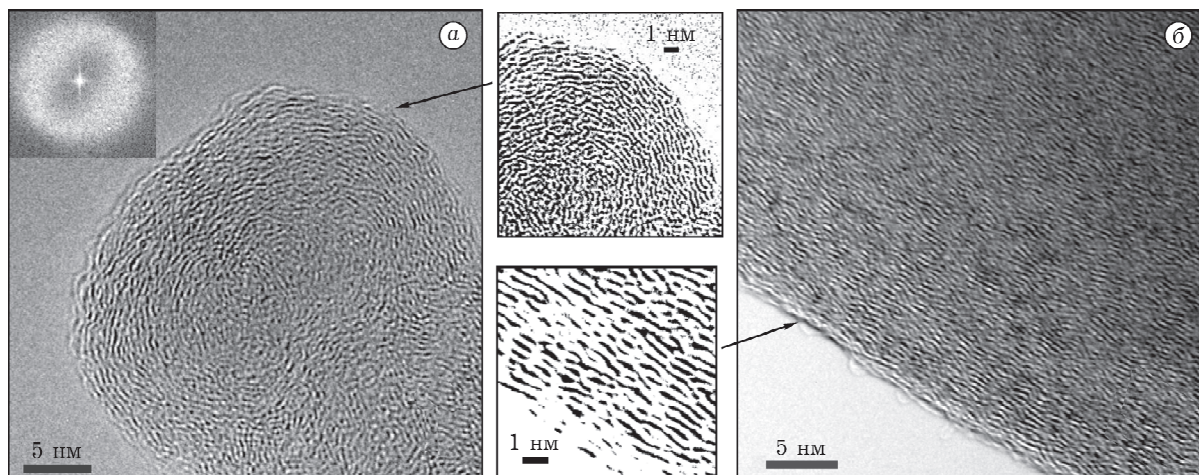


Рис. 3. Морфология глобул высокодисперсного (а) и низкодисперсного (б) технического углерода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным ПЭМ ВР, ТУ состоит преимущественно из сферических частиц, при этом наблюдается низкая степень упорядоченности структуры графеновых кластеров, составляющих глобулы (рис. 3). Расстояние между графеновыми слоями варьирует в пределах 0.36–0.40 нм для высокодисперсного ТУ и 0.36–0.37 нм для низкодисперсного ТУ. Элек-

тронограммы, полученные методом Фурье-преобразования от электронно-микроскопических изображений графеновых слоев, имеют вид двух размытых колец, что также свидетельствует о невысокой степени упорядоченности структуры.

Для низкодисперсного ТУ характерно наличие более протяженных графеновых слоев по сравнению с высокодисперсным ТУ (рис. 4). В данном случае измерения проводи-

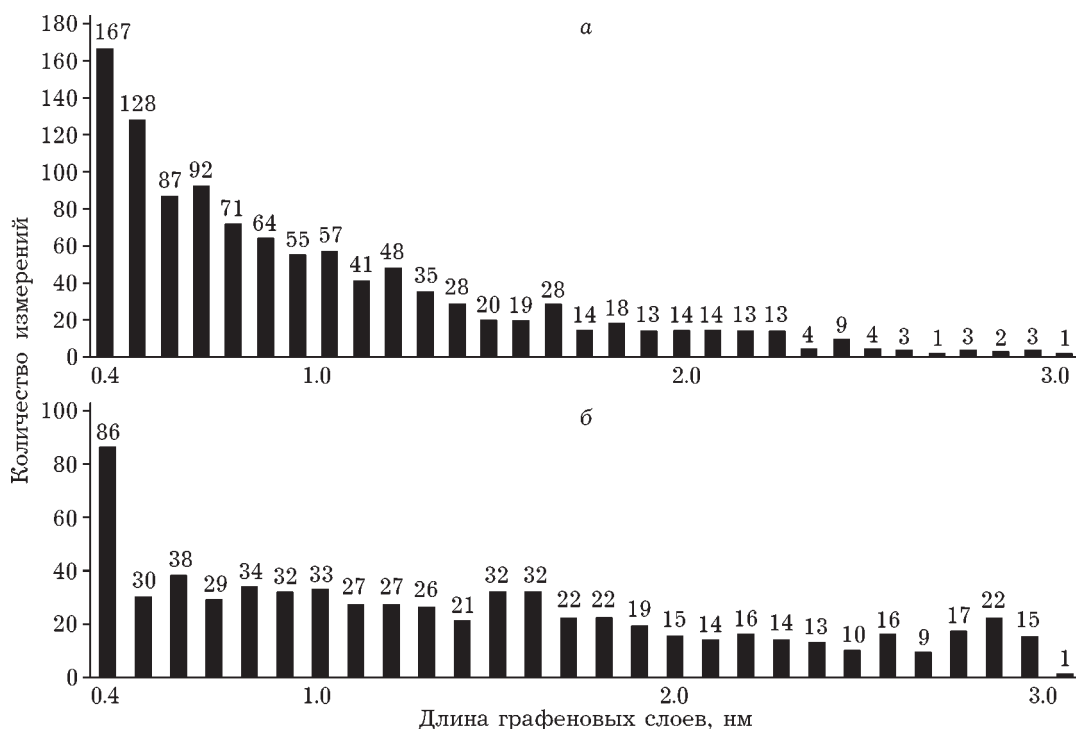


Рис. 4. Гистограммы длины графеновых слоев для высокодисперсного (а) и низкодисперсного (б) технического углерода.

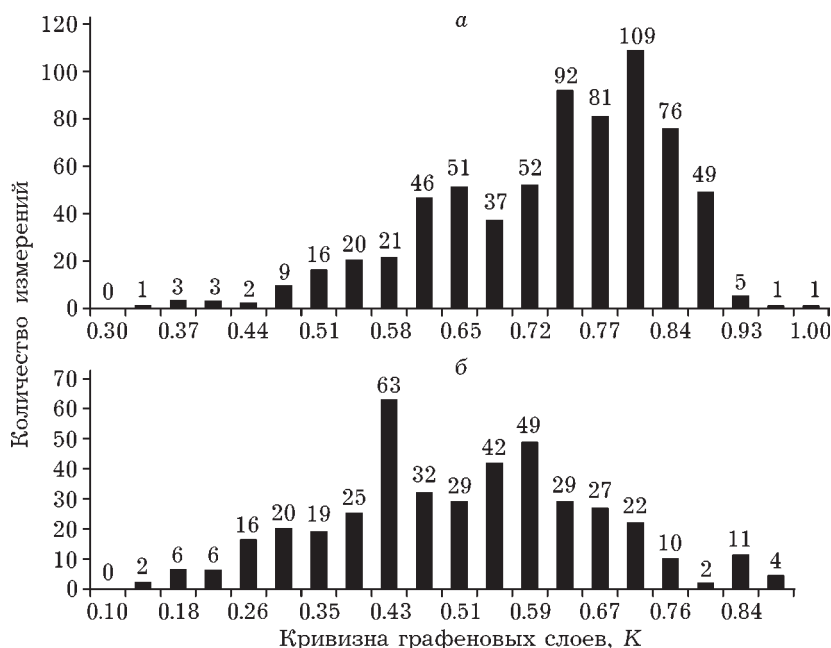


Рис. 5. Кривизна графеновых слоев высокодисперсного (а) и низкодисперсного (б) технического углерода.

лись в диапазоне значений 0.4–3.0 нм. При этом, согласно статистическим данным, в глобулах высокодисперсного ТУ преобладают слои с длиной до 1 нм (см. рис. 4, а), а для низкодисперсного ТУ характерно более широкое распределение длин (см. рис. 4, б): слои с длиной 1–2 нм наблюдаются так же часто, как и слои с длиной менее 1 нм.

Кривизна графеновых слоев (K) в глобулах высокодисперсного ТУ заметно отличается от аналогичного параметра для низкодисперсного ТУ. Компьютерная обработка электронно-микроскопических изображений показывает, что максимум распределения величины K высокодисперсного ТУ приходится на диапазон 0.75–0.85, а в случае низкодисперсного ТУ – 0.4–0.6 (рис. 5).

ЭМ-исследования образцов высокодисперсного ТУ, подвергшихся лазерному облучению с плотностью энергии 1200–6300 Дж/см², свидетельствуют об образовании сфероидальных частиц диаметром 10–30 нм с оболочкой, состоящей из 5–10 графеновых слоев. В литературных источниках углеродные частицы подобной морфологии получили название “полые сферы”, или “капсулы” [14]. Среднее расстояние между графеновыми слоями в таких частицах, измеренное по электронограммам, составляет 0.355–0.365 нм.

При облучении низкодисперсного ТУ также наблюдается глубокая структурная перестройка углеродного материала. Методом ПЭМ ВР зафиксировано образование глобулярных структур диаметром от 100 до 500 нм, состоящих из рядов параллельных пространственно протяженных графеновых слоев (рис. 6, б–г). Слои, в свою очередь, объединены в углеродные оболочки, вложенные одна в другую и имеющие некоторое количество незаполненного пространства между собой. Данные структуры в целом не формируются в сферы подобно исходному ТУ, а часто имеют ломаную геометрию по окружности. Нередко после облучения наблюдались группы таких частиц, заключенные в единую оболочку. В случае, когда плотность энергии облучения составляла 6300 Дж/см², среднее расстояние между слоями, измеренное по электронограммам, составляет (0.344 ± 0.002) нм. Уменьшение плотности энергии до 3500 Дж/см² приводило к увеличению параметра d_{002} до 0.355–0.360 нм. На электронно-микроскопических снимках морфология этих частиц напоминает срез бутона розы (см. рис. 6, б). Частицы подобной морфологии были получены и исследованы авторами работы [15]. Для синтеза таких частиц использована установка, генерирующая конические сходящиеся ударные волны.

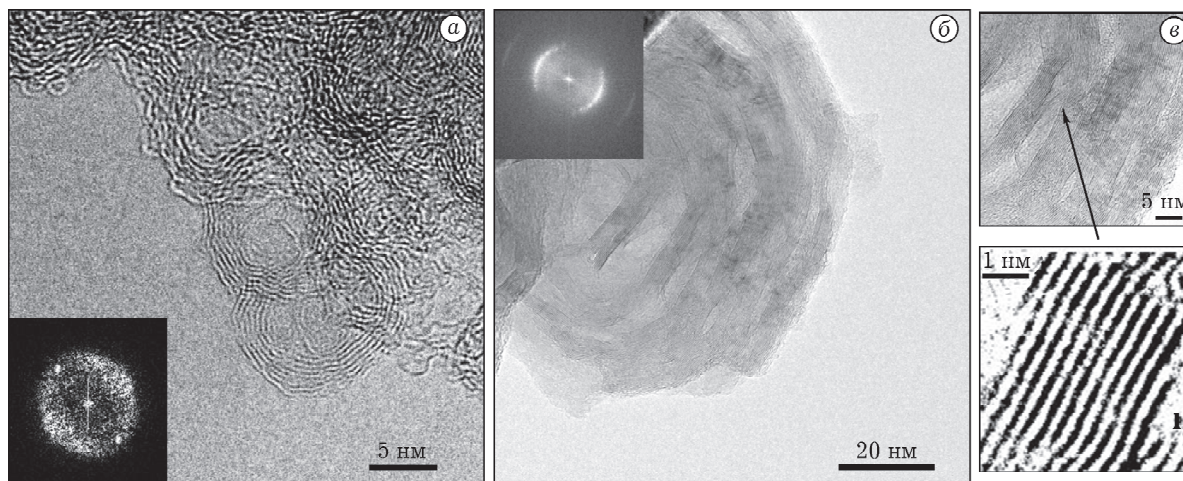


Рис. 6. Морфология глобул технического углерода после облучения: а – высокодисперсный образец, б, в – низкодисперсный образец, г – изображение структуры графеновых слоев.

Для картин дифракции электронов розоподобных частиц характерно наличие нескольких довольно четких колец, что позволяет говорить о значительном возрастании степени структурной упорядоченности графеновых слоев, образующих данные частицы, по сравнению с исходными глобулами.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что при лазерном облучении ТУ в зависимости от диаметра первичных частиц и особенностей их структуры (кривизны и протяженности графеновых слоев) формируются два типа УНМ. При облучении глобул диаметром 10–30 нм можно получать нанокapsулы, а воздействием на частицы ТУ диаметром 100–300 нм – розоподобные частицы. Учитывая литературные данные [16, 17], можно предполагать, что при лазерном облучении регулярная концентрическая упаковка углеродных слоев, скорее всего, формируется за счет быстрого нагрева (~15 нс) до температуры 3500–4000 К и перехода исходного вещества глобул ТУ в парообразное состояние с последующей кристаллизацией углерода в нанокapsулы и розоподобные частицы.

Подобное исследование характеристик облученных образцов методом ПЭМ связано с тем, что данные вещества могут быть перспективны как материалы для топливных элементов нового поколения. В настоящее время известны попытки применения таких струк-

тур в литиевых ионных батареях, где углеродные наносферы диаметром 100–200 нм использовались в качестве отрицательных электродов [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе результатов электронно-микроскопических исследований получена информация о среднем расстоянии между графеновыми слоями, протяженности и кривизне графеновых слоев в глобулах технического углерода. Расстояние между графеновыми слоями варьирует в диапазоне 0.36–0.40 нм для высокодисперсного ТУ и 0.36–0.37 нм для низкодисперсного ТУ.

Показана возможность применения импульсного наносекундного лазерного излучения с высокой плотностью энергии для структурных превращений частиц технического углерода с образованием новых модификаций наноструктурированного углерода.

Увеличение пространственной протяженности графеновых слоев и изменение морфологии глобул технического углерода свидетельствует о существенной перестройке этих слоев.

В зависимости от размеров первичных углеродных глобул при лазерном облучении происходит формирование нанокapsул и розоподобных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Carbon Nanotechnology. Recent Development in Chemistry, Physics, Materials Science and Device Application / Ed. by Liming Dai. Dayton: Elsevier, 2006. 733 p.
- 2 Sun L. T., Gong J. L., Wang Z. X., Zhu D. Z., Hu J. G., Lu R. R., Zhu Z. Y. // Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. B. 2005. Vol. 228. P. 26.
- 3 Ijima S. // Nature. 1991. Vol. 354. P. 56.
- 4 Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М: Техносфера, 2003. 336 с. (Harris P. J. Carbon Nanotubes and Related Structure. Cambridge, 1999. 336 p.)
- 5 Кряжев Ю. Г., Коваль Н. Н., Лихолобов В. А., Тересов А. Д., Дроздов В. А., Тренихин М. В. // Письма в ЖТФ. 2012. Т 38, № 7. С. 1–6.
- 6 Булгаков А. В., Булгакова Н. М., Бураков И. М., Быков Н. Ю., Волков А. Н., Гаррисон Б. Дж., Гурье К., Жигилей Л. В., Иванов Д. С., Итина Т. Е., Кускова Н. И., Кьеллберг М., Кэмпбелл Е. Е. Б., Левашов П. Р., Левегль Э., Лин Ж., Лукьянов Г. А., Марин В., Озеров И., Перекос А. Е., Поварницын М. Е., Рудь А. Д., Седой В. С., Хансен К., Хеден М., Хищенко К. В. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Новосибирск: Изд-во Ин-та теплофизики СО РАН, 2009. 462 с.
- 7 Kroto H. W., Heath J. R., Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. // Nature. 1985. Vol. 318. P. 162.
- 8 Shengliang Hu., Tian F., Bai P., Cao S., Sun J. and Yang J. // Mater. Sci. Eng. B. 2009. Vol. 157. P. 11–14.
- 9 Орлов В. Ю. Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль: Изд-во А. Рутмана, 2002. 512 с.
- 10 Ивановский В. И. Технический углерод. Процессы и аппараты. Омск: ОАО “Техуглерод”, 2004. 228 с.
- 11 Yehliu K., Vander Wal R. L., Boehman A. L. // Combustion and Flame. 2011. Vol. 158. P. 1837–1851.
- 12 Vander Wal R. L., Tomasek A. J., Pamphlet M. I., Taylor C. D., Thompson W. K. // Analysis J. Nanopart. Res. 2004. Vol. 6. P. 555–568.
- 13 Oshida K., Nakazawa T., Miyazaki T., Endo M. // Synth. Metals. 2002. Vol. 125. P. 223–230.
- 14 Vander Wal R. L., Tomasek A. J. // Nano Lett. 2003. Vol. 3, No. 2. P. 223–229.
- 15 Yamada K., Tobisawa S. // Carbon. 1989. Vol. 27, No. 6. P. 845–852.
- 16 Bladh H., Johnsson J., Bengtsson P. E. // Appl. Phys. B. 2008. Vol. 90. P. 109–125.
- 17 Liu F., Smallwood G. J., Snelling D. R. // J. Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 2005. Vol. 93. P. 301–312.
- 18 Yoshizawa N. // Carbon. 2006. Vol. 44. P. 2558–2564.