

06

Осаждение нанокристаллических покрытий оксида хрома нестехиометрического состава на поверхности многостенных углеродных нанотрубок при пиролизе паров ацетилацетоната хрома

© К.В. Кремлев¹, А.М. Обьедков¹, С.Ю. Кетков¹, Б.С. Каверин¹,
Н.М. Семенов¹, С.А. Гусев², П.В. Андреев³

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород

² Институт физики микроструктур РАН, Нижегородская обл., Кстовский район, д. Афонино

³ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: k Kremlev@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 июля 2016 г.

Впервые на поверхность многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с использованием технологии МОСVD и ацетилацетоната хрома в качестве прекурсора проведено осаждение нанокристаллических покрытий оксида хрома нестехиометрического состава ($\text{Cr}_2\text{O}_{2.4}$). Новый гибридный наноматериал ($\text{Cr}_2\text{O}_{2.4}$ /МУНТ) охарактеризован методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и термогравиметрического анализа. Показано, что окисление гибридного наноматериала на воздухе в мягких условиях, при температуре 380°C приводит к образованию на поверхности МУНТ нанокристаллического оксида хрома (Cr_2O_3).

DOI: 10.21883/PJTF.2017.08.44537.16416

Оксид хрома (Cr_2O_3) привлекает значительный интерес, поскольку обладает термодинамической стабильностью, высокой твердостью, высокой температурой плавления, химической стойкостью и является важным полупроводниковым материалом, который нашел значительное применение в качестве катализатора в различных процессах. Например,

катализаторы на основе оксида хрома нашли применение при полимеризации этилена [1], дегидрирования углеводородов [2] и селективного окисления метанола [3]. Авторами работы [4] с использованием в качестве темплата многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) были получены нанотрубки Cr_2O_3 , апробированные в качестве сенсоров паров этанола. Такие сенсоры показали высокую чувствительность при концентрации паров этанола в сухом воздухе от 10 ppm при температуре порядка 400°C . Таким образом, Cr_2O_3 является важным неорганическим материалом, привлекающим внимание исследователей на протяжении многих лет. Известно множество методов синтеза оксида хрома. Среди них можно выделить золь-гель метод [5], метод испарения металлического хрома в атмосфере гелия, конденсацию кластеров хрома на охлаждаемой жидким азотом подложке с последующим окислением кластеров хрома до оксида хрома [6], гидротермальный синтез [7], синтез в автоклаве при температуре 250°C в среде этилового спирта [8] и ряд других методов. Полученные такими методами образцы оксида хрома могут иметь различную морфологию, например, в виде нанотрубок [4], нанокристаллического порошка [5,6], пористых микросфер [8] и т.д.

МУНТ являются современным наноструктурированным материалом, который имеет значительную механическую прочность, высокую теплопроводность, химическую стабильность и термостойкость. Это в сочетании с большой удельной площадью поверхности делает МУНТ исключительно перспективным материалом для использования его в качестве носителя катализатора в виде наноразмерных металлосодержащих частиц или покрытий. В настоящее время активно проводятся работы по синтезу и исследованию свойств подобного рода гетероструктур с использованием различных методов синтеза [9]. Среди них можно выделить методы, использующие технологию МОСВД (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [10,11]. Однако анализ публикаций показал, что имеется всего одна работа, авторы которой разработали технологию синтеза гибридного материала на основе МУНТ с поверхностью, покрытой оксидом хрома. В данном случае синтез гибридного материала-катализатора проводился многостадийным методом в растворе бензола, содержащем ацетилацетонат хрома [12]. Эффективность полученного катализатора была доказана на примере процесса фотокаталитического разложения красителя метиленового синего при облучении его водных растворов видимым светом. Таким образом, в связи с перспективностью

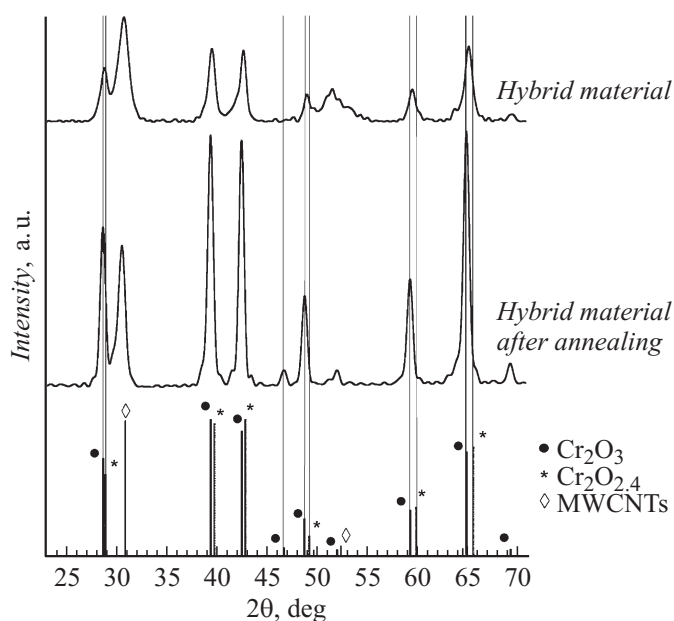


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы синтезированного образца гибридного материала Cr₂O_{2,4}/МУНТ, гибридного материала после отжига при температуре 380°C и теоретические пики фаз Cr₂O₃, Cr₂O_{2,4} и МУНТ.

прикладных свойств гибридных наноматериалов на основе МУНТ, декорированных Cr₂O₃, разработка методов их осаждения и исследование их физико-химических свойств являются актуальными задачами.

Целями настоящей работы являлись синтез новых гибридных наноматериалов Cr₂O₃/МУНТ с использованием технологии MOCVD и исследование полученных образцов наноматериалов различными физико-химическими методами анализа.

Синтез МУНТ проводился по методике, приведенной нами ранее в работе [13]. Внешний диаметр МУНТ составил в среднем около 70 нм. Осаждение покрытий Cr₂O₃ на поверхность МУНТ проводилось в кварцевом реакторе с постоянной откачкой продуктов пиролиза. В качестве прекурсора использовался ацетилацетонат хрома Cr(acac)₃. Навеска МУНТ в количестве 0,5 г размещалась по центру

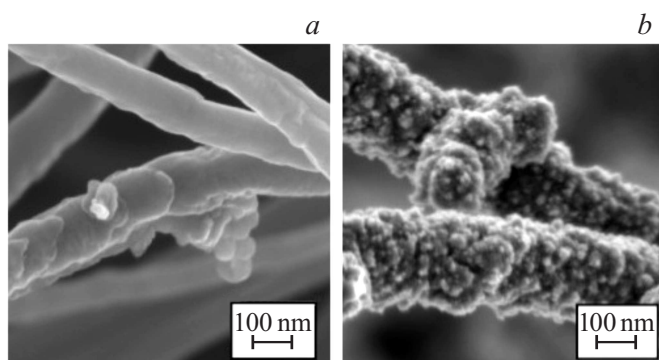


Рис. 2. РЭМ-изображения синтезированных исходных многостенных углеродных нанотрубок (*a*) и осажденных на них наноразмерных покрытий оксида хрома $\text{Cr}_2\text{O}_{2.4}$ (*b*).

кварцевого реактора на специальной сеточке из нержавеющей стали. На дно реактора загружалась навеска прекурсора массой от 2 до 6 г в зависимости от требуемой толщины покрытия Cr_2O_3 . Кварцевый реактор предварительно откачивался при комнатной температуре с помощью форвакуумного насоса. После откачки реактора постепенно поднималась температура зоны, в которой находились МУНТ, до температуры 800°C , а затем поднималась температура испарителя прекурсора до температуры 190°C и пары металлоорганического соединения подавались в зону пиролиза. На поверхности МУНТ происходил пиролиз ацетилацетоната хрома с образованием покрытия, а газообразные продукты пиролиза удалялись из реактора и собирались в стеклянной ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Процесс осаждения покрытия занимал от 40 до 60 min в зависимости от массы загрузки $\text{Cr}(\text{acac})_3$. После охлаждения реактора до комнатной температуры в реактор напускался воздух и извлекался полученный гибридный наноматериал. Синтезированные таким образом гибридные материалы на основе оксида хрома и МУНТ были исследованы с помощью различных физико-химических методов анализа. Фазовый состав был установлен методом рентгенофазового анализа с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 на излучении $\text{CuK}\alpha$.

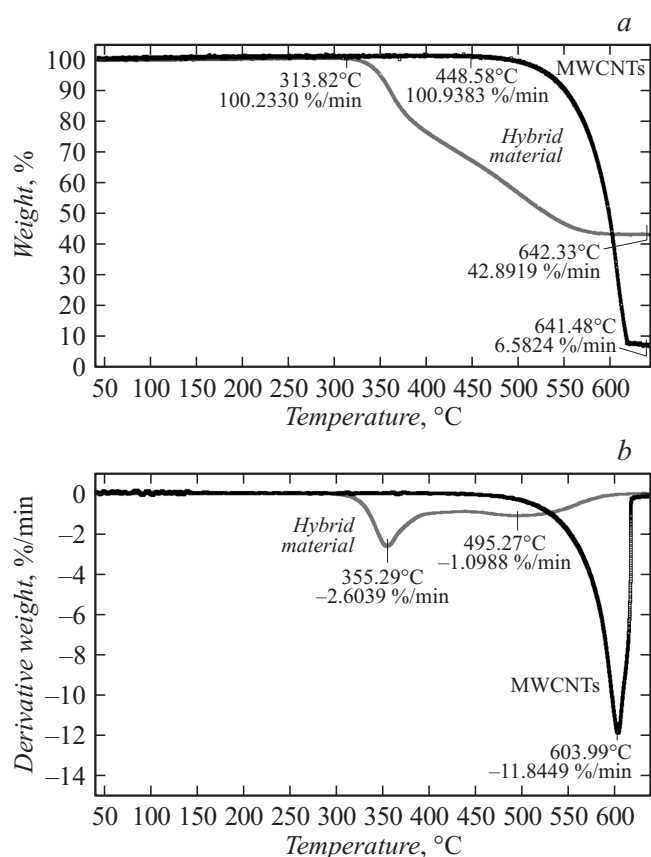


Рис. 3. Кривые потери массы (a) и скорости потери массы (b) для образца чистых МУНТ и гибридного материала $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{МУНТ}$.

Съемка производилась по схеме Брэгга–Брентано в диапазоне углов 2θ 20–60° с шагом 0.02°, экспозицией 3 s и вращением в плоскости образца со скоростью 60 г/мин. Анализ дифрактограмм показал, что образцы гибридных наноматериалов являются двухфазными (рис. 1), одна из фаз соответствует углеродным нанотрубкам (графиту, пики при углах 31°, 53° и 64°), другая соответствует фазе нестехиометрического

оксида хрома $\text{Cr}_2\text{O}_{2.4}$ (пики при углах 29° , 40° , 43° , 49° , 60° и 66°), ранее описанной в статье [14]. Строго говоря, пики, отнесенные к фазе $\text{Cr}_2\text{O}_{2.4}$, сдвинуты в сторону больших углов 2θ относительно теоретических пиков для Cr_2O_3 . Обнаружение такого специфического соединения оксида хрома $\text{Cr}_2\text{O}_{2.4}$ (в отличие от обычного Cr_2O_3) может говорить о том, что структура имеет симметрию фазы Cr_2O_3 , но при этом меньшие параметры ячейки. Данное обстоятельство, вероятнее всего, связано с наличием кислородных вакансий, появившихся при осаждении покрытий в атмосфере с недостатком кислорода. Схожий нестехиометрический состав $\text{Cr}_2\text{O}_{3-x}$ наноразмерных ленточных структур оксида хрома был продемонстрирован ранее авторами в работе [15]. После отжига образцов гибридных наноматериалов в течение 2 h при температуре 380°C на рентгеновской дифрактограмме наблюдаются пики стехиометрического оксида хрома (Cr_2O_3), смещенные в сторону меньших углов относительно пиков нестехиометрического оксида хрома. Исследование морфологии образцов проводилось на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss SUPRA 50 VP. На рис. 2 представлены РЭМ-микрофотографии образцов исходных МУНТ и гибридного материала $\text{Cr}_2\text{O}_{2.4}$ /МУНТ. Из приведенных изображений видно, что покрытие нестехиометрического оксида хрома на поверхности МУНТ является равномерным и сплошным. При большом увеличении становится заметной зернистость такого покрытия, являющегося, по сути, поликристаллическим. Таким образом, можно сказать, что морфологически покрытие нестехиометрического оксида хрома на поверхности МУНТ повторяет макроскопическую структуру самих МУНТ. Термогравиметрический анализ гибридных материалов был проведен с помощью термовесов Pyris 6 TGA и представлен на рис. 3. На данном изображении приведены графики потери массы (рис. 3, *a*) и скорости потери массы (рис. 3, *b*) для образца гибридного материала $\text{Cr}_2\text{O}_{2.4}$ /МУНТ в сравнении с МУНТ без покрытия. Из первого графика видно, что окисление гибридного материала начинается при более низкой температуре (около 313°C) по сравнению с началом окисления на воздухе исходных МУНТ (около 448°C). Из второго графика (рис. 3, *b*) видно, что кривая скорости потери массы для образца гибридного материала имеет два локальных экстремума в точках с температурами 355 и 495°C . Наличие двух локальных максимумов скорости потери массы, вероятнее всего, связано с началом окисления покрытия $\text{Cr}_2\text{O}_{2.4}$, после которого начинается этап окисле-

ния МУНТ, имеющих непосредственную связь с покрытием. МУНТ без покрытия $\text{Cr}_2\text{O}_{2.4}$ имеют максимальную скорость окисления при температуре приблизительно 604°C . Совокупность данных фактов может говорить об уменьшении термической стабильности синтезированного нового гибридного материала по сравнению с немодифицированными МУНТ.

Таким образом, нами разработана технология осаждения сплошных покрытий оксида хрома на поверхность МУНТ пиролизом ацетилацетоната хрома в вакууме при температуре 800°C . Методом РФА установлено, что покрытие оксида хрома на поверхности МУНТ является нестехиометрическим соединением оксида хрома $\text{Cr}_2\text{O}_{2.4}$. Окисление гибридного материала на воздухе при температуре 380°C приводит к образованию на поверхности МУНТ покрытия стехиометрического оксида хрома (Cr_2O_3). С помощью электронно-микроскопических исследований показано, что покрытие $\text{Cr}_2\text{O}_{2.4}$ на поверхности МУНТ является сплошным, но при этом зернистым, представляющим собой сросшиеся нанокристаллы.

Работа выполнена в рамках проекта 14-13-00832, поддержанного РФФ.

Список литературы

- [1] *Merryfield R., McDaniel M., Parks G.* // J. Catal. 1982. V. 77. P. 348–359.
- [2] *Sanfilippo D., Miracca I.* // Catal. Today. 2006. V. 111. P. 133–139.
- [3] *Kim D.S., Wachs I.E.* // J. Catal. 1993. V. 142. P. 166–171.
- [4] *An G., Zhang Y., Liu Z. et al.* // Nanotechnology. 2008. V. 19. N 3. P. 035504 (7 p).
- [5] *Kawabata A., Yoshinaka M., Hirota K. et al.* // J. Am. Cer. Soc. 1995. V. 78. P. 2271–2273.
- [6] *Balachandran U., Siegel R.W., Liao Y.X. et al.* // Nanostruct. Mater. 1995. V. 5. P. 505–512.
- [7] *Pei Z.Z., Zhang X.* // Mater. Lett. 2013. V. 93. P. 377–379.
- [8] *Ma H., Xu Y., Rong Z. et al.* // Sens. Actuators B: Chem. 2012. V. 174. P. 325–331.
- [9] *Eder D.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 1348–1385.
- [10] *Kremlev K.V., Obiedkov A.M., Ketkov S.Yu. et al.* // J. Surf. Inv. 2015. V. 7. P. 45–49.

- [11] *Kremlev K.V., Obiedkov A.M., Ketkov S.Yu.* et al. // *Tech. Phys. Lett.* 2016. V. 42. P. 517–519.
- [12] *Chen M.L., Oh W.C., Zhang F.J.* // *Fulleren. Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2012. V. 20. P. 127–137.
- [13] *Obiedkov A.M., Kaverin B.S., Egorov V.A.* et al. // *Lett. Mater.* 2012. V. 2. P. 152–156.
- [14] *Pop I., Andreicut M., Burda I.* et al. // *Mater. Chem. Phys.* 1997. V. 47. P. 85–89.
- [15] *Han W.-Q., Wu L., Stein A.* et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 6554–6558.