

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Физико-технологический институт
Кафедра «Физические методы и приборы контроля качества»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

_____ И.А. Вайнштейн

«_____» _____ 2015 г.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПОРИСТЫХ И
НАНОТУБУЛЯРНЫХ СТРУКТУРАХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Пояснительная записка

11.04.04.68 000000 006 ПЗ

Руководитель, канд. физ.-мат. наук, доцент	_____	А.С. Вохминцев
Консультант, ведущий инженер	_____	Р.В. Камалов
Нормоконтролер	_____	Д.М. Спиридонов
Студент гр. ФтМ-230604	_____	Н.А. Кравец

Екатеринбург 2015

ЗАДАНИЕ

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка 109 с., 70 рис., 6 табл., 94 источника.

УНТ, АОА, НАНОТУБУЛЯРНЫЙ ДИОКСИД ТИТАНА, ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ, КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ УНТ, ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ, РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ, ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ.

Целью работы являлся синтез и аттестация композитов на основе углеродных нанотрубок и оксидов металлов. В ходе работы выполнен синтез многостенных УНТ внутри пор анодированного оксида алюминия, а также в нанотубулярных структурах диоксида титана. Катализатор для проведения синтеза подготавливался тремя разными способами: методом электрохимического осаждения, золь-гель способом, напылением. Золь-гель метод приготовления катализатора позволил получить композит УНТ@АОА. Используя метод магнетронного напыления удалось синтезировать композиты УНТ@TiO₂-НТ.

Выполнены исследования синтезированного углеродного материала методом Рамановской спектроскопии. Аттестация полученных композитов проведена методом электронной микроскопии. С помощью программно-аппаратного комплекса анализа изображений SIAMS был проведен анализ полученных СЭМ-изображений. Проведены исследования композита УНТ@TiO₂-НТ методом импедансной спектроскопии.

В итоге разработана методология получения композитов УНТ@АОА и УНТ@TiO₂-НТ. Отмечены достоинства данных методов относительно известных в научном сообществе. Разработанная методика синтеза используется в лабораторных работах магистров направления «Электроника и наноэлектроника».

ABSTRACT

Explanatory note 109 p., 70 fig., 6 tables, 94 references

CNT, AAO, NANOTUBULAR STRUCTURES OF TITANIUM DIOXIDE, CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, CNT BASED COMPOSITES, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY, RAMAN SPECTROMETRY, IMPEDANCE SPECTROSCOPY.

The goal of the current paper is to synthesize and characterize composites based on carbon nanotubes and metal oxides. Multiwalled CNT were synthesized within the pores of anodic aluminum oxide and nanotubular structures of titanium dioxide on the course of this study. There were the methods to obtain a catalyst for synthesis process such as electrochemical deposition, sol-gel technique and sputtering. The synthesis variations based on sol-gel technique and magnetron sputtering resulted in obtaining of CNT@AAO and CNT@TiO₂-NT composites respectively.

The research of carbon samples by Raman spectrometry was conducted. Characterization of obtained composites by electron microscopy method was done. The analysis of gathered SEM images by specialized software package SIAMS was made. Studies of CNT@TiO₂-NT composites by means of impedance spectroscopy method were held.

Thus the methodology for CNT@AAO and CNT@TiO₂-NT composites synthesis had been developed. Advantages of reviewed techniques regarding ones known at scientific society were indicated. Developed synthesis methods are applied in lab works of Masters with specialization «Electronics and nanoelectronics».

СОДЕРЖАНИЕ

ЗАДАНИЕ	1
РЕФЕРАТ	3
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	8
ВВЕДЕНИЕ	9
1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ (литературный обзор).....	11
1.1 Методы синтеза композитов на основе УНТ и оксидов металлов	11
1.1.1 Методы синтеза УНТ в порах мембран АОА	11
1.1.2 Методы синтеза композитов УНТ@TiO ₂ -НТ.....	13
1.2 Получение, свойства и применение УНТ	15
1.2.1 Общие сведения об УНТ	15
1.2.2 Испарительные методы получения УНТ	21
1.2.3 Химическое осаждение из газовой фазы	25
1.3 Метод анодирования для получения наноструктурированных слоев оксидов металлов	30
1.3.1 Анодное окисление алюминия	30
1.3.2 Анодное окисление титана.....	32
1.4 Применение композитов	34
1.5 Выводы.....	38
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И УСТАНОВКИ.....	40
2.1 Описание установки CV Domna	40
2.2 Устройство установки CV Digma.....	43
2.3 Получение мембран нанопористого АОА.....	45
2.4 Электрохимическое формирование нанотубулярных структур TiO ₂	46
2.5 Описание электронного микроскопа Carl Zeiss Sigma VP.....	47
2.6 Описание электронного микроскопа Carl Zeiss Auriga CrossBeam	49
2.7 Описание рамановского микроскоп – спектрометра U1000	50

2.8	Описание электрохимического комплекса потенциостата / гальваностата Autolab 302N	51
2.9	Выводы.....	53
3	СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ УНТ@АОА И УНТ@TiO ₂ -НТ	55
3.1	Синтез УНТ в порах мембран АОА.....	55
3.1.1	Синтез УНТ с напыленным никелевым катализатором.....	55
3.1.2	Синтез УНТ в порах мембран АОА с использованием метода электрохимического осаждения катализатора.....	59
3.1.3	Синтез композитов УНТ@АОА с использованием катализатора, приготовленного золь-гель методом	60
3.2	Синтез композитов УНТ@TiO ₂ -НТ	63
3.2.1	Синтез композитов УНТ@TiO ₂ -НТ с использованием катализатора, приготовленного золь-гель методом	63
3.2.2	Синтез композитов УНТ@TiO ₂ -НТ с напыленным никелевым катализатором.....	64
3.3	Выводы.....	65
4	АТТЕСТАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ.....	67
4.1	Исследование полученных материалов методом СЭМ.....	67
4.1.1	Аттестация композитов УНТ@АОА.....	67
4.1.2	Аттестация композитов УНТ@TiO ₂ -НТ	73
4.2	Исследование электродов на основе TiO ₂ -НТ и УНТ@TiO ₂ -НТ методом импедансной спектроскопии	82
4.3	Исследование УНТ методом рамановской спектроскопии	87
4.4	Выводы.....	91
5	БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ.....	93
5.1	Безопасность жизнедеятельности.....	93
5.1.1	Характеристика рабочего места	93
5.1.2	Электробезопасность	93
5.1.3	Условия труда.....	94

5.1.4 Пожарная безопасность	95
5.2 Природопользование и охрана окружающей среды.....	95
5.2.1 Электромагнитное воздействие ПЭВМ	96
5.2.2 Акустическое воздействие	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	99
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	101

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

УНТ – углеродные нанотрубки;

ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки;

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки;

АОА – анодированный оксид алюминия;

УНТ@АОА – композит на основе углеродных нанотрубок и анодированного оксида алюминия;

УНТ@TiO₂-НТ – композит на основе углеродных нанотрубок и нанотубулярного диоксида титана;

CVD – химическое осаждение из газовой фазы;

ПГС – парогазовая смесь;

УЗ – ультразвук;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование существующих и разработка новых технологий невозможно представить без создания новых функциональных и конструкционных материалов. Одними из таких являются углеродные нанотрубки (УНТ) и композиты на их основе. Потенциальные области применения указанных материалов многообразны и постоянно расширяются. Выполненный литературный поиск показал, что в настоящее время наиболее перспективными являются композиты на основе анодированного оксида алюминия (АОА) и нанотубулярного диоксида титана (TiO_2 -НТ).

Нанопористые структуры анодированного оксида алюминия применяются в качестве функциональных матриц, которые лежат в основе различных наноустройств. Осаждая в поры АОА органические и неорганические материалы, формируют фильтры, детекторы, массивы квантовых точек и нанонитей, элементы наноэлектроники и т.п. В частности, перспективным представляется получение эффективных эмиттеров на базе УНТ, которые обладают низкой работой выхода электронов и могут быть использованы при производстве холодных катодов. Описаны многочисленные попытки применения композитов на основе углеродных нанотрубок и анодированного оксида алюминия (УНТ@АОА) в качестве материала полевых эмиттеров и электродов суперконденсаторов.

Диоксид титана является одним из наиболее изучаемых материалов благодаря его свойствам, главным образом, таким как высокая фотокаталитическая активность, наряду с нетоксичностью, химической устойчивостью и низкой стоимостью. Материалы на основе TiO_2 уже нашли множество различных применений, например, расщепление воды, дезодорация и очистка воды и воздуха, создание самоочищающихся покрытий, бактериальное разложение, элементы солнечных батарей.

Несмотря на то, что диоксид титана обладает таким широким набором положительных качеств, фотокаталитическая эффективность TiO_2 недостаточно

высока для вытеснения существующих альтернативных технологий в данном направлении. В последнее время были предприняты большие усилия для решения этой проблемы, основное решение – легирование материалами, такими как SiO_2 , C, N, S, Cr, V, W и др.

При добавлении в структуру диоксида титана углеродных нанотрубок, которые повышают фотокаталитическую активность в видимом диапазоне из-за их уникальных электрических свойств, композиты на основе УНТ и диоксида титана (УНТ@TiO_2) становятся материалами для потенциальных применений в устройствах очищения загрязненной воды и воздуха, фотокатализа, фотоэлектрокатализа, радаров выделения водорода, фотовосстановления CO_2 , солнечных батарей и др. Такие материалы УНТ@TiO_2 были изготовлены с использованием различных методов, таких как синтез золь геля TiO_2 в присутствии углеродных нанотрубок, механическим перемешиванием, химическим осаждением из газовой фазы и электроформованием.

В настоящее время в научно-образовательном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» Уральского федерального университета ведется активная работа по получению и исследованию свойств таких наноматериалов. В частности, разработаны методы получения наноструктурированных материалов на основе оксидов переходных металлов, а также вышеупомянутых УНТ.

Все вышесказанное создало предпосылки для проведения на базе НОЦ НАНОТЕХ разработок по получению композиционных материалов на основе наноструктурированных слоев Al_2O_3 и TiO_2 с многостенными углеродными нанотрубками.

1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ (литературный обзор)

1.1 Методы синтеза композитов на основе УНТ и оксидов металлов

1.1.1 Методы синтеза УНТ в порах мембран АОО

Грядущая интеграция нанoeлектроники с традиционной электроникой, а также создание новых приборов и устройств требуют разработки такой технологии, чтобы углеродные нанотрубки (УНТ) могли расти в виде высокоупорядоченных структур или локализованных в специально отведенных местах подложки с предварительно нанесенным катализатором [1].

Для матричного синтеза нанотрубок наиболее часто используют поликарбонатные мембраны и пористый оксид алюминия. Поры заполняют электрохимическим методом, осаждением из растворов и др. способами. При темплатном синтезе в пористом материале можно синтезировать наностержни и нанотрубки.

В работе [2] для выращивания высокоупорядоченных УНТ предлагается на выбранной площади кремниевой пластины сформировать темплату, анодированную Al_2O_3 . При анодировании использовался высокочистый алюминий в растворе серной кислоты при $0^\circ C$ и концентрации 0,3 М при постоянном напряжении 25 В. Высокая плотность нанополостей с заданным диаметром может быть получена самоорганизацией пор в оксиде алюминия путем изменения таких условий анодирования, как приложенное напряжение, время и изменение концентрации используемого раствора кислоты.

Упорядоченные УНТ были выращены [2] из пор в пленке оксида алюминия, полученных при анодировании в виде однородных двумерных регулярных рядов. УНТ были выращены путем каталитического пиролиза с использованием смеси газов C_2H_2 и N_2 . Число стенок УНТ контролировалось вариацией состава питающего газа.

В работе [1] отмечается, что получены УНТ с различным числом стенок, но с одним и тем же диаметром. Длина УНТ контролировалась толщиной анодированного оксида алюминия (АОА), нанесенного на кремниевую подложку. На рисунке 1.1 показаны матрицы АОА на кремниевой подложке с различной длиной упорядоченных пор: 500 нм – слева и 1000 нм – справа. Поры в оксиде алюминия могут быть заполнены следующими металлами, служащими катализаторами для роста УНТ – Ni, Au, Ag, Co и др. (рисунок 1.2).

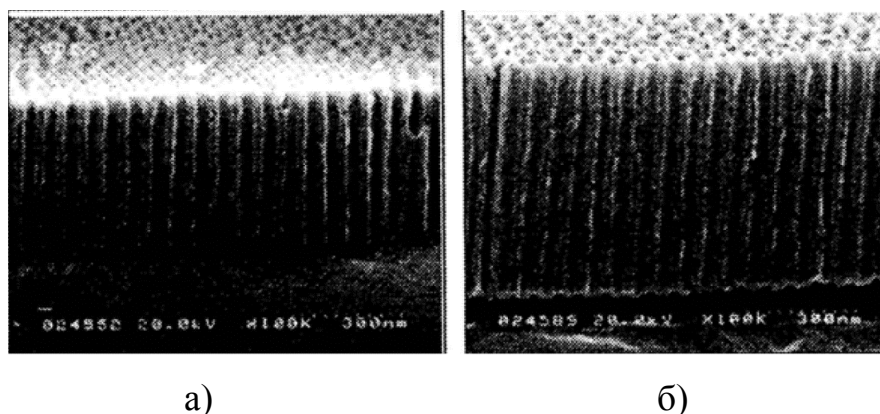


Рисунок 1.1 – Матрицы АОА с различной длиной пор: а) 500 нм; б) 1000 нм [1]

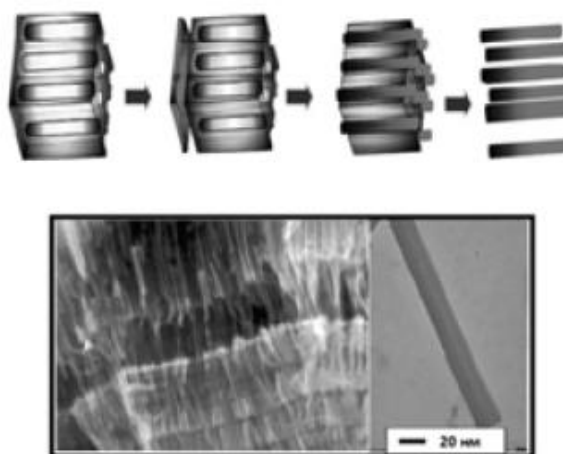


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение пор в оксиде алюминия, процесс их заполнения при электроосаждении и вид синтезированных волокон (сверху) [3]

Обычно УНТ, полученные матричным методом, открыты с обоих концов и по диаметру несколько меньше пор мембраны. Чем больше диаметр пор

матрицы, тем вероятнее отклонение диаметра получаемых УНТ от диаметра пор. Согласно данным работы [4], при диаметре пор 180 – 220 нм диаметр УНТ составляет 50 – 220 нм. Нанотрубки, растущие со дна пор, повторяют их диаметр, а растущие с внешней поверхности мембраны или со стенок соответствуют диаметру частиц катализатора.

Мембраны позволяют получать УНТ особого вида: в форме высокоупорядоченных массивов, соединенные вдоль оси УНТ, Y-образные УНТ (трубки повторяют форму пор), а также трубки в трубках [4]. Пористые мембраны можно использовать для получения нанотрубок из различных материалов, а также слоистых нанотрубок [4]. Матричный метод с использованием оксида алюминия пригоден для применения в кремниевой технологии. Тонкую пленку алюминия напыляют в вакууме непосредственно на кремний и подвергают анодированию. Затем на дно пор наносят металл-катализатор и выращивают УНТ внутри пор. Для выравнивания длин УНТ (удаления выходящих над поверхностью мембраны кончиков) предложено обрабатывать их ультразвуком в спиртовой или водной среде.

1.1.2 Методы синтеза композитов УНТ@TiO₂-НТ

Существует множество различных способов получения композиционных материалов на основе наноструктурного диоксида титана и углеродных нанотрубок, которые являются совокупностью методов синтеза составляющих компонентов и их совмещения. К методам получения фотокаталитического диоксида титана относятся [5]: химическое осаждение из газовой фазы [6], спрей-пиролиз [7], электроосаждение [8], напыление [9], золь-гель метод [10], гидротермальный синтез, анодирование и др. [5].

К основным методам синтеза УНТ относятся испарительные методы и химическое осаждение из газовой фазы (подробнее см. раздел 1.2). Наиболее распространенным является метод каталитического пиролиза, который является экономически выгодным и наиболее продуктивным.

В большинстве работ разных исследовательских групп [11-14] представлен метод получения композиционного материала УНТ@TiO₂-НТ, основывающийся на CVD методе формирования УНТ и золь-гель или гидротермальном синтезе наночастиц диоксида титана. В зависимости от способа совмещения методов синтеза таких наноматериалов получают композиты определенной морфологии [15], где наночастицы имеют форму нитей, сфер, трубок. Крайне редко встречаются работы с кабель-подобными структурами [16-20], в которых внутри трубок диоксида титана находятся проводящие каналы из углеродных нанотрубок. Однако в этих работах описывается объемный метод получения нанопористого диоксида титана. На рисунке 1.3 представлено СЭМ и ПЭМ изображение полученных материалов.

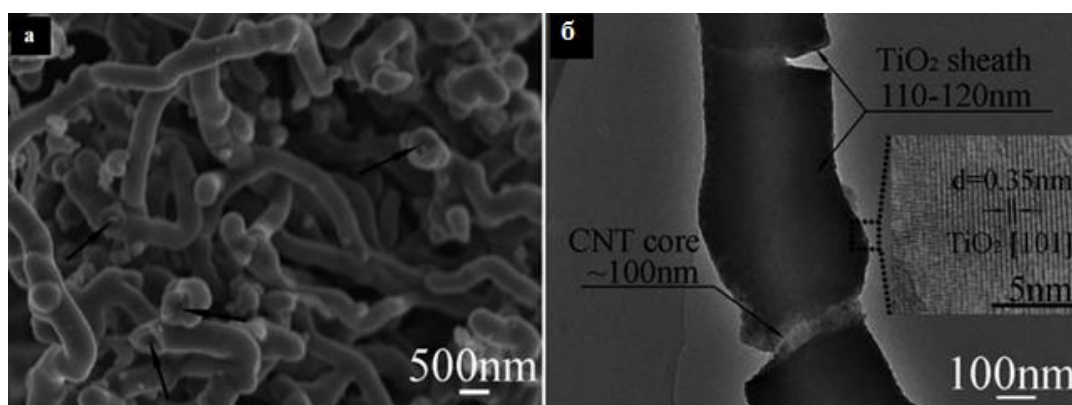


Рисунок 1.3 – СЭМ изображение (а) композита УНТ@TiO₂-НТ и ПЭМ изображение (б) полученного материала [16]

Недостаток такого способа заключается в отсутствии четкой направленности проводящих каналов и, как следствие, в снижении общей эффективности сформированной архитектуры. Использование электрохимического анодирования металлического титана с получением упорядоченной структуры нанотубулярного оксида и рост углеродных нанотрубок во внутренних полостях трубок TiO₂, как нам кажется, является предпочтительным в целях повышения эффективности использования генерируемых электронов.

1.2 Получение, свойства и применение УНТ

1.2.1 Общие сведения об УНТ

Углеродные нанотрубки (УНТ) – это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена. Пример ОУНТ изображён на рисунке 1.4.



Рисунок 1.4 – Нанотрубка с хиральностью (10,10) (конфигурация «Кресло») [21]

Идеальная УНТ представляет собой цилиндр, полученный при сворачивании графитовой плоскости. Наиболее распространенным является представление нанотрубки двумя целыми числами (n,m) . Сумма этих чисел равняется числу шестиугольников, составляющих диаметр цилиндра. Трубы $(n,0)$, в которых две гексагональные связи ориентированы вдоль оси цилиндра, и трубы (m,m) , в которых две связи перпендикулярны оси цилиндра, являются нехиральными трубами. Остальные трубки имеют спиральный характер.

В экспериментальных условиях формируются однослойные или многослойные, состоящие из нескольких вложенных друг в друга цилиндров трубчатые структуры (m,m) конфигурации или близкие к $(n,0)$ конфигурации. Обычно концы труб закрыты полиэдрами, полусферами и граничные атомы связаны с атомами водорода [21].

Существует ограниченное число схем, с помощью которых из графитового слоя можно выстроить нанотрубку. Рассмотрим точки A и A' на рисунке 1.2а. Вектор, соединяющий A и A' определяется по формуле (1.1) [22]:

$$C_h = n \cdot a_1 + m \cdot a_2, \quad (1.1)$$

где n, m – целые числа (хиральные индексы), a_1, a_2 – единичные вектора в графитовой плоскости.

Трубка образуется при сворачивании графитового слоя и соединении точек A и A' . Тогда она определяется единственным образом вектором C_h . Диаметр трубки d определяется по формуле (1.2):

$$d = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{3 \cdot (n^2 + n \cdot m + m^2)}, \quad (1.2)$$

где a – межатомное расстояние в плоской углеродной сетке (0,1421 нм) решетки.

Угол хиральности нанотрубки определяют количественно, как показано на рисунке 1.5б и 1.5в. Угол определяется по формуле (1.3):

$$\theta = \arctan \left[-\sqrt{3} \frac{m}{2n + m} \right] \quad (1.3)$$

Можно выделить два предельных случая: нанотрубки типа кресло (armchair) и зигзаг (zigzag). Трубки типа «зигзаг» определяются углом $\theta = 0^\circ$,

что соответствует вектору $(n, m) = (n, 0)$. В ней связи C-C идут параллельно оси трубки.

Структура типа «кресло» характеризуется углом $\Theta = \pm 30^\circ$, соответствующему вектору $(n, m) = (2n, -n)$ или (n, n) . Эта группа трубок будет иметь C-C связи, перпендикулярные оси трубки. Остальные комбинации формируют трубки хирального типа, с углами $0^\circ < \Theta < 30^\circ$. Как видно из рисунка 1.5в, шаг спирали P зависит от угла Θ .

Одиночная трубка обычно называется однослойной нанотрубкой (ОСНТ). Известный наименьший диаметр нанотрубки 0,7 нм, что является диаметром молекулы фуллерена C_{60} [23].

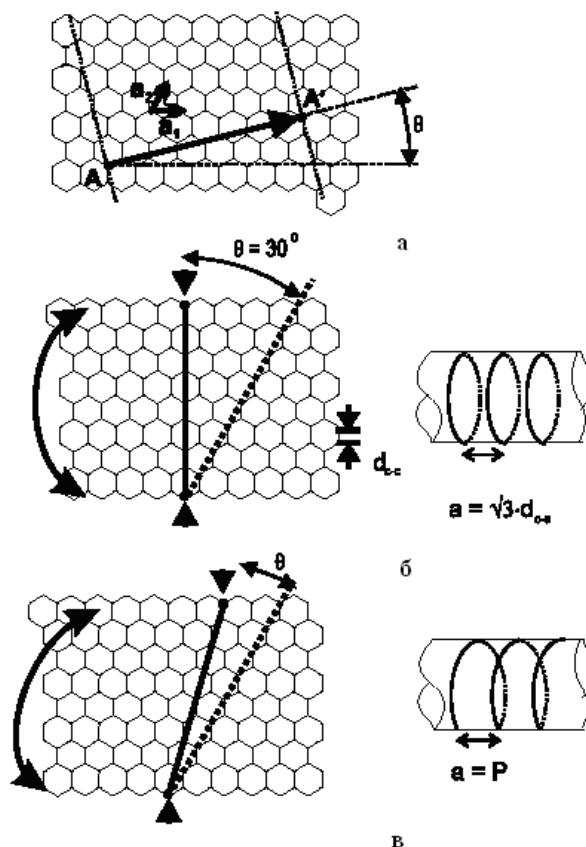


Рисунок 1.5 – Виды схем формирования графитового слоя:

- а) – скручивание графитовых плоскостей в цилиндр, соединяя точку А с А’;
- б) – трубка типа «кресло» ($C_n \equiv (4,4)$); в) – Шаг P зависит от угла Θ [23]

По сравнению с однослойными УНТ, многослойные нанотрубки обладают значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Это разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлении. Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок представлены на рисунке 1.6 [24]. Структура типа "русской матрешки" (russian dolls) (рисунок 1.6а) представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных цилиндрических нанотрубок. Другая разновидность этой структуры, показанная на рисунке 1.6б, представляет собой совокупность вложенных друг в друга коаксиальных призм. Наконец, последняя из приведенных структур (рисунок 1.6в) напоминает свиток (scroll). Для всех приведенных структур характерно значение расстояния между соседними графитовыми слоями, близкое к величине 0,34 нм, присущей расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита. Реализация той или иной структуры в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза нанотрубок.

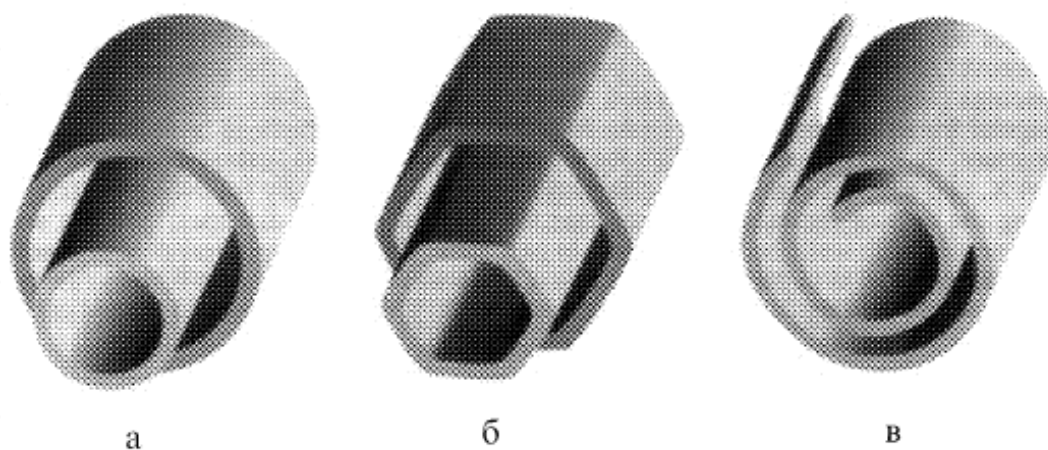


Рисунок 1.6 – Модели поперечных структур многослойных нанотрубок [24]:

а) – «русская матрешка»; б) – шестигранная призма; в) – свиток

УНТ обладают уникальными свойствами, благодаря которым они и ценятся в научном сообществе. Сочетание некоторых свойств УНТ, делает их

перспективным материалом для нанoeлектроники. В таблице 1.1 приведены сравнительные характеристики нанотрубок.

Таблица 1.1 – Основные характеристики нанотрубок [25]

Свойства	Однослойные нанотрубки	Сравнение с известными данными
Характерный размер	Диаметр от 0.6 до 1.8 нм	Предел электронной литографии 7 нм
Плотность	1.33 – 1.4 г/см ³	Плотность алюминия 2.7 г/см ³
Прочность на разрыв	45 ГПа	Самый прочный сплав стали разламывается при 2 ГПа
Упругость	Упруго изгибается под любым углом	Металлы и волокна из углерода ломаются по границам зерен
Плотность тока	Оценки дают до 1ГА/см ²	Медные провода выгорают при 1МА/см ²
Автоэмиссия	Активируются при 1 – 3 В при расстоянии 1 мкм	Молибденовые иглы требуют 50 – 100 В, и недолговечны
Теплопроводность	Предсказывают до 6000 Вт/м·К	Чистый алмаз имеет 3320 Вт/м·К
Стабильность по температуре	До 2800°С в вакууме и 750°С на воздухе	Металлизация в схемах плавится при 600 - 1000°С

Благодаря своим уникальным свойствам УНТ имеют достаточно широкое применение. В нанoeлектронике – создание полупроводниковых гетероструктур, т.е. структур типа металл/полупроводник или стык двух разных полупроводников. В процессе роста нанотрубки создаётся в ней структурный дефект (заменяется один из углеродных шестиугольников пятиугольником и семиугольником). Тогда одна часть нанотрубки будет металлической, а другая – полупроводником [26].

Необычные электрические свойства нанотрубок делают их одним из основных материалов нанoeлектроники. Уже сейчас созданы опытные образцы полевых транзисторов на основе одной нанотрубки: прикладывая запирающее напряжение в несколько вольт, ученые научились изменять проводимость однослойных нанотрубок на 5 порядков [22].

Разработано уже и несколько применений нанотрубок в компьютерной индустрии. Созданы и опробованы прототипы тонких плоских дисплеев, работающих на матрице из нанотрубок [27]. УНТ закрепляют на катоде и ориентируют в направлении анода. Если на электроды подать напряжение соответствующей полярности, нанотрубка заряжается отрицательно, линии электрического поля вблизи заряженной нанотрубки искривляются и в окрестности острия нанотрубки напряженность поля становится огромной, причем тем больше, чем тоньше нанотрубка. Такое локальное поле может вырывать электроны из нанотрубки. Под действием внешнего поля летящие электроны формируются в пучок. Этот эффект, называемый автоэлектронной эмиссией, кроме дисплеев, используется для создания выпрямителей [27].

Чтобы с помощью автоэлектронной эмиссии получить изображение, на аноде закрепляют люминофор. Электронный удар возбуждает молекулы люминофора, которые затем переходят в основное состояние, излучая фотоны [27].

УНТ нашли также своё применение в борьбе за здоровье человека: китайские ученые использовали нанотрубки для очистки питьевой воды от свинца [28].

Совершенно случайно учёными было найдено другое необычное применение нанотрубок. Во время изучения нанотрубки, при попытке сфотографировать её с помощью обычного фотоаппарата со вспышкой, блок нанотрубок при свете вспышки издал громкий хлопок и, ярко вспыхнув, взорвался. Следовательно, возможно использование их в качестве детонаторов для подрыва боезарядов [28].

Методы получения УНТ можно легко разделить на две группы по механизму их формирования – испарительные методы и методы химического осаждения из газовой фазы.

1.2.2 Испарительные методы получения УНТ

Катодное распыление. На сегодняшний день, данный метод используется для промышленного нанесения плёнок из электропроводящего материала [29]. Принципиальная схема установки приведена на рисунке 1.7.

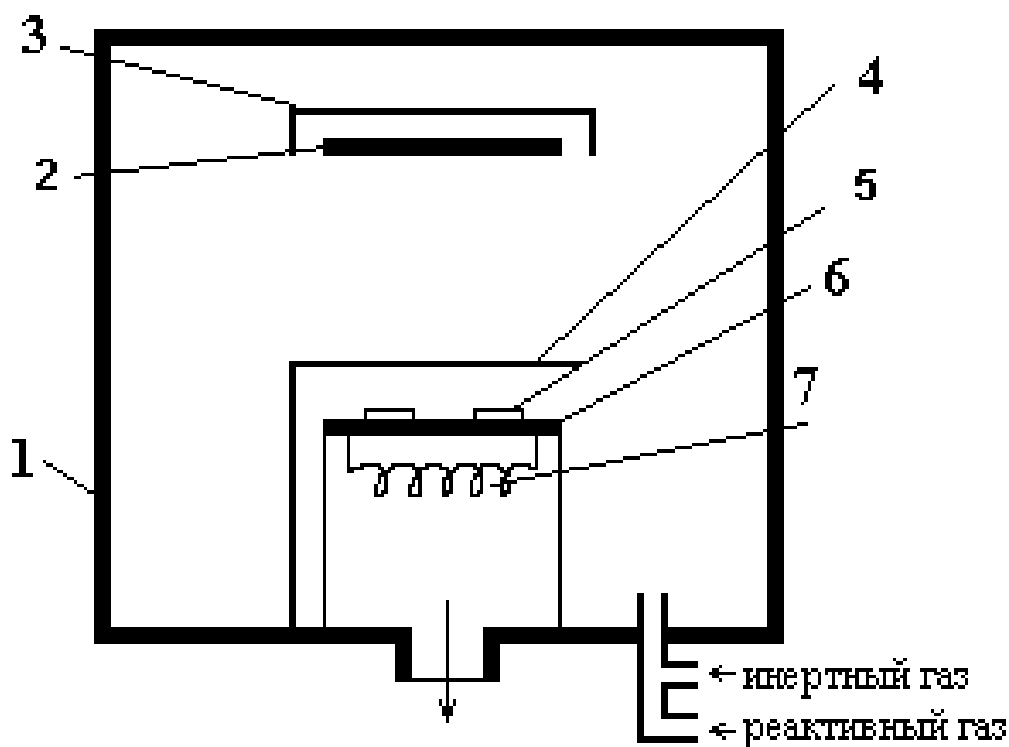


Рисунок 1.7 – Схема установки для нанесения покрытий катодным распылением: 1 – камера; 2 – катод; 3 – заземленный экран; 4 – заслонка; 5 – подложка; 6 – заземленный анод; 7 – резистивный нагреватель подложки [29]

Метод осуществляется следующим образом. Герметичный объем, содержащий анод и катод, откачивают до давления 10^{-4} Па, после чего производят напуск инертного газа. Для зажигания тлеющего разряда между катодом и анодом подается высокое напряжение 1-10 кВ. Положительные ионы

инертного газа, источником которых является плазма тлеющего разряда, ускоряются в электрическом поле и бомбардируют катод, вызывая его распыление. Распыленные атомы попадают на подложку и оседают в виде тонкой пленки [29].

Преимущества метода катодного распыления следующие:

- безынерционность процесса;
- низкие температуры процесса;
- возможность получения пленок тугоплавких металлов и сплавов (в том числе и многокомпонентных);
- сохранение стехиометрического исходного материала при напылении;
- возможность получения равномерных по толщине пленок;
- низкая скорость осаждения (0,3-1 нм/с).

Метод имеет недостатки:

- загрязнение пленок рабочим газом вследствие проведения процесса при высоких давлениях;
- низкая степень ионизации осаждаемого вещества.

Данный метод может быть осуществлен и по диодной схеме распыления [29]. Диодная установка для напыления состоит из двух плоских электродов, расположенных параллельно и отстоящих друг от друга на расстоянии 5-15 см. Катод изготавливают из напыляемого материала. Он электрически изолирован и соединен с отрицательным полюсом высоковольтного выпрямителя. Анод, он же и подложкодержатель, обычно находится под потенциалом земли. Камера предварительно откачивается до давления 10^{-3} Па и на катод подается потенциал 3-5 кВ. При определенном напряжении, которое зависит от геометрии электродов, расстояния между ними и давления газа, происходит пробой и возбуждается в инертном газе тлеющий разряд постоянного тока. Положительные ионы, ускоренные в прикатодной области, бомбардируют и распыляют поверхность катода – напыляемого материала. Поток распыленных атомов осаждается на подложке в виде тонких пленок. Незначительные скорости осаждения (0,01 мкм/мин), обусловлены

низкой плотностью ионного тока на катоде, и невысокий вакуум ограничивают применение метода. Кроме того, эмитированные катодом и ускоренные в электрическом поле (2 – 5 кэВ) электроны интенсивно бомбардируют анод и размещенные на нем подложки, вызывая их перегрев и формирование в них радиационных дефектов [29].

По данному методу могут быть получены УНТ при термическом распылении графитового электрода в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере гелия [30]. Этот метод, как и метод лазерного распыления, лежащий в основе эффективной технологии получения фуллеренов, позволяет получать нанотрубки в количестве, достаточном для детального исследования их физико-химических свойств.

Трубка может быть получена из протяженных фрагментов графита, которые далее скручиваются в цилиндр. Для образования протяженных фрагментов необходимы специальные условия нагрева графита. Оптимальные условия получения нанотрубок реализуются в дуговом разряде при использовании электролизного графита в качестве электродов.

Среди различных продуктов термического распыления графита (фуллерены, наночастицы, частицы сажи) небольшая часть приходится и на многослойные нанотрубки, которые частично прикрепляются к холодным поверхностям установки, частично осаждаются на поверхности вместе с сажей.

Однослойные нанотрубки образуются при добавлении в анод небольшой примеси Fe, Co, Ni, Cd (т.е. добавлением катализаторов). Изменение параметров процесса и конструкции установки ведет к изменению эффективности процесса и состава продукта. Выход годных в различных модификациях колеблется от 20% до 80%, тем не менее, нанотрубки растут достаточно короткие, а в случае ОСНТ наблюдаются множественные дефекты.

Метод лазерного испарения. Данный метод является улучшением метода катодного распыления и может использоваться для напыления в вакууме тонких плёнок любого материала [31].

Методом лазерного испарения легко напыляются большинство металлов и их сплавов. Металлы с высокой температурой плавления (W, Mo, Ta, Nb и др.) требуют больших энергетических затрат, да и круг возможных способов испарения ограничен, поэтому способ лазерного испарения особенно эффективен при изготовлении пленок из этих металлов. Особенностью лазерного испарения может быть некоторая диссоциация соединений на основе селена, мышьяка, окислов железа, кремния и титана. Восполнение недостающего элемента можно обеспечить испарением из дополнительной мишени либо подбором параметров испарения и условий для конденсации. Чтобы получить окислы в пленочном состоянии на подложке, распыление необходимо проводить в среде кислорода [31].

Упрощенная схема лазерной напылительной установки изображена на рисунке 1.8. Основными деталями технологической оснастки являются мишени 3 и подложка 4, на поверхность, которой конденсируется вещество, испаренное лазером.

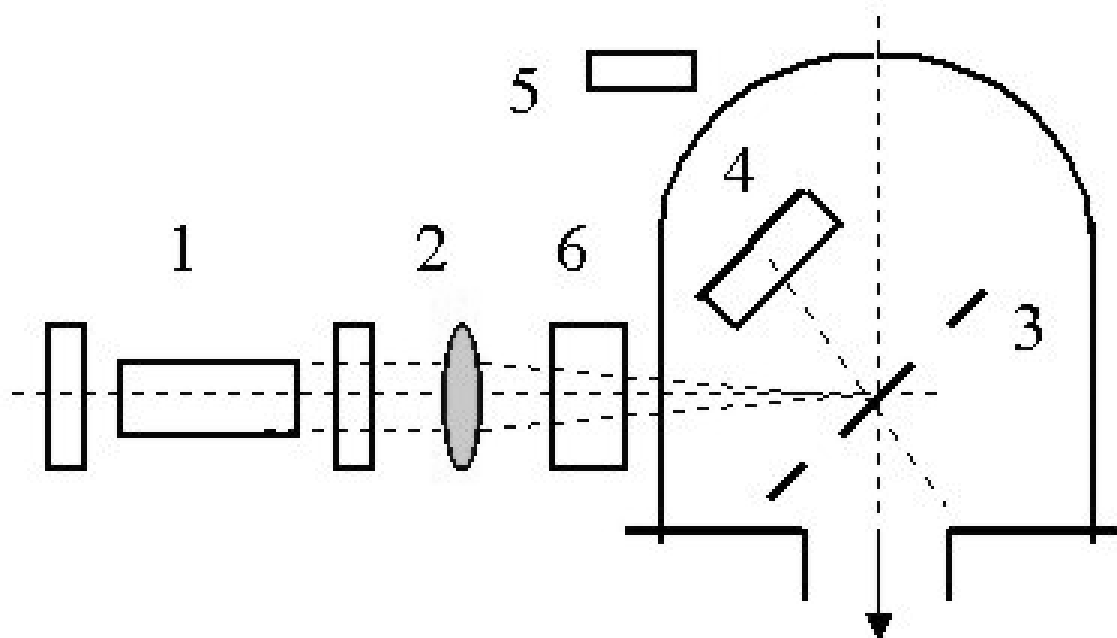


Рисунок 1.8 – Схема лазерной напылительной установки: 1 – лазер; 2 – фокусирующая линза; 3 – сменные мишени; 4 – подложка с нагревателем; 5 – система контроля за процессом; 6 – система сканирования [32]

Как альтернатива выращиванию нанотрубок методом дугового испарения графита, можно рассматривать и данный метод [32]. В данном методе синтезируются в основном ОУНТ при испарении смеси углерода и переходных металлов лазерным лучом из мишени, состоящей из сплава металла с графитом. По сравнению с методом дугового разряда, прямое испарение позволяет обеспечить более детальный контроль условий роста, проводить длительные операции и производить нанотрубки с большим выходом годных и лучшего качества. Фундаментальные же принципы, лежащие в основе производства нанотрубок методом лазерного испарения такие же, как и в методе дугового разряда: атомы углерода начинают скапливаться и образовывать соединение в месте нахождения частиц металлического катализатора. В результате при лазерном испарении образуются исключительно ОУНТ с большим процентом выхода.

1.2.3 Химическое осаждение из газовой фазы

Исходя из названия метода, его суть заключается в газовой реакции с целью получения необходимого вещества. К данному методу могут быть отнесены методы эпитаксии, формирование оксидных и поликристаллических плёнок, формирование аморфных плёнок [33].

Любое химическое осаждение подразумевает под собой либо катализ в классической его форме, либо автокатализ, либо инициация реакции внешним нехимическим воздействием. Принципиальная схема любой установки газофазного осаждения выглядит следующим образом (рисунок 1.9) [33].

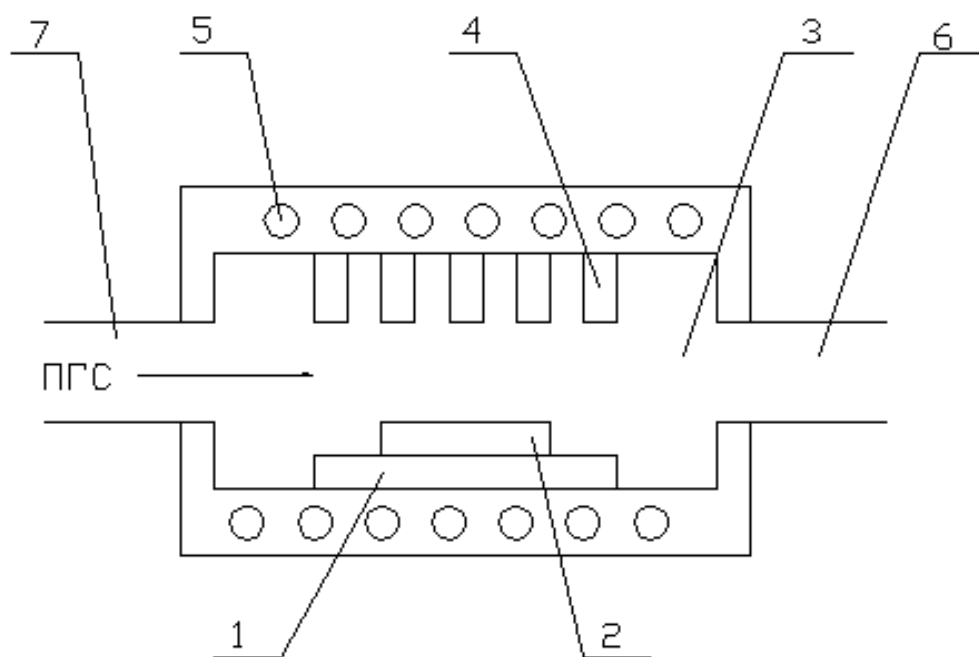


Рисунок 1.9 – Принципиальная схема установки химического осаждения из газовой фазы. 1 – подложкодержатель; 2 – подложка; 3 – реакционный объём; 4 – инициатор химической реакции; 5 – нагреватель реакционного объёма; 6 – канал откачки реакционного объёма; 7 – канал подачи парогазовой смеси (ПГС) [34]

После помещения подложки в реакционный объём на подложкодержатель он откачивается через канал 6 и нагревается нагревателем 5. Нагреватель 5 может быть, как резистивным, так и ламповым, либо СВЧ-индуктором и предназначен для нагрева реакционного объёма, либо нагрева самой подложки. Подложкодержатель предназначен помимо фиксации подложки в реакторе, еще и для контроля и обеспечения необходимой температурой и температурным профилем подложки. Подложкодержатель может, как увеличивать температуру подложки относительно температуры реакционного объёма, так и уменьшать её. Увеличение температуры подложки осуществляется либо дополнительным нагревателем, излучательным или резистивным, либо подложкодержатель играет роль линзы для фокусировки тепловой энергии. Уменьшение температуры подложки может осуществляться водным или воздушным

охлаждением подложкодержателя, либо он сам может являться радиатором для подложки.

После того как реакционный объём достиг необходимого распределения температуры, камера, через канал 7, продувается инертным газом (при необходимости к инертному газу может быть добавлен газ-восстановитель, например, водород) и осуществляется подача реакционной парогазовой смеси (ПГС). Реакция в камере инициируется либо подложкой, либо температурным профилем, либо инициатором 4, либо примесью вещества в ПГС или на подложке, либо комбинацией этих факторов. Под инициатором химической реакции понимается источник внешнего воздействия, инициирующего реакцию [33].

Существует две основные последовательности прохождения химической реакции. Первая – это механизм газ-твёрдое тело, при реализации такого типа реакции образование вещества из ПГС происходит прямо в газовой фазе. Такой механизм используется для описания формирования аморфных и поликристаллических плёнок. Вторая последовательность – это механизм газ-жидкость-твёрдое тело, при реализации такого типа реакции ПГС распадается на компоненты, из которых, один или несколько адсорбируются на поверхность и диффундируют по ней, агрегируясь в капли, которые отверждаются на поверхности подложки, образуя формируемую плёнку. Такой механизм используется для описания эпитаксиальных процессов формирования плёнок.

После проведения реакции камера вновь продувается инертным газом (с добавкой восстановителя при необходимости), и либо подготавливается к новой реакции с имеющейся подложкой, либо охлаждается и из неё удаляется подложка.

Плазмоиндуцированный рост УНТ. Метод плазмоиндуцированного химического осаждения состоит в формировании плёнки за счёт пиролиза газообразного химического соединения в потоке, в условиях атом-ионного превращения. Неравновесная низкотемпературная плазма имеет температуру вплоть до миллиона градусов, и именно она активирует пиролиз ПГС [33].

Принцип работы установки плазмоиндуцированного химического осаждения (рисунок 1.10) по своей сути никак не отличается от установки химического осаждения из газовой фазы, где в качестве инициатора химической реакции используется плазма.

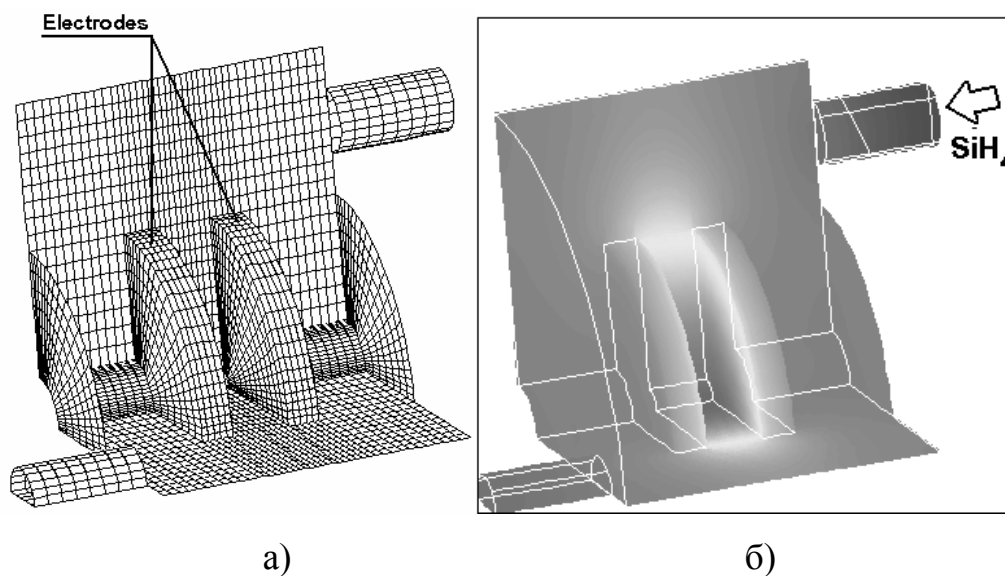


Рисунок 1.10 – Реактор установки плазмоиндуцированного осаждения аморфного гидрогенизированного кремния (а – схема реактора; б – профиль иницирующего воздействия) [34]

Этот метод может быть применён для выращивания УНТ. Особенностью данного метода получения нанотрубок является наличие инициатора химической реакции в виде источника СВЧ-плазмы [33].

Реактором (рисунок 1.11) является кварцевая труба, диаметром 10 см, с отверстиями подачи ПГС и откачки. Для инициации роста нанотрубок используется стандартная СВЧ-плазма. Источник плазменного разряда состоит из медной катушки, намотанной на кварцевую трубу со стороны подачи ПГС. Работа с плазмой осуществляется в емкостном режиме с внутренней стенкой печи, действующей как на электрод, и катушку так и на контр-электрод. Это создаёт плазму низкой плотности, которая распространяется далее внутрь кварцевой трубки и достигает образца в центре реактора на расстоянии 40 см от

катушки. Образец подвергается плазменному нелокальному нагреву, что подтверждается термопарой расположенной на подложкодержателе [34].

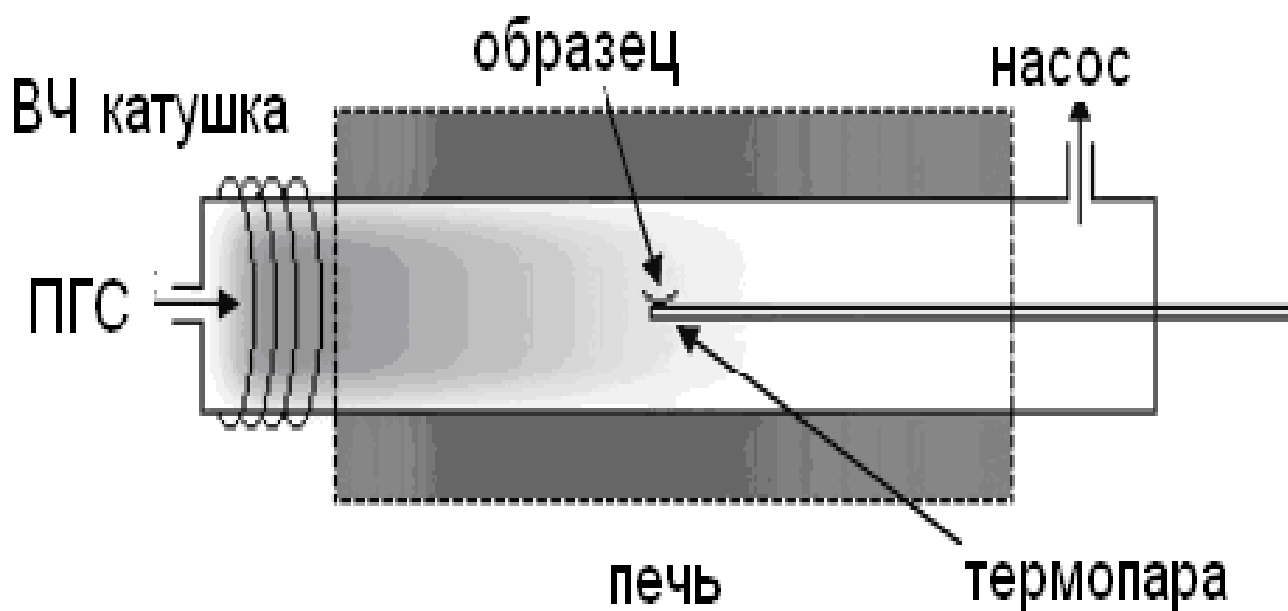


Рисунок 1.11 – Схематическое изображение установки для синтеза нанотрубок [34]

Каталитический пиролиз. Метод каталитического пиролиза основан на том, что газообразный источник углерода подвергается пиролизу, для того чтобы расщепить молекулу на реакционно-активный атомарный углерод. Далее происходит его адсорбция на разогретый катализатор, предназначенный для роста УНТ. Нанотрубки образуются только при строго соблюдаемых параметрах [22]. Точное воспроизведение направления роста нанотрубок и их позиционирование на нанометровом уровне может быть достигнуто, только используя метод каталитического пиролиза. Возможен также точный контроль диаметра нанотрубок и их скорости роста. В зависимости от диаметра частиц катализатора могут расти исключительно одностенные либо многостенные УНТ [35].

Смесь катализатора с углеводородом распыляется в реакционную камеру либо направленным потоком аргона, либо с использованием ультразвукового распылителя. Полученный аэрозоль с потоком аргона поступает в кварцевый реактор. В зоне печи предварительного нагрева аэрозольный поток

прогревается до температуры ~ 250 °С, происходит испарение углеводорода и начинается процесс разложения металлсодержащей соли. Далее аэрозоль попадает в зону печи пиролиза, температура в котором составляет 900 °С.

При этой температуре происходит процесс образования микро- и наноразмерных частиц катализатора, пиролиз углеводорода, образование на частицах металла и стенках реактора различных углеродных структур, в том числе нанотрубок. Затем газовый поток, двигаясь по реакционной трубе, поступает в зону охлаждения. Продукты пиролиза осаждаются в конце зоны пиролиза на охлаждаемом водой медном стержне. Впрочем, необязательно присаживать к углеводородам катализатор, а можно просто помещать с установку подложку с катализатором, на котором и будут расти нанотрубки.

Авторы работы [35] устанавливают зависимость, что с ростом температуры диаметр нанотрубок уменьшается.

1.3 Метод анодирования для получения наноструктурированных слоев оксидов металлов

1.3.1 Анодное окисление алюминия

Оксидирование – процесс получения на поверхности металла искусственной пленки, состоящей в основном из оксидов обрабатываемого металла [36].

Причиной устойчивости алюминия и его сплавов к коррозии является наличие оксидной пленки, образующейся в момент взаимодействия металла с воздухом. Толщина такой пленки может составлять 2.5 – 10 нм. Из-за поверхностного оксида меняются поверхностные свойства алюминия: твердость, износостойкость, электрическая проводимость и т.д. Таким образом, модификация оксида, обладающего перечнем привлекательных свойств, путем различных методов получения, является одним из перспективных направлений исследования и технологии получения новых материалов.

Для того чтобы получать оксидные слои в контролируемых условиях применяют анодное окисление (анодирование). Это электрохимический процесс, обеспечивающий образование оксида на поверхности металлов (в т.ч. алюминия) и полупроводников за счет анодной поляризации в кислородсодержащих водных средах с ионной проводимостью [37].

Тип анодной пленки оксида, образующейся на алюминии, когда тот играет роль анода, зависит от многих факторов, самый важный из которых есть тип электролита. Условное разделение по типу электролита на три группы объясняется закономерностями в характере протекания процесса, свойствах и толщине получаемого АОА.

АОА, получаемый в растворах слаборастворяющих кислот значительно отличается по толщине, которую можно достичь, и по параметрам, которые позволяют контролировать рост этой толщины. Известно, что помимо температуры электролита рост барьерного оксида ограничивается лишь величиной приложенного напряжения [38]. В то же время толщина пористого слоя зависит от плотности текущего тока и времени.

Допустимый максимум для барьерного слоя ограничивается напряжением до величины соответствующей пробою оксида алюминия. Максимальная толщина для таких пленок достигается при напряжении 500 – 700 В, что соответствует 700 – 1000 нм.

Известно, что АОА состоит из двух слоев: прилежащего к металлу сплошного тонкого слоя, называемого барьерным, и внешнего пористого слоя значительной толщины (рисунок 1.12).

Такой оксид характеризуется большим количеством плотноупакованных параллельно друг другу пор, нормальных к поверхности алюминия и закрытых снизу тонким слоем барьерного оксида полусферической формы. Каждая пора и окружающая её область есть гексагональная ячейка. Эти ячейки организованы и имеют плотную структуру как у сот.

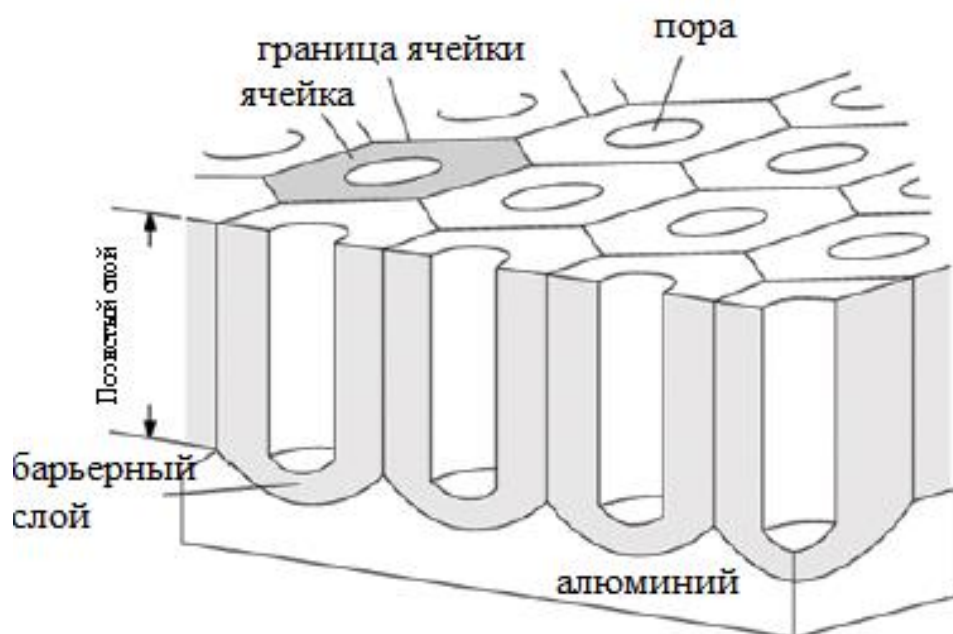


Рисунок 1.12 – Схематическое изображение идеальной структуры АОА в условиях, способствующих получению пористого оксида [39]

1.3.2 Анодное окисление титана

Существуют различные методы формирования наноструктурированного диоксида титана [39], но лишь немногие из них позволяют синтезировать нанотрубчатые структуры TiO_2 [41].

Путем анодного окисления металлического титана в присутствии растворяющего электролита синтезируются пленки диоксида титана (впервые получены данным методом в 1999 г. профессором Цвилингом). Такие пленки состоят из нанотрубок диоксида титана, ориентированных перпендикулярно металлической подложке. Диаметр этих трубок можно варьировать в пределах нескольких десятков нанометров в зависимости от параметров окисления.

В 2001 г. Граймс вместе с сотрудниками [42] впервые докладывают об образовании нанотрубок с помощью анодного окисления в электролите, содержащем фтористый водород (HF). Затем последовала целая серия исследований, направленных на поиск оптимального электролита и параметров процесса, в результате чего были достигнуты различные высоко-ориентированные

структуры из трубок диоксида титана: короткие и прямые [42], конические [43], удлиненные [44], гладкие [45, 46], прозрачные [47], высокоупорядоченные гексагональные [48, 49], трубки субмикронных размеров и диаметра [50], а также структуры из упорядоченных трубок разного размера [51, 52]. На сегодняшний день существуют три поколения нанотрубок TiO_2 , полученных электрохимическим окислением. При переходе от одного поколения к другому толщина оксидных пленок увеличивается. Этого можно достигнуть за счет контроля pH в течение всего процесса окисления. Для контроля pH в электролит добавляют компонент, поддерживающий фиксированное значение pH (сульфатный или фосфатный буферный раствор) [53]. Кроме того, чтобы снизить локальные флуктуации pH, можно использовать вязкий электролит, например, глицерин. В результате снижения локальных флуктуаций pH удалось вырастить пленки толщиной до 7 мкм, состоящие из нанотрубок с гладкими стенками диаметром 65 нм [54]. В работе [55] представлен процесс получения нанотубулярных структур TiO_2 . Предварительно образец (Ti-фольга) очищается, а затем анодируется при потенциостатическом режиме 25 В в течение 6 мин в электролите (pH 4,7), состоящем из безводного KF (0,58 % по массе), $\text{NaHSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (13,8 % по массе), и тринатрийцитратдигидрат ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5,9 % по массе). В результате получен массив упорядоченного канального анодного оксида титана (рисунок 1.13).

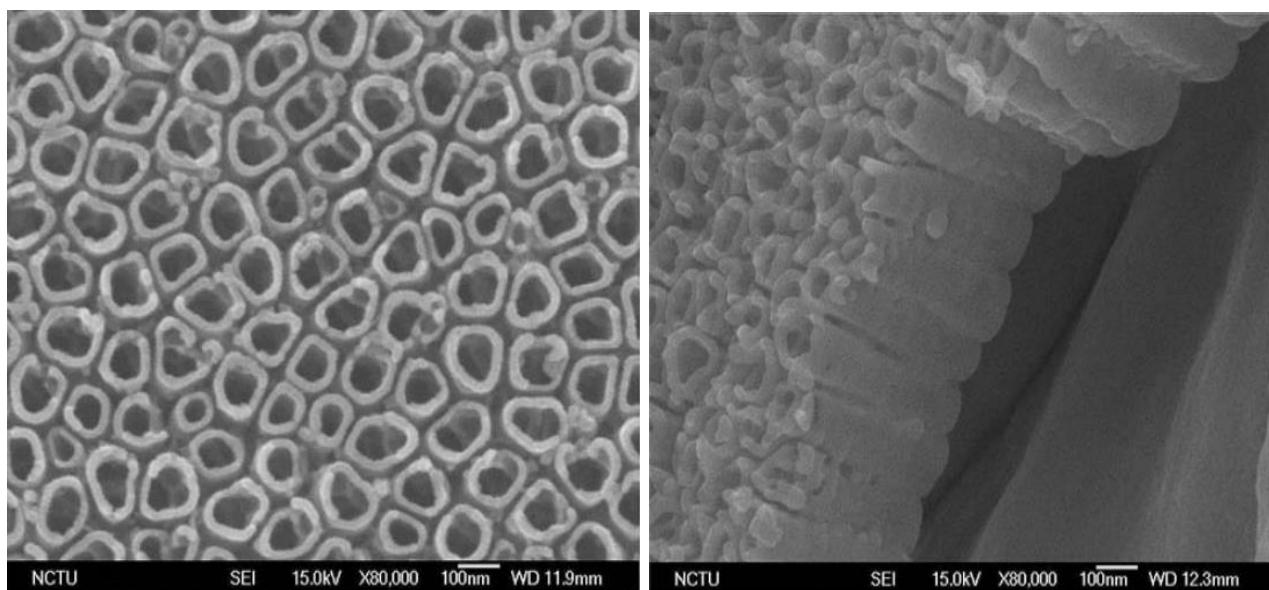


Рисунок 1.13 – РЭМ-изображения нанотрубок TiO_2 [55]

1.4 Применение композитов

Потенциальные области применения композитов на основе оксидов металлов и УНТ многообразны и постоянно расширяются.

Описаны многочисленные попытки применения композитов УНТ@АОА в качестве материала полевых эмиттеров. Причем двухслойные УНТ считаются лучше однослойных (последние сравнительно быстро деградируют). При использовании композитов для изготовления полевых эмиттеров особенно важно оптимизировать толщину слоя катализатора. В качестве полевых эмиттеров испытаны структуры из однослойных УНТ, выращенных на кончиках многослойных УНТ. Важной проблемой, которую необходимо преодолеть, является трудность достижения низкой поверхностной плотности УНТ, поскольку при высокой плотности перекрываются электромагнитные поля и снижается эффективность полевой эмиссии [4].

Одной из перспективных областей применения УНТ@АОА считается изготовление электродов суперконденсаторов. Имея меньшую по сравнению с активированным углем удельную поверхность, такие композиты уже в первых экспериментах даже при хаотичной укладке УНТ показали более высокую емкость, а именно 102 Ф/г в случае многослойных и 180 Ф/г в случае однослойных нанотрубок. Уникальной пористостью УНТ (вследствие большой доли мезопор) обусловлена легкая доступность их поверхности для электролита, что обеспечивает высокую емкость. Кроме того, электропроводность УНТ выше, чем активированного угля. Достоинством УНТ считается отсутствие у них ребер, свойственных ограниченными кристаллам, а также способность к ориентированной укладке [4].

Износостойкое покрытие на основе композитов УНТ@АОА. Контакт такого материала с ответным твёрдым телом происходит по вершинам выступающих многослойных углеродных нанотрубок.

В работе [56] предложены следующие преимущества механического контакта с рассматриваемыми образцами:

- Уменьшение площади контакта.
- Использование свойств двумерного кристалла. Вершины нанотрубок представляют собой совокупность монослоёв графита околосферической формы. Монослой графита является двумерным кристаллом, и его наиболее энергетически сильные связи заняты в плоскости кристалла. Это обеспечивает минимальную адгезию поверхности кристалла к контактирующему веществу.

Первый и второй факторы должны способствовать минимизации коэффициента трения с нанотрубным материалом (в случае достаточной твёрдости ответного материала).

- Повышенная износостойкость. Связь между атомами углерода в плоскости графита является наиболее прочной из известных одноэлементных химических связей. Данное обстоятельство в совокупности с двумерной организацией кристалла, является предпосылкой к высокой износостойкости материала. Оксид алюминия (Al_2O_3), заполняющий зазоры между нанотрубками, также относится к материалам высокой твёрдости и износостойкости (в настоящее время монокристаллический оксид алюминия применяется, в частности, в качестве основания упорных подшипников в механических часах).

Касательно вопроса износостойкости следует отметить существование механизма «самозатачивания». Протяжённость внедрённой в Al_2O_3 части углеродных нанотрубок может достигать как минимум 20 мкм (верхний предел длины на текущий момент не установлен). По мере износа выступающей части углеродных нанотрубок будет инициироваться опережающий износ матрицы Al_2O_3 с результирующим освобождением следующего участка углеродных нанотрубок. Цикл износ/оголение нанотрубок может повторяться до полного истощения длины нанотрубок.

Применение любых композиционных наноматериалов, в том числе на основе диоксида титана и углеродных нанотрубок основывается, прежде всего, на свойствах составных компонентов, а также на синергетических эффектах, возникающих при интеграции этих компонентов.

Диоксид титана, как металлоксидный фотокатализатор, является одним из наиболее изучаемых материалов благодаря его свойствам, таким как высокая фотокаталитическая активность, биологическая инертность, нетоксичность, химическая устойчивость и низкая стоимость. [57] Материалы на основе TiO_2 уже нашли множество различных применений, например, расщепление воды, дезодорация и очистка воды и воздуха, создание самоочищающихся покрытий, бактериальное разложение [58], элементы солнечных батарей.

Несмотря на то, что диоксид титана обладает таким широким набором положительных качеств, фотокаталитическая эффективность TiO_2 недостаточно высока для выхода на промышленные масштабы. Причиной этому является высокая скорость рекомбинации электрон-дырочных пар, возникающих при возбуждении под действием света. Диоксид титана со структурой анатаза становится активным при возбуждении ультрафиолетовым излучением с длиной волны менее 320 нм. Поэтому для более эффективного преобразования энергии и расширения диапазона поглощения разрабатываются методы создания композиционных материалов на основе TiO_2 . В этой связи в структуру диоксида титана внедряются различные элементы, например, неметаллы (азот N, сера S, углерод C) [59], а также металлы (хром Cr, ванадий V, вольфрам W) [60], которые повышают фотокаталитическую активность в видимом диапазоне.

Для решения задачи по увеличению фотокаталитической эффективности TiO_2 существует несколько подходов. Во-первых, это изменение морфологии или дизайн структуры TiO_2 [61]. Речь идет о формировании одно- или нульмерных гомогенных архитектур, значительном увеличении эффективной площади облучаемой поверхности. Во-вторых, это допирование или модифицирование различными добавками, модулирующими внутризонное

состояние полупроводника. В-третьих, объединение TiO_2 с другим полупроводником, металлом или проводящим материалом, выполняющим роль специфического проводника зарядов. На рисунке 1.14 представлена схематическая диаграмма движения фотогенерированного электрона.

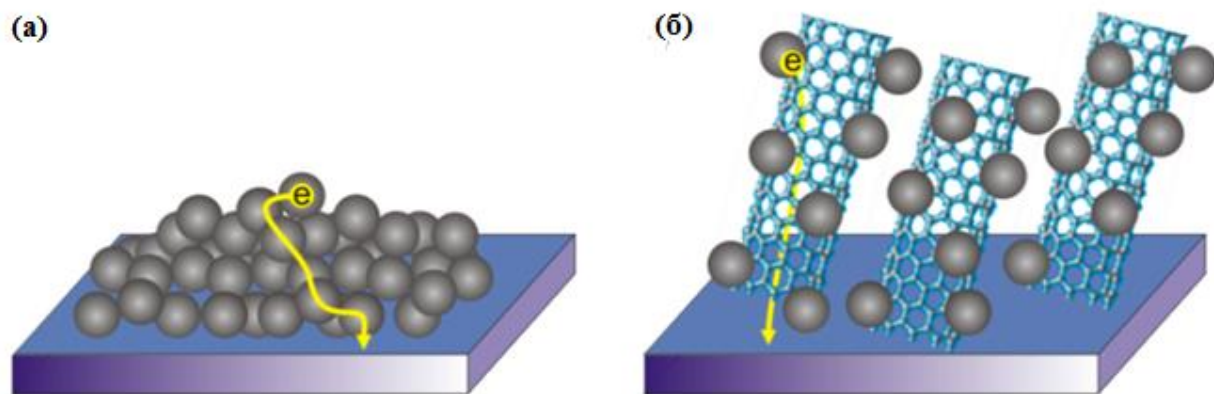


Рисунок 1.14 – Схематическая диаграмма движения фотогенерированного электрона: а) – в нанотрубчатом диоксиде титана; б) – в композите УНТ@TiO₂-НТ [62]

Одним из таких материалов в силу своих уникальных электрических и структурных свойств являются углеродные нанотрубки (УНТ). УНТ обладают высокой электронной проводимостью, очень развитой поверхностью, высокой абсорбционной емкостью, поэтому композиты с их участием являются очень привлекательными материалами. В особенности материалы, совмещающие УНТ и TiO_2 , в настоящее время находятся под пристальным вниманием ученых всего мира. [63, 64].

В настоящее время солнечные батареи основаны на фотоэффекте. Основным недостатком систем на основе фотоэффекта является их относительно низкий КПД (в среднем около 15%; дальнейшее повышение КПД требует многослойных гетероструктур, концентраторов света и т.п.).

Фотокаталитическая эффективность TiO_2 и, в общем, эффективность преобразования энергии определяется как результирующая между двумя конкурирующими процессами. С одной стороны, это рекомбинация

образованных под действием света электрон-дырочных пар, с другой стороны, транспорт электронов через слой оксида титана. Таким образом, одним из путей повышения фотоэлектрической производительности материала на основе TiO_2 является улучшение транспорта фотогенерированных электронов. Роль проводящих каналов могут играть углеродные нанотрубки, внедренные в структуру диоксида титана, что способствует повышению фотокаталитической эффективности [12, 62]. Вследствие этого, материалы на основе диоксида титана и углеродных нанотрубок являются перспективными в целях разработки аккумуляторных литий-ионных батарей с модифицированными электродами [11, 12] для осуществления разнообразных фотокаталитических реакций, например, окисления пропена [62], фенола [11], восстановления углекислого газа до метана [65], деградации бактерий [63, 66-68] и др. В последние годы такие композиты рассматриваются как материалы для хранения водорода [69].

1.5 Выводы

На основе проведенного литературного обзора показано, что в настоящее время накоплен большой объем теоретических и экспериментальных данных по композитам, основанных на УНТ и оксидах металлов.

Изучена структура и свойства ОУНТ и МУНТ. Рассмотрены способы синтеза УНТ: методы катодного распыления, лазерного испарения, плазмоиндуцированный рост и метод химического осаждения из газовой фазы. Выделены достоинства и недостатки данных методов. Наиболее продуктивным и экономически выгодным является метод каталитического пиролиза. Главным недостатком данного метода является наличие примесей в виде частиц катализатора в конечном продукте.

В изученных литературных источниках накоплен большой объем информации по анодному окислению. Для получения пористого Al_2O_3 метод анодного окисления единственный возможный. Анодное окисление титана позволяет получать упорядоченные нанотубулярные структуры диоксида

титана. Главным достоинством данного метода является возможность варьирования условий синтеза (состав электролита, режим процесса, значения тока и напряжения), что позволяет получать наноструктурированные слои с различными геометрическими характеристиками.

Установлено, что в настоящее время широко исследуются композиты на основе АОА и нанотубулярного диоксида титана. Создавая композиты на основе УНТ и оксидов металлов, мы объединяем свойства этих материалов (АОА и УНТ; TiO_2 -НТ и УНТ). Это решение расширяет области применения в различных областях промышленности.

Изучены методы синтеза таких композитов. Синтез композитов формально делится на две части: синтез оксида металла и синтез УНТ. Синтез Al_2O_3 только анодированием с дальнейшим синтезом УНТ CVD методом. Композиты на основе диоксида титана образуются с использованием гидротермального метода. Данный подход достаточно продуктивный, но в отличие от метода анодного окисления, который будет использоваться в данной работе, получаемый материал является хаотично образованными трубками TiO_2 .

Исходя из вышесказанного, целью данной работы является синтез и аттестация композитов на основе углеродных нанотрубок и оксидов металлов. Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

- Синтез УНТ в порах мембран АОА, используя катализаторы, приготовленные различными образцами;
- Синтез композитов УНТ@ TiO_2 -НТ;
- Аттестация полученных образцов методом СЭМ;
- Аттестация синтезируемых УНТ методом рамановской спектроскопии;
- Изучение электрических характеристик электродов на основе УНТ@ TiO_2 -НТ методом импедансной спектроскопии.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И УСТАНОВКИ

2.1 Описание установки CV Domna

Установка CV Domna разработана компанией «Nano Device technology» в г.Зеленоград [70]. Она предназначена для получения различных видов углеродных наноструктур (нанотрубок, нановолокон, графитовой сажи и т.п.) методом каталитического пиролиза углеродсодержащей парогазовой смеси на подложках и сложных структурах. Вид установки представлен рисунке 2.1.

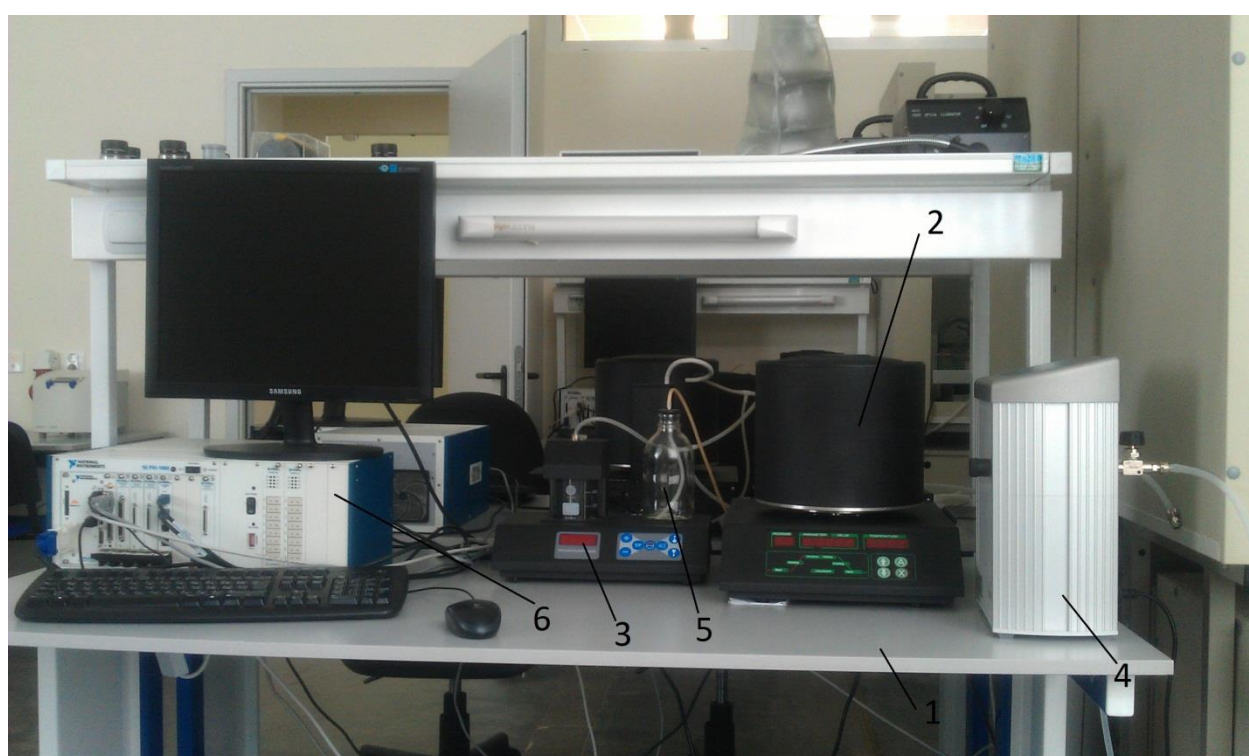


Рисунок 2.1 – Общий вид установки CV Domna

1 – стол, 2 – реакторная печь, 3 – испарительная ячейка, 4 – вакуумный насос,
5 – заправочная емкость, 6 – устройство управления NI PXI-1050

Установка состоит из реакторной печи (2), блока управления (6), форвакуумного насоса (4) и системы подачи углеродсодержащей парогазовой смеси (ПГС) (3, 5). В установке реализована возможность контроля температуры и давления.

Камера роста – реактор, является основным рабочим объемом и предназначена для производства в ней УНТ. Схема камеры представлена на рисунке 2.2. Внутренняя часть печи состоит из керамики с малой теплопроводностью и кварцевого купола для защиты зоны реакции от керамической крошки, а внешняя стенка из жаропрочной стали. В центре реактора находится рабочий столик (4), на который помещается подложка с катализатором. Для контроля температуры подложки с катализатором непосредственно у рабочего столика размещена термопара (3). Напуск ПГС осуществляется через натекатель (1) в верхнем фланце реактора. Откачка реактора производится форвакуумным насосом через клапан (6). Нагрев производится муфельным нихромовым нагревателем (2).

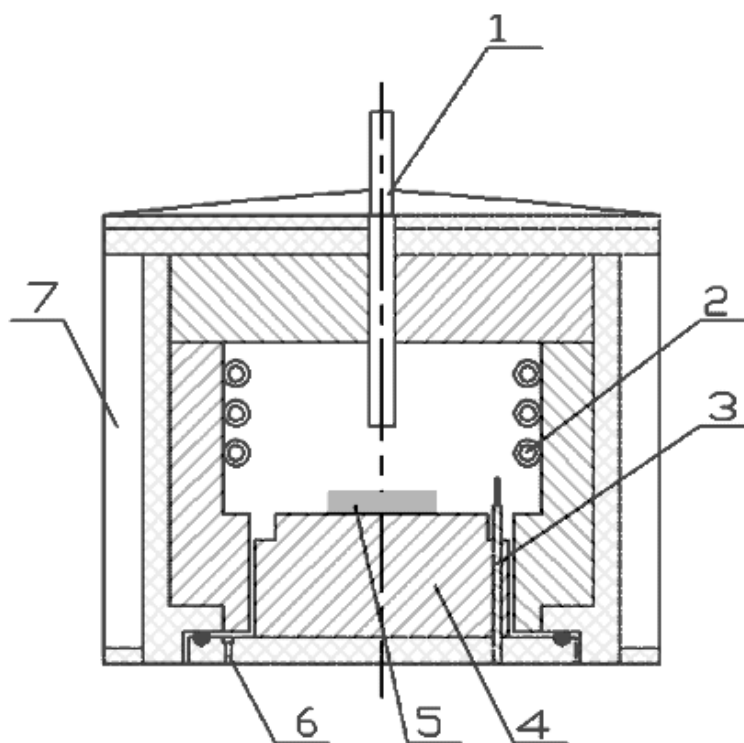


Рисунок 2.2 – Схема реактора. 1 – канал напуска ПГС; 2 – нагревательный элемент; 3 – термопара; 4 – рабочий столик; 5 – предметный столик; 6 – канал к насосу; 7 – теплоотвод [70]

Схема испарителя представлена на рисунке 2.3. Система подачи ПГС состоит из источника ПГС – ёмкости с углеродсодержащей жидкостью (1),

которая через тракт подачи (3) соединена с вентилем (5), регулирующим напуск ПГС в реактор; нагревателя внутри ёмкости (2), тракта напуска примесного газа (4) и ручного вентиля (5) для контроля напуска. Управление подачей ПГС осуществляется собственным электронным блоком управления. Статическое давление в ячейке (давление перед подачей ПГС) определяется давлением насыщенных паров углеродсодержащей жидкости, которое задаётся температурой этой жидкости. Подача осуществляется через соответствующий тракт с подпуском примесного газа ручным вентилем для активного образования монооксида углерода.

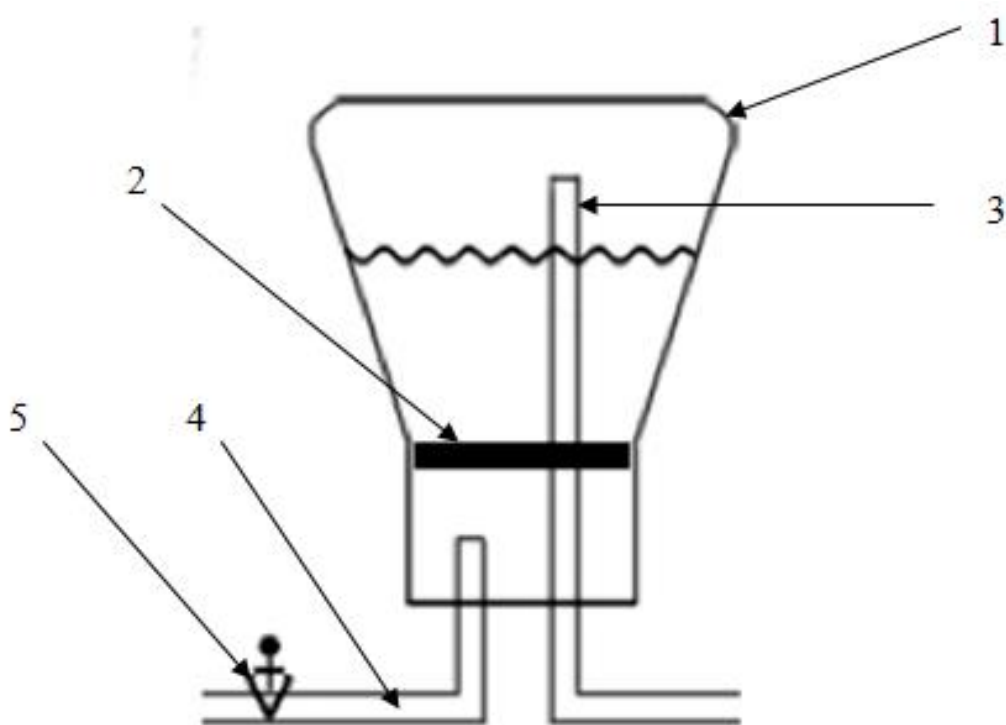






Рисунок 2.3 – Схема испарителя: 1 – ёмкость; 2 – нагреватель; 3 – тракт подачи; 4 – тракт напуска примесного газа; 5 – ручной вентиль [70]

Устройство контроля NI PXI - 1050 предназначено для программирования и управления режимов работы данной установки: задается и контролируется температура процесса, скорость нагрева, время отжига и скорость охлаждения, а также давление в камере. В таблице 2.1 приведено описание кнопок управления.

Таблица 2.1 – Описание кнопок управления

Обозначение	Номер	Действие
На панели реакторной печи		
	1	открыть колпак
	2	закрыть колпак
На панели испарительной ячейки		
	3	открыть/закрыть клапан
	4	включить/выключить нагрев испарительной ячейки

Технические характеристики:

- напряжение питания от сети переменного тока частотой 50 Гц – 220 В;
- потребляемая мощность (без вакуумного насоса) – 1200 Вт;
- максимальная температура нагрева (дискретность задания 1 °С) – 1200°С;
- диапазон задания скорости нагрева (с дискретностью 1° С/мин) – 1-150 °С/мин;
- остаточное давление в рабочей камере при работе вакуумного насоса – 40 мбар;
- размеры рабочей камеры (диаметр; высота) – 80 мм; 40 мм;
- габаритные размеры – 335 x 340 x 295 мм;
- высота в открытом состоянии – 430 мм;
- масса – 15 кг.

2.2 Устройство установки CV Digma

Для проведения процесса анодного окисления использована установка Digma (рисунок 2.4), состоящая из электрохимической ячейки (рисунок 2.5), термостата и источника питания. В электрохимическую ячейку помещается анодируемый образец и электролит. Термостат поддерживает постоянную

температуру, которая задается пользователем, а источник питания обеспечивает поддержание заданного тока или напряжения в электрохимической ячейке.



Рисунок 2.4 – Электрохимическая установка Digma

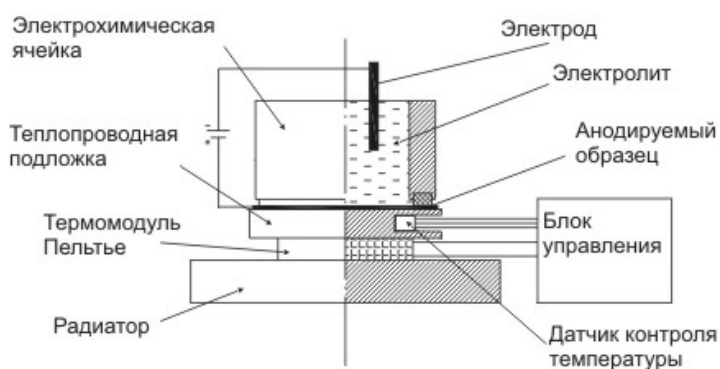


Рисунок 2.5 – Блок-схема конструкции охлаждаемой электрохимической ячейки

Важной конструктивной особенностью электрохимической ячейки является то, что система обеспечивает охлаждение и стабилизацию температуры непосредственно в зоне электрохимической реакции, поскольку охлаждаемый элемент находится в непосредственном соприкосновении с окисляемой подложкой. Тесный контакт между подложкой и термостабилизированным элементом обеспечивает постоянство температуры барьерного оксида и электролита.

2.3 Получение мембран нанопористого АОА

В качестве исходного материала использовалась фольга из технического алюминия ($Al \geq 99.5 \%$, основные примеси – Fe и Si $<0.5 \%$) толщиной 150 мкм [71]. Предварительно фольга отжигалась при температуре 500°C в течение 5 ч для удаления дефектов прокатки. Перед анодированием алюминиевые пластинки помещались в этанол, в ультразвуковую ванну на 10 мин для обезжиривания поверхности. В качестве электролита использовался раствор 3.6 вес.% $(\text{COOH})_2$. Первое анодирование проводилось в гальваностатическом режиме при плотности тока $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ в течение 15 мин. Затем оксидная пленка удалялась в растворе ангидрида хрома и ортофосфорной кислоты при 90°C за 45 – 60 мин. Второе анодирование проходило при тех же параметрах, что и первое, в течение 4 ч.

Для отделения оксидного слоя от алюминиевой пластинки, подложки окунались в водный раствор CuCl_2 , после чего алюминий полностью растворялся. В завершении, мембраны АОА (рисунок 2.6) выдерживалась в растворе ангидрида хрома и ортофосфорной кислоты при 90°C в течение 5 – 10 мин для удаления остаточных продуктов предыдущих реакций и промывались в дистиллированной воде.

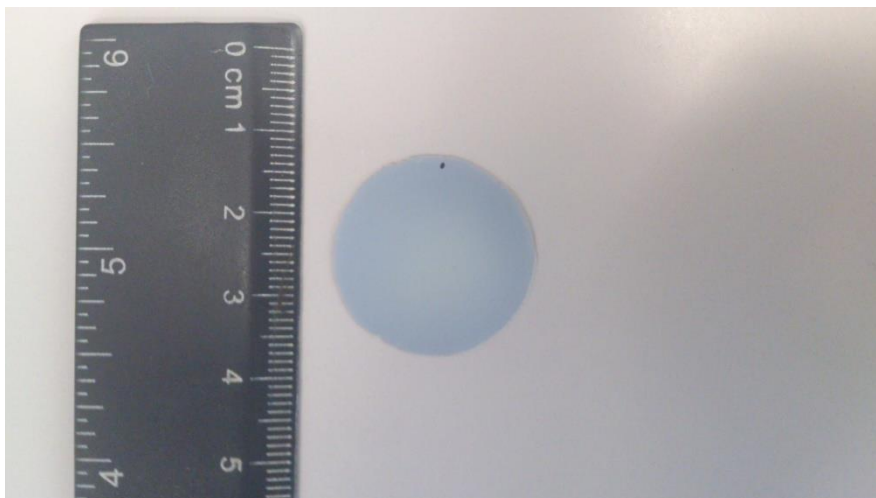


Рисунок 2.6 – Внешний вид мембраны АОА

2.4 Электрохимическое формирование нанотубулярных структур TiO_2

Для процесса анодирования использовалась титановая фольга толщиной 150 мкм. В качестве электролита при анодном окислении использовался фторсодержащий раствор этиленгликоля (NH_4F +этиленгликоль, 1 мас. %), а время анодирования составило 15 мин, при этом температура в ячейке была постоянной – 20 °С.

Предварительно титановая фольга была обезжирена с помощью этилового спирта, а затем промыта в дистиллированной воде с использованием УЗ-ванны в течение 10 мин для удаления загрязнений с поверхности подложки.

После того как приготовленные подложка титана и раствор электролита помещены в ячейку, дальнейшее управление процессом осуществлялось посредством специального ПО (рисунок 2.7). Связь с компьютером реализована через COM-порт, подключенный к источнику питания.

Перед тем, как запустить процесс анодирования переключателем выбирался потенциостатический режим анодирования при напряжении $U = 120 \text{ В}$. После окончания анодирования образец промывается дистиллированной водой для удаления электролита с поверхности и сушится на воздухе.

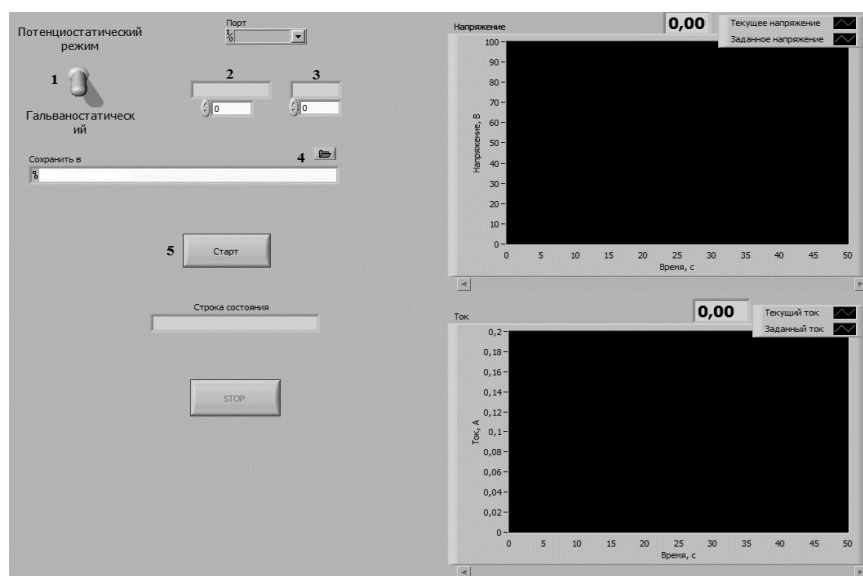


Рисунок 2.7 – Рабочее окно программы для управления установкой Digma

2.5 Описание электронного микроскопа Carl Zeiss Sigma VP

Сканирующий электронный микроскоп используется для изучения топографии поверхности, структуры и фазового состава материалов, а также химического (элементного) анализа и регистрации катодолуминесценции.

В СЭМ изображение исследуемого объекта формируется при сканировании его поверхности точно сфокусированным лучом электронов. Такой луч часто называют электронным зондом. Диаметр зонда может составлять 5 – 1000 нм.

На рисунке 2.8 представлен внешний вид сканирующего электронного микроскопа Zeiss Sigma VP.



Рисунок 2.8 – Сканирующий электронный микроскоп Zeiss Sigma VP

Изображение получается путем сканирования чрезвычайно малым сфокусированным пучком электронов (регулируется до нескольких нм в

диаметре) по всей поверхности образца в массиве точек (пикселей), обычно 1024 на 768 пикселей. Максимальный размер получаемого изображения 16000 на 16000 пикселей. Ток зонда можно плавно изменять в диапазоне 4 пА – 100 нА.

Исследуемый образец закрепляется на специальном столике, который может перемещаться в горизонтальной плоскости (X и Y), подниматься или опускаться (Z), поворачиваться и наклоняться таким образом, чтобы каждый образец можно было рассмотреть наилучшим образом [72]. Получение хорошего СЭМ изображения зависит от подготовки образца и рабочих параметров [72].

Для исследования структуры поверхности электронный микроскоп оснащен детекторами:

- вторичных электронов типа Эверхарта-Торнли;
- вторичных электронов типа Эверхарта-Торнли для режима пониженного вакуума;
- EBSD, дифракция обратно рассеянных электронов;
- отраженных электронов сцинтилляторного типа на основе высокочувствительного YAG кристалла;
- вторичных электронов (Inlens), встроенного в полюсный наконечник колонны;
- EDS, энерго-дисперсионный спектрометр рентгеновского излучения (X-Max);
- прошедших электронов для работы с образцами в режиме просвечивающей электронной микроскопии;
- поглощенного тока.

Исследования полученных образцов проводились в режиме высокого вакуума с использованием детектора вторичных электронов (InLens).

2.6 Описание электронного микроскопа Carl Zeiss Auriga CrossBeam

Электронно – ионный микроскоп Work Station AURIGA CrossBeam предназначен для исследования морфологии, химических и структурных свойств материалов с нанометровым пространственным разрешением.

Микроскоп позволяет получить сведения о химическом составе и морфологии образца в объеме или модифицировать и обработать образец внутри камеры микроскопа. Система сочетает в себе 3D-визуализацию и анализ с помощью производительной GEMINI колонны, с возможностью FIB-обработки материала и подготовки проб в наноскопическом масштабе.

На рисунке 2.9 представлен внешний вид сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Auriga CrossBeam.



Рисунок 2.9 – Внешний вид сканирующего электронного микроскопа Auriga CrossBeam

2.7 Описание рамановского микроскоп – спектрометра U1000

Рамановский микроскоп-спектрометр U1000 (Renishaw, Англия) позволяет определять химический состав и молекулярную структуру исследуемого объекта. В данном приборе реализован метод спектроскопии комбинационного рассеяния света, который позволяет исследовать объекты в различных агрегатных состояниях, идентифицировать микровключения, проводить анализ поверхности образца, тонких плёнок, позволяет исследовать ориентированные кристаллы.

Метод комбинационного рассеяния является неразрушающим. В качестве возбуждающих источников света используют лазеры с длинами волн 514,5 и 633 нм. Микроскоп позволяет регистрировать спектры КР с высоким пространственным разрешением для объектов порядка <10 мкм, по массе \sim в 1 пкг. Внешний вид прибора представлен на рисунке 2.10.



Рисунок 2.10 – Внешний вид Рамановского спектрометра U1000

Исследование полученных УНТ проводились в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН. При исследовании использовался лазер с длиной волны 633 нм. Режим съемки – сканирующий в области от 100 до 3200 нм; повторов сканирования (проходов лазера) – 1; мощность лазера – 100%.

2.8 Описание электрохимического комплекса потенциостата / гальваностата Autolab 302N

Полученный композиционный материал был изучен с помощью электрохимического метода исследования — импедансной спектроскопии. Импедансная спектроскопия представляет собой измерение составляющих комплексного импеданса в широкой полосе частот переменного тока. Электрохимический импеданс — это сопротивление электрохимической системы протекающему через нее переменному току. Метод получил основное развитие в электрохимии, благодаря которому можно сделать выводы о физических и электрических свойствах электродов, характере переноса заряда и массы в исследуемой системе, механизмах протекающих электродных процессов. В качестве представляемых данных используются так называемые диаграммы Найквиста или годографы, которые являются параметрическими зависимостями между действительной и мнимой составляющей комплексного сопротивления от частоты.

Для реализации импедансной спектроскопии в настоящей работе использован автоматизированный мультизадачный электрохимический комплекс на базе потенциостата/гальваностата Autolab 302N, позволяющий реализовать любой нестационарный или переменноточковый способ изучения кинетики электродных процессов в интервале от «минус» 10 В до «плюс» 10 В и от «минус» 20 А до «плюс» 20 А. Данная установка дополнительно оснащена блоком для измерения больших токов и спектроскопии импеданса в области частот от 10^{-2} до 10^6 Гц, а также имеет внутренний кулонометрический интегратор, быстродействующий модуль фиксации сигнала и аналоговый генератор развертки потенциала.

Общий вид потенциостата/гальваностата Autolab 302N при работе с токовым усилителем Booster 20А представлен на рисунке 2.11. Данный электрохимический комплекс может работать в режимах высокоскоростных и высокостабильных измерений.

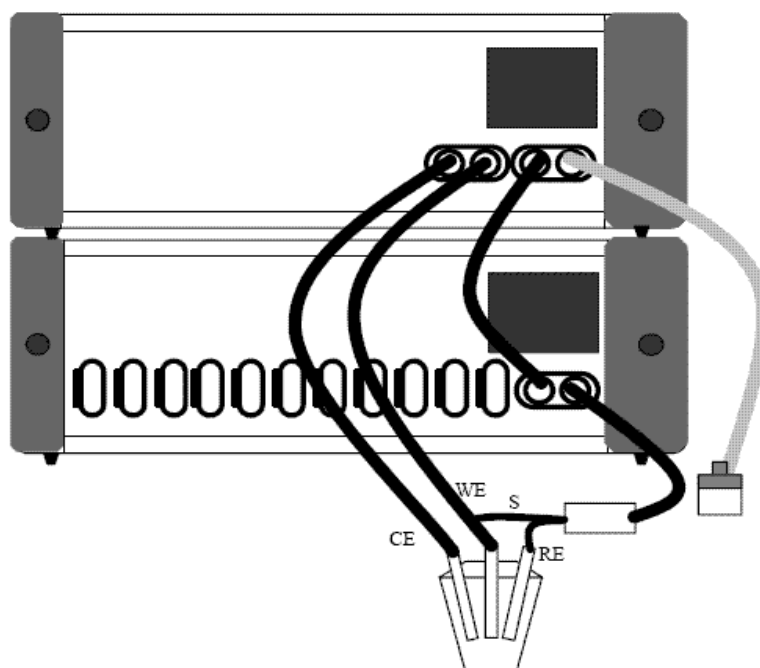


Рисунок 2.11 – Схема автоматизированного электрохимического комплекса Autolab 302N в комплекте с токовым усилителем Booster 20A:

WE – рабочий электрод, RE – электрод сравнения, CE – противозлектрод

Рабочий режим установки – высокостабильный. Это обеспечивает частоту на контрольном усилителе 12.5 кГц. Данный режим является наиболее удобным при измерениях на низких частотах. Шумы на сигналах напряжения и тока при этих условиях минимальны.

Однако для более высоких частот используются более быстрые режимы работы, в частности метод высокоскоростных измерений. При этом полоса частот на управляющем усилителе может быть расширена до 125 кГц. В некоторых электрохимических ячейках при использовании высокоскоростного режима могут возникать шумы и осцилляции, что приводит к увеличению шумов при измерении тока или напряжения.

Для измерений в очень большом диапазоне частот в электрохимическом комплексе предусмотрен сверхвысокоскоростной режим. Данные настройки используются при анализе откликов импеданса с частотами выше 100 кГц. В данном сверхвысокоскоростном режиме вероятность появления осцилляций еще выше, так на управляющем усилителе полоса частот расширятся еще на

порядок до 1,25 МГц. Уровень шумов при этом также увеличивается. Анализ импедансных данных проводился с помощью специального программного обеспечения от компании Metrohm Autolab B.V. Nova 1.11.1.

Значения вертекс-потенциалов (двух потенциалов, при которых развертка потенциала меняет свое направление) могут быть установлены в диапазоне от «минус» 5 до «плюс» 5 В по отношению к начальному потенциалу при условии, что верхний вертекс-потенциал положительнее нижнего. Внутренний вертекс-счетчик может обработать 216 вертексов или 215 циклов сканирования. Цифровые поля доступны для установки вертекс-потенциалов, угла подъема и падения цикла сканирования, числу вертексов, начальному направлению сканирования, обратному направлению сканирования и удержания развертки. Все эти параметры устанавливаются с использованием программы управления Nova 1.11.1.

2.9 Выводы

В ходе изучения устройства и принципов работы приборов, описанных в данной главе, были получены следующие результаты:

- изучено устройство и принцип работы установки CV Donna, предназначенной для синтеза УНТ. Данная установка позволяет синтезировать углеродные нанотрубки методом каталитического пиролиза;
- изучено устройство и принцип работы установки CV Digma, служащей для получения наноструктур анодированного оксида алюминия и нанотубулярного диоксида титана методом анодного окисления;
- описано получение наноструктурированных образцов АОА и TiO₂-НТ, которые служат основой для синтеза композитов с УНТ;
- изучено устройство и принцип работы СЭМ фирмы Carl Zeiss, с помощью которых проводилась аттестация полученных образцов.

Исследование материалов проводилось в режиме высокого вакуума с использованием детектора вторичных электронов Inlens;

- изучен принцип действия рамановского микроскоп – спектрометра U1000, который позволяет проводить аттестацию синтезируемых УНТ;
- изучено устройство электрохимического комплекса потенциостата / гальваностата Autolab 302N.

3 СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ УНТ@АОА И УНТ@TiO₂-НТ

3.1 Синтез УНТ в порах мембран АОА

3.1.1 Синтез УНТ с напыленным никелевым катализатором

Для синтеза композитов УНТ@АОА использовалось несколько методов подготовки мембраны анодированного оксида алюминия, первый из которых – напыление никеля на поверхность мембраны. Внешний вид мембраны представлен на рисунке 2.6.

Для напыления никеля использовалась установка магнетронного напыления Q150T ES Quorum Technologies, внешний вид которой представлен на рисунке 3.1.

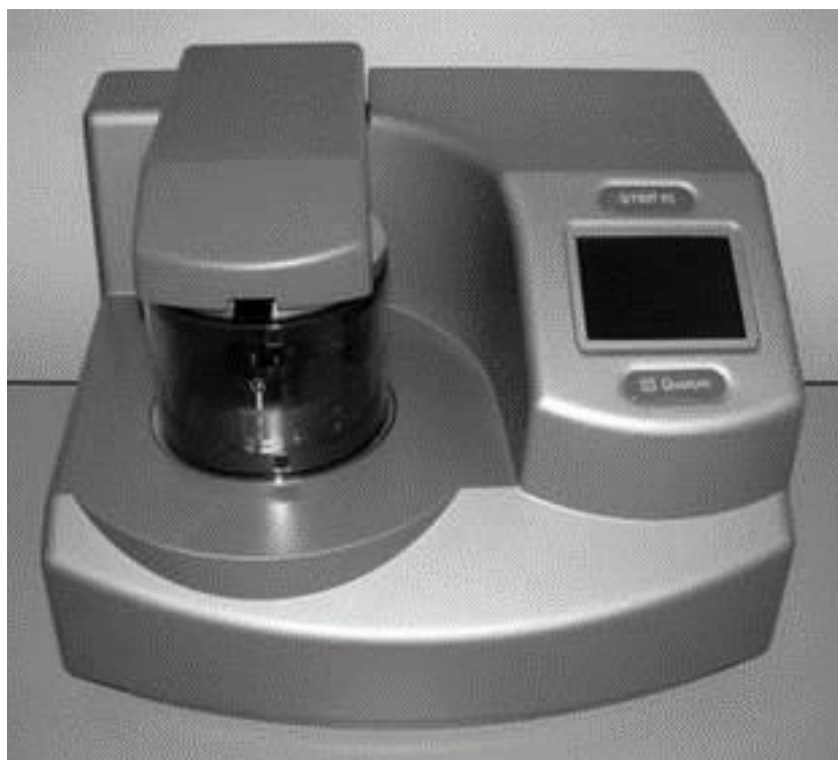


Рисунок 3.1 – Внешний вид установки магнетронного напыления Q150T ES Quorum Technologies

Напыление осуществлялось с использованием Ni мишени. Были созданы различные по толщине слои никеля на поверхности мембран АОА: 1, 5, 10 и 20 нм.

Далее образцы мембран АОА с напыленным слоем Ni помещались в установку CV Domna, внешний вид которой представлен на рисунке 2.1, и подвергались технологическому процессу.

Методика роста УНТ описывается следующими последовательными операциями:

- 1) Подключение всех необходимых приборов (компьютер, реакторная печь, испарительную ячейку и вакуумный насос);
- 2) На панели реакторной печи нажимаем кнопку 1 (см. таблицу 2.1), чтобы открыть реакторную печь;
- 3) На рабочий столик с подложкой выкладываем мембраны АОА с напыленным слоем никеля, нажимаем кнопку 2 (см. таблицу 2.1);
- 4) Запускаем необходимое программное обеспечение. В результате на экране компьютера должна быть картинка, представленная на рисунке 3.2. Устанавливаем температуру, давление и время синтеза УНТ.

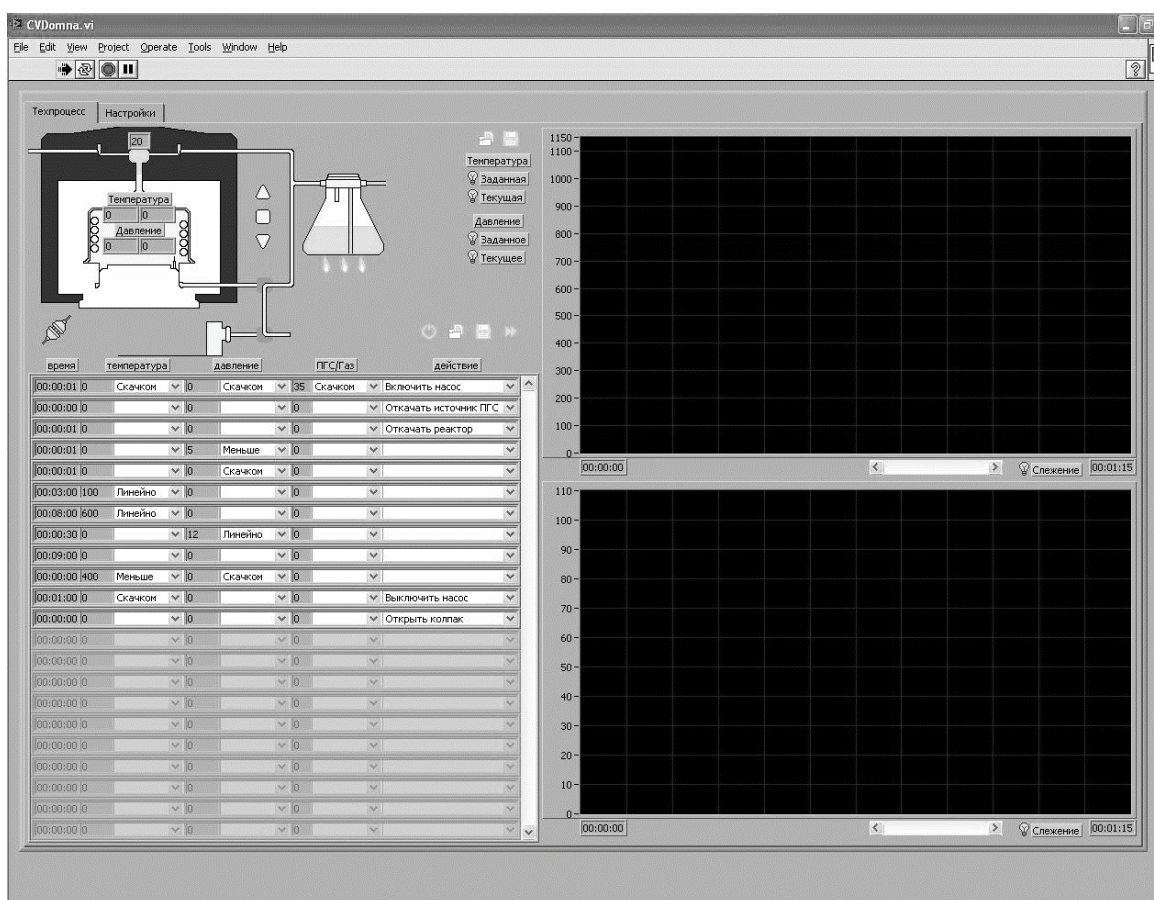



Рисунок 3.2 – Вид программы

5) На панели реакторной печи нажимаем кнопку 3 (см. таблицу 2.1) для того, чтобы открыть клапан;

6) Нажимаем кнопку , чтобы запустить процесс. На панели испарительной ячейки нажимаем кнопку 4 (см. таблицу 2.1), чтобы активировать нагрев испарительной ячейки. На рисунке 3.3 представлена технологическая карта процесса.

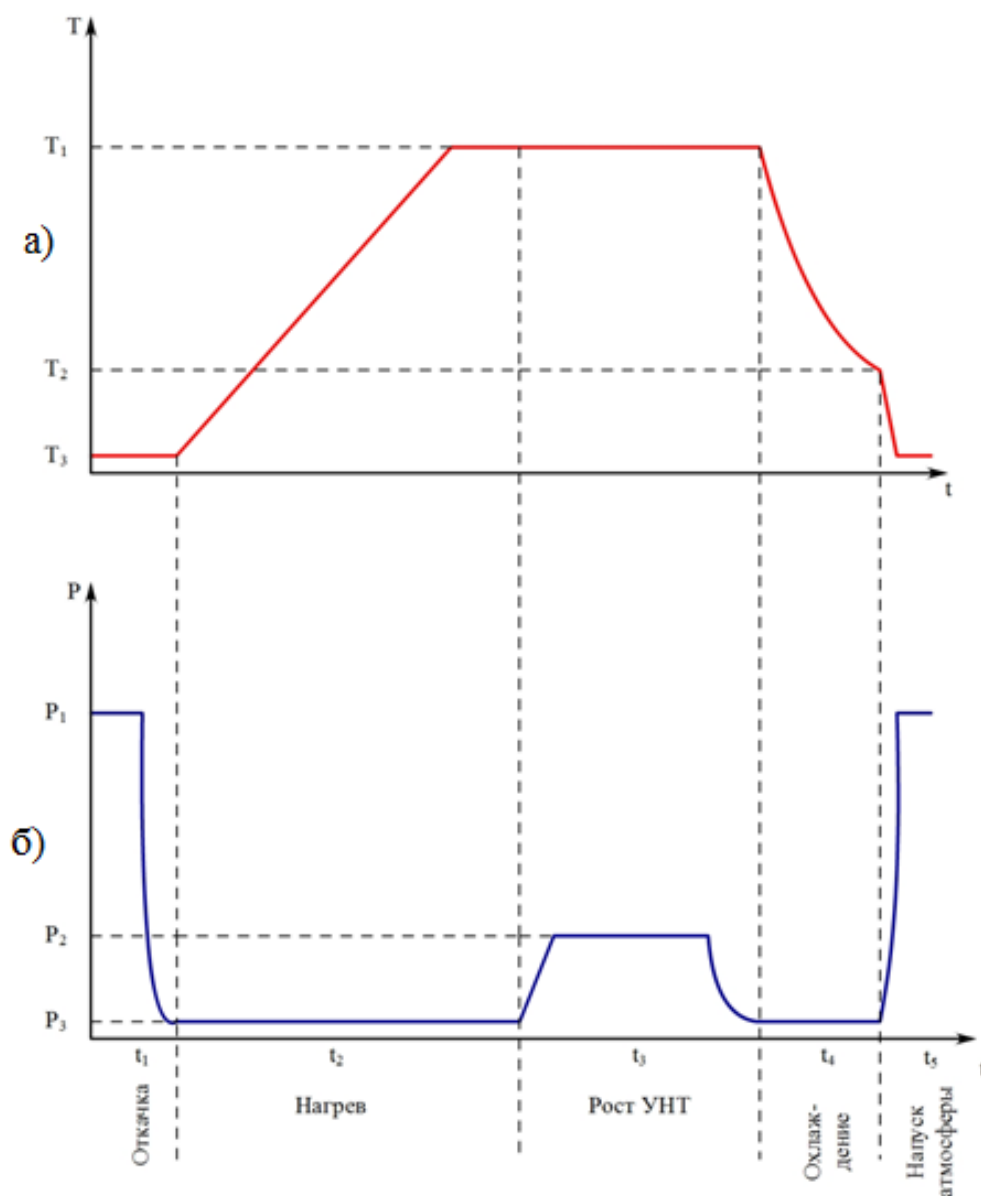


Рисунок 3.3 – Технологическая карта процесса синтеза УНТ: (а) Зависимость температуры в камере (Т) от времени (t); (б) Зависимость давления в камере (p) от времени (t)

В момент времени t_1 происходит откачка камеры, следовательно, температура остается неизменной равной T_3 (обычно это комнатная температура), а давление уменьшается с p_1 до p_3 . Давление p_3 не больше 1 кПа. Во время t_2 в реакторной печи происходит нагрев до температуры T_1 (600°C).

В момент времени t_3 этанол, попадая в камеру, окисляется в остаточной или примесной атмосфере до монооксида углерода который, в свою очередь, разлагается на частице катализатора с образованием углерода (р-3.1).



При этом температура остается неизменной равной T_1 , а давление увеличивается до значения p_2 (это давление, при котором будет происходить рост УНТ, 12 кПа).

7) Задача оператора в момент t_3 сводится к контролю над стабильностью давления и температуры в процессе реакции. Температура контролируется установкой автоматически через обратную связь; давление – вентилем подачи на натекателе в реакторе, температурой жидкости в испарителе и вентилем напуска примесного газа в испаритель. Время прохождения реакции входит в задаваемое время выдержки реактора при заданной температуре. Кроме того, необходимо задать время выдержки перед напуском ПГС для стабилизации температуры выдержки и само время подачи ПГС.

8) После роста УНТ в момент времени t_4 реакторная печь будет остывать. Охлаждение реактора осуществляется в вакууме естественным способом. Когда температура в печи достигнет отметки T_2 (400°C) произойдет напуск атмосферы, затем производится поднятие колпака.

9) После остывания пинцетом достаем подложку и снимаем полученный материал. Внешний вид одной из полученных мембран с УНТ, представлен на рисунке 3.4.



Рисунок 3.4 – Внешний вид мембраны АОА после синтеза УНТ

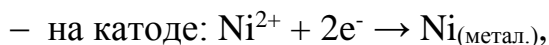
3.1.2 Синтез УНТ в порах мембран АОА с использованием метода электрохимического осаждения катализатора

Метод электрохимического осаждения – один из наиболее простых в реализации методов помещения внутрь мембран АОА частиц катализатора для роста УНТ. Суть метода заключается в катодном восстановлении ионов никеля в металлическое состояние на поверхности электрода из АОА. При кратковременном электролизе восстановление никеля наиболее вероятно в местах наименьшего сопротивления, следовательно, в местах наименьшей толщины диэлектрика, в роли которого выступает оксид алюминия. Таким образом, осаждение никеля наиболее вероятно в местах с наибольшей напряженностью, в том числе в порах, преимущественно в поверхностном слое оксида алюминия.

При проведении процесса осаждения никеля с помощью электролиза мембрана из АОА выступала в качестве катода. Анодом служила пластинка

2×3 см² из листового чистого никеля. Для приготовления электролита, содержащего никель, брали навеску 7 г 6-водного гидрата хлорида никеля (NiCl₂·6H₂O) и растворяли ее в 50 г дистиллированной воды. Электролиз проводили в электрохимической термостатированной ячейке (см. раздел 2.2) в течении 5 минут при напряжении 4 В и температуре 20 °С.

Процессы с участием никеля, протекающие на электродах, условно можно описать с помощью следующих реакций:



Далее мембрана АОА с осажденными частицами Ni помещалась в установку CV Domna и подвергалась технологическому процессу при температуре 600 °С и давлении 12 кПа.

3.1.3 Синтез композитов УНТ@АОА с использованием катализатора, приготовленного золь-гель методом

При синтезе УНТ методом каталитического пиролиза этанола, наиболее распространенным является использование катализатора, приготовленного золь-гель методом. Таким образом, синтез композитов УНТ@АОА можно разделить на три этапа: приготовление катализатора; подготовка мембраны АОА, технологический процесс синтеза УНТ.

Приготовление катализатора состоит из следующих шагов:

1) В колбе смешиваем дихлорид никеля (рисунок 3.5) со спиртом в соотношении 1:2.



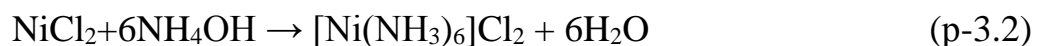
Рисунок 3.5 – Дихлорид никеля

2) Полученный раствор погружаем в ультразвуковую ванну и оставляем его перемешиваться до однородности раствора (примерно 20 минут). Полученный раствор представлен на рисунке 3.6.



Рисунок 3.6 – Раствор дихлорида никеля

3) Далее в колбу в строго определенном порядке сначала наливаем насыщенный раствора аммиака, затем полученный раствор дихлорида никеля в соотношении 1:2. Полученный раствор погружаем в ультразвуковую ванну и оставляем его перемешиваться до однородности раствора (примерно 20 минут). Таким образом получился катализатор дихлорид гексаамминникеля $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (р-3.2), приготовленный золь-гель методом.



Полученный катализатор представлен на рисунке 3.7.



Рисунок 3.7 – Полученный катализатор

Мембрана АОА помещалась в катализатор дихлорид гексаамминникеля $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, приготовленный золь-гель методом и подвергалась обработке в УЗ ванне при температуре 60°C в течение 15 мин. После этого мембрана высушивалась и помещалась на кремниевую пластину.

Затем проводился технологический процесс синтеза УНТ в установке химического газофазного осаждения при температуре 600°C и давлении парогазовой смеси 12 кПа (подробнее см. раздел 3.1.1). На рисунке 3.8 представлен внешний вид полученного композита УНТ@АОА.



Рисунок 3.8 – Внешний вид композита УНТ@АОА

3.2 Синтез композитов УНТ@TiO₂-НТ

3.2.1 Синтез композитов УНТ@TiO₂-НТ с использованием катализатора, приготовленного золь-гель методом

Для синтеза композитов УНТ@TiO₂-НТ было использовано два подхода синтеза УНТ, которые отличались способами интеркаляции катализатора в структуру диоксида титана. Один из них – это помещение катализатора внутрь трубок диоксида титана за счет физической адсорбции, используя раствор дихлорида гексаамминникеля [Ni(NH₃)₆]Cl₂. Процесс приготовления катализатора описан в разделе 3.1.3.

Титановая фольга со слоем нанотубулярного диоксида титана, внешний вид которой представлен на рисунке 3.9, погружалась в приготовленный заранее раствор катализатора дихлорида гексаамминникеля, затем помещалась в ультразвуковую ванну на 1 час при температуре 60 °С. После этого подготовленный материал перемещался в установку CV Dorna для проведения технологического процесса.

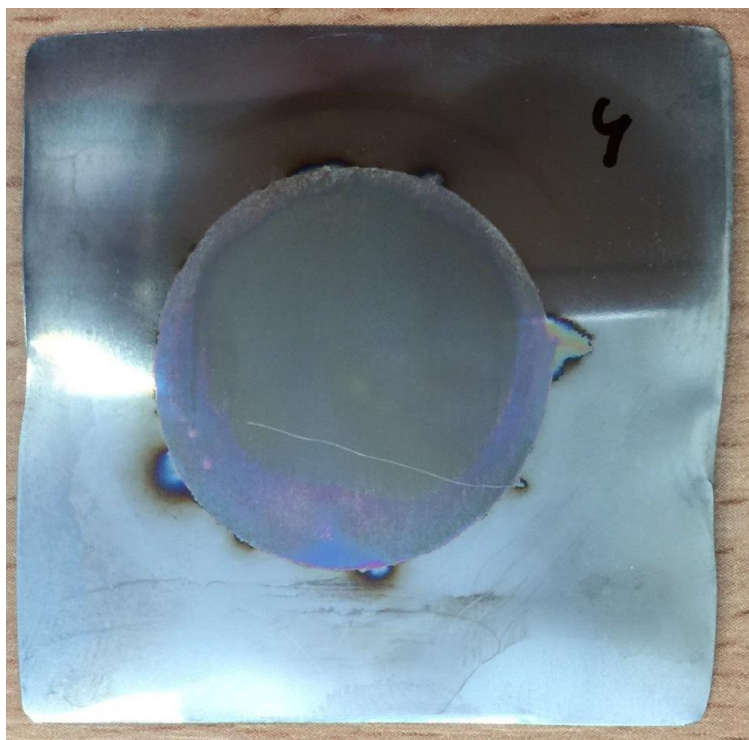


Рисунок 3.9 – Внешний вид титановой фольги со слоем диоксида титана

Технологический процесс проводился при температуре 600°C и давлении 12 кПа. Внешний вид полученного материала представлен на рисунке 3.10.



Рисунок 3.10 – Внешний вид полученного материала

3.2.2 Синтез композитов УНТ@TiO₂-НТ с напыленным никелевым катализатором

Вторым подходом подготовки нанотубулярного диоксида титана – напыление никеля на поверхность материала. Для нанесения тонкого слоя никеля использовалась установка магнетронного распыления Q150T ES Quorum Technologies, внешний вид которой представлен на рисунке 3.1. Напыление осуществлялось с использованием Ni мишени. Толщина нанесенного слоя составила ≈ 5 нм.

Далее образцы нанотубулярного TiO₂ с осажденным слоем Ni помещались в установку CV Domna. Технологический процесс проводился при температуре 600°C и давлении 12 кПа. Внешний вид полученного материала представлен на рисунке 3.11.

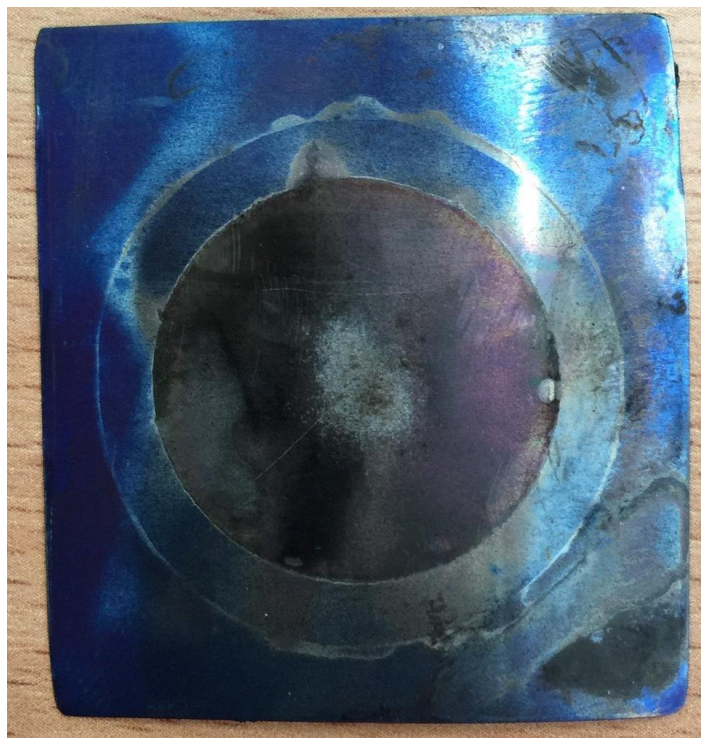


Рисунок 3.11 – Внешний вид полученного материала

3.3 Выводы

В ходе работы синтезированы композиты на основе УНТ и оксидов металлов методом каталитического пиролиза этанола на установке CV Dorna. В качестве катализатора использовались частицы никеля, которые помещались в подготовленные образцы мембран АОА и нанотубулярных слоев TiO_2 на титановой фольге методами электрохимического осаждения, напылением никеля и золь-гель методом.

При использовании электрохимического осаждения частиц катализатора были синтезированы образцы УНТ@АОА. Данный метод не пригоден для синтеза композитов УНТ@ TiO_2 -НТ, так как при осаждении никеля в нанотубулярные структуры TiO_2 происходило перенапряжение на электроде и процесс не удавалось завершить. Этот метод является наиболее простым и быстрым. Визуально наблюдаются синтезированные УНТ.

Катализатор $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, приготовленный золь-гель методом использовался для обоих материалов (АОА, TiO_2 -НТ). Подготовка катализатора данным методом задает определенные значения температуры ($T = 600\text{ }^\circ\text{C}$) и давления ($p = 12\text{ кПа}$). Визуально наблюдаются синтезированные УНТ со всех сторон и на всей поверхности покрыт УНТ.

С помощью установки магнетронного напыления Q150T ES Quorum Technologies на мембраны АОА и нанотубулярные структуры TiO_2 наносился слой никеля. Синтез УНТ проводился по технологической карте процесса при температуре в камере равной 600°C , давлении 12 кПа.

Стоит отметить, что УНТ синтезируются при всех указанных выше условиях.

4 АТТЕСТАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

4.1 Исследование полученных материалов методом СЭМ

4.1.1 Аттестация композитов УНТ@АОА

На рисунках 4.1 – 4.2 представлены СЭМ-изображения композитов УНТ@АОА, полученные с использованием напыленного никелевого катализатора. Образцы исследовались на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Sigma VP, изображение которого представлено на рисунке 2.8.

Анализ полученных изображений показывает, что УНТ образовались только на поверхности мембраны АОА во всех четырех случаях (толщина слоя Ni: 1, 5, 10 и 20 нм). Небольшая часть углеродных нанотрубок проникла внутрь пор мембраны, но глубина проникновения составляет не более 300 нм.

На рисунках 4.3 – 4.6 представлены СЭМ-изображения образцов, полученных с использованием электрохимического помещения катализатора внутрь пор мембран АОА.

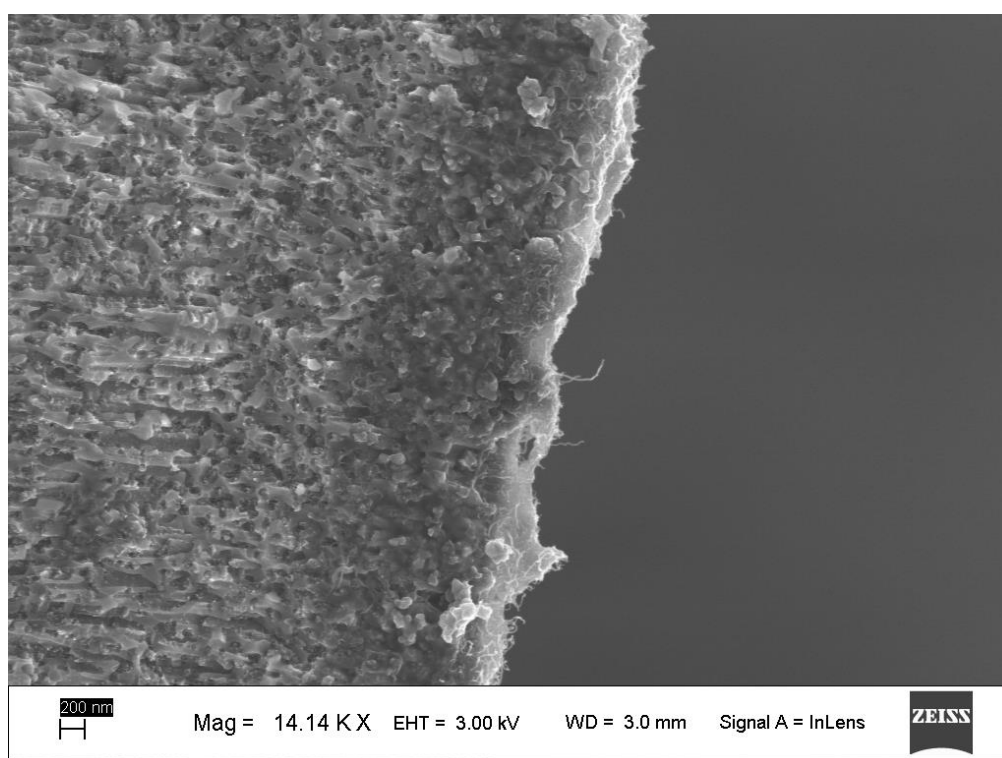


Рисунок 4.1 – СЭМ-изображение мембраны АОА с УНТ (слой Ni = 5 нм)

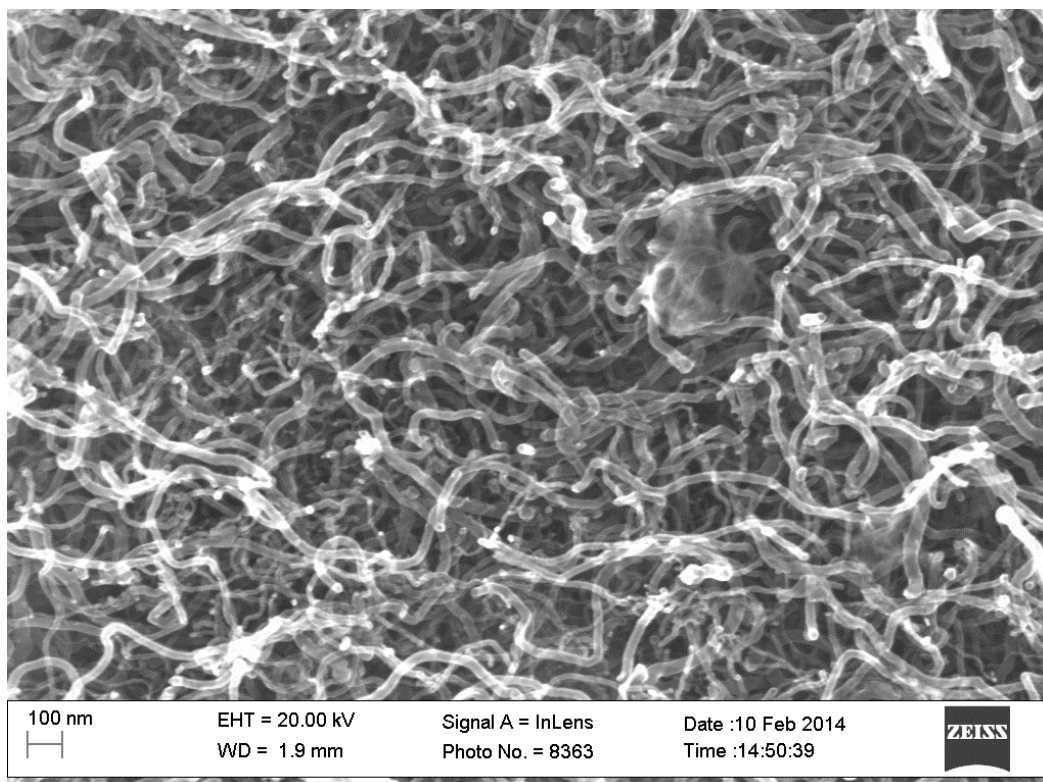


Рисунок 4.2 – СЭМ-изображение поверхности мембраны АОА с УНТ (слой Ni = 5 нм)

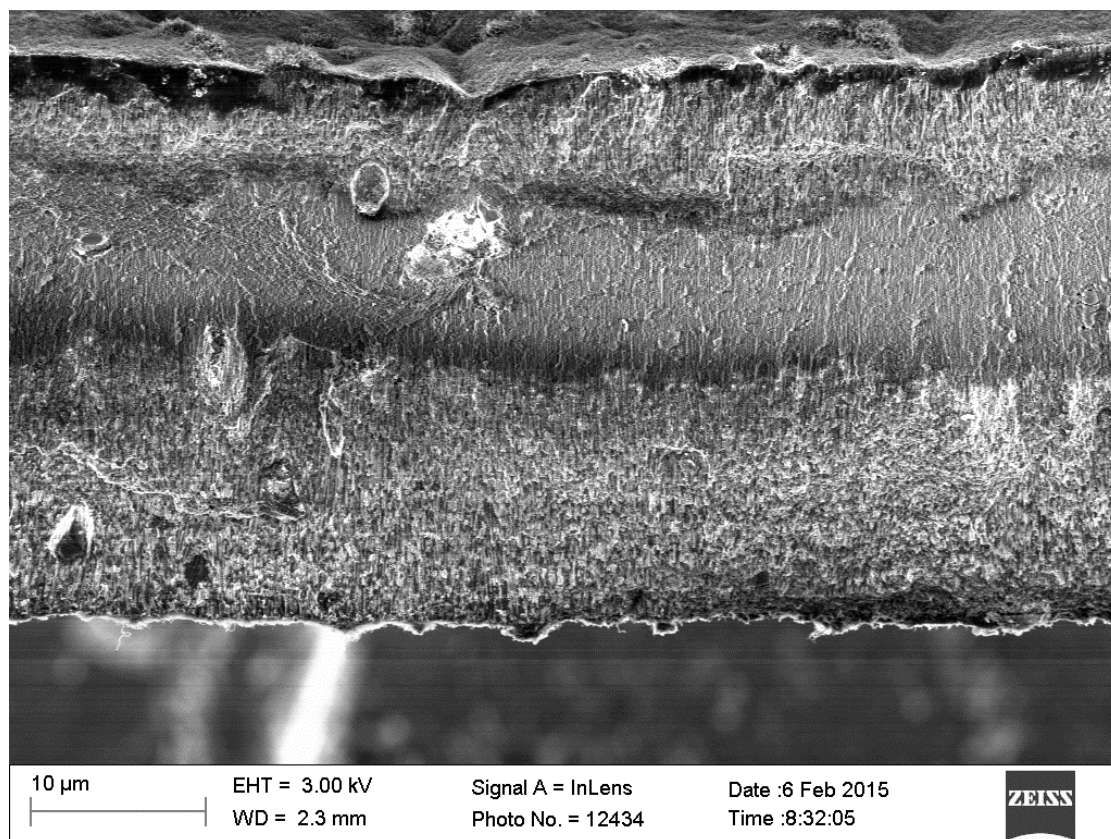


Рисунок 4.3 – СЭМ-изображение скола синтезированного образца

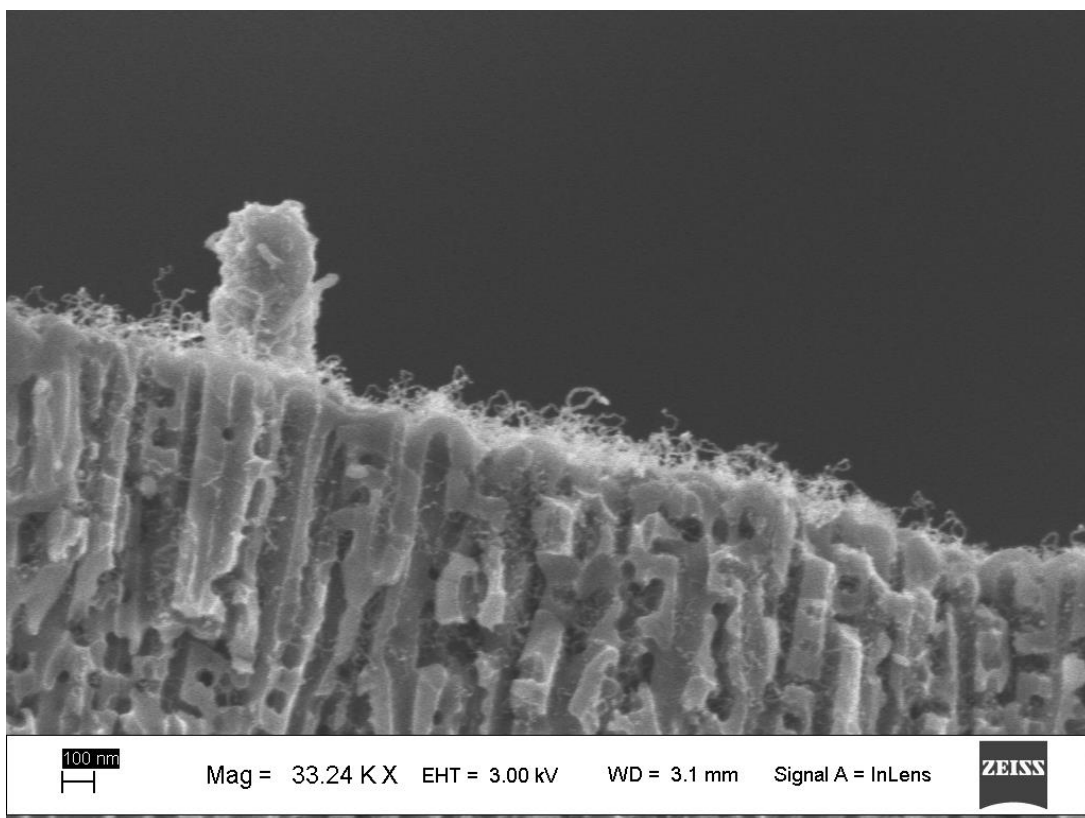


Рисунок 4.4 – СЭМ-изображение скола верхней части синтезированного образца

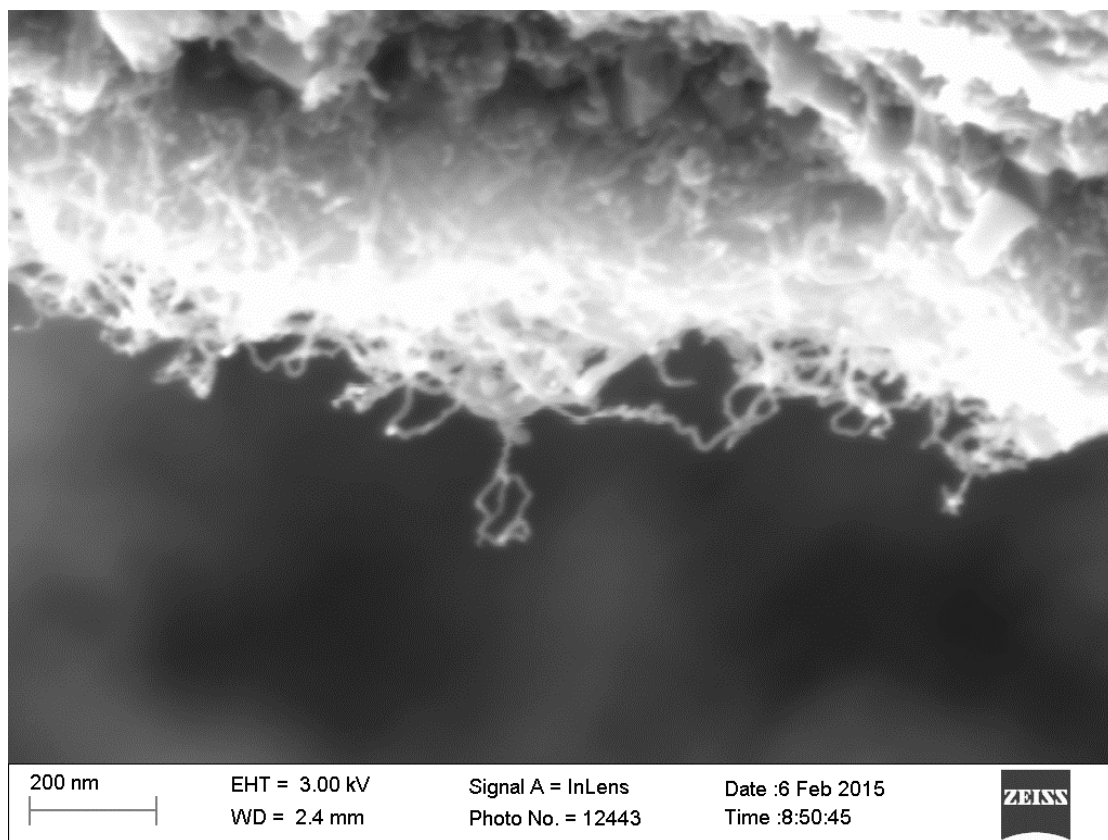


Рисунок 4.5 – СЭМ-изображение скола части синтезированного образца

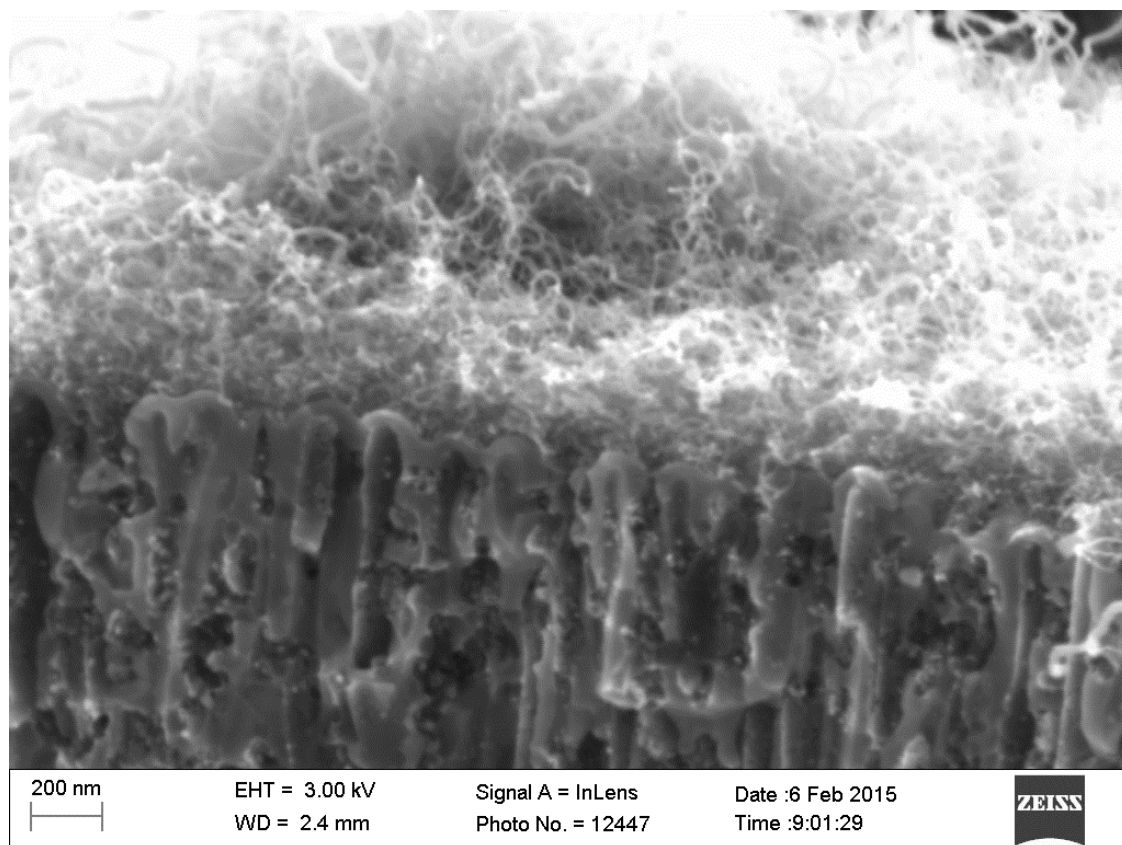


Рисунок 4.6 – СЭМ-изображение поверхности синтезированного образца

С помощью программно-аппаратного комплекса анализа изображений SIAMS был проведен анализ СЭМ-изображений. Средний диаметр УНТ составил ≈ 14 нм. Стоит также отметить, что УНТ синтезировались на поверхности мембран и на несколько сотен нанометров вглубь материала. Так как толщина мембраны составляет ≈ 50 мкм, можно заключить, что УНТ не образовались внутри пор мембраны АОА.

На рисунках 4.7 – 4.10 представлены СЭМ-изображения поверхность и сколов синтезированных композитов УНТ@АОА с использованием золь-гель метода приготовления катализатора.

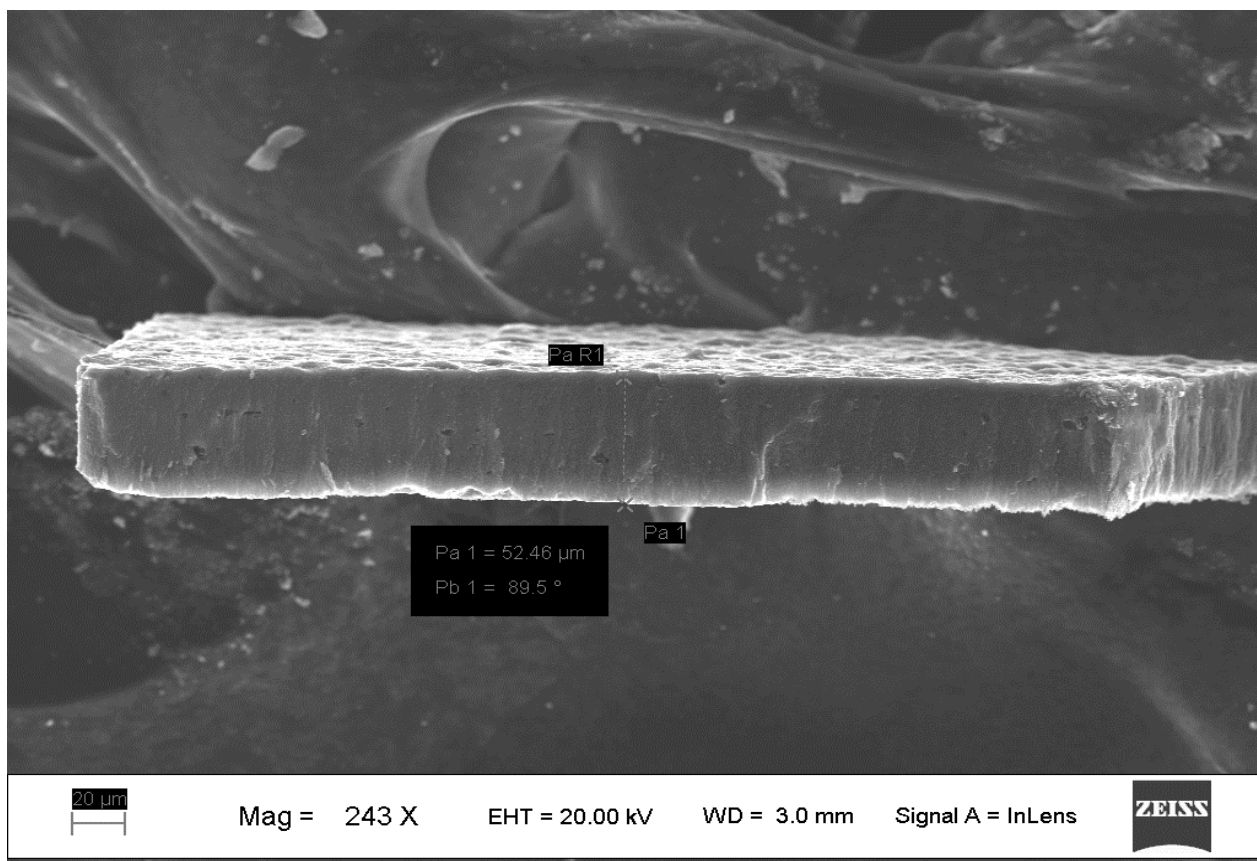


Рисунок 4.7 – СЭМ-изображение скола композита УНТ@АОА

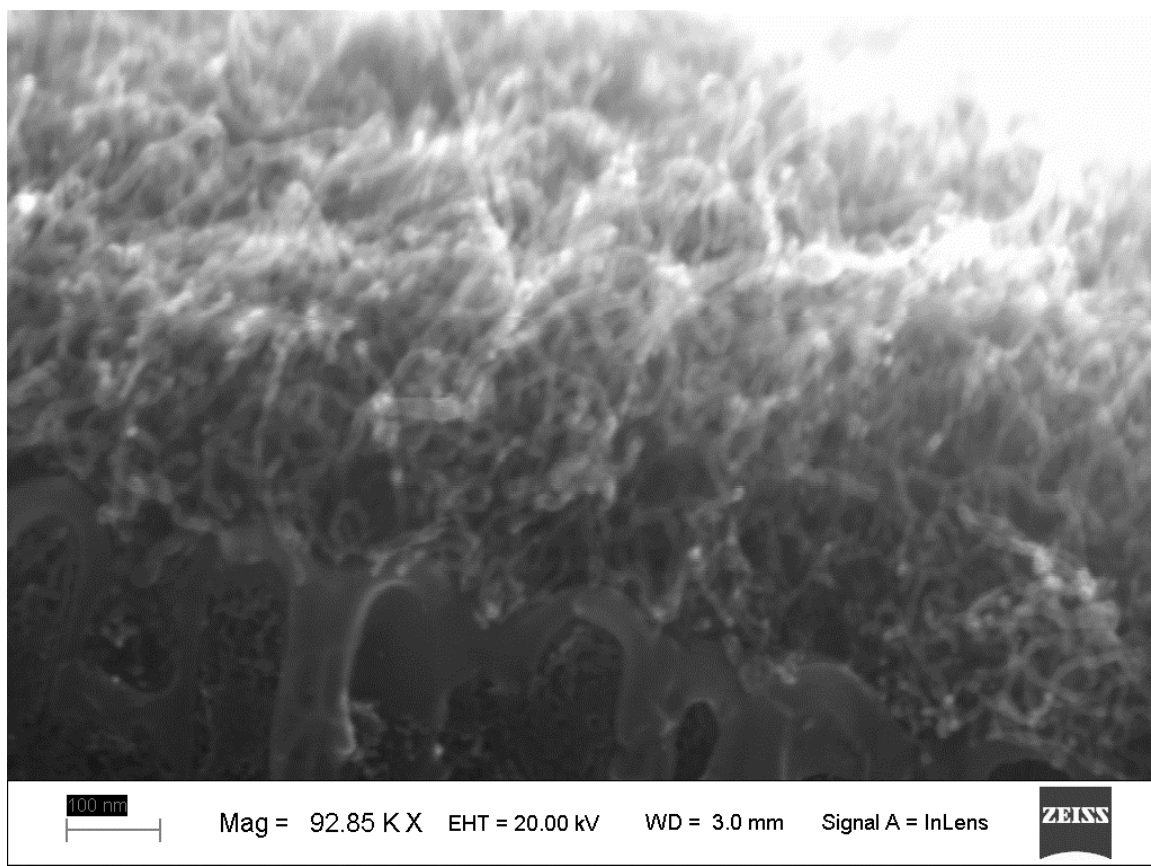


Рисунок 4.8 – СЭМ-изображение скола поверхности композита УНТ@АОА

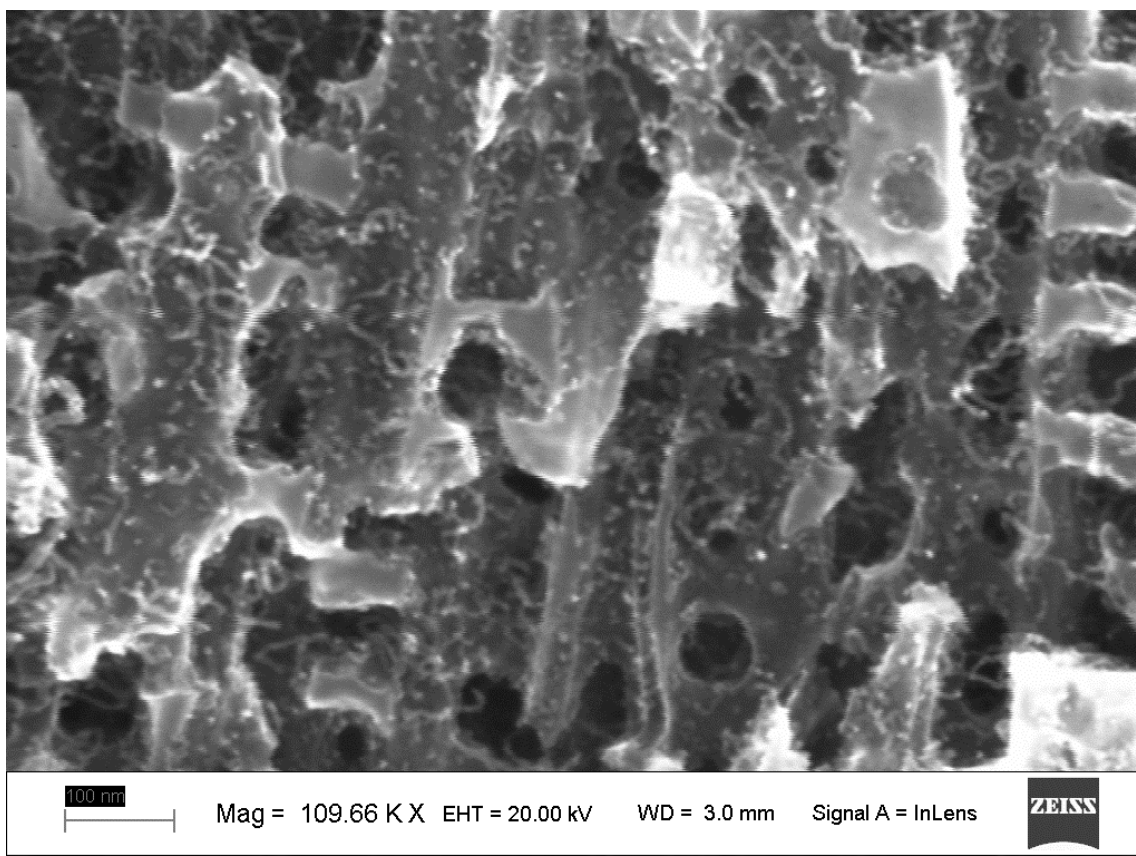


Рисунок 4.9 – СЭМ-изображение скола композита УНТ@АОА

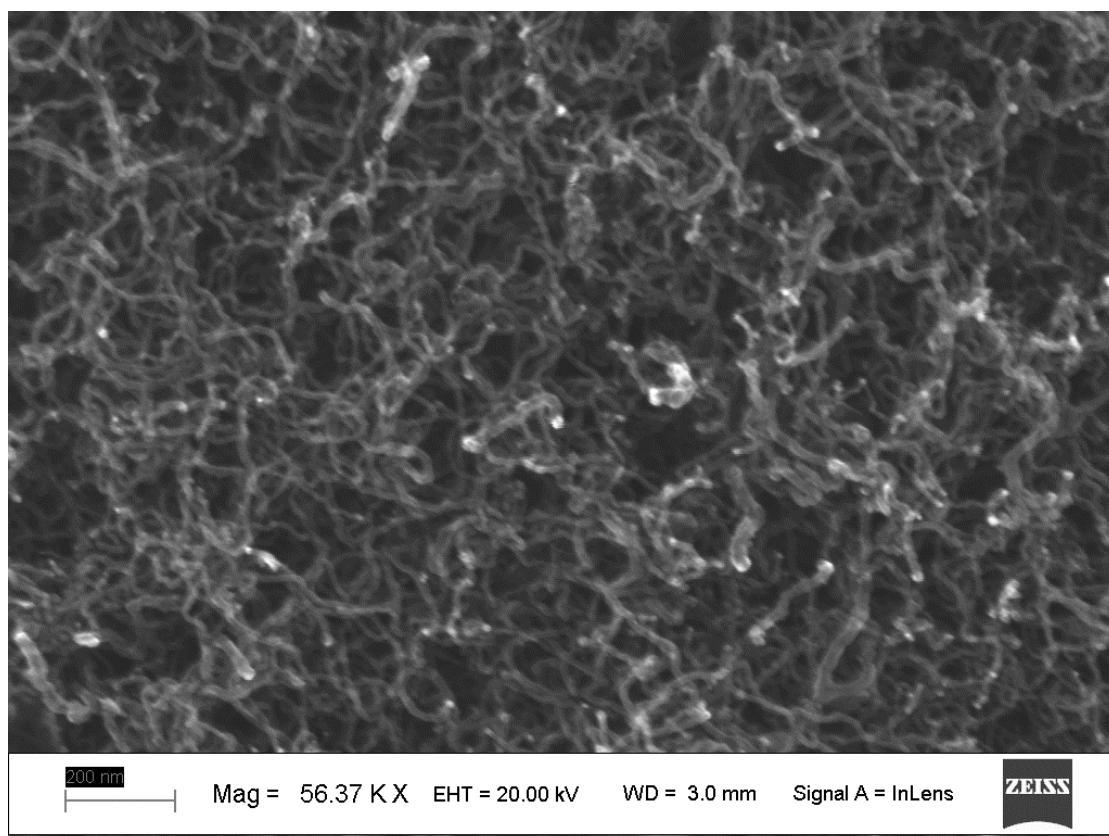


Рисунок 4.10 – СЭМ-изображение поверхности композита УНТ@АОА

С помощью программно-аппаратного комплекса анализа изображений SIAMS был проведен анализ СЭМ-изображений. Толщина мембраны АОА составила ≈ 50 мкм с диаметром пор ≈ 40 нм и расстоянием между ними ≈ 100 нм. На снимках сколов также видно, что в порах располагаются УНТ диаметром ≈ 17 нм. Проведя ряд снимков, обнаружено что УНТ образовались на всей толщине мембраны АОА.

Для того, чтобы подтвердить проращение УНТ на всю толщину мембраны, были проведены исследования электрической проводимости композита УНТ@АОА. Данные исследования показали, что сопротивление синтезированных образцов составило 1 – 10 кОм. В то же время установлено, что полученные УНТ растут неупорядочено, имеют множество изгибов, хаотично ориентированы и спутаны между собой.

4.1.2 Аттестация композитов УНТ@TiO₂-НТ

На рисунках 4.11 – 4.18 представлены СЭМ-изображения поверхности и сколов синтезированных образцов с использованием золь-гель катализатора.

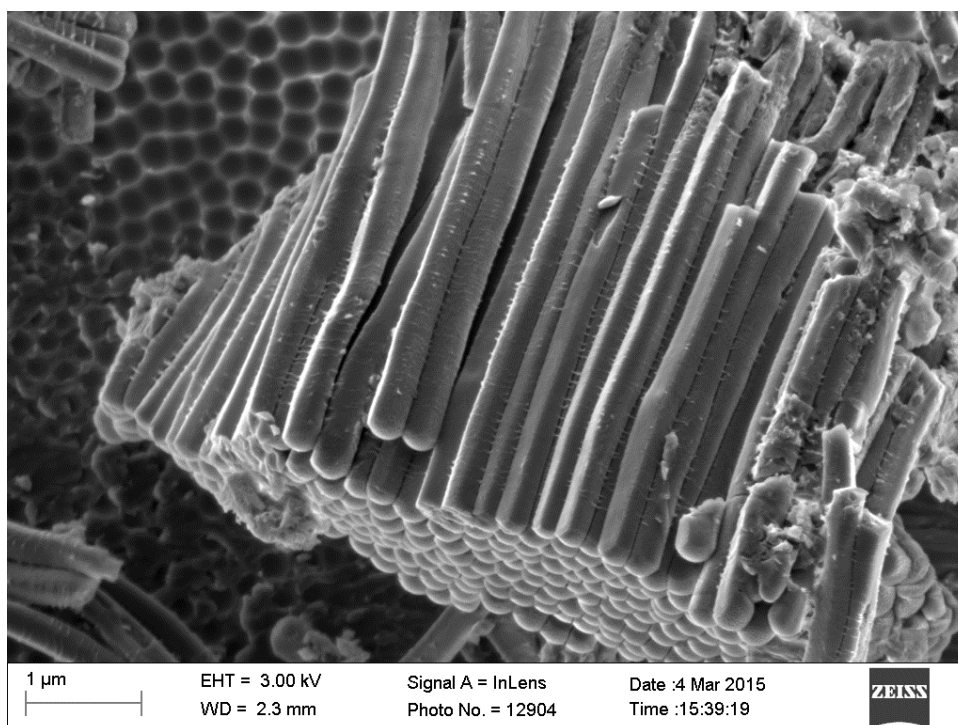


Рисунок 4.11 – СЭМ-изображение нанотубулярного слоя TiO₂

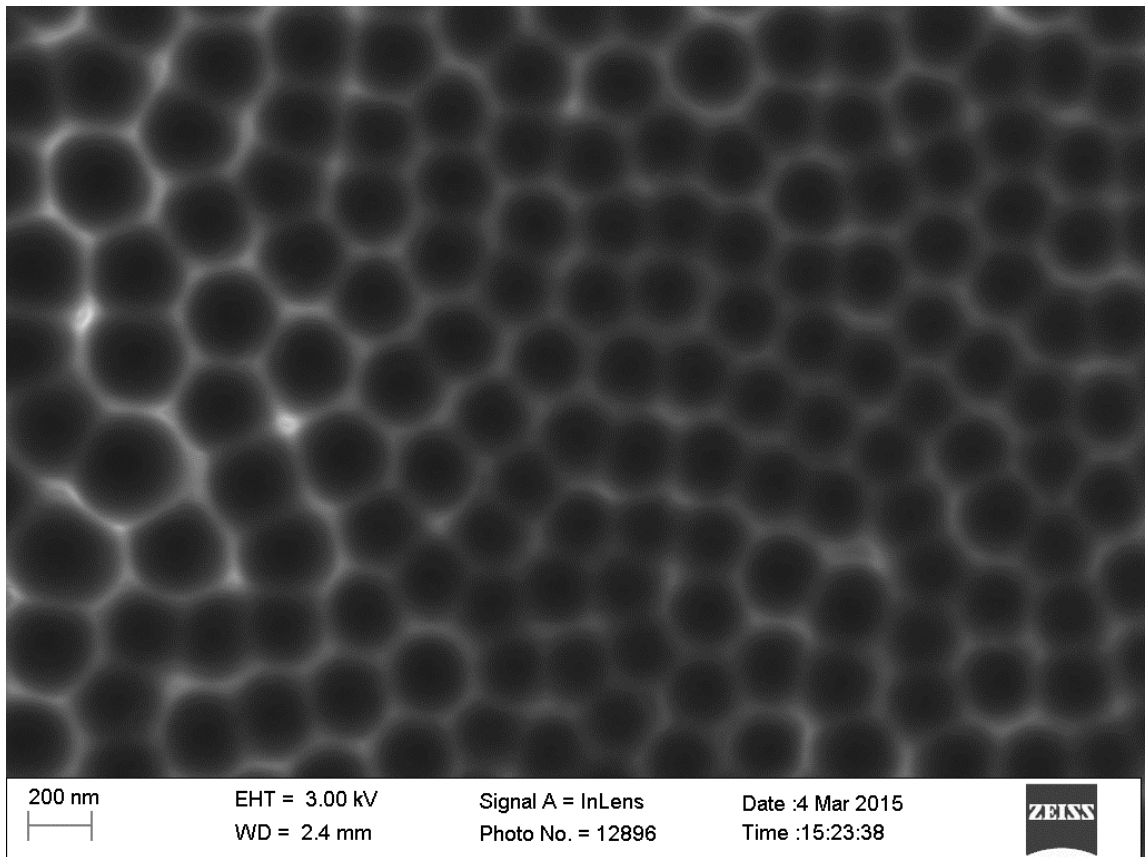


Рисунок 4.12 – СЭМ-изображение поверхности нанотубулярного слоя TiO_2

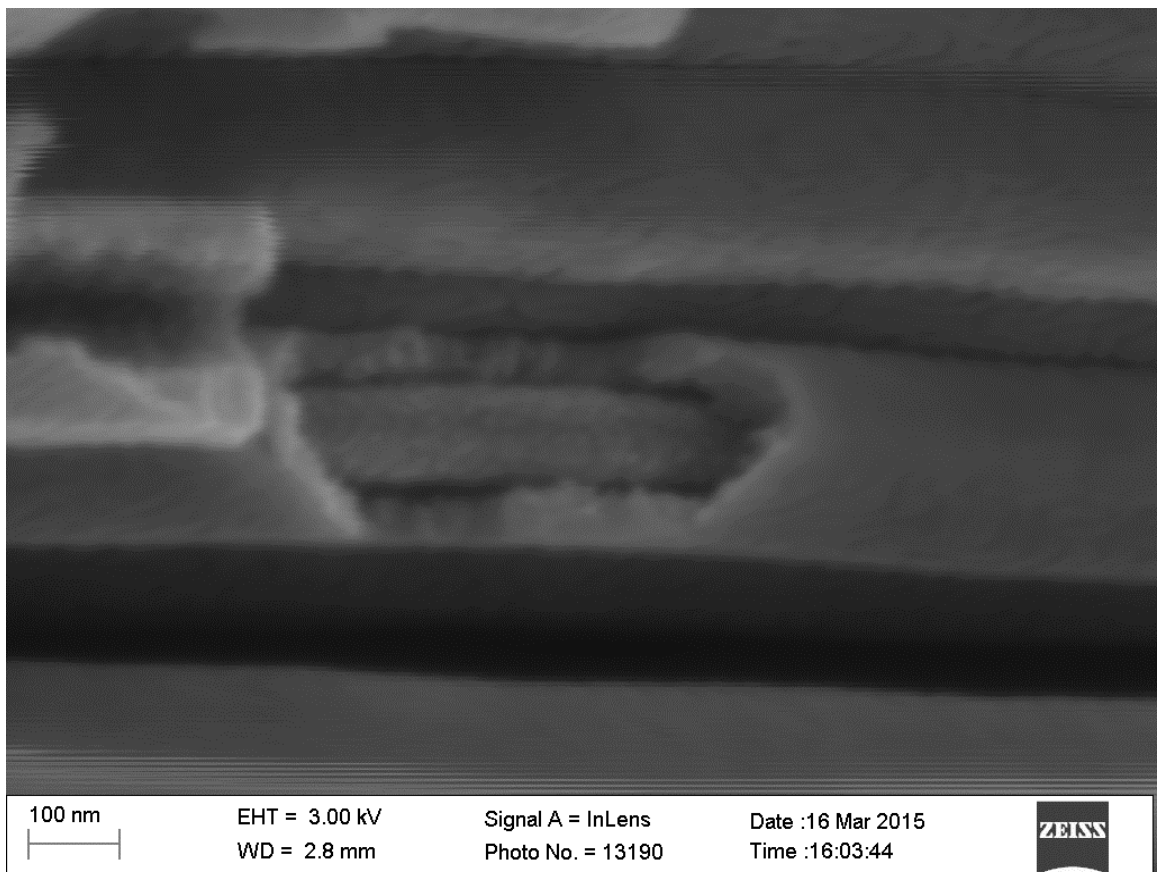


Рисунок 4.13 – СЭМ-изображение нанотубулярного слоя TiO_2

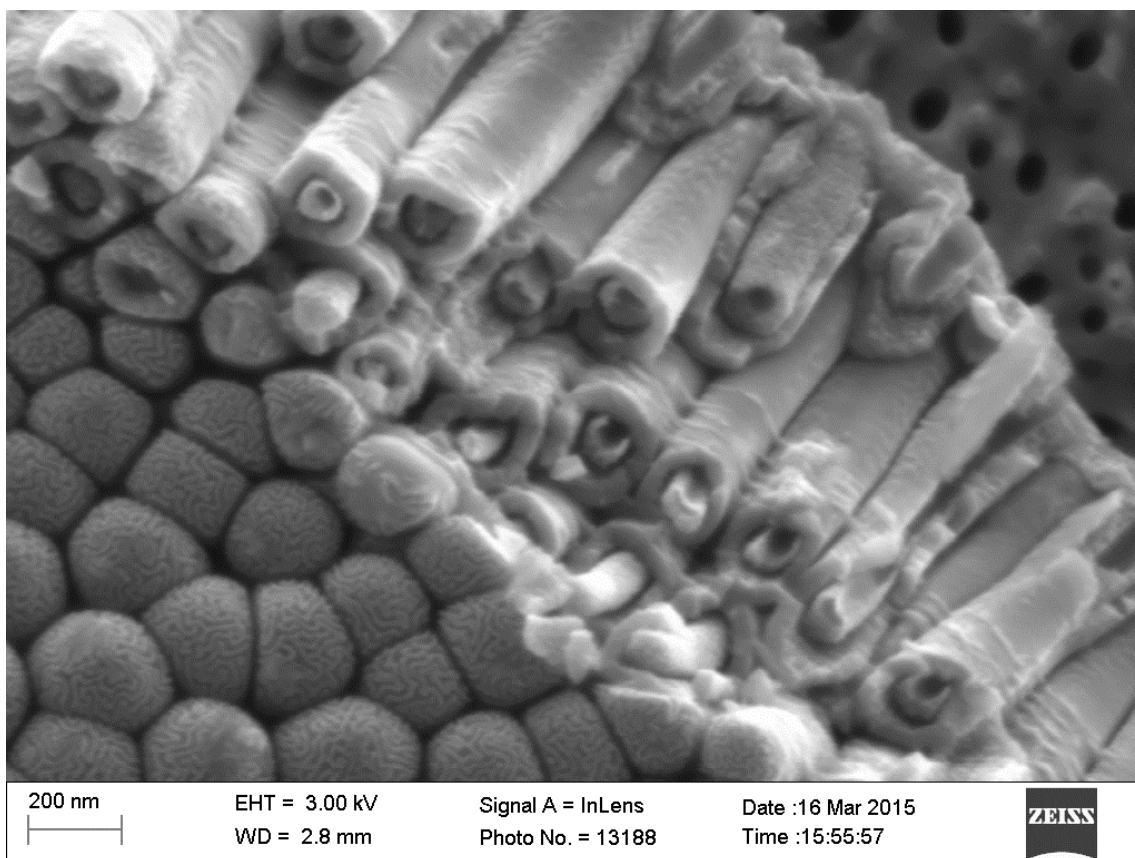


Рисунок 4.14 – СЭМ-изображение скола нанотубулярного слоя TiO₂

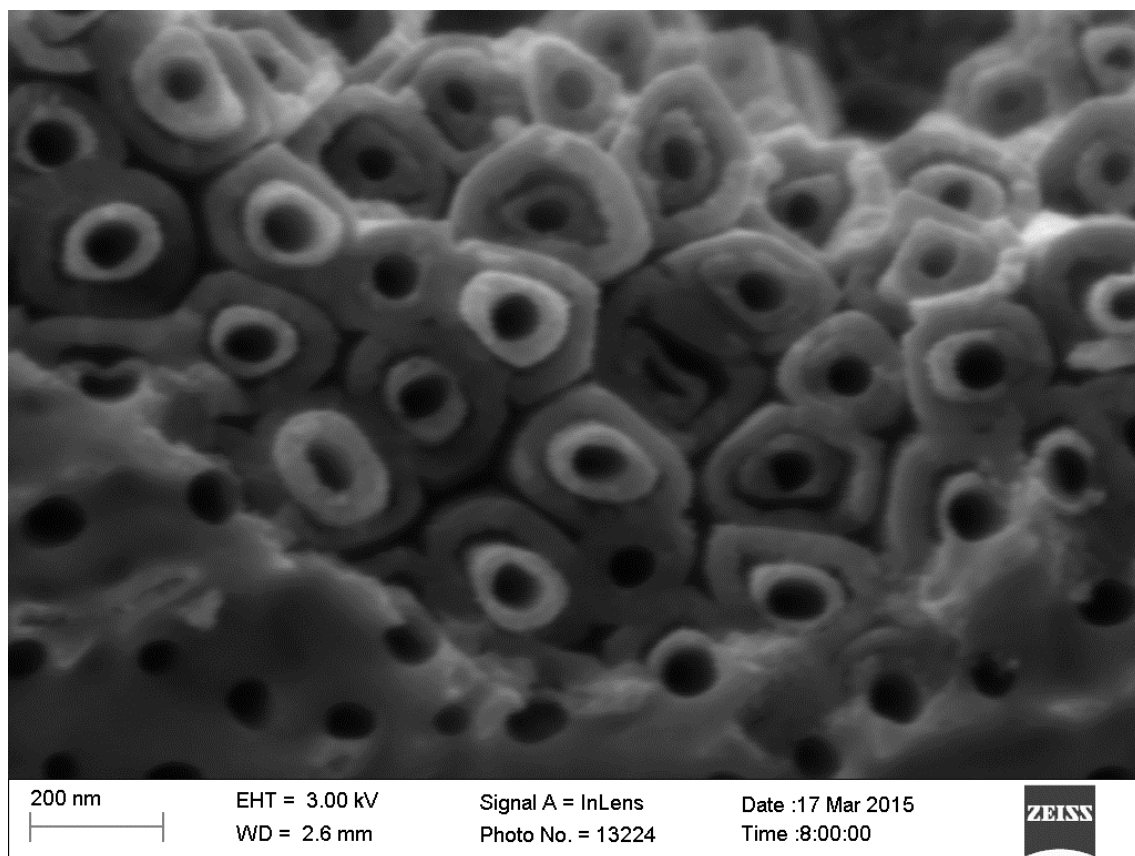


Рисунок 4.15 – СЭМ-изображение скола нанотубулярного слоя TiO₂

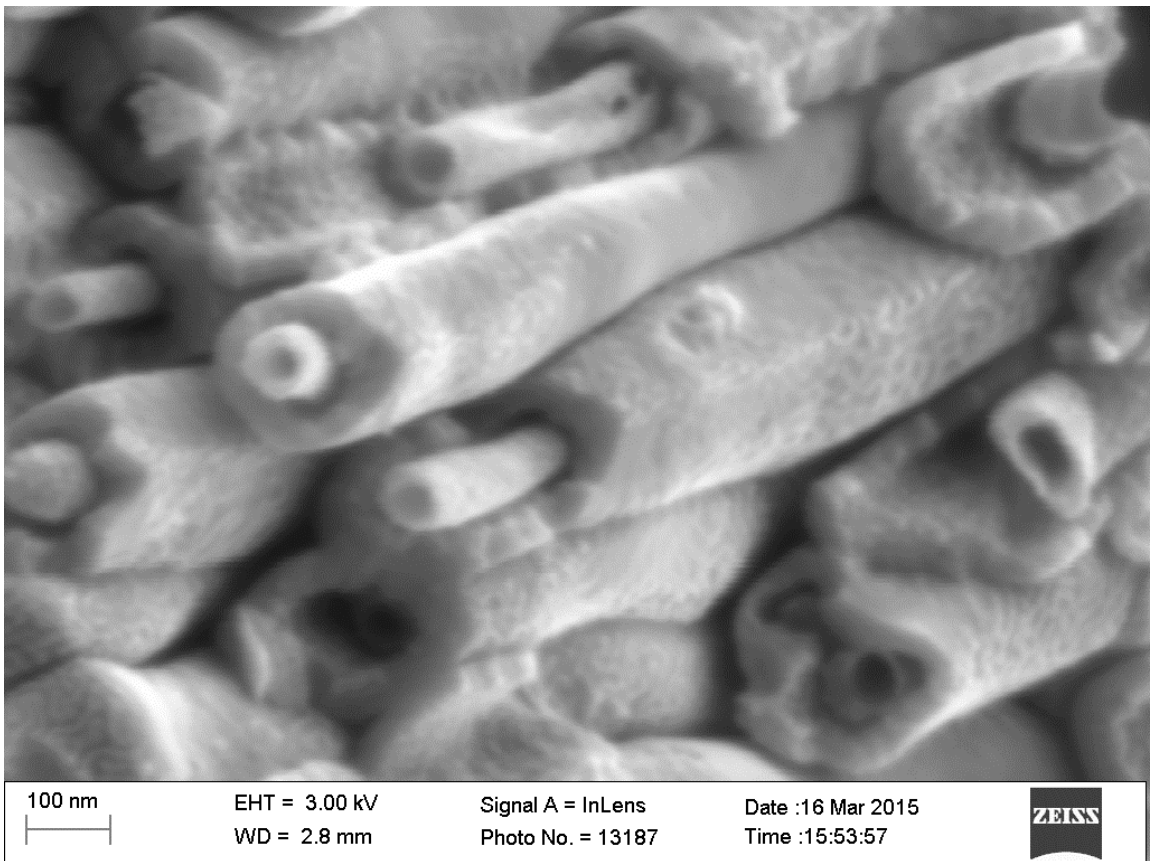


Рисунок 4.16 – СЭМ-изображение скола нанотубулярного слоя TiO_2

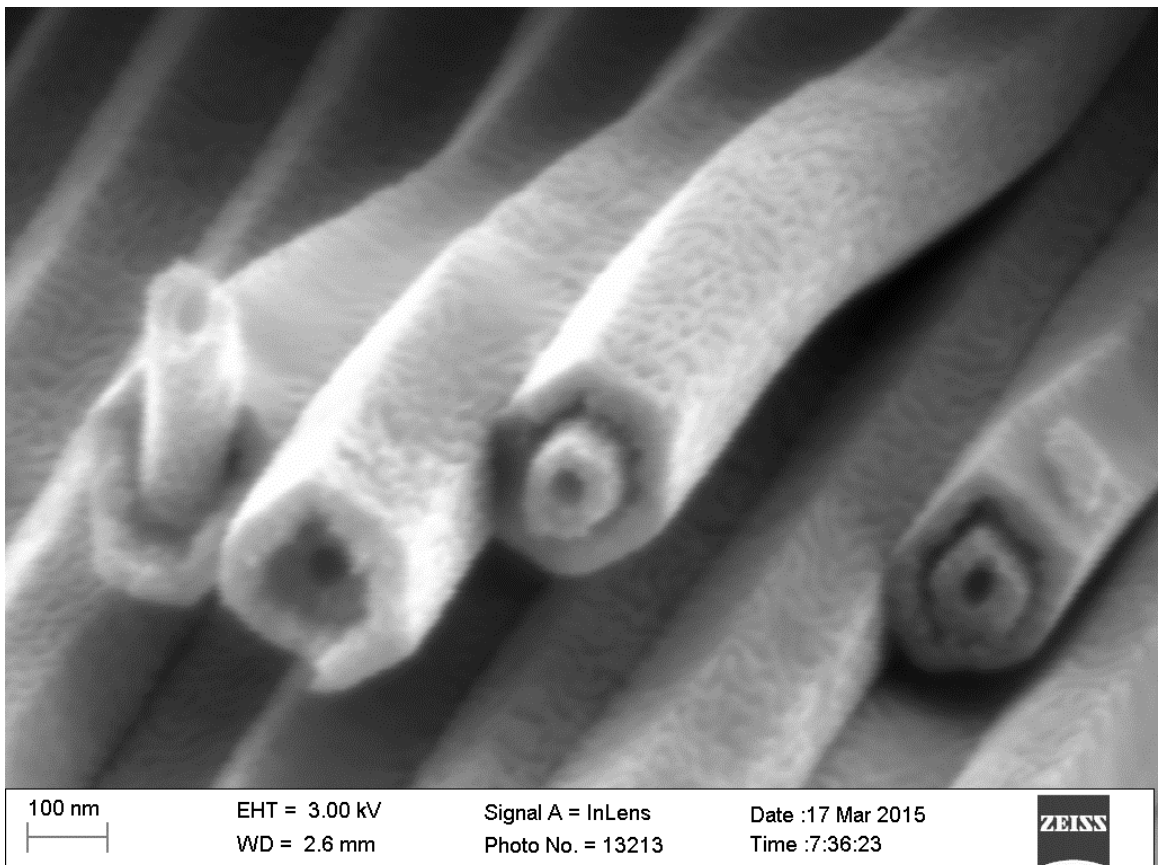


Рисунок 4.17 – СЭМ-изображение скола нанотубулярного слоя TiO_2

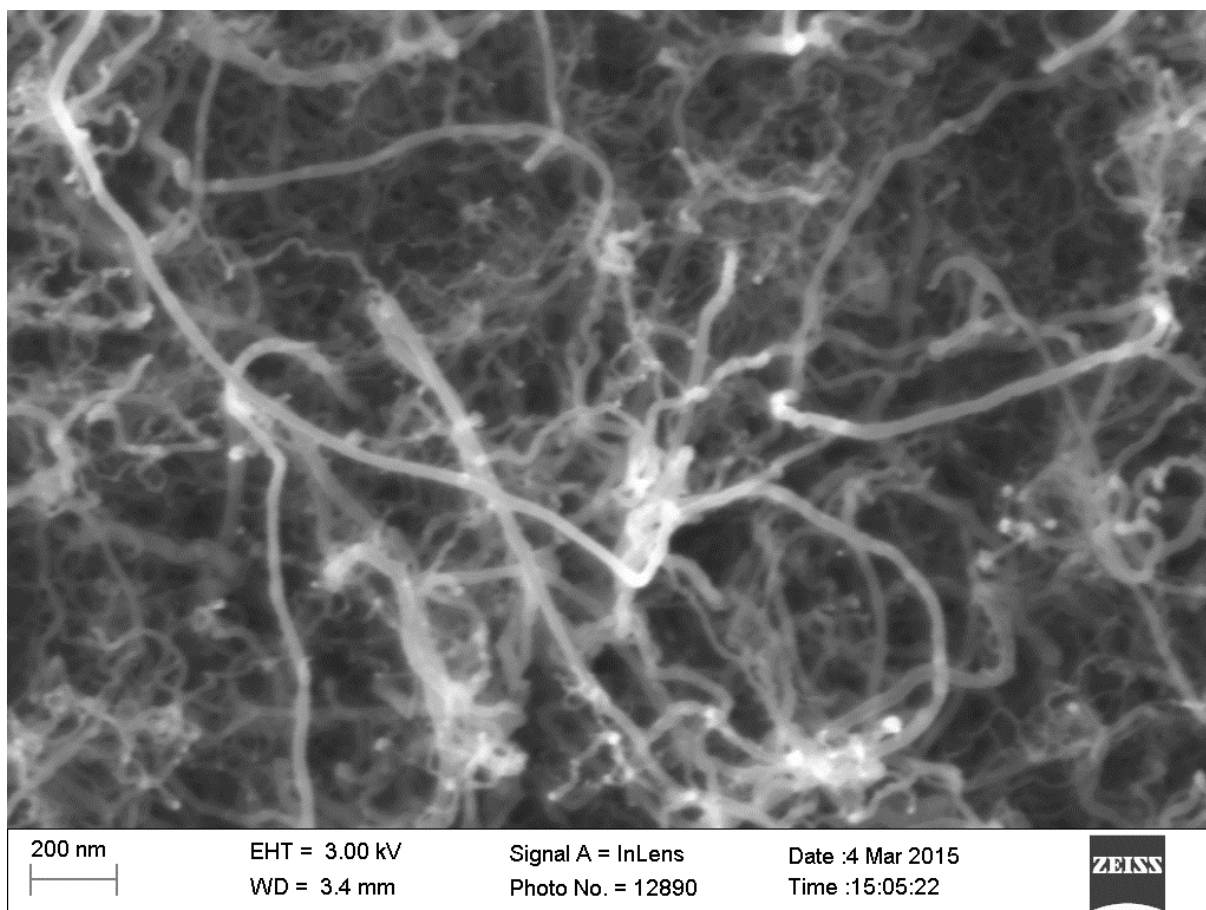


Рисунок 4.18 – СЭМ-изображение поверхности титановой фольги

Анализ полученных изображений показал, УНТ синтезировались только на поверхности титановой фольги и их диаметр составил ≈ 15 нм. Однако, удалось зафиксировать концентрическое расслоение трубок диоксида титана. Этот эффект обусловлен нагреванием тубулярного слоя TiO_2 , что привело к появлению двустенных трубок TiO_2 с внешним диаметром 80 и 250 нм.

По СЭМ-изображениям можно сделать вывод, что частицам катализатора не удалось проникнуть внутрь трубок диоксида титана, поэтому УНТ не синтезировались внутри нанотубулярного слоя.

На рисунках 4.19 – 4.26 представлены СЭМ-изображения композитов УНТ@ TiO_2 -НТ. Полученные образцы исследовались на сканирующих электронных микроскопах Carl Zeiss Sigma VP и Carl Zeiss Auriga CrossBeam.

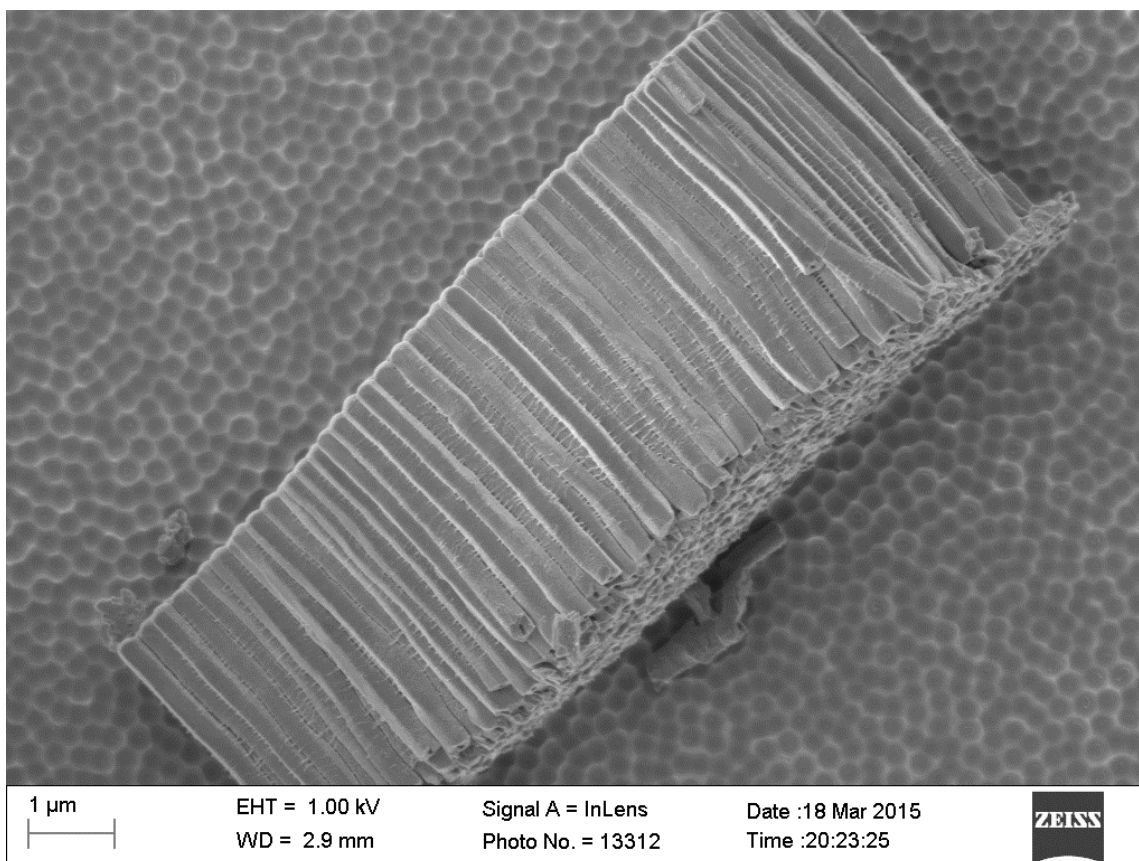


Рисунок 4.19 – СЭМ-изображение массива трубок диоксида титана

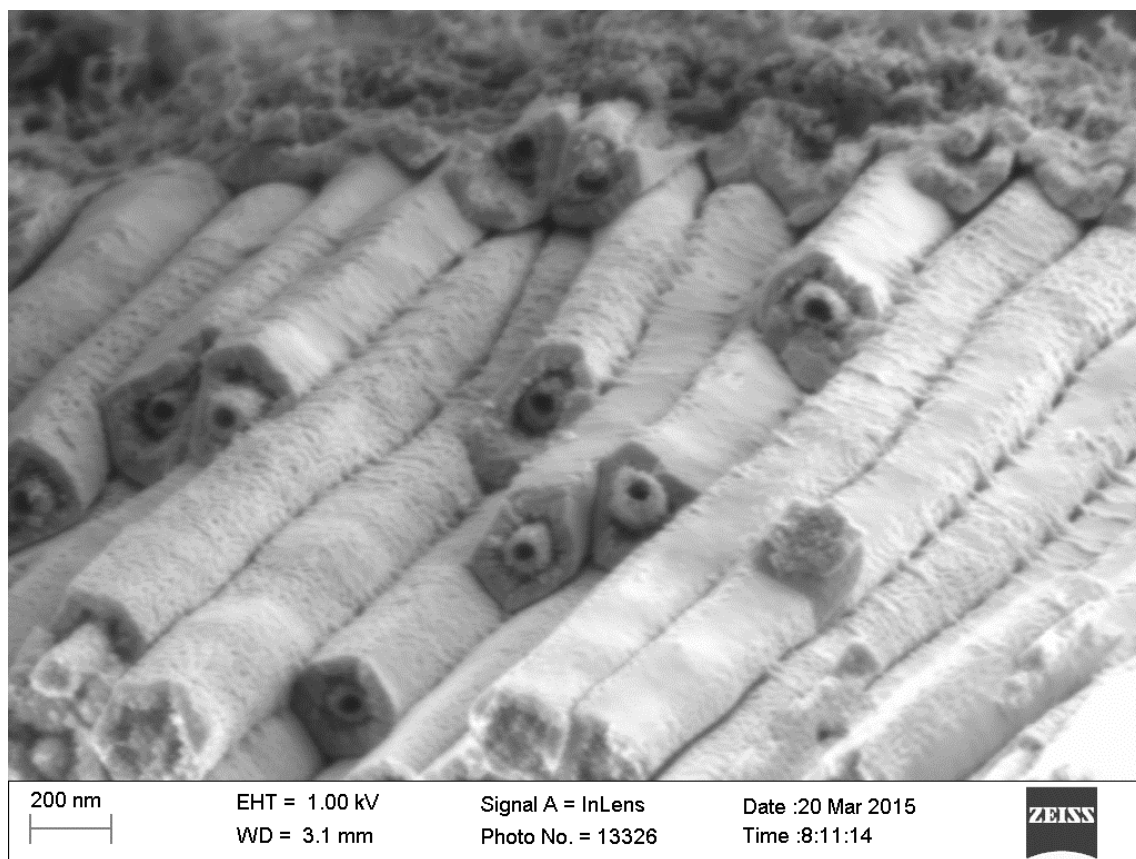


Рисунок 4.20 – СЭМ-изображение скола трубок TiO_2

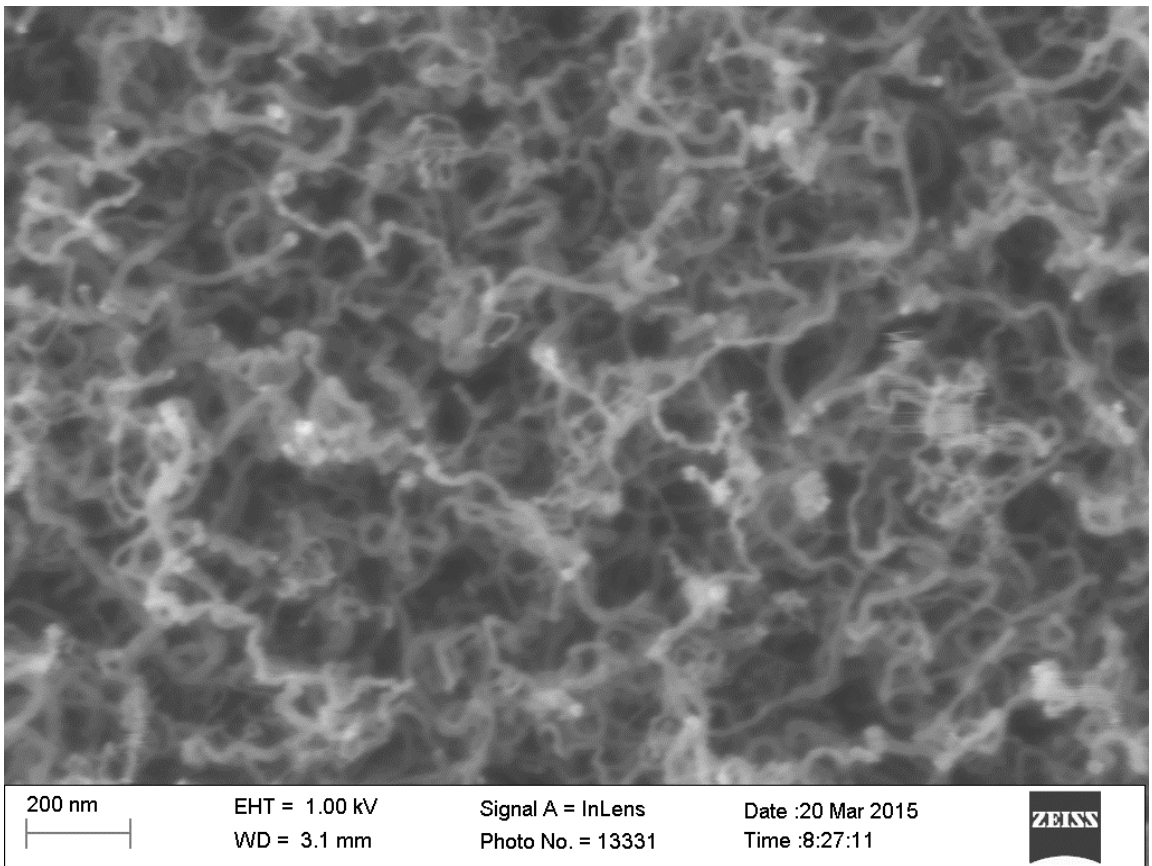


Рисунок 4.21 – СЭМ-изображение УНТ на поверхности TiO_2

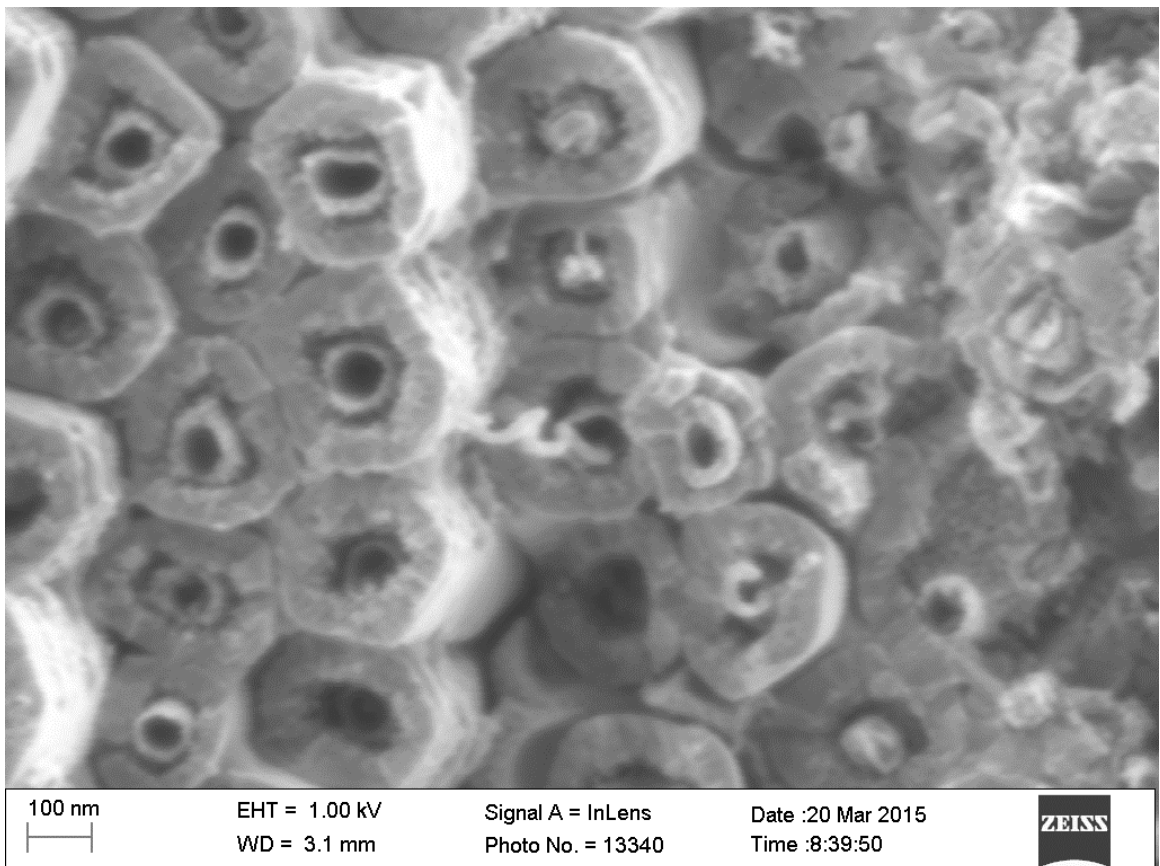


Рисунок 4.22 – СЭМ-изображение композита УНТ@ TiO_2 -НТ

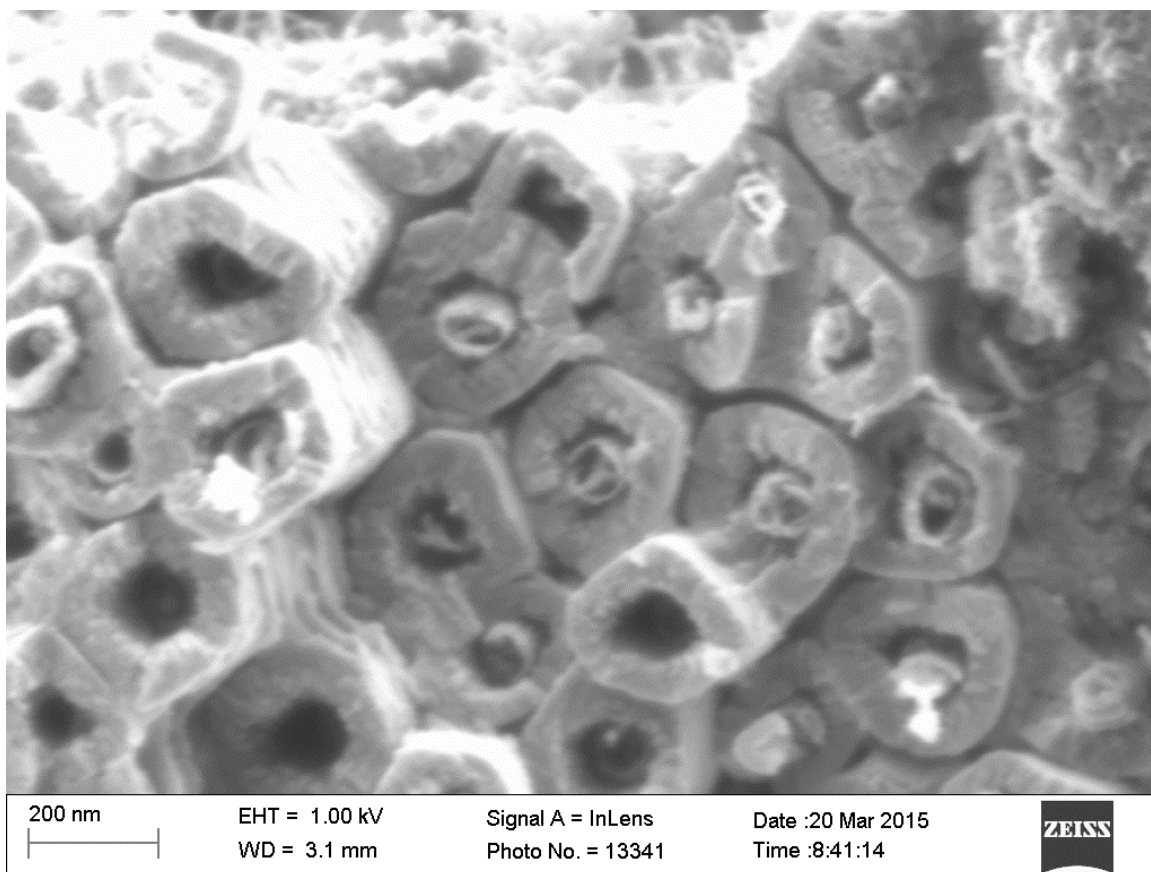


Рисунок 4.23 – СЭМ-изображение композита УНТ@TiO₂-НТ

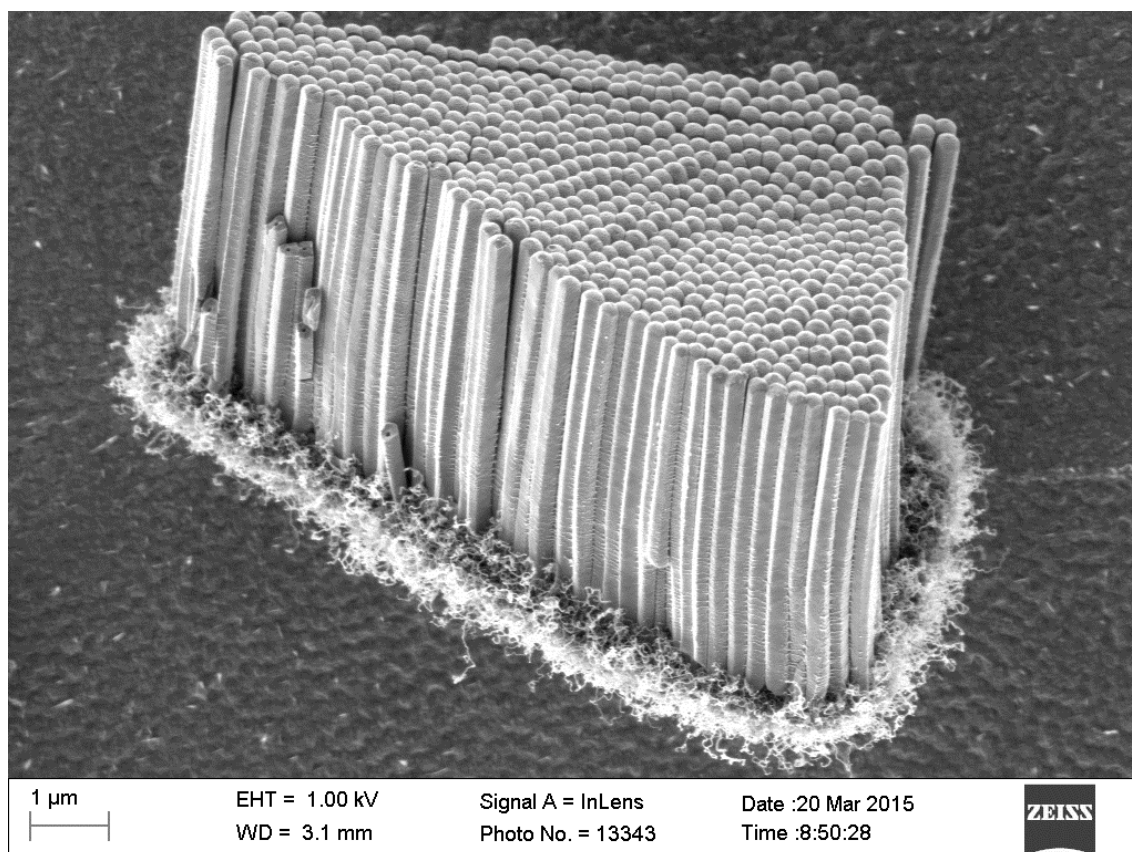


Рисунок 4.24 – СЭМ-изображение массива TiO₂-НТ с УНТ

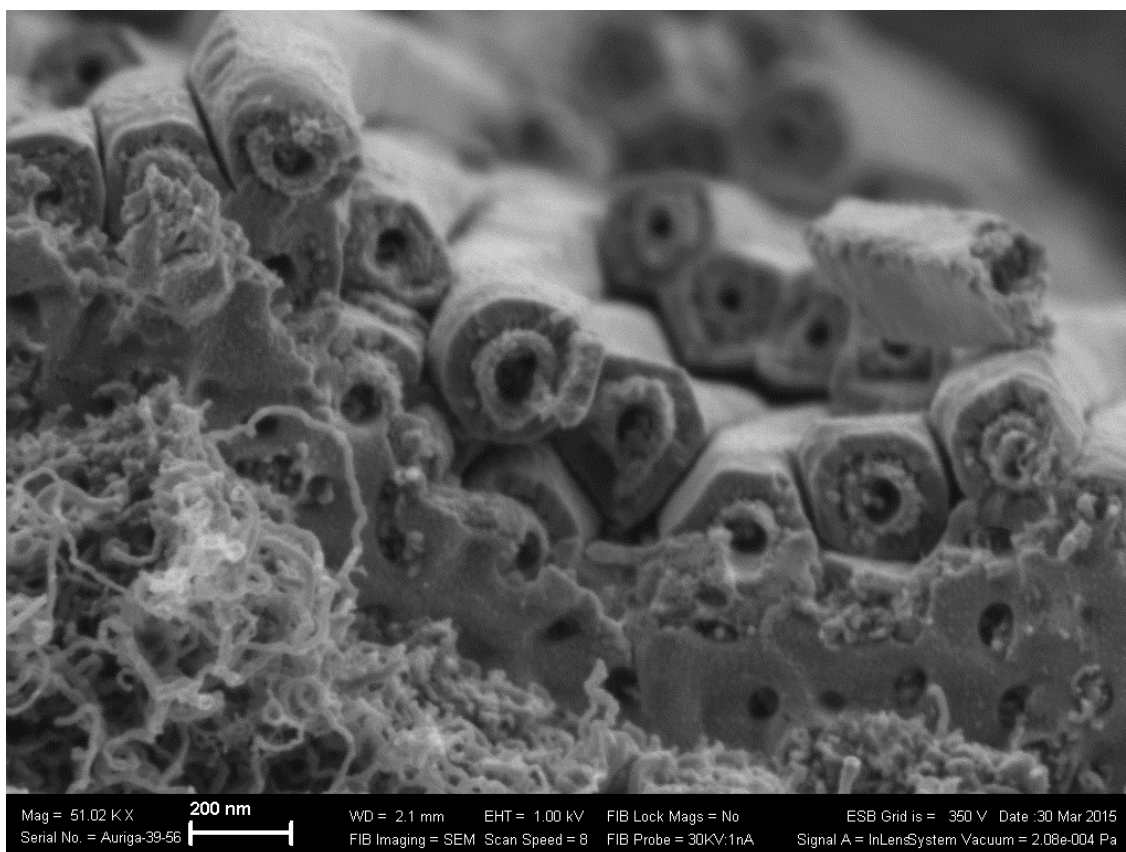


Рисунок 4.25 – СЭМ-изображение композита УНТ@TiO₂-НТ

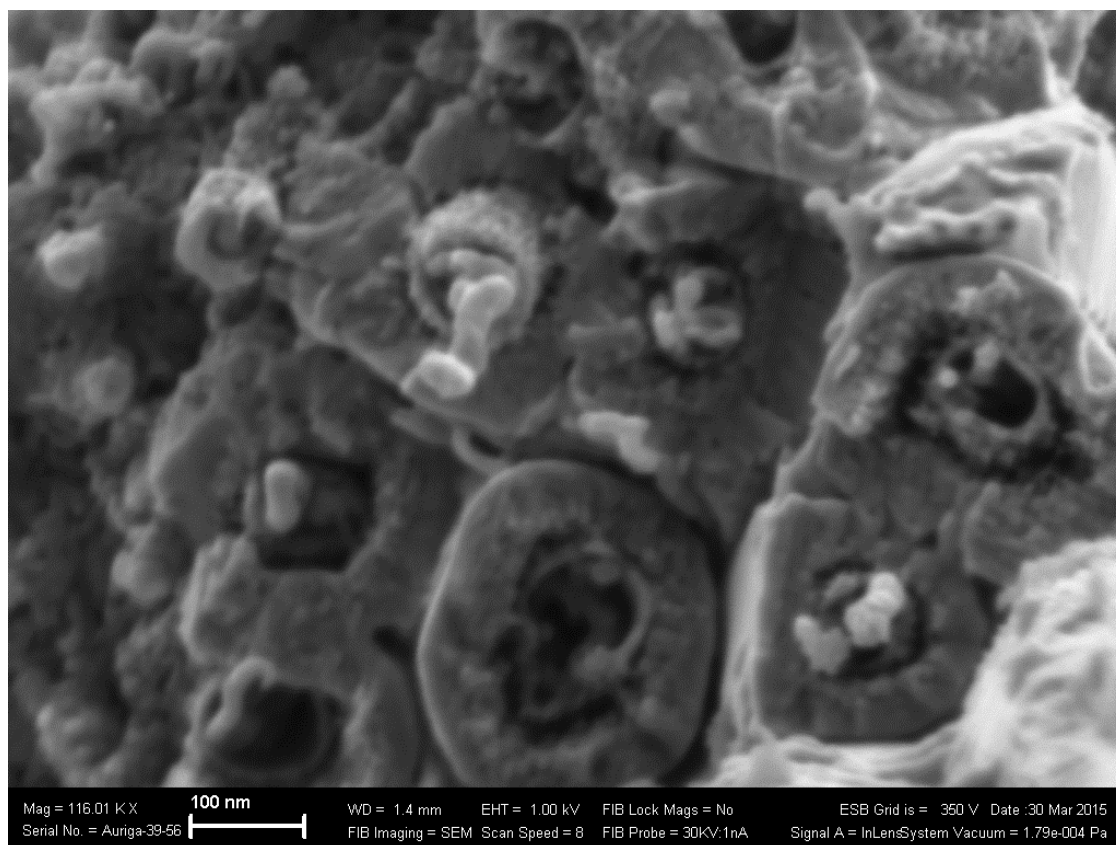


Рисунок 4.26 – СЭМ-изображение композита УНТ@TiO₂-НТ

Анализ СЭМ-изображений подтвердил, что на всей поверхности анодированного TiO_2 синтезированы УНТ со средним диаметром ≈ 20 нм и длиной > 0.5 мкм. Выявлено наличие структур трубка-в-трубке: УНТ со средним диаметром ≈ 20 нм внутри двустенных трубок TiO_2 . Таким образом синтезированы композиты УНТ@ TiO_2 -НТ. Эффект расслоения также проявился. Внешний диаметры трубок составили ≈ 230 и ≈ 105 нм.

4.2 Исследование электродов на основе TiO_2 -НТ и УНТ@ TiO_2 -НТ методом импедансной спектроскопии

Измерения проводились в термостатированной электрохимической ячейке (см. раздел 2.8) по трехэлектродной схеме с применением дополнительного хлоридсеребряного электрода сравнения. В качестве электролита использовалась смесь этиленгликоля, глицерина и воды в объемном соотношении 9:9:1, с добавлением 0,5 мас. % фторида аммония. Эксперименты проводились в диапазоне частот от 1 МГц до 10 мГц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ при комнатной температуре.

На рисунках 4.27 – 4.28 представлены типичные годографы исследуемых материалов. Как видно из данных графиков, кривые годографов содержат в себе несколько визуально воспринимаемых участков. На диаграмме Найквиста для нанотубулярного диоксида титана в диапазоне частот 1 МГц – 2,5 кГц имеется неполная окружность. В диапазоне более низких частот проявляется участок, описываемый линейной зависимостью, согласно литературе [73], характер которой зависит от амплитуды переменного напряжения.

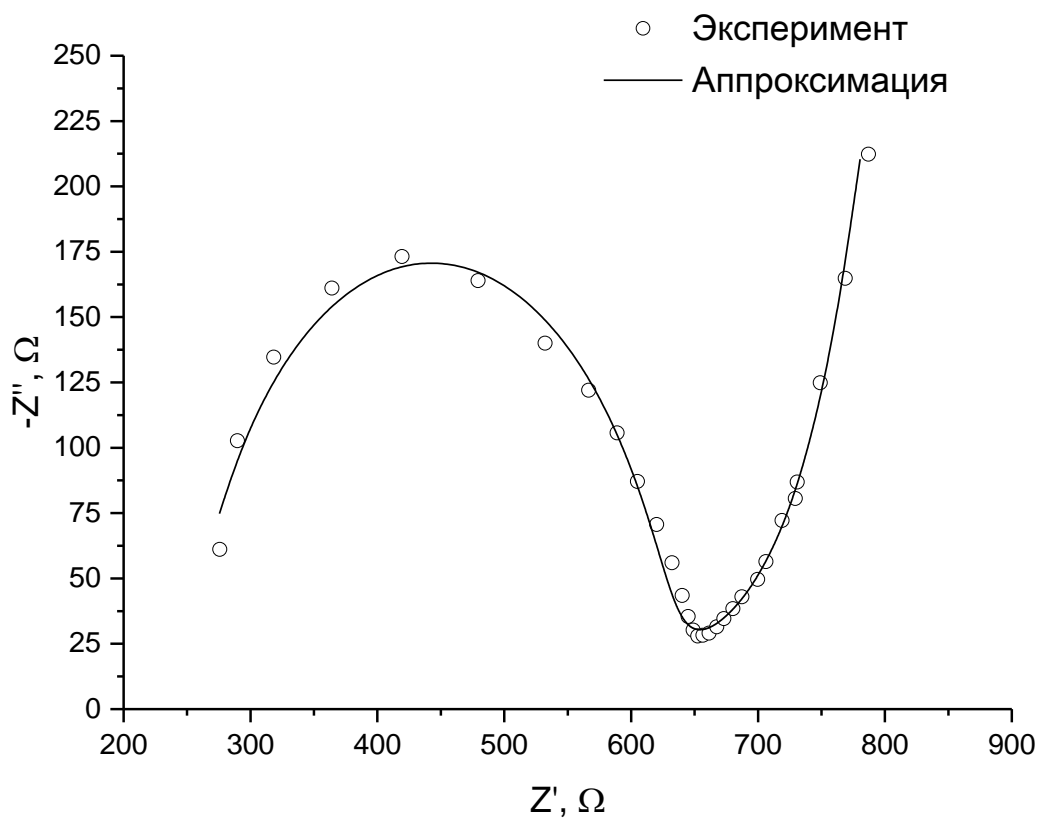


Рисунок 4.27 – Диаграмма Найквиста для нанотубулярного TiO_2

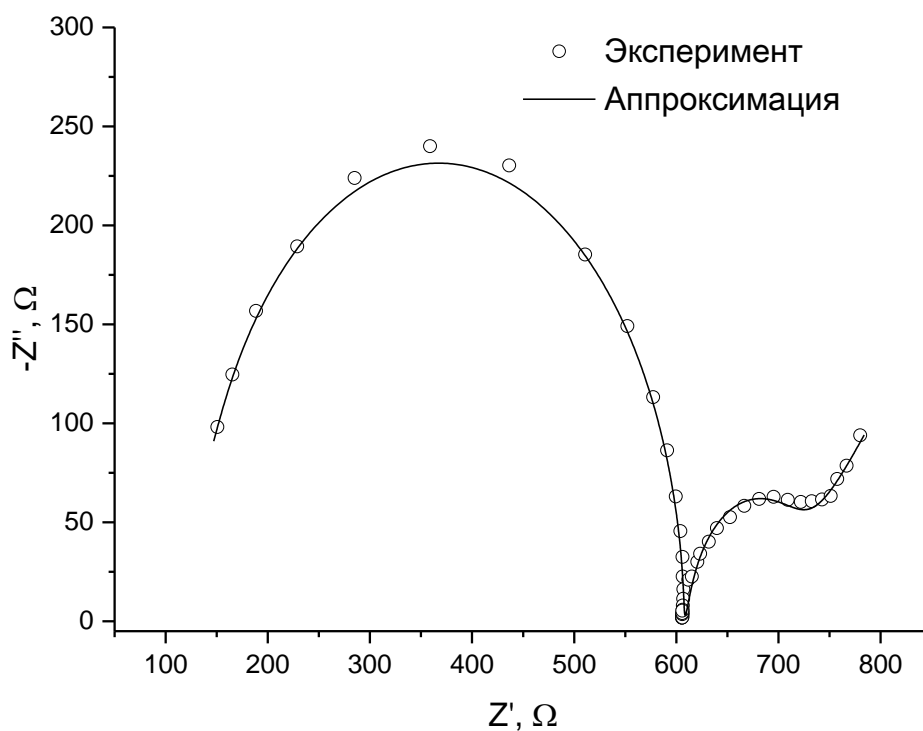


Рисунок 4.28 – Диаграмма Найквиста для композита УНТ@ TiO_2 -НТ

Для полученных импедансных спектров с помощью программы Nova 1.11.1 были составлены эквивалентные электрические схемы, соответствующие исследуемым системам. Полученные схемы представлены на рисунках 4.29 – 4.30.

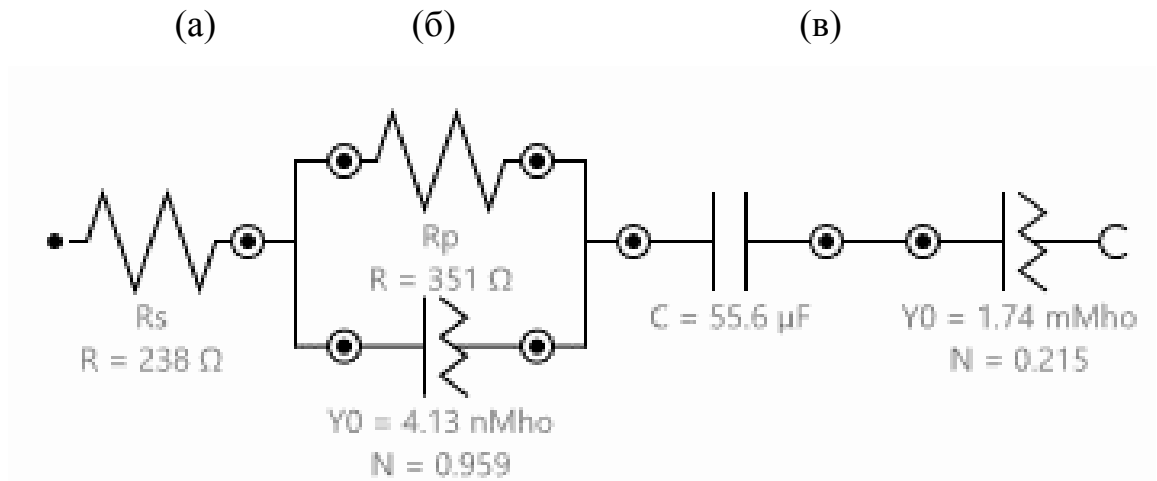


Рисунок 4.29 – Эквивалентная электрическая схема для электрода $\text{TiO}_2\text{-NT}$

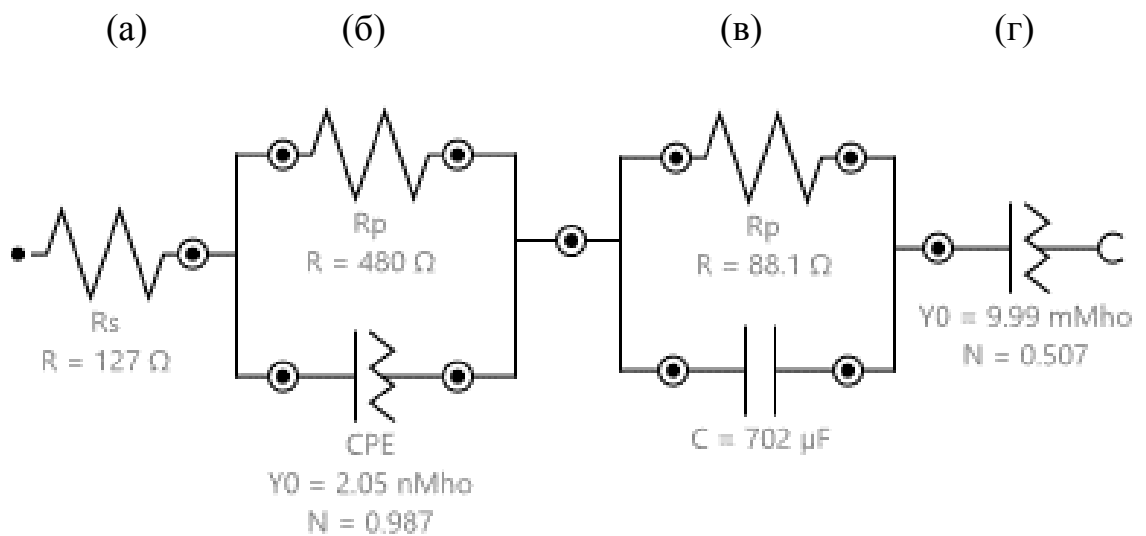


Рисунок 4.30 – Эквивалентная электрическая схема для $\text{UNT@TiO}_2\text{-NT}$

В таблице 4.1 приведены значения электрических характеристик для исследуемых электродов.

Таблица 4.1 – Электрические характеристики исследуемых электродов

Параметр	Значение
Электрод на основе TiO ₂ -НТ	
R _s , Ом	238±15
R _p , Ом	351±18
Y ₀ , нФ	4.1±1.3
Электрод на основе УНТ@TiO ₂ -НТ	
R _s , Ом	127±2.5
R _p , Ом	480±1
Y ₀ , нФ	2.1±0.25
R _p , Ом	88±12
C, мкФ	702±116

Данные эквивалентные схемы были подобраны исходя из данных работ [74, 75]. На рисунке 4.31 представлена схематическая диаграмма структуры нанотубулярного TiO₂.

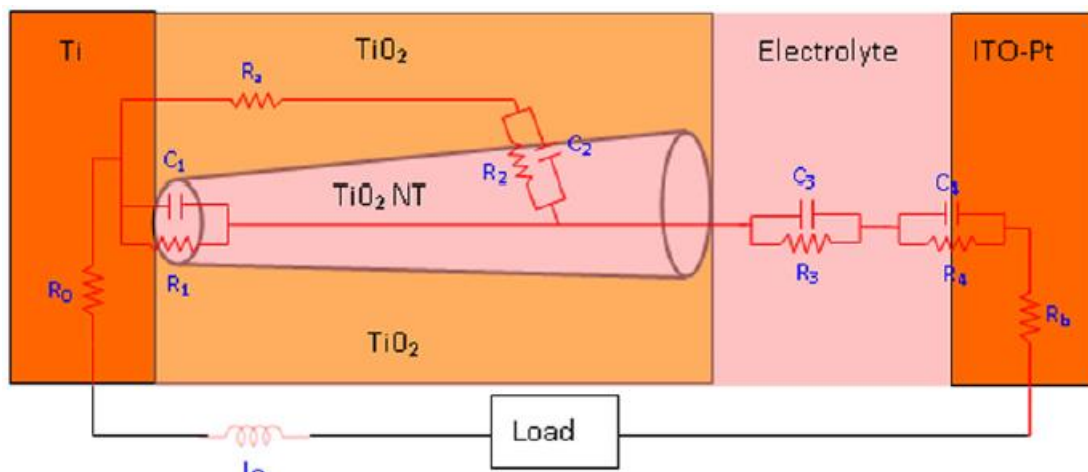


Рисунок 4.31 – Схематическая диаграмма структуры TiO₂-НТ [75]

Исходя из этого мы заключаем, что на рисунках 4.29 и 4.30 область (а) соответствует титановой фольге; (б) – интерфейс Ti – TiO₂-НТ; (в) на рисунке

4.30 – интерфейсу TiO₂-НТ – УНТ; (в) на рисунке 4.29 и (г) на рисунке 4.30 – зоне электролита.

На полученных схемах CPE – элемент постоянной фазы. Элемент постоянной фазы (CPE) является обобщенным и универсальным средством для моделирования импеданса обширного класса электрохимических систем. Этот элемент может отражать как экспоненциальное распределение параметров данной электрохимической реакции, связанной с преодолением энергетического барьера при переносе заряда и массы, так и импедансное поведение, вызванное фрактальной структурой поверхности исследуемого электрода [76]. С другой стороны, CPE может представлять собой формальное описание, которое дает лишь внешнее, качественное подобие с импедансом объекта более сложной физической природы. В этом случае CPE является самой простой моделью, которая лишь формально аппроксимирует более сложное распределение параметров объекта.

Импеданс данного элемента можно представить формулой [76]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (4.1)$$

где Y_0 — частотно-зависимый множитель, n — показатель степени, определяющий характер частотной зависимости импеданса.

Для значений $n = 1 - (0,1-0,2)$ CPE дает импеданс чистого или распределенного емкостного элемента (C). Для $n = 0.5 \pm (0,1-0,2)$, CPE моделирует импеданс идеальной или деформированной диффузии (импеданс Варбурга, W). Для $n = (0,1-0,2)$, CPE описывает импеданс чистого или распределенного (искаженного) резистивного элемента (R). Для промежуточных значений n элемент постоянной фазы описывает различный тип частотного распределения, аппроксимирующего поведение C, R, L и W с распределенными параметрами. Это еще раз подчеркивает тот факт, что элемент CPE имеет высокую степень обобщенности, т.е. он может

моделировать как элементы с сосредоточенными параметрами, так и элементы, параметры которых подчиняются определенному закону распределения [76].

Коэффициент Y_0 имеет формальное значение фактора пропорциональности, однако при различных значениях n , он приобретает значение и размерность емкости, коэффициента Варбурга, сопротивления и индуктивности.

В полученной эквивалентной электрической схеме для структуры TiO_2 -НТ (рисунок 4.29) первый СРЕ элемент представляет конденсатор с емкостью 4,13 нФ, так как $n = 0,959$.

В электрической схеме для композита УНТ@ TiO_2 -НТ (рисунок 4.30) первый СРЕ также представляет конденсатор с емкостью 2,05 нФ ($n = 0,987$). Таким образом схема представляет собой две последовательно подключенные RC-цепи. Последний участок схемы отвечает за линейное возрастание импеданса и СРЕ описывает импеданс Варбурга ($n = 0,507$).

4.3 Исследование УНТ методом рамановской спектроскопии

На рисунке 4.32 и 4.33 представлены Рамановские спектры ОУНТ и МУНТ соответственно. Параметры полученных спектров приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Параметры Рамановских спектров в сравнении с литературой

Образцы	Полоса	Положение, cm^{-1}	Интенсивность, отн.ед.
ОУНТ [77]	G	1620	-
	D	1335	-
	G [~]	2680	-
	RBM	230	-
УНТ до очистки	G	1589.02	3593.11
	D	1323.02	5901.19
	G [~]	2643.45	1439.8
УНТ после очистки	G	1594.65	2613.32
	D	1329.97	3811.4
	G [~]	2668.3	651.7

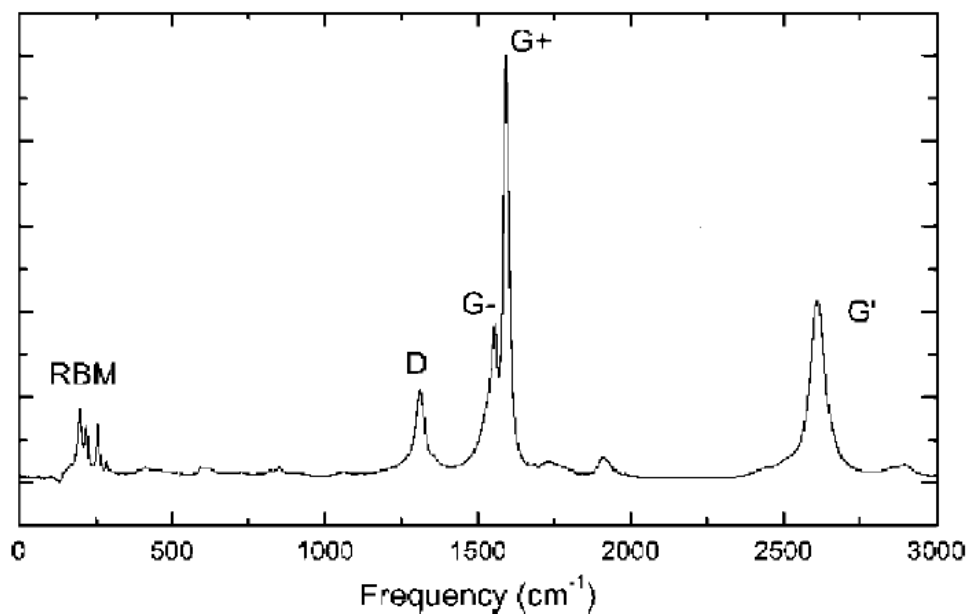


Рисунок 4.32 – Рамановский спектр ОУНТ [77]

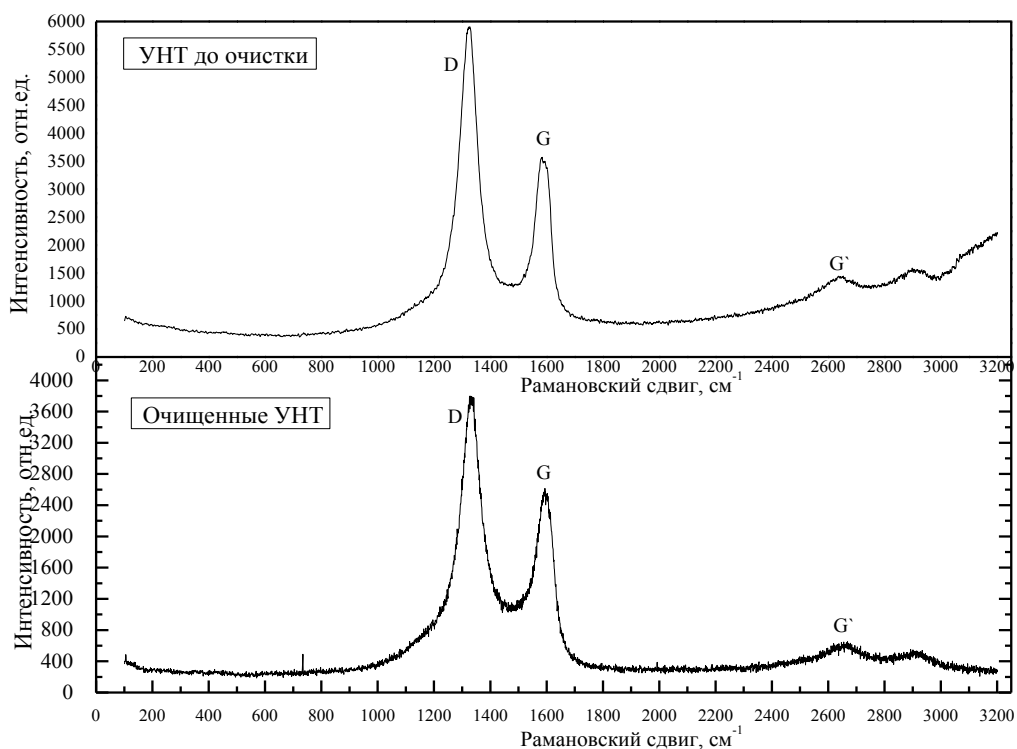


Рисунок 4.33 – Полученные Рамановские спектры МУНТ

Изучая публикации [77-79] можно сделать вывод, Рамановский спектр УНТ имеет ряд характерных областей. Одной из особенностей Рамановских спектров УНТ является наличие в них так называемой G-полосы, которая, исходя из публикаций [77-79], находится в области $1500 - 1600 \text{ см}^{-1}$. В

полученных спектрах пик №2 соответствует G-полосе на теоретическом спектре. G-полоса обусловлена колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя [77].

В спектрах ОУНТ G-полоса вырождается на несколько полос, образующих две полосы – G⁺ и G⁻. Для МУНТ данная полоса является неразделенной, это объясняется тем, что в МУНТ одновременно осуществляются колебания большого количества атомов углерода, находящихся в стенках с разным диаметром и кривизной [79].

D-полоса присутствует в диапазоне 1250 – 1450 см⁻¹. В полученных спектрах пик №1 соответствует D-полосе. В источниках [77-79] отмечено, что интенсивность данной полосы характеризует дефектность УНТ, т.е. степень нарушения симметрии графитового слоя. Отношение интенсивностей полос D/G характеризует дефектность. Таким образом, полученный спектр и сведения из публикаций [77-79], подтверждают тот факт, что полученные УНТ методом каталитического пиролиза этанола, имеют много дефектов, как видно из СЭМ изображений.

При очистке УНТ методом жидкофазного окисления, происходит изменение структуры УНТ. В первую очередь окисляются «шапочки» и дефекты УНТ. Поэтому оценим отношение интенсивностей полос D/G для УНТ до и после очистки.

До очистки:

$$\frac{D}{G} = \frac{5901,19}{3593,11} = 1,65 \quad (4.2)$$

После очистки:

$$\frac{D}{G} = \frac{3811,4}{2613,32} = 1,45 \quad (4.3)$$

Из расчетов (4.2) и (4.3) видно, что после очистки УНТ становятся менее дефектными.

Полоса G' наблюдается в области $2450 - 2650 \text{ см}^{-1}$, в публикациях [77-79] интерпретируется как первый обертоном D-полосы. На полученных спектрах она также наблюдается.

Также на теоретическом Рамановском спектре наблюдается RBM-полоса, которая находится в области низких частот. RBM-полоса обусловлена радиальными колебаниями атомов углерода в стенке нанотрубки [77]. Схематичное изображение данных колебаний представлено на рисунке 4.34.

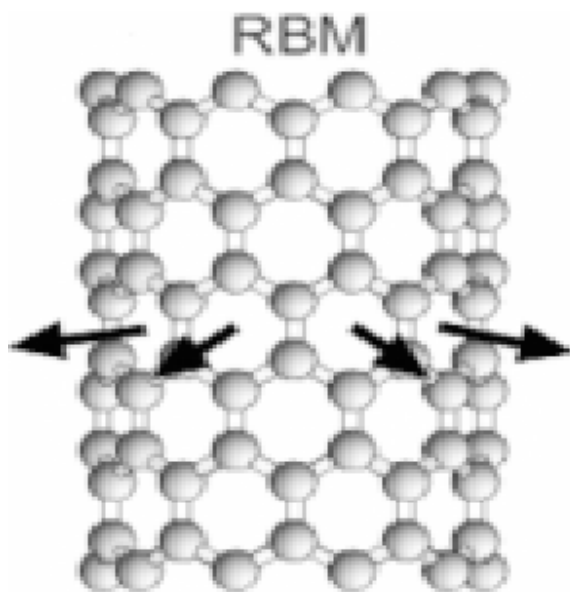


Рисунок 4.34 – Схематичное изображение радиальных колебаний атомов углерода [77]

Эта полоса наблюдается только в ОУНТ, так как в МУНТ этим колебаниям препятствуют стенки соседних трубок. На полученных спектрах (см. рис. 4.33) данная полоса отсутствует, что подтверждает тот факт, что полученные УНТ являются многостенными.

Стоит отметить отличия между полученными Рамановскими спектрами УНТ до и после очистки. Помимо разницы между отношениями интенсивностей полос D/G, заметна разница уровня фонового сигнала. В УНТ после очистки уровень фонового сигнала (≈ 400 о.е.) ниже, чем в УНТ до очистки (≈ 500 о.е.). В УНТ уровень фонового сигнала возрастает с

увеличением Рамановского сдвига. Возможно, это обусловлено наличием примесей, а именно наличием частиц никеля, содержание которых удалось уменьшить в ходе очистки УНТ.

Необходимо отметить разницу в положении D и G полос на Рамановских спектрах УНТ до и после очистки. На спектре УНТ после очистки положение этих полос более приближено к положению D и G пиков на Рамановском спектре ОУНТ. Возможно это объясняется уменьшением концентрации никеля в УНТ. После очистки удалось в 3,5 раза уменьшить содержание никеля.

4.4 Выводы

Выполнены исследования полученных композитов на основе УНТ и оксидов металлов методом электронной микроскопии на СЭМ Carl Zeiss Sigma VP и Carl Zeiss Auriga CrossBeam. Можно сделать следующие выводы.

При напылении слоев никеля толщиной 1, 5, 10 и 20 нм на АОА, углеродные нанотрубки образовались только на поверхности мембраны. Диаметр нанотрубок составил ≈ 20 нм. Небольшая часть углеродных нанотрубок проникла внутрь пор мембраны, но глубина проникновения составляет не более 300 нм.

При электрохимическом осаждении никеля в поры мембраны АОА, УНТ синтезировались на поверхности и на несколько сотен нанометров вглубь материала. С помощью программно-аппаратного комплекса анализа изображений SIAMS установлено, диаметр УНТ составил ≈ 14 нм, толщина мембраны ≈ 50 мкм.

Используя катализатор, приготовленный золь-гель методом удалось синтезировать композит УНТ@АОА. Толщина мембраны АОА составила ≈ 50 мкм с диаметром пор ≈ 40 нм и расстоянием между ними ≈ 100 нм. На снимках сколов также видно, что в порах располагаются УНТ диаметром ≈ 17 нм.

Использование золь-гель катализатора не пригодно для синтеза композитов УНТ@TiO₂-НТ. УНТ синтезировались только на поверхности титановой фольги и их диаметр составил ≈ 15 нм. Зафиксировано концентрическое расслоение трубок диоксида титана. Этот эффект обусловлен нагреванием тубулярного слоя TiO₂,

что привело к появлению двустенных трубок TiO_2 с внешним диаметром 80 и 250 нм.

При напылении никеля на нанотубулярный слой TiO_2 , выявлено наличие структур трубка-в-трубке: УНТ со средним диаметром ≈ 20 нм внутри двустенных трубок TiO_2 . Таким образом синтезированы композиты УНТ@ TiO_2 -НТ. Внешний диаметры трубок TiO_2 составили ≈ 230 и ≈ 105 нм.

Проведены исследования электродов на основе TiO_2 -НТ и УНТ@ TiO_2 -НТ методом импедансной спектроскопии. Основываясь на анализе литературных данных по импедансной спектроскопии нанотубулярных структур TiO_2 предложены электрические схемы замещения для исследованных электродов. Выполнена аппроксимация экспериментальных данных с высокой степенью точности $\chi^2 \approx 0,006$ и $0,01$ для электродов на основе TiO_2 -НТ и УНТ@ TiO_2 -НТ, соответственно. Полученные параметры схем замещения приведены в таблице 4.1. При исследовании композита УНТ@ TiO_2 -НТ, на электрической схеме появляется дополнительная RC-цепь ($R = 88$ Ом; $C=702$ мкФ), которая обусловлена наличием УНТ в данном композите.

Методом Рамановской спектроскопии исследованы синтезируемые УНТ. Полученные спектры сравнивались с известными экспериментальными спектрами ОУНТ. Все полосы, являющиеся характерными для УНТ, наблюдаются и на измеренных спектрах. Отсутствие RBM-полосы, характерной для ОУНТ, подтверждает предположение о том, что синтезированные УНТ являются многостенными. Показано, что смещение полос относительно спектра ОУНТ связано с наличием частиц катализатора.

Проведенные спектроскопические исследования подтверждают, что синтезированный углеродный материал является УНТ, а не графитовой сажей. Например, в Рамановском спектре графита пик наблюдается в области 520 см^{-1} и данная полоса единственная во всем исследованном спектральном диапазоне. Так как Рамановские спектры индивидуальны для каждого материала, то можно утверждать, что синтезированные образцы не являются порошком сплетенных графитовых стержней, а действительно представляют собой нанотрубки.

5 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

5.1 Безопасность жизнедеятельности

5.1.1 Характеристика рабочего места

При эксплуатации измерительного комплекса оператор взаимодействует с промышленным компьютером на базе контроллера NI PXI-8108, интерфейсным электрооборудованием, работа проводится в научно-исследовательской лаборатории «Наноэлектроника» НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» УрФУ. Основными опасными факторами являются:

- повышенное значение напряжения электрического тока;
- электромагнитное излучение;
- электростатическое поле;
- шум.

5.1.2 Электробезопасность

Электрооборудование в лаборатории работает от однофазной сети 220 В 50 Гц. На стене установлен лабораторный щит с автоматическими выключателями E203, S203, S201 (4 шт.) и устройствами защитного отключения FN202 (2 шт.), FN204, которые коммутируют одну фазу 220 В 50 Гц. Выполнено распределение нагрузки по фазам и «0» в соответствии со схемой электроснабжения в лаборатории.

В лаборатории установлено 20 2-х-полюсных розеток (220 В 50 Гц) с защитным заземлением, через которые питается лабораторное оборудование.

Электрический ток, проходя через тело человека, оказывает термическое, биологическое и электролитическое действие, вызывая различные следствия и электротравмы, которые приведены в таблице 5.1, в соответствии с ГОСТ 12.1.019-09 [80].

Таблица 5.1 – Воздействие электрического тока на тело человека

Вид воздействия	Следствие	Виды электротравм
Термическое	Ожоги отдельных участков тела, нагрев внутренних органов	Электрический ожог, металлизация кожи
Биологическое	Возбуждение и разложение живых тканей, судорожное сокращение мышц	Механические повреждения
Электролитическое	Разложение крови и других биологических жидкостей, нарушение физико-химического состава	Электрический удар

Лаборатория относится к группе помещений без повышенной электрической опасности по ПУЭ [81].

Промышленный компьютер на базе контроллера NI PXI-8108 подключается к сети с помощью 2-х полюсных вилок с заземлением центральным контактом.

5.1.3 Условия труда

Микроклимат производственного помещения. В помещении площадь пола $S_{\text{п}} = 27 \text{ м}^2$, на одного работающего приходится $S_{\text{факт}} = 9 \text{ м}^2$, что соответствует требованиям СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 [82].

Работа оператора относится к категории «легкая» по ГОСТ 12.1.005-88 [93].

Значения параметров микроклимата производственного помещения приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Микроклимат производственного помещения

Параметр	Значение		
	оптимальное	допустимое	фактическое
Температура воздуха, °С	20-22	18-20	20
Отн. влажность воздуха, %	40-60	не более 80	45
Скорость движения воздуха, м/с	не более 0.2	0.2-0.4	0.3

Фактические значения параметров микроклимата равны оптимальным значениям. Для поддержания микроклимата в лаборатории предусмотрена приточно-вытяжная вентиляция с $K = 4$.

Производственное освещение. Работа оператора ПЭВМ соответствует IV разряду (подразряду В) зрительной работы по СНиП 23-05-95 [84]. В помещении необходимо использование комбинированного освещения. Нормированная освещенность должна составлять $E_H = 200$ лк, коэффициент естественной освещенности $e_H = 1,5\%$.

5.1.4 Пожарная безопасность

Помещение лаборатории по пожарной опасности относится к категории «Д» в соответствии с НПБ 105-03 [85].

Степень огнестойкости строительных конструкций здания – III, согласно СНиП 21-01-97 [86].

В качестве первичных средств пожаротушения в помещении имеется углекислотный огнетушитель марки ОУ-3.

В здании установлена система обнаружения и тушения пожара.

5.2 Природопользование и охрана окружающей среды

Осуществление природоохранной деятельности необходимо проводить на разных уровнях (международном, национальном, региональном и

муниципальном). Однако мероприятия в области охраны окружающей среды в первую очередь следует проводить на промышленных предприятиях, которые с одной стороны являются результатом научно-технического прогресса и опорой экономики, а с другой стороны – главными источниками отрицательного воздействия на окружающую среду. Поэтому в настоящее время особую актуальность приобретает проблема формирования экологической культуры управления предприятиями, которое предполагает снижение и предотвращение негативного воздействия предприятий на окружающую среду [87].

Природопользование – непосредственное или косвенное воздействие человека на окружающую среду в результате всей его деятельности [88].

Рациональное природопользование – планомерное, научно обоснованное преобразование окружающей среды по мере совершенствования материального производства на основе комплексного использования невозобновляемых ресурсов в цикле «производство – потребление – вторичные ресурсы» при условии сохранения и воспроизводства возобновляемых природных ресурсов [88].

5.2.1 Электромагнитное воздействие ПЭВМ

Компьютеры создают электромагнитное излучение широкого спектра: рентгеновское, ультрафиолетовое, высокочастотное (10-300 МГц), низкочастотное (5-300 кГц) и электростатическое поле [89].

Главную опасность для пользователя ПЭВМ представляет электромагнитное излучение монитора в диапазоне частот 20 Гц - 300 МГц и статический электрический заряд на экране. Электромагнитное излучение распространяется во всех направлениях и оказывает воздействие не только на пользователя, но и на окружающих [89].

Основными источниками электромагнитного излучения являются электронно-лучевая трубка, импульсный источник питания, видеоусилитель. У жидкокристаллических экранов отсутствует электростатическое поле и рентгеновское излучение. Однако электромагнитное поле генерирует не только

электронно-лучевая трубка, а также преобразователь напряжения питания, схемы управления и формирования информации на экранах и другие элементы аппаратуры [90].

Наиболее чувствительными системами организма человека к электромагнитному излучению являются нервная, иммунная, эндокринная и половая. При воздействии электромагнитного излучения на человека повреждаются основные функции организма, в том числе поражаются сердечнососудистая, пищеварительная системы, развиваются психические расстройства и др. [89].

Результатом продолжительного воздействия электромагнитного излучения могут быть раковые заболевания, изменение поведения, склонности к развитию стрессорных реакций, бессонница, потеря памяти, болезни Паркинсона и Альцгеймера, бронхит, астма, угнетение половой функции, аритмия, мигрень, хроническая усталость и многое другое [89].

Гигиенические требования к видеодисплейным терминалам, ПЭВМ и организации работ установлены в СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 [91].

5.2.2 Акустическое воздействие

Одним из значительных факторов при работе оператора ПЭВМ является уровень шума на рабочем месте. ПЭВМ является источником шумов акустического происхождения (шумы дисководов, вентиляторов, винчестеров и др.), также в помещении, где расположена ПЭВМ, возникает структурный шум, то есть шум, излучаемый поверхностями колеблющихся конструкций и стен, перекрытий и перегородок здания.

Интенсивность акустических колебаний звука измеряется по логарифмической шкале в децибелах (дБА) и отражает величину давления, которое оказывают звуковые волны на барабанную перепонку человеческого уха. Вредным для здоровья человека считается уровень шума больше 80-100 дБА и согласно ГОСТ 12.1.003-83 [88] на рабочем месте оператора не должен

превышать 65 дБА. Шум является для человека физическим наркотиком, физико-химическая адаптация человека к шуму невозможна [90].

Реакция организма на акустические воздействия разной интенсивности [90]:

- мешающее действие. Оно зависит от индивидуального восприятия и от конкретной ситуации. Шум как помеха воспринимается с уровнем уже 25 дБА;
- активация (возбуждение центральной и вегетативной нервной системы, нарушение сна, нарушение умения расслабляться). Повышается давление крови, частота дыхания и пульса, усиление мышечной активности, усиленное выделение гормонов. Эти реакции осуществляются независимо от сознания через системы головного мозга. Порог этих реакций различен (кровоток изменяется при 70-75 дБА, нарушение сна происходит при 40-50 дБА).
- влияние на работоспособность. Ухудшается выполнение умственных и двигательных действий примерно при 65 дБА. Постоянное воздействие шума силой в 85 дБА в течение 8 часов вызывает глухоту;
- «шумовое опьянение» (агрессивное состояние) наступает при силе звука около 110 дБА. Происходит разрушение тканей тела, обострение хронических заболеваний, снижение продолжительности жизни.

Помещение, где проводилось данное исследование, соответствует требованиям нормативных документов и дополнительных мер по снижению шума не требуется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы синтезированы и аттестованы композиты УНТ@АОА и УНТ@TiO₂-НТ.

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы были достигнуты следующие результаты:

1) Выполнен литературный обзор по композитам на основе УНТ и оксидов металлов. Проведен анализ большого количества накопленных теоретических и экспериментальных данных по данной тематике. Описаны различные методы синтеза данных композитов. Показана актуальность получения УНТ@АОА и УНТ@TiO₂-НТ с целью их применения в нанoeлектронике. Изучены структура, свойства и применение композитов. Отмечены преимущества методов, используемых в работе, относительно известных в научном сообществе.

2) Синтезированы композиты УНТ@АОА и УНТ@TiO₂-НТ. АОА и TiO₂-НТ синтезировались методом анодного окисления, который позволил получать упорядоченные наноструктурированные слои оксида алюминия и диоксида титана. УНТ синтезировались методом каталитического пиролиза этанола при температуре – 600 °С, давлении – 12 кПа. Катализатор помещался в наноструктуры АОА и TiO₂ методами электрохимического осаждения, напыления никеля и золь-гель. Таким образом, показано, что УНТ синтезируются при любых методах помещения катализатора.

3) Проведены исследования методом электронной микроскопии. Получены изображения синтезированных композитов на основе УНТ и оксидов металлов. С помощью программно-аппаратного комплекса анализа изображений SIAMS оценен средний диаметр полученных УНТ и геометрические характеристики АОА и TiO₂-НТ. Установлено, что композит УНТ@АОА синтезирован при помещении катализатора в поры мембран АОА с

использованием золь-гель метода, а композит УНТ@TiO₂-НТ при напылении слоя никеля толщиной 5 нм.

4) Выполнены исследования синтезируемых УНТ методом Рамановской спектроскопии. Получены Рамановские спектры УНТ до и после очистки. Проанализированы экспериментальные и литературные данные. Отмечены различия между Рамановскими спектрами УНТ до и после очистки. Показано, что полученные УНТ являются многостенными.

5) Проведены исследование электродов на основе TiO₂-НТ и УНТ@TiO₂-НТ методом импедансной спектроскопии. Определены электрические схемы замещения, по которым оценены параметры электродов. С высокой точностью проведена аппроксимация экспериментальных данных. Отмечены различия между годографами для электродов на основе TiO₂-НТ и УНТ@TiO₂-НТ.

Таким образом, в данной работе представлена методика синтеза композитов УНТ@АОА и УНТ@TiO₂-НТ. Разработанная методика синтеза используется в лабораторных работах магистров направления «Электроника и наноэлектроника».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Ткачев, А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. –М.: Машиностроение-1, 2007. – 316 с. – ISBN 978-5-94275- 365-8.
- 2 Запороцкова, И.В. Получение углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза и определение активных катализаторов / И.В. Запороцкова // Технические инновации. – 2010. – Т.10. - №4. – С. 59-62.
- 3 Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев М.: Физматлит, 2007. – 416 с. – ISBN 5-9221-0582-5.
- 4 Раков, Э.Г. Материалы из углеродных нанотрубок. «Лес» / Э.Г. Раков // Успехи химии. – 2013. – Т.6. - №82. – С. 538-566.
- 5 Chen, X., Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications / X. Chen, S.S. Mao // Chemical Review. – 2007. – Vol. 107. - №7. – P. 2891–2959.
- 6 Jang, D.S. The effect of the H₂ flow rate on the structure and optical properties of TiO₂ films deposited by inductively coupled plasma assisted chemical vapor deposition / D.S. Jang, H.Y. Lee, J.J. Lee// Thin Solid Films. Elsevier B.V. – 2009. – Vol.517. - №14. – P. 3967–3970.
- 7 Oja, I. Structural and electrical characterization of TiO₂ films grown by spray pyrolysis / I. Oja, A. Mer, M. Krunks [et al.] // Thin Solid Films. – 2006. – Vol.515. - №2. – P. 674–677.
- 8 Kamada, K. Electrodeposition of titanium (IV) oxide film from sacrificial titanium anode in I₂ -added acetone bath / K. Kamada, M. Mukai, Y. Matsumoto // 2002. – Vol.47. – P. 3309–3313.
- 9 Liu, B. The effect of O₂ partial pressure on the structure and photocatalytic property of TiO₂ films prepared by sputtering / B. Liu, X. Zhaoa, Q. Zhao [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2005. – Vol.90. - №1. – P. 207–212.
- 10 Pénard, A. Functionalized Sol – Gel Coatings for Optical Applications / A. Pénard, T. Gacoin // 2007. – P. 895–902.

- 11 Chen, X Novel in situ fabrication of chestnut-like carbon nanotube spheres from polypropylene and nickel formate / X. Chen, J. He, C. Yan, H. Tang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2006. -№110. – P. 21684–21689.
- 12 De Luca, L. Hydrogen sensing characteristics of Pt/TiO₂/MWCNTs composites / L. De Luca, A. Donato, S. Santangelo [et al.] // *International journal of hydrogen energy*. – 2012. - №37. – P. 1842–1853.
- 13 Lee, W.J. Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with Catalytic Multiwall Carbon Nanotube Counter Electrodes / W.J. Lee, E. Ramasamy, D.Y. Lee, J.S. Song [et al.] // *Materials & Interfaces* – 2009. – Vol.1. - №6. – P. 1145–1149.
- 14 Neocleus, S. Hierarchical carbon nanotube-inorganic hybrid structures involving CNT arrays and CNT fibers / S. Neocleus, S.W. Pattinson, A.M. Moisala Motta [et al.] // *Functional Materials Letters*. – 2011. – Vol.4. - №1. – P. 83–89.
- 15 Zhang, N. A critical and benchmark comparison on graphene-, carbon nanotube-, and fullerene-semiconductor nanocomposites as visible light photocatalysts for selective oxidation / N. Zhang, Y. Zhang, M.-Q. Yang [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2013. - №299. – P. 210–221.
- 16 Zhou, H. Multimodal porous CNT@TiO₂ nanocables with superior performance in lithium-ion batteries / H. Zhou // *Journal of Materials Chemistry*. – 2013. – Vol.1. - №30. – P. 8525.
- 17 Cao, F.-F. Symbiotic Coaxial Nanocables: Facile Synthesis and an Efficient and Elegant Morphological Solution to the Lithium Storage Problem / F.-F. Cao // *Chemistry of Materials*. – 2010. – Vol.22. - №5. – P. 1908–1914.
- 18 Wang, B. Mesoporous CNT@TiO₂-C nanocable with extremely durable high rate capability for lithium-ion battery anodes / B. Wang // *Scientific Reports*. – 2014. – Vol.4. – P. 3729-3745.
- 19 He, L. Synthesis of carbon nanotube/mesoporous TiO₂ coaxial nanocables with enhanced lithium ion battery performance / L. He, C. Wang, X. Yao [et al.] // *Carbon* N. Y. Elsevier Ltd. – 2014. – Vol.75. - №1. – P. 345–352.

- 20 Wijewardane, S. Potential applicability of CNT and CNT/composites to implement ASEC concept: A review article / S. Wijewardane // Solar Energy. – 2009. - №83. – P. 1379–1389.
- 21 Щука, А.А. Нанoeлектроника / А.А. Щука. – М.: Физматкнига, 2007. – 464 с.
- 22 Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Учебн.пособие / Э.Г. Раков. – М.: Логос, 2006. – 376 с.
- 23 Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры / П. Харрис. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
- 24 Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 1997. – Т.167. - №9. – С.945-972.
- 25 Дьячков, П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П.Н. Дьячков. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.
- 26 Раков, Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // Успехи химии. – 2001. - №70. – С.934-973.
- 27 Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2002. – Т.172. - №4. – С.401-436.
- 28 Нанометр: Нанотехнологическое сообщество [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nanometer.ru/> (дата обращения: 13.05.2015).
- 29 Никитин, М.М. Технология и оборудование вакуумного напыления / М.М. Никитин. – М.: Металлургия, 1992, – 112 с.
- 30 Journet, C. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique / C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier // Nature (London). – 1997. – Vol.388. – P.756-758.
- 31 Вейко, В.П. Лазерные микро- и нанотехнологии в микроэлектронике: Опорный конспект лекций / В.П. Вейко. – СПб.: НИУ ИТМО, 2011. – 141 с.
- 32 Arepalli, S. Laser ablation process for single-walled carbon nanotube production / S. Arepalli // Nanotech. – 2004. – Vol.4. - № 4. – P.317-325.

- 33 Бурмака, Г.П. Теоретическая модель, описывающая рост однослойных углеродных нанотрубок в плазме / Г.П. Бурмака // *Journal of Kharkiv University*. – 2011. - №955. – С. 24-30.
- 34 Ткачев, А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. –М.: Машиностроение-1, 2007. – 316 с. – ISBN 978-5-94275-365-8.
- 35 Кудашов, А.Г. Синтез и структура пленок углеродных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно подложке / А.Г. Кудашов // *Журнал технической физики*. – 2007. – Т.77. - №12. – С.96-100.
- 36 Беленький, М.А. Электроосаждение металлических покрытий / М.А. Беленький – М.: Металлургия, 1985. – 288 с.
- 37 Аверьянов, Е. Е. Справочник по анодированию / Е.Е. Аверьянов. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.: ил. – ISBN 5-217-00273-5.
- 38 Diggle, J. W. Anodic oxide films on aluminum / J. W. Diggle, C. D. Thomas and C. W. Goulding // *Chem. Rev.* – 1969. – Vol. 69. – № 3. – P.365–405.
- 39 Lee, Woo. The anodization of aluminum for nanotechnology applications / Woo Lee // *JOM*. – 2010. – Vol.62. – No.6. – P.57 – 63.
- 40 Chen, X. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications / X. Chen, S.S. Mao// *Chem. Rev.* – 2007. – Vol.107. - № 7. – P.2891–2959.
- 41 Колесник, И.В. Мезопористые материалы на основе диоксида титана / И.В. Колесник // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 27 с.
- 42 Gong, D. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation / D. Gong // *J. Mater. Res.* – 2001. – Vol.16. - №12. – P.3331–3334.
- 43 Mor, G.K. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes / G.K. Mor, K. Oomman // *J. Mater. Res.* – 2011. – Vol.18. - №11. – P.2588–2593.

- 44 Macák, J.M. High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium / J.M. Macák, H. Tsuchiya, P. Schmuki // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2005. – Vol.44. - №14. – P.2100–2102.
- 45 Aldabergenova, S.B. Smooth titania nanotubes: Self-organization and stabilization of anatase phase / S.B. Aldabergenova // *J. Non. Cryst. Solids.* – 2008. – Vol.354. - №19-25. – P.2190–2194.
- 46 Macak, J.M. Smooth anodic TiO₂ nanotubes/ J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2005. – Vol.44. - №45. – P.7463–7465.
- 47 Mor, G.K. Transparent Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays via Anodization of Titanium Thin Films / G.K. Mor, K. Oomman // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. – Vol.15. - №8. – P.1291–1296.
- 48 Macak, J.M. Towards ideal hexagonal self-ordering of TiO₂ nanotubes / J.M. Macak, S.P. Albu, P. Schmuki // *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.* – 2007. – Vol.1. - №5. – P.181–183.
- 49 Zhang, G. Highly ordered nanoporous TiO₂ and its photocatalytic properties / G. Zhang // *Electrochem. commun.* – 2007. – Vol.9. - №12. – P.2854–2858.
- 50 Ni, J. Preparation of near micrometer-sized TiO₂ nanotube arrays by high voltage anodization / J. Ni // *Mater. Sci. Eng. C. Elsevier B.V.* – 2013. – Vol.33. - №1. – P. 259–264.
- 51 Tsuchiya, H. Self-organization of anodic nanotubes on two size scales / H. Tsuchiya, J.M. Macak, A. Ghicov [et al.] // *Small.* – 2006. – Vol.2. - №7. – P.888–891.
- 52 Albu, S.P. TiO₂ nanotubes grown in different organic electrolytes: Two-size self-organization, single vs. double-walled tubes, and giant diameters / S.P. Albu, P. Schmuki // *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.* – 2010. – Vol.4. - №8-9. – P.215–217.
- 53 Петухов, Д.И. Синтез и исследование свойств пористого TiO₂, полученных анодным окислением / Д.И. Петухов // *Альтернативная энергетика и экология (АЭЭ)* – 2007. - №1(45). – С.65-69.

- 54 Macak, J. M. Smooth Anodic TiO₂ Nanotubes / J. M. Macak // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. - №44. – P.1-4.
- 55 Chien-Chon Chen A mechanism for the formation of annealed compact oxide layers at the interface between anodic titania nanotube arrays and Ti foil / Chien-Chon Chen, Wen C. Say, Sheng-Jen Hsieh // Springer-Verlag. – 2009. - №95. – P.889–898
- 56 Хартов, С.В. Активный нановорсистый материал / С.В. Хартов, М.М. Симунин // *Ядерная и альтернативная энергетика.* – 2012. – Т.1. - №1. – С. 52–60.
- 57 Hoffmann, M.R. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis / M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahneman // *Chem. Rev.* – 1995. – Vol.95. - №1. – P.69–96.
- 58 Liu, Y. Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO₂ and Ag/TiO₂ composite films / Y. Liu, X. Wang, F. Yang, X. Yang // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2008. – Vol.114. - №1-3. – P.431–439.
- 59 Treschev, S.Y. Photoactivities of the visible-light-activated mixed-phase carbon-containing titanium dioxide: The effect of carbon incorporation / S.Y. Treschev // *Appl. Catal. B Environ.* – 2008. – Vol.79. - №1. – P.8–16.
- 60 Rajeshwar, K. Titania-based heterogeneous photocatalysis. Materials, mechanistic issues, and implications for environmental remediation / K. Rajeshwar, C.R. Chenthamarakshan, S. Goeringer, M. Djukic // *Pure Appl. Chem.* – 2001. – Vol.73. - №12. – P.1849–1860.
- 61 Tomkiewicz, M. Scaling properties in photocatalysis / M. Tomkiewicz // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2000. – Vol.58. – P.115–123.
- 62 Chen, J. Role of Carbon Nanotubes in Dye-Sensitized TiO₂ / J. Chen, B. Li, J. Zheng [et al.] // *Solar Cells.* – 2012. – Vol.53. - №42. – P.101–123.
- 63 Akhavan, O. Synthesis of titania/carbon nanotube heterojunction arrays for photoinactivation of E. coli in visible light irradiation / O. Akhavan // *Carbon* N. Y. Elsevier Ltd. – 2009. – Vol.47. - №14. – P.3280–3287.

- 64 Chen, W. Enhanced Visible-Light Activity of Titania via Confinement inside Carbon Nanotubes / W. Chen, B. Li, J. Zheng [et al.] // Springer-Verlag. – 2011. – Vol.4. – P.14896–14899.
- 65 Bouazza, N. TiO₂ nanotubes and CNT–TiO₂ hybrid materials for the photocatalytic oxidation of propene at low concentration / N. Bouazza, M. Ouzzina, M.A. Lillo- Rodenas, D. Eder, A. Linares-Solano // Appl. Catal. B Environ. – 2009. – Vol.92. - № 3-4. – P.377–383.
- 66 Chen, L.-C. Enhanced visible light-induced photoelectrocatalytic degradation of phenol by carbon nanotube-doped TiO₂ electrodes / L.-C. Chen // Electrochim. Acta. – 2009. – Vol.54. - №15. – P.3884–3891.
- 67 Ong, W.-J. Direct growth of carbon nanotubes on Ni/TiO₂ as next generation catalysts for photoreduction of CO₂ to methane by water under visible light irradiation / W.-J. Ong // RSC Adv. – 2013. – Vol.3. - №14. – P.4505.
- 68 Woan, K. Photocatalytic Carbon-Nanotube-TiO₂ Composites / K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund // Adv. Mater. – 2009. – Vol.21. - №21. – P.2233–2239.
- 69 Kanmani, M. First principles studies on hydrogen storage in single-walled carbon nanotube functionalized with TiO₂ / M. Kanmani // Solid State Commun. Elsevier. – 2014. – Vol.183. – P.1–7.
- 70 Nano Device technology [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nanodevice.ru/> (дата обращения: 23.05.2015).
- 71 Gavrilov, S. A. Factors effected on nanoporous anodic alumina ordering / S. A. Gavrilov // Proceeding of SPIE. – 2006. – Vol.6260. – P.1–8.
- 72 Zeiss EVO MA and LS Series. Scanning Electron Microscopes: Operator User Guide. – Cambridge: Carl Zeiss SMT Ltd. – 2008. – P.60.
- 73 Букун, Н.Г. Импеданс твердоэлектродных систем: обзор / Н. Г. Букун, Е. А. Укше // Электрохимия. – 2009. – Т .45. - №1. – С.13–27.
- 74 Anitha, V.C. Electrochemical tuning of titania nanotube morphology in inhibitor electrolytes / V.C. Anitha, D. Menon, S.V. Nair, R. Prasanth // Electrochimica Acta. – 2010. - №55. – P.3703–3713.

- 75 Wu, H.P. Anodic TiO₂ nanotube arrays for dye-sensitized solar cells characterized by electrochemical impedance spectroscopy / H.P. Wu, L.L. Li, C.C. Chen, E.W.G. Diau // *Ceramics International*. – 2012. – №38. – P.6253–6266.
- 76 Дрокин, Н.А. Импедансная спектроскопия высокомолекулярного полиэтилена с углеродными нанотрубками / Н.А. Дрокин, А.В. Федотова, Г.А. Глущенко, Г.Н. Чурилов // *Физика твердого тела*. – 2010. – Т.52. - №3. – С.607–611.
- 77 Удовицкий, В.Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок / В.Г. Удовицкий // *ФИП*. – 2009. – Т.7. - №4. – С.351-373.
- 78 Тимофеев, О.С. Комбинационное рассеяние УНТ, полученных различными методами / О.С. Тимофеев, Н.Г. Чеченин // *Сборник материалов НИИ ядерной физики МГУ*. – 2013.
- 79 Букалов, С.С. Исследование строения графита и некоторых других sp² углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии / С.С. Букалов // *Рос. хим. ж.* – 2006. – Т.1. - №1. – С.83-91.
- 80 ГОСТ 12.1.019-09. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. – Введ. 10.12.2009.
- 81 Правила устройства электроустановок (ПУЭ) (Издание седьмое). – Введ. 01.01.2003.
- 82 СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организация работы. – Введ. 30.06.2003.
- 83 ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – Введ. 01.01.1989.

- 84 СНиП 23-05-95. Естественное и искусственное освещение. – Введ. 01.01.1996.
- 85 НПБ 105-03. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности. – Введ. 01.08.2003.
- 86 СНиП 21-01-97. Пожарная безопасность зданий и сооружений. – Введ. 01.01.1998.
- 87 Дерягина С.Е., Астафьева О.В., Гопко В.Ф. Основные направления совершенствования природноохранной политики предприятий.
- 88 Рекус, И.Г. Основы экологии и рационального природопользования: учеб. пособие / И.Г. Рекус, О.С. Шорина.
- 89 Хотунцев, Ю.Л. Человек, технологии, окружающая среда / Ю.Л. Хотунцев. – М.: Устойчивый мир, 2001. – 224 с.
- 90 Воронина, А.В. Экология: учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 2. Прикладная экология / А.В. Ворониана. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. – 106 с.
- 91 СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организация работы. – Введ. 30.06.2003.
- 92 ГОСТ 12.1.003-83. Система стандартов безопасности труда. Шум. Общие требования безопасности. – Введ. 01.07.1984.
- 93 ГОСТ 7.32-2001. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления. – Введ. 30.06.2002 с изменениями №1 (ИУС 12-2005). М.: Изд-во стандартов. – 2002. – 20 с.
- 94 ГОСТ 7.1-2003. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления. – Введ. 01.07.2004 М.: Изд-во стандартов. – 2002. – 166 с.