

Transitions and Caloric Effects (2011) *Crystallography Reports*, 56 (1), p. 9–17.

13. Atuchin V. V., Molochev M. S., Yurkin G. Yu., Gavrilova T. A., Kesler V. G., Laptash N. M., Flerov I. N., and Patrino G. S. Synthesis, Structural, Magnetic, and Electronic Properties of Cubic CsMnMoO<sub>3</sub>F<sub>3</sub> (2012) *J. Phys. Chem. C*, 116, p. 10162–10170.

14. Molochev M. S., Bogdanov E. V., Misyul S. V., Tressaud A., Flerov I. N. Crystal structure and phase

transition mechanisms in CsFe<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (2013) *J. of Solid State Chemistry*, 200, p. 157–164.

15. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany 2008.

16. Altshuller S. A., Kozyrev B. M. EPR soedinenii elementov promezhutochnykh grupp (Electron Paramagnetic Resonance of compounds of elements of intermediate groups). Moscow, Nauka Publ., 1972, 672 p.

© Молокеев М. С., Петраковская Э. А., Бондарев В. С., Колесникова Е. М., Иванов Н. А., 2013

УДК 66.081; 66.088; 538.975

### ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГРАФИТИЗИРОВАННЫХ НАНОТУБУЛЕНОВ В СЛОЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ\*

С. В. Хартов<sup>1</sup>, М. М. Симунин<sup>1</sup>, Ю. В. Фадеев<sup>2</sup>, И. В. Немцев<sup>1,3</sup>, В. Я. Зырянов<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Красноярский научный центр СО РАН  
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50. E-mail: ivan\_nemtsev@mail.ru

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет  
Россия, 660041, Красноярск, просп. Свободный, 79. E-mail: info@sfu-kras.ru

<sup>3</sup>Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН  
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 38. E-mail: zyr@iph.krasn.ru

*Описывается оригинальная технология покрытия графитовыми слоями внутренних стенок пор в пластине анодного оксида алюминия. Для синтеза графитизированного углерода при низких температурах (от 500 °С) использован процесс осаждения из газовой фазы с применением оригинального катализатора, предварительно внедренного в поры. Исследована морфология полученных структур, а также показано, что графит, осажденный на стенки пор оксида алюминия, формирует цилиндрическую трубку – нанотубулен. Обсуждаются возможности использования полученных структур в качестве функционально активных элементов различного назначения, например, наномембран с управляемыми транспортными свойствами, элементов наноэлектроники и др.*

*Ключевые слова: углеродная нанотрубка, пористый анодный оксид алюминия, функционально активный материал, активная наномембрана, активное молекулярное сито.*

### TECHNOLOGY OF GRAPHITIC NANOTUBULES FORMATION IN THE POROUS ANODIC ALUMINA

S. V. Khartov<sup>1</sup>, M. M. Simunin<sup>1</sup>, Yu. V. Fadeev<sup>2</sup>, I. V. Nemtsev<sup>1,3</sup>, V. Ya. Zyryanov<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS  
50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia. E-mail: ivan\_nemtsev@mail.ru

<sup>2</sup>Siberian Federal University  
79 Svobodnyy prosp., Krasnoyarsk, 660041, Russia E-mail: info@sfu-kras.ru

<sup>3</sup>Kirenskiy Institute of Physics of the SB RAS  
50, bld.38 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia. E-mail: zyr@iph.krasn.ru

*The paper describes the original coating technology of covering the inner walls of the pores with the graphite layers in the anodic aluminum oxide plate. For the synthesis of graphitizing carbon at low temperatures (500 °C) the deposition process from the gas phase was used, with the use of the original catalyst pre-embedded in the pores.*

\*Работа выполнена частично при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (госконтракт № 14.513.11.0023), а также Министерства образования и науки Российской Федерации (договор № 02.G25.31.0043).

*The morphology of the resulting structures is investigated and it is shown that the carbon deposited on the pore walls of the alumina forms the cylindrical tube – nanotubulene. The possibility of use of the resulting structures as functionally active elements for various purposes, such as nanomembranes with controlled transport properties, and other elements of nanoelectronics, is discussed.*

*Keywords: carbon nanotube, porous anodic alumina, functionally active material active nanomembrane, active molecular sieve.*

В настоящее время множество различных научных работ посвящено пористому анодному оксиду алюминия и его свойствам. ПАОА обещает ряд перспектив для использования в темплатных методах в качестве носителей для катализаторов и мембран [1–8]. К примеру, в работе [9] Masuda et al. синтезировали сквозную ПАОА мембрану с массивом наноразмерных пор, покрытых слоем сильно легированного бором алмаза. Однако в силу способа изготовления, предполагающего операцию сухого травления кислородной плазмой, толщина таких мембран не могла превышать 2 мкм. Механическая хрупкость мембран ограничивала возможность исследования транспорта через них.

В работе [10] был продемонстрирован синтез пленки гидрогенизированного аморфного углерода (алмазоподобная пленка – АПП) с использованием плазмоиндуцированного осаждения из газовой фазы в присутствии азота. Указанным образом был достигнут эффект легирования азотом АПП пленки, с приданием ей полупроводниковой проводимости n-типа. Данное покрытие отличалось от легированного бором алмаза на 3 порядка большим удельным объемным сопротивлением, однако аналогичным образом обеспечивало низкую сорбцию анионов, а также рекордно высокие потенциалы восстановления кислорода и водорода и, соответственно, широкое окно рабочих потенциалов. Мембраны данного типа имели достаточную толщину (10 мкм) и продемонстрировали возможность электрического переключения транспортных свойств как для анионов, так и для катионов, а также возможность функционирования при высоких потенциалах (от  $-1,5$  до  $+2,0$  В), без влияния фактора восстановления водорода и кислорода.

В целом, использование ПАОА как в чистом, так и в модифицированном виде в качестве мембран представляется перспективным. Таким образом, целью настоящей работы является создание технологии для синтеза мембран на основе пористого оксида алюминия покрытого графитовыми слоями. Эффективность технологии оценивалась по морфологии полученной мембраны, которая исследовалась методами растровой электронной микроскопии (РЭМ)

**Условия эксперимента.** В качестве несущего слоя мембраны и одновременно темплата для синтеза проводящего слоя, как и в случае описанных выше работ, использовался слой пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) с диаметром пор 50 нм и толщиной слоя 15 мкм. ПАОА синтезировали на алюминиевой фольге марки А99 в оксолатном электролите в течение часа при плотности тока  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Для увеличения упорядоченности электролита анодирование проводилось дважды, при этом после первого анодирования анодный оксид растворяли в хромовом травителе с ортофосфорной кислотой.

С целью создания на внутренней поверхности пор ПАОА проводящего слоя использовался процесс осаждения углерода из газовой фазы. В рамках данной операции в поры вводился никелевый катализатор, после чего осуществлялся синтез углеродных нанотрубок в порах ПАОА при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  на установке CVDomna [11].

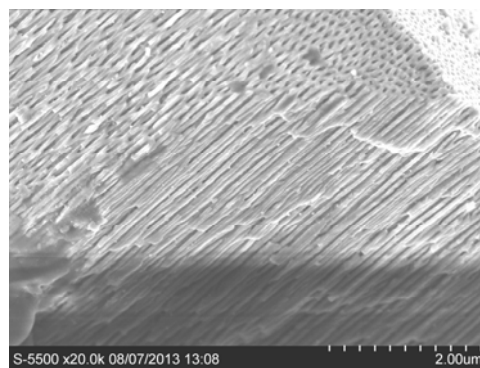


Рис. 1. Картинка РЭМ ПАОА используемого в качестве темплата

Для получения сквозной мембраны были последовательно удалены алюминиевый и барьерный слои. Удаление алюминиевого слоя производилось медным буфером соляной кислоты. Травление продолжалось до полного удаления алюминия. Удаление барьерного оксида осуществлялось травителем на основе хромового ангидрида и ортофосфорной кислоты.

Для проведения заключительного этапа синтеза сквозной мембраны – удаления сферообразных кончиков углеродных трубуленов, была использована технология ионного травления. Поверхность мембраны подвергалась бомбардировке ионами кислорода ( $P = 10^2 \text{ Па}$ ,  $U = 2 \text{ кВ}$ ,  $t = 30 \text{ мин}$ ). Материал трубуленов, в силу образования соединений  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , менее устойчив к ионному травлению, чем ПАОА, поэтому углеродные концы растравливались быстрее, чем разрушалась структура ПАОА. В результате была получена сквозная мембрана из ПАОА, поры которой содержат открытые с двух сторон проводящие трубулены.

**Результаты.** По результатам описанной выше совокупности операций были сформированы структуры, обладающие следующей морфологией.

На прямой стороне ПАОА, где под прямой стороной понимается сторона с открытым входом в поры (в отличие от «тыльной» стороны ПАОА, под которой понимается сторона, обращенная к барьерному оксиду), сформировался слой из графитизированного углерода и углеродных нанотрубок, который механически и электрически соединяет все углеродные трубулены, расположенные в порах (рис. 2).

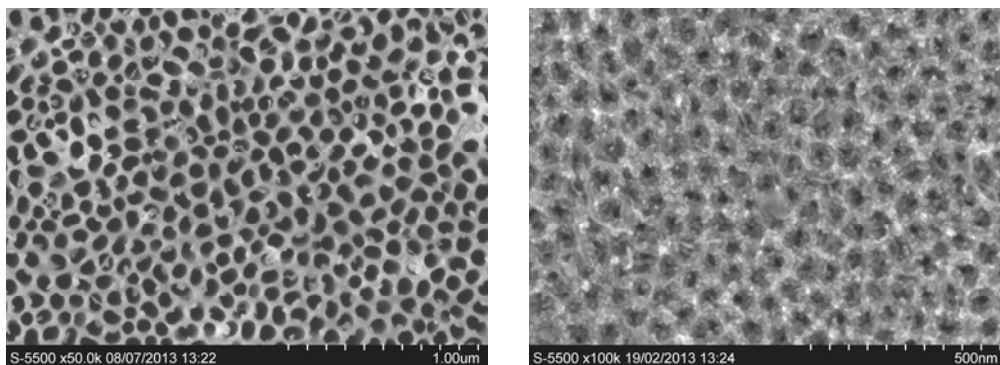


Рис. 2. Вход в поры после операции синтеза углеродных нанотрубок. РЭМ изображения

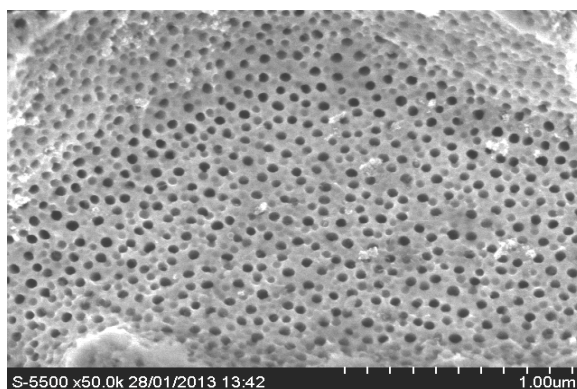


Рис. 3. РЭМ изображение планарного скола мембраны

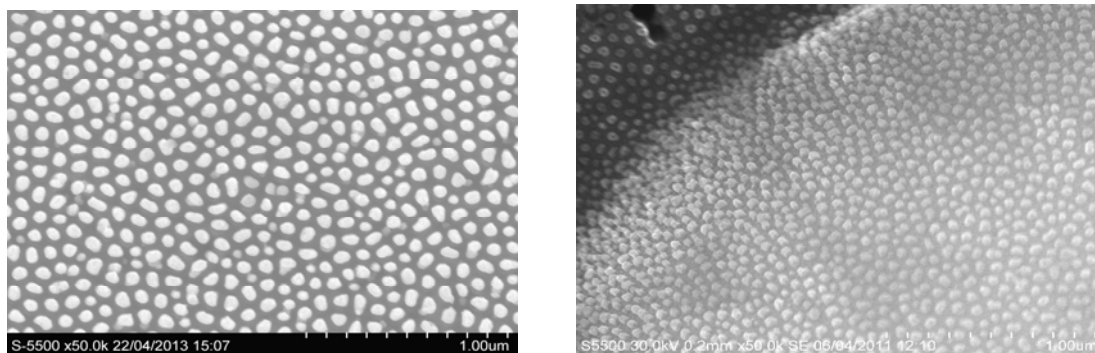


Рис. 4. РЭМ изображение пенок

Данный слой, таким образом, может выполнять функцию общего электрода. Переход расположенного по нормали к мембране тубулена в планарный графитизированный слой приводит к некоторому заужению входа в пору, который, тем не менее, остается открытым, и характеризуется величиной входного отверстия около 10–20 нм.

Исследование планарного скола мембраны показывает, что на остальной длине поры имеют поперечный размер около 40 нм (рис. 3), что примерно соответствует поперечному размеру пор исходного ПАОА.

С тыльной стороны ПАОА, которая освобождается после операций удаления алюминиевого слоя и барьерного оксида, оголяются кончики тубуленов. Данные кончики закрыты шапочками, темплатно сформиро-

ванными обращенной к порам поверхностью барьерного оксида (рис. 4).

Таким образом, можно видеть, что тубулены пронизывают ПАОА мембрану насквозь, доходя до тыльной стороны, где формируют закрытые шапочки. Это справедливо, как минимум, для ПАОА толщиной до 130 мкм. Выше указанной толщины ПАОА синтез структур не производился.

Аналогичный вывод о целостности тубуленов вдоль всей длины пор ПАОА подтверждают эксперименты по селективному удалению матрицы ПАОА. По результатам данной операции можно видеть внешнюю поверхность углеродных тубуленов (рис. 5) в то время как на изображениях скола мембраны зафиксировать наличие углеродного слоя не удается (рис. 3).

С целью получения сквозной мембраны, шапочки углеродных тубуленов должны быть вскрыты. Экспериментально авторами был опробован один из вариантов вскрытия шапочек, основанный на воздействии на структуры пучка ионов кислорода, которое приводит к переходу части углерода в газообразную фазу (СО или СО<sub>2</sub>). На рис. 6 можно видеть результат операции вскрытия углеродных шапочек для различных величин времени воздействия.

Синтезирована структура на основе ПАОА со сквозными порами, которая может представлять интерес для реализации переключаемых электрическим полем мембран. В порах структуры расположены проводящие тубулены, подключенные к общему входному электроду. Для синтеза графитизированного углерода при низких температурах (от 500 °С) использован процесс осаждения из газовой фазы с применением оригинального катализатора, предварительно внедренного в поры. С одной стороны мембраны проводящие тубулены терминированы закрытыми шапочками, которые вскрывались посредством обработки в ионном пучке. Тем самым формировалась структура с системой отдельных наноэлектродов, разделенных диэлектрическими зазорами.

## References

1. Liu Y., Zhao M., Bergbreiter D. E., Crooks R. M., J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 8720–8721.
2. Zhang H., Ito Y., Langmuir 17 (2001) 8336–8340.
3. Lee D., Nolte A. J., Kunz A. L., Rubner M. F., Cohen R. E., J. Am. Chem. Soc. 128 (2006). 8521–8529.
4. Ito Y., Ochiai Y., Park Y. S., Imanishi Y., J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 1619–1623.
5. Ito Y., Park Y. S., Imanishi Y., Langmuir 16 (2000) 5376–5381.
6. Hollman A. M., Bhattacharyya D., Langmuir 18 (2002) 5946–5952.
7. Chun K. Y., Stroeve P., Langmuir 17 (2001) 5271–5275.
8. Lee S. B., Martin C. R., Chem. Mater. 13 (2001) 3236–3244.
9. Masuda H., Yasui K., Watanabe M., Nishio K., Nakao M., Tamamura T., Rao T. N., A. Fujishima, Electrochem. Solid-State Lett. 4 (2001) G101–G103.
10. Honda K., Yoshimatsu M., Kuriyama K. et al. Diamond & Related Materials 20 (2011) 1110–1120.
11. Bobrinetskiy I. I., Nevolin V. K., Simunin M. M. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 2 (2007) 58–62.

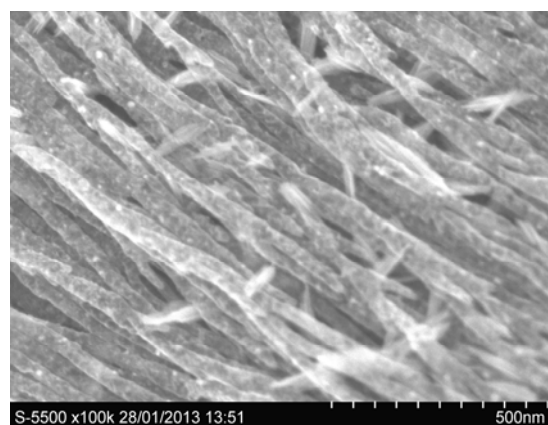


Рис. 5. РЭМ изображение тубуленов, освобожденных из матрицы

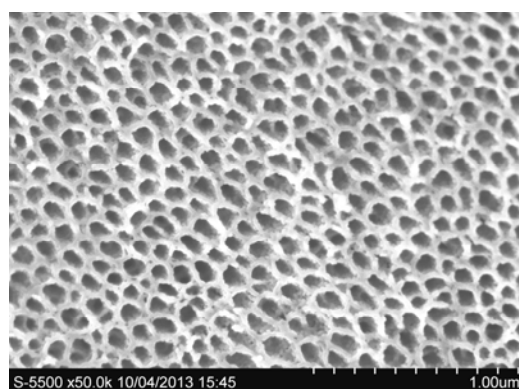
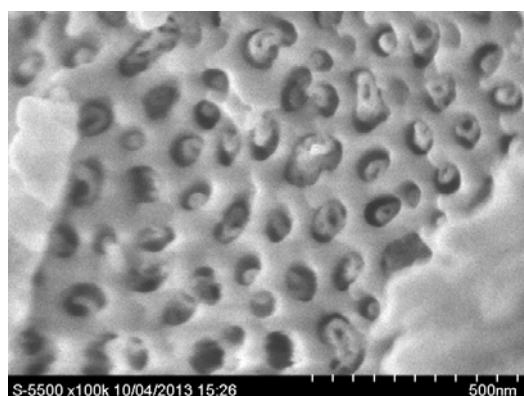


Рис. 6. Результат операции вскрытия шапочек углеродных тубуленов для различных величин времени воздействия пучком ионов. РЭМ изображения