

## КОНТРОЛЬ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНООБЪЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОДАХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М. Н. Дутов

*Кафедра «Материалы и технология», dadamask@mail.ru,  
ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия*

**Ключевые слова:** контроль технологического процесса; топливные элементы; углеродные нанобъекты.

**Аннотация:** Представлен технологический процесс каталитического вакуумного синтеза углеродных нанобъектов для формирования развитой поверхности на электродах топливного элемента. Дано описание механизма синтеза на медном катализаторе углеродных нанотрубок для применения их в качестве развитой поверхности на электродах топливного элемента. Показано, что максимальный выход синтезированных углеродных нанотрубок достигается на островковой структуре меди. Проведены исследования режимов синтеза островковой структуры медного катализатора и выявлены условия синтеза островковой структуры с максимально возможным периметром островков меди. Обнаружено, что на полученном островковом медном катализаторе преимущественно синтезируются однослойные углеродные нанотрубки при относительно низком уровне нежелательных примесей в виде аморфного углерода и других видов углеродных нанобъектов. Описаны метод и устройство контроля и управления технологическим процессом формирования островкового катализатора с последующим синтезом на нем углеродных нанотрубок.

---

### Введение

Применение наноструктурных материалов нашло широкое распространение практически во всех направлениях науки и техники. Новые синтезированные материалы отличаются улучшенными эксплуатационными показателями, и их применение открывает возможность для поиска новых конструкторских и технологических подходов при проектировании узлов и агрегатов изделий.

Массовое применение таких материалов тормозится значительной их стоимостью, формирующейся из сложности и длительности получения определенного требуемого вида нанобъектов. Проведено большое количество экспериментов по получению наноструктурных материалов разной морфологии. Имеется значительный мировой опыт по синтезу на подложке с использованием разнообразных катализаторов углеродных наноструктурных материалов в вакууме. Наибольший интерес вызывает использование переходных металлов в качестве катализатора синтеза углеродных наноструктурных материалов [1 – 5].

Одним из самых активных катализаторов роста углеродных наноструктур является никель Ni [6]. Период решетки Ni (2,49 Å) почти совпадает с периодом решетки графена (2,46 Å), что облегчает формирование наноструктуры типа графен на поверхности Ni. Но такое соответствие в решетках способствует формированию именно графена.

Перспективными являются исследования по поиску новых катализаторов для синтеза наноструктурных материалов определенной морфологии. Причем разрабатываемые катализаторы и технология их применения должны обеспечить получение чистых наноструктурных материалов требуемой морфологии в промышленном масштабе.

В работе [7] проведены предварительные исследования синтеза углеродных нанотрубок на медном катализаторе. На катализаторе формируются углеродные нанотрубки и практически отсутствуют неконтролируемые объекты, составляющие сажу. Эффективность медного катализатора при синтезе углеродных нанотрубок объясняется большим различием в периодах решеток Cu (3,6 Å) и графена (2,46 Å). Несоответствие решеток заставляет углеродную плоскость свернуться в трубку.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что в качестве катализатора перспективно использовать островковые структуры меди, причем увеличение периметра островков приводит к увеличению объема выхода углеродных нанотрубок. Проведенные исследования показывают, что предлагаемая технология позволяет оперативно контролировать время синтеза и размеры синтезируемых нанобъектов на медном катализаторе, но объем исследований не достаточен и не позволяет определить оптимальные режимы получения островкового катализатора и синтеза углеродных нанотрубок.

Цель работы – провести дополнительные исследования режимов процесса формирования плоской островковой структуры медного катализатора на ситалловой подложке с последующим синтезом в дуговом разряде на полученном катализаторе углеродных нанотрубок, разработать методику контроля процесса синтеза катализатора и углеродных нанотрубок и реализующих ее устройств.

### Материалы и методы исследования

Экспериментальное исследование процесса формирования островковой структуры меди на ситалловой подложке проводилось в вакууме при остаточном давлении  $5,10^{-6} - 5,10^{-5}$  мм рт. ст. на установке УВН71П-1 с резистивным молибденовым испарителем для напыления меди. Процесс напыления проводили на ситалловые подложки 48×60 мм с предварительно нанесенными на расстоянии друг от друга 35 мм медными контактными площадками (электродами), подключенными к цепи мультиметра [8].

На первом этапе медь испарялась в вакууме при температуре испарителя 1100...1200 °С с визуальным контролем перехода гранул меди в жидкое состояние. Напыление проводили непрерывно до образования сплошной пленки, контролируя изменения сопротивления и емкости между контактными площадками.

Следующий этап исследования предполагает синтез углеродных наноструктурных материалов на полученной с оптимальными параметрами островковой структуре меди. Источником атомарного углерода служит низкотемпературная плазма, образуемая электродуговым разрядом двух угольных электродов. Мощность дуги определялась диапазоном тока 200...210 А, а ее стабильность поддерживалась автоматическим устройством, позволяющим менять расстояние между электродами. Осаждение углерода на поверхность катализатора проводили непрерывно с одновременным контролем электрических параметров  $R$ ,  $L$ ,  $C$  получаемого продукта синтеза через каждые 5 с.

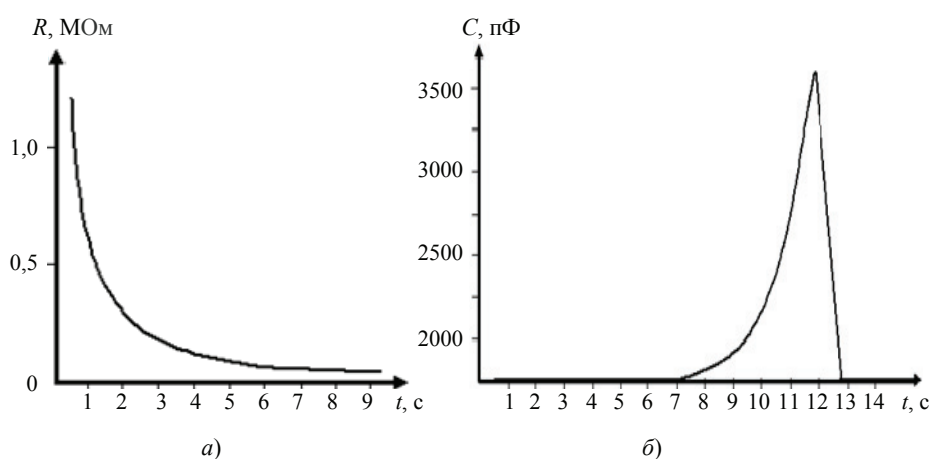
Полученные образцы медного островкового катализатора и синтезированные на нем углеродные нанобъекты исследовали при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) ЭМВ-100А.

## Результаты исследования и их обсуждение

При напылении меди на ситалловую подложку проводился оперативный контроль изменения электрического сопротивления и емкости. Изменение сопротивления носит нелинейный характер (рис. 1, *a*), его значение меняется с начальных мегаомных величин до килоомного диапазона в течение 10 секунд с начала напыления и в дальнейшем меняется незначительно. Такое падение сопротивления может быть связано с несколькими физическими процессами. На начальном этапе напыления происходит рост очень тонкой сплошной пленки с толщиной меньше длины свободного пробега электрона ( $\tau \approx 1,0$  мкм), изменение сопротивления при росте таких пленок носит скачкообразный характер и может быть связано с образованием и ростом островковой структуры. Процесс образования такой структуры происходит относительно интенсивно и за короткий временной период приводит к значительному увеличению путей мостковой проводимости. В реальности оба механизма уменьшения сопротивления в процессе напыления могут осуществляться параллельно. Определить по характеру изменения сопротивления механизм формирования и морфологию пленки не представляется возможным.

Процесс формирования пленки также отслеживался по изменению электрической емкости во времени (рис. 1, *б*). График изменения емкости носит пиковый характер с резким обрывом. Возникновение емкости происходит на 7 с напыления меди, возрастает на 12 с до пикового значения в 3550 пФ и резко падает менее чем за 1 с. Анализ графиков изменения электрического сопротивления и емкости показывает, что начало возникновения емкости на 7 с (см. рис. 1, *б*) характеризуется малыми значениями сопротивления (см. рис. 1, *a*) и окончанием формирования сплошной тонкой пленки или возникновением мостковой проводимости между островковыми структурами.

Предположительно пиковое изменение емкости (см. рис. 1, *б*) свидетельствует о преобладании образования островковых структур с мостковой проводимостью вблизи контактных площадок. В этом случае рост емкости можно объяснить увеличением площади обкладки конденсатора (периметра островковой структуры, соприкасающейся с контактными площадками), а последующее резкое снижение емкости – образованием сплошной пленки между контактными площадками. Данное предположение впоследствии было подтверждено результатами электронной микроскопии.



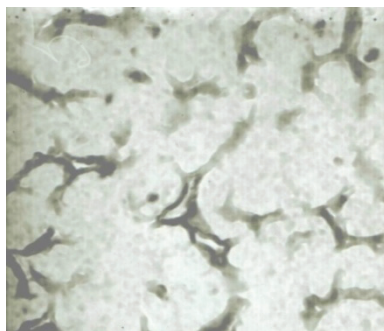
**Рис. 1. Графики изменения во времени при напылении медной пленки на ситалловой подложке в вакууме:**  
*a* – сопротивления; *б* – емкости

Таким образом, режимы напыления островковой структуры меди с максимальными периметрами поверхности решено было ограничить началом увеличения и пиковым значением емкости происходящими с 7 по 12 с технологического процесса (см. рис. 1, б). Предположительно островковая структура меди с максимальным периметром поверхности способствует формированию максимального количества углеродных нанотрубок.

Полученные экспериментальные данные и проведенный анализ позволил получить медный катализатор с оптимальной островковой структурой (рис. 2), с последующим синтезом на нем углеродных нанобъектов из низкотемпературной плазмы.

В процессе синтеза нанобъектов проводился оперативный контроль электрических параметров  $R$ ,  $L$ ,  $C$  через каждые 5 с. Результаты измерений сведены в табл. 1.

Наблюдается незначительный рост сопротивления и индуктивности в течение пяти временных отрезков с последующим их резким уменьшением. Отличительной особенностью полученных данных является резкое падение емкости в течение одного временного отрезка с 1500 до 37 пФ. Незначительный рост сопротивления и резкое падение емкости можно объяснить образованием сплошной тонкой пленки по всей поверхности структуры. Резкое снижение сопротивления

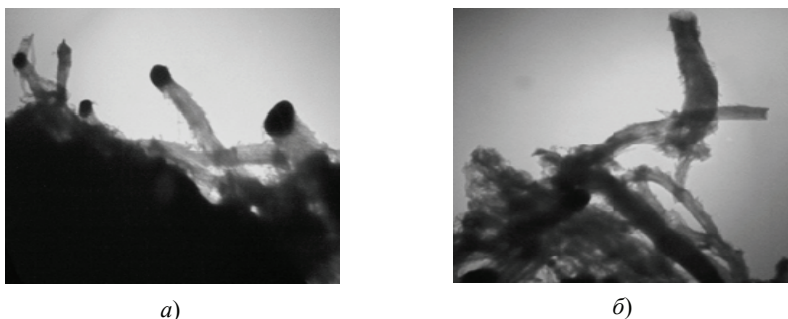


**Рис. 2. Плоская островковая структура медного катализатора**  
(изображение с ПЭМ ЭМВ-100А)

Таблица 1

**Изменение электрических параметров между электродами  
на ситалловой пластине в процессе синтеза  
на медном катализаторе углеродных наноструктур**

Измерение	Параметр			
	$t$ , с	$R$ , кОм	$L$ , Гн	$C$ , пФ
1	0	668	667,1	1500
2	5	670	667,8	37,8
3	10	684	669,2	37,7
4	15	686	670,6	
5	20	689	669,8	
6	25	680	667,5	37,8
7	30	87	0,065	37,6
8	35	0,3	0,052	37,0



**Рис. 3. Синтезированные углеродные нанотрубки на медном катализаторе:**  
*а, б* – до и после отделения от катализатора соответственно  
 (изображение с ПЭМ ЭМВ-100А)

и индуктивности связано с развитием нежелательных процессов осаждения бесструктурного углерода (сажи). Проведенный анализ экспериментальных данных показал, что процесс напыления углерода на поверхность катализатора рационально останавливать до начала образования сплошной толстой пленки.

На рисунке 3, *а*, показано изображение с электронного просвечивающего микроскопа ЭМВ-100А нанотрубок с медным катализатором и без него (рис. 3, *б*). Отделение нанотрубок от медного катализатора проводили в смеси соляной и азотной кислот при воздействии ультразвука.

### Заключение

Проведены исследования процесса напыления островковой структуры медного катализатора, и определена методика выявления оптимальных режимов формирования островковой структуры с максимальными периметрами поверхности. Рекомендовано процесс напыления меди останавливать в интервале между началом увеличения и пиковым значением электрической емкости формируемой структуры. Исследованы режимы синтеза углеродных нанообъектов на островковой структуре катализатора. Установлено, что технологический процесс напыления углерода рационально останавливать до начала резкого снижения значений сопротивления, индуктивности и образования сплошной толстой углеродной пленки.

Разработан технологический процесс получения в одном вакуумном цикле медного островкового катализатора и последующем синтезе на его поверхности углеродных нанообъектов, преимущественно углеродных нанотрубок. Дано описание метода контроля данного технологического процесса.

### Список литературы

1. Dresselhaus, M. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications / M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris (Eds.) – Springer-Verlag : Berlin Heidelberg, Germany, 2001. – 453 p.
2. Rakov, E. G. Preparation of thin Carbon Nanotubes by Catalytic Pyrolysis on a Support / E. G. Rakov // Russian Chemical Reviews. – 2007. – Vol. 76, No. 1. – P. 1 – 22. doi: 10.1070/RC2007v076n01ABEH003641
3. Moisala, A. The Role of Metal Nanoparticles in the Catalytic Production of Single-Walled Carbon Nanotubes: A Review / A. Moisala, A. G. Nasibulin, E. Kauppinen // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2003. – Vol. 15, No. 42. – P. 3011 – 3035.
4. Dupuis, A. C. The Catalyst in the CCVD of Carbon Nanotubes – A Review / A. C. Dupuis // Progress in Materials Science. – 2005. – Vol. 50. – P. 929 – 961.

5. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications / Y. Zhu [et al.] // *Advanced Materials*. – 2010. – Vol. 22. – P. 3906 – 3924.

6. Controlled Nanocutting of Graphene / L. Ci [et al.] // *Nano Research*. – 2008. – Vol. 1. – P. 116 – 122.

7. Образцов, Д. В. Метод и система активного технологического контроля синтеза нанобъектов / Д. В. Образцов, В. Н. Чернышов, В. П. Шелохвостов // *Наноинженерия*. – 2015. – № 8 (50). – С. 27 – 32.

8. Неразрушающий контроль и техническая диагностика параметров и свойств исследуемых объектов (включая нанобъекты) / В. Н. Чернышов [и др.] // *Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та*. – 2009. – Т. 15, № 2. – С. 303 – 314.

---

## Monitoring and Investigating the Process of Forming Carbon Nanoobjects on Fuel Cell Electrodes

M. N. Dutov

*Department of Materials and Technology, dadamask@mail.ru,  
TSTU, Tambov, Russia*

**Keywords:** process control; fuel elements; carbon nanoobjects.

**Abstract:** The technological process of the catalytic vacuum synthesis of carbon nanoobjects for the formation of a developed surface on the electrodes of a fuel cell is presented. The synthesis mechanism of carbon nanotubes on a copper catalyst is described for their use as a developed surface on fuel cell electrodes. It was shown that the maximum yield of synthesized carbon nanotubes is achieved on the island structure of copper. The synthesis of the island structure of the copper catalyst was studied, and the conditions for the synthesis of the island structure with the maximum possible perimeter of copper islands were revealed. It was found that single-walled carbon nanotubes are predominantly synthesized on the islet copper catalyst obtained with a relatively low level of undesirable impurities in the form of amorphous carbon and other types of carbon nanoobjects. A method and device for monitoring and controlling the technological process of forming an island catalyst with the subsequent synthesis of carbon nanotubes on it are described.

### *References*

1. Dresselhaus M., Dresselhaus G., Avouris P. (Eds.) *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, Germany, 2001, 453 p.

2. Rakov E.G. Preparation of thin Carbon Nanotubes by Catalytic Pyrolysis on a Support, *Russian Chemical Reviews*, 2007, vol. 76, no. 1, pp. 1-22, doi: 10.1070/RC2007v076n01ABEH003641

3. Moisala A., Nasibulin A.G., Kauppinen E. The Role of Metal Nanoparticles in the Catalytic Production of Single-Walled Carbon Nanotubes: A Review, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, vol. 15, no. 42, pp. 3011-3035.

4. Dupuis A.C. The Catalyst in the CCVD of Carbon Nanotubes – A Review, *Progress in Materials Science*, 2005, vol. 50, pp. 929-961.

5. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Advanced Materials*, 2010, vol. 22, pp. 3906-3924.

6. Ci L., Xu Z., Wang L., Gao W., Ding F., Kelly K.F., Yakobson B.I., Ajayan P.M. Controlled Nanocutting of Graphene, *Nano Research*, 2008, vol. 1, pp. 116-122.

7. Obratsov D.V., Chernyshov V.N., Shelokhovostov V.P. [Method and system of active technological control of the synthesis of nano-objects], *Nanoinzheneriya* [Nanoengineering], 2015, no. 8 (50), pp. 27-32. (In Russ., abstract in Eng.)

8. Chernyshov V.N., Shelokhovostov V.P., Sysoyev E.V., Makarchuk M.V., Chernyshov A.V. [Non-destructive testing and technical diagnostics of parameters and properties of the studied objects (including nano-objects)], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2009, vol. 15, no. 2, pp. 303-314. (In Russ., abstract in Eng.)

---

### **Kontrolle und Erforschung des technologischen Prozesses der Bildung von Kohlenstoff-Nanoobjekten auf Brennstoffzellenelektroden**

**Zusammenfassung:** Es ist der technologische Prozess der katalytischen Vakuumsynthese von Kohlenstoff-Nanoobjekten zur Bildung einer entwickelten Oberfläche auf den Elektroden der Brennstoffzelle vorgestellt. Der Synthesemechanismus von Kohlenstoffnanoröhren auf einem Kupferkatalysator ist für ihre Verwendung als entwickelte Oberfläche auf Brennstoffzellenelektroden beschrieben. Es wurde gezeigt, dass die maximale Ausbeute an synthetisierten Kohlenstoffnanoröhren auf der Inselstruktur von Kupfer erreicht wird. Untersuchungen der Synthesebedingungen der Inselstruktur des Kupferkatalysators sind durchgeführt worden und die Bedingungen für die Synthese der Inselstruktur mit dem größtmöglichen Umfang der Kupferinseln sind identifiziert worden. Es ist festgestellt, dass auf dem erhaltenen Inselkupferkatalysator hauptsächlich einschichtige Kohlenstoff-Nanoröhren mit einem relativ niedrigen Gehalt an unerwünschten Verunreinigungen in Form von amorphem Kohlenstoff und anderen Arten von Kohlenstoff-Nanoobjekten synthetisiert werden. Das Verfahren und die Vorrichtung zum Überwachen und Steuern des technologischen Prozesses zum Bilden eines Inselkatalysators mit der anschließenden Synthese von Kohlenstoffnanoröhren darauf sind beschrieben.

---

### **Contrôle et étude du processus technologique de la formation des nanoobjets de carbone sur les électrodes des piles à combustible**

**Résumé:** Est présenté le procédé technologique de la synthèse catalytique des nanoobjets de carbone pour la formation d'une superficie développée sur les électrodes de la pile à combustible. Est décrit le mécanisme de la synthèse sur un catalyseur en cuivre de nanotubes de carbone pour leur utilisation comme une surface développée sur les électrodes d'une pile à combustible. Est démontré que le rendement maximal des nanotubes de carbone synthétisés est obtenu sur la structure insulaire du cuivre. Sont réalisées les études des régimes de la synthèse de la structure du catalyseur de cuivre et des conditions de la synthèse de la structure du catalyseur de cuivre avec le plus grand périmètre possible des îlots de cuivre. Est constaté que les nanotubes de carbone monocouches sont synthétisés principalement sur le catalyseur de cuivre de l'îlot résultant à un niveau relativement faible d'impuretés indésirables sous forme de carbone amorphe et d'autres types de nanoobjets de carbone. Sont décrits la méthode et le dispositif de contrôle et de la gestion du processus technologique de la formation d'un catalyseur d'îlot avec la synthèse ultérieure des nanotubes de carbone sur celui-ci.

---

**Автор:** *Дутов Максим Николаевич* – аспирант кафедры «Уголовное право и прикладная информатика в юриспруденции», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

**Рецензент:** *Шелохвостов Виктор Прокопьевич* – доктор технических наук, доцент кафедры «Материалы и технология», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

---