

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Д.С. Сидоренко, аспирант, А.В. Вовк, студент, С.А. Кутылев, студент,

Г.М. Кузьмичева, профессор, А.Б. Дубовский, доцент

кафедра Физики и химии твердого тела МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: galkuz@mitht.ru

Исследованы параметры синтеза многослойных углеродных нанотрубок при каталитическом пиролизе толуола и изопропанола в изохорических условиях с участием оксалата никеля. Полученные продукты исследовались с использованием методов электронной микроскопии и рентгеновского анализа.

Synthesis parameters of multiwall carbon nanotubes were prepared by catalytic pyrolysis of toluene and isopropyl alcohol under isochome conditions in the presence of nickel oxalate as catalyst were investigated. The synthesis products were analyzed by electron microscopy and x-ray diffraction spectroscopy

Ключевые слова: каталитический пиролиз, толуол, изопропанол, оксалат никеля, углеродные нанотрубки, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенография.

Key words: catalytic pyrolysis, toluene, isopropyl alcohol, nickel oxalate, carbon nanotubes, electron microscopy, x-ray study.

Углеродные нанотрубки (УНТ) имеют широкие области применения (нанoeлектроника, молекулярная электроника, медицина и др.) и в скором времени войдут в число важнейших промышленных продуктов.

Для синтеза УНТ в настоящее время используют несколько методов, основными из которых являются электродуговой [1], лазерной абляции [2], каталитического пиролиза углеводородов [3]. Самый распространенный метод получения углеродных нанотрубок – синтез в плазме дугового разряда между графитовыми электродами в атмосфере гелия. Главным недостатком этого метода является сложность создания непрерывного процесса. Кроме того, процесс сопровождается образованием большого количества примесей аморфного углерода, фуллеренов, графитизированных частиц, что приводит к низкому выходу целевых УНТ (в случае однослойных углеродных нанотрубок выход не превышает 20-40%) и требует их многостадийной очистки.

Метод лазерной абляции заключается в обстреле помещенной в вакуумную камеру графитовой мишени импульсным лазером. Выбитый лазерным импульсом углерод оседает на близко расположенную холодную подложку в виде нанотрубок. Добавляя в мишень разные катализаторы, применяя одновременно несколько лазеров с разной длиной волны излучения, можно добиться получения нанотрубок разных видов. Катализатор должен удовлетворять трем условиям: быть хорошим графитизатором, иметь низкую растворимость в графите и сохранять свою кристаллографическую ориентацию при контакте с графитом. На выход и форму УНТ здесь влияет меньшее число параметров, чем при электродуговой возгонке графита.

Существенные достижения в технологии получения нанотрубок связаны с использованием процесса каталитического пиролиза жидких углеводородов. Этот метод обладает значительными преимуществами по сравнению с другими методами из-за более низких температур процесса. Важным достоинством этого метода является возможность организации непрерывного процесса получения УНТ, а также и то, что этот метод обладает большими возможностями по выбору вида углеводорода и материала катализаторов.

Преимущества применяемого нами метода каталитического пиролиза жидких углеводородов заключаются в возможности варьирования температуры и времени синтеза в соответствии с требуемыми условиями, проведение синтеза без внешних источников давления и в замкнутом объеме с использованием герметично закрытых автоклавов, что препятствует проникновению загрязняющих газов (и других продуктов) из окружающей среды, и дешевизна процесса (дешевое оборудование, пригодное для многократного использования).

Цель работы – изучить свойства УНТ в зависимости от условий протекания процесса каталитического пиролиза толуола и изопропанола с участием никелевого катализатора.

Методика эксперимента

На рис. 1 и 2 приведены схемы установки и получения УНТ методом каталитического пиролиза жидких углеводородов. В качестве источника углерода использовались толуол ($C_6H_5CH_3$) и изопропанол ($(CH_3)_2CHOH$), в качестве катализатора – оксалат никеля ($NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$): 0.5 ÷ 1.5 г на 5 ÷ 6 мл толуола, 1.5 ÷ 6 г на 25 мл изопропанола. Синтез осуществлялся в металлических сосудах (автоклав марки Б-23: внутренний диаметр –

45 мм, высота – 200 мм, рабочий объем 250 мл) при давлениях 100 атм. и $t = 450\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для синтеза нанотрубок при $t = 600\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ использовался автоклав, рабочий объем которого составляет 16 мл. Соотношение температуры и давления в данном методе позволило обойтись без внешних источников давления и вести процесс в изохорических условиях. Автоклав марки Б-23 (рис. 1), выдерживающий высокие давления и температуру, позволяет осуществлять процесс синтеза УНТ в герметично замкнутом рабочем объеме.

Рентгенографическая съемка образцов с вращением выполнена на дифрактометрах ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$, графитовый монохроматор) и HZG-4 ($\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр) в непрерывном (скорость 1 град./мин) и пошаговом (время набора импульсов 10 с, величина шага 0.02°) режимах в интервале углов 2θ $2\text{--}100^{\circ}$ без стандарта, с внешним стандартом (порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и с внутренним (порошок Si) стандартом. Качественный фазовый анализ образцов проведен с использованием баз данных PCPDFWIN.

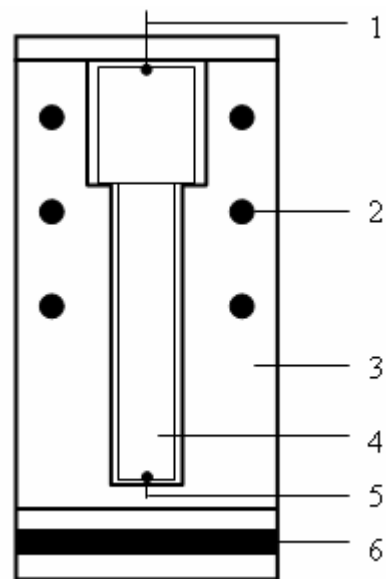


Рис. 1. Схема установки для синтеза УНТ методом каталитического пиролиза жидких углеводородов: 1 – верхняя термопара; 2 – верхний нагреватель; 3 – печь нагрева; 4 – автоклав; 5 – нижняя термопара; 6 – нижний нагреватель.

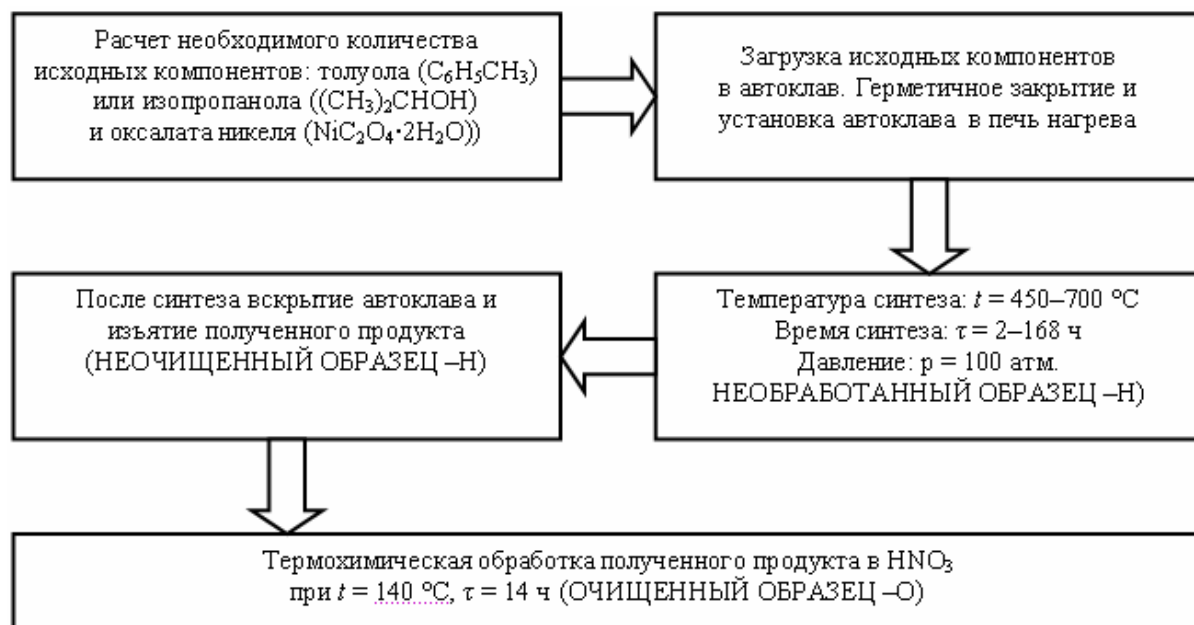


Рис. 2. Схема получения УНТ методом каталитического пиролиза жидких углеводородов.

Микроструктура УНТ изучена с помощью просвечивающего электронного микроскопа «JEM-200CX» фирмы «JEOL LTD» (разрешение по точкам 0.3 нм, ускоряющее напряжение от 80 до 200 кВ).

Спектры комбинационного рассеяния, полученные в диапазоне $1000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, регистрировались на спектрометре U-1000

производства фирмы Jobin-Yvon (Франция). Основу прибора составляет двойной монохроматор с плоскими дифракционными решетками (1800 штр./мм). Разрешающая способность прибора примерно 0.15 см^{-1} (при 5791 Å); уровень рассеянного света 10^{-14} при 20 см^{-1} . Прибор обеспечивает воспроизводимость лучше чем 0.1 Å и имеет широкий

диапазон 400–800 нм. В качестве источника лазерного излучения используется аргон-криптоновый лазер ИЛМ 120. В измерениях, как правило, использовались линии генерации: 4416А и 4880А. Мощность выходного излучения в каждой из этих лазерных линий составляет не менее 50 мВт.

Результаты и их обсуждение

Рентгенографическое изучение процесса разложения $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при разных температурах (t , °C) и с разной продолжи-

тельностью (τ , ч) представлено на рис. 3, из которых видно, что продуктами разложения являются Ni (кубическая модификация) и NiO, содержание которых зависит от t (рис. 3 а, б) и τ (рис. 3 в). Из рисунков видно, что с увеличением температуры и времени процесса обработки снижается содержание NiO в образце, и после 48 часов обработки он полностью исчезает (рис. 3 в), при этом содержание Ni остаётся примерно одинаковым.

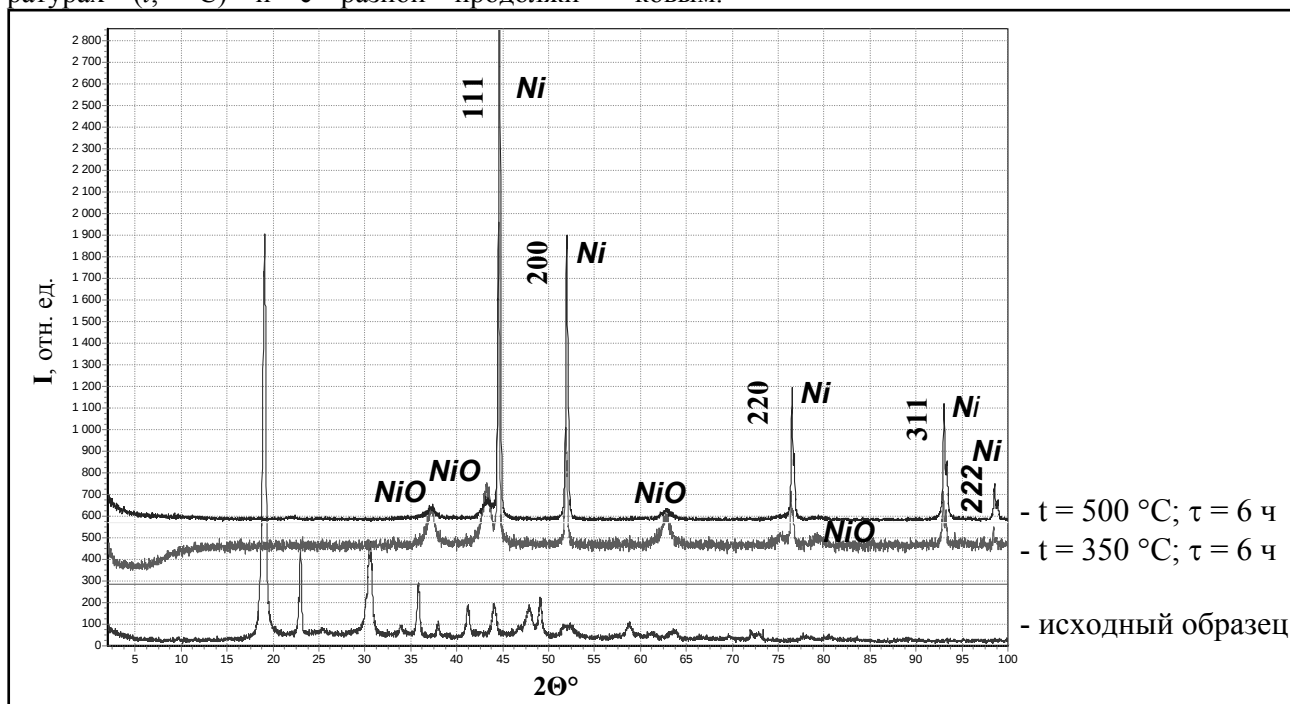


Рис. 3 а. Дифрактограммы исходного оксалата никеля и обработанного при разных температурах в течение $\tau = 6$ ч.

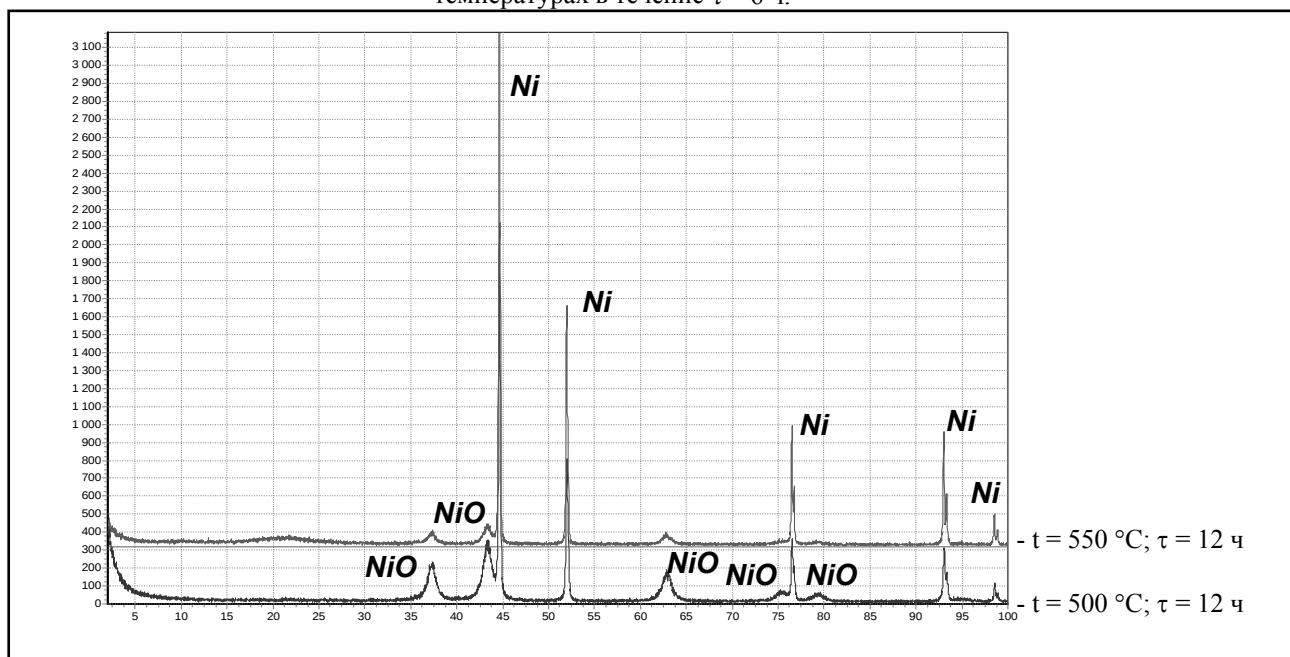


Рис. 3 б. Дифрактограммы обработанного оксалата никеля при разных температурах в течение $\tau = 12$ ч.

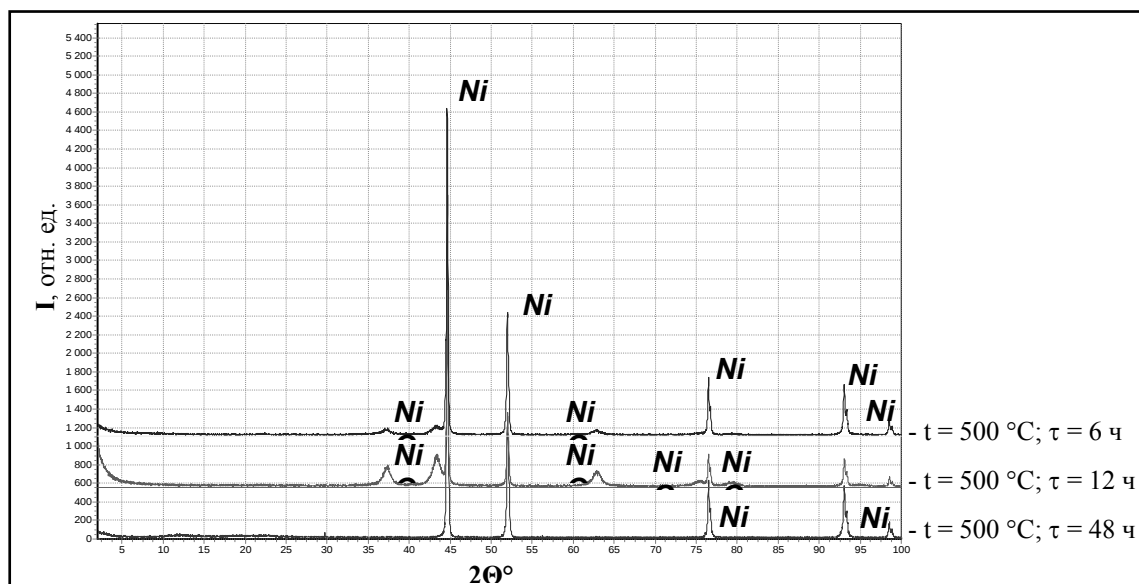


Рис. 3 в. Дифрактограммы обработанного оксалата никеля при $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\tau = 6\text{ ч}$, при $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\tau = 12\text{ ч}$, при $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\tau = 48\text{ ч}$.

Образцы, полученные пиролизом толуола с оксалатом никеля, содержали углеродные фазы: аморфный – $C_{\text{аморф}}$ (указан стрелкой на

рис. 4) и модифицированный – $C_{\text{мод}}$ (приведены символы отражения на рис. 4) углерод.

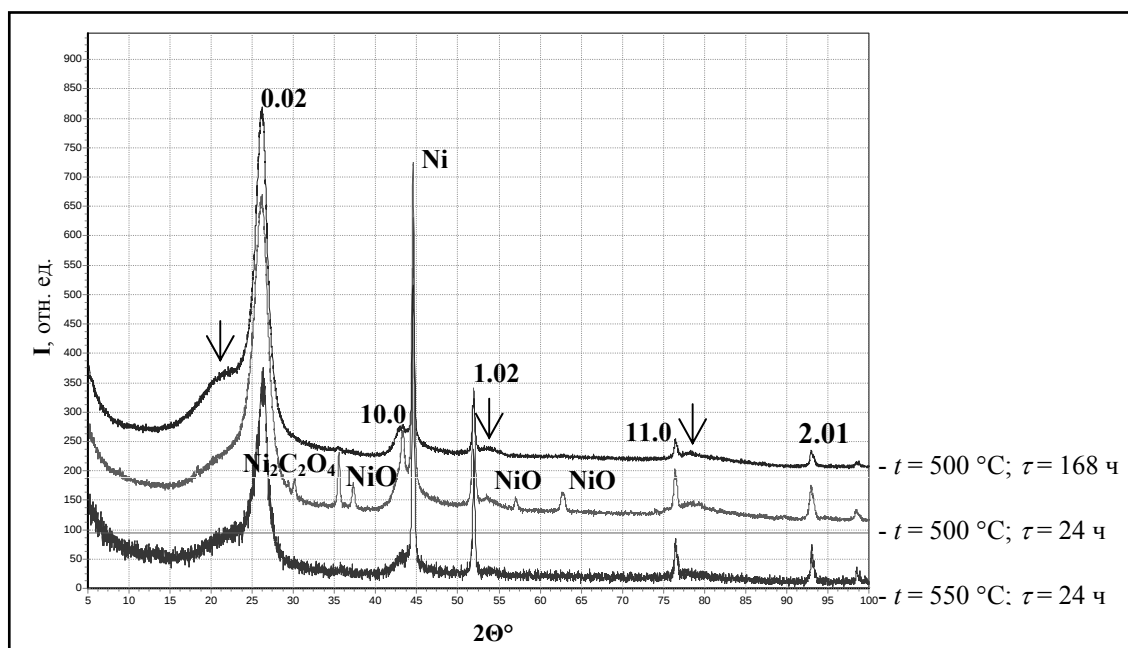


Рис. 4. Дифрактограммы образцов, полученных пиролизом толуола при различных параметрах процесса.

Содержание модифицированного углерода ($C_{\text{мод}}$), которое было рассчитано по формуле: $\eta(\%) = \frac{I_{C_{\text{мод}}}}{I_{C_{\text{мод}}} + I_{\text{Ni}}}$ ($I_{C_{\text{мод}}}$ и I_{Ni} – соответственно интенсивность максималь-

ного отражения $C_{\text{мод}}$ и Ni) [4], в зависимости от продолжительности процесса пиролиза толуола увеличивается в образцах, полученных при $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, и уменьшается в образцах, синтезированных при $t = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 5).

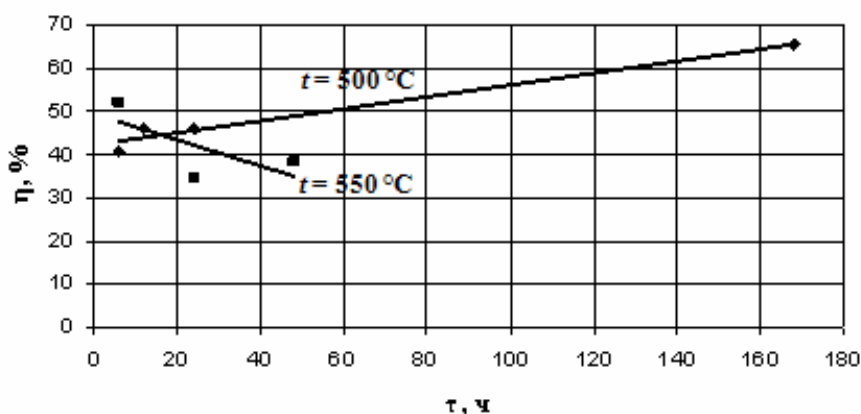


Рис. 5. Зависимости содержания модифицированного углерода (η , %) в образцах, полученных пиролизом толуола при разных температурах, от времени синтеза.

Содержание модифицированного углерода ($C_{\text{мод}}$) в образцах, полученных при пиролизе толуола, значительно больше, чем в образцах, полученных пиролизом изопропанола, при сопоставимых концентрациях катализатора (рис. 6).

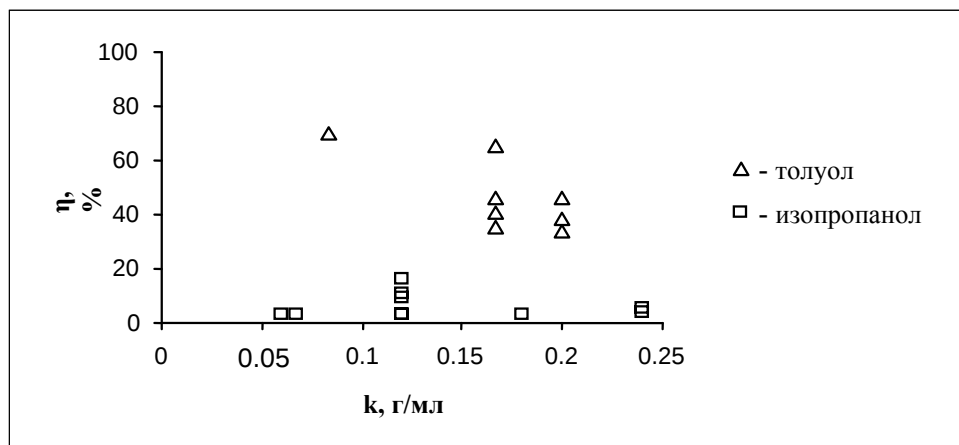


Рис. 6. Содержание (η , %) модифицированного углерода ($C_{\text{мод}}$) в зависимости от концентрации катализатора (k , г/мл) в образцах, полученных пиролизом толуола и изопропанола.

Присутствие на рамановских спектрах D-пика при $1300\text{-}1350\text{ см}^{-1}$ подтверждает присутствие в образце аморфного углерода, а

G-пика при $1580\text{-}1610\text{ см}^{-1}$ – об образовании организованной углеродной структуры (УНТ) (рис. 7).

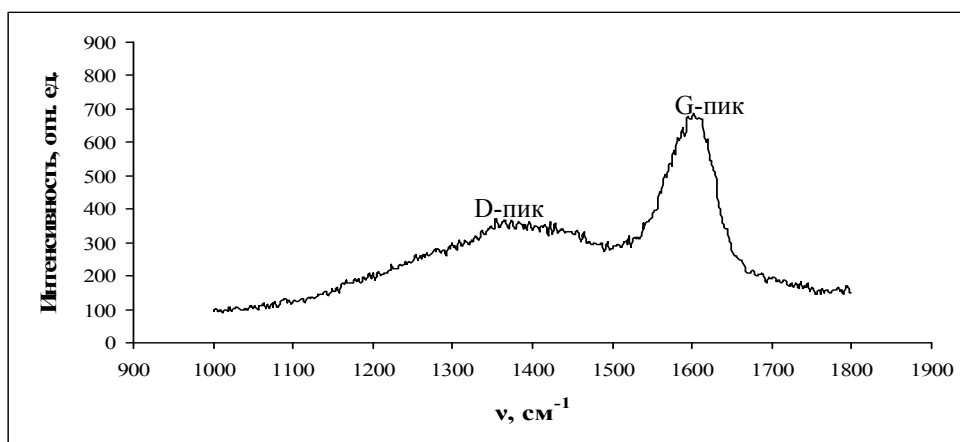
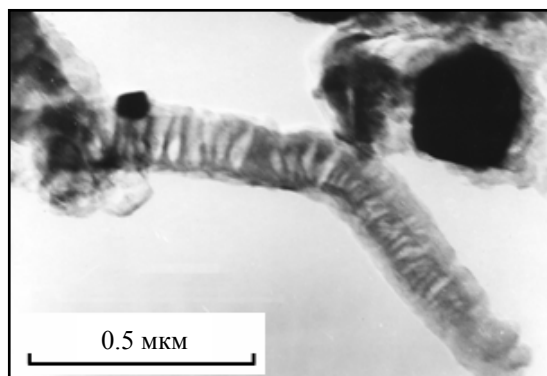


Рис. 7. Спектр комбинационного рассеяния образца УНТ, полученного при разложении изопропанола.

Образцы, полученные с использованием изопропанола при $t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\tau = 120\text{ ч}$ (рис. 8 а) и толуола при $t = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\tau = 24\text{ ч}$ (рис. 8 б), отличаются как микроструктурой, так и поведением при очистке в HNO_3 в течение $\tau = 14\text{ ч}$: первые полностью растворяются, что, возможно, может свидетельствовать об образовании однослойных УНТ, а вторые – нет,

что характерно для многослойных УНТ. Это подтверждается сравнением дифрактограмм наших образцов и дифрактограмм эталонных однослойных и многослойных УНТ. Необходимо обратить внимание, что нанотрубки, синтезированные из изопропанола (рис. 8 а), имеют редкую морфологическую разновидность «стопка чашек» [5].



а



б

Рис. 8. Микроструктуры нанотрубок, полученных с использованием изопропанола (а) и толуола (б).

Знание диаметра зерна катализатора ($D_{\text{кат}} \sim 60\text{--}100\text{ нм}$), который мы определили из снимков микроструктуры (рис. 9), позволяет оценить диаметры УНТ ($D_{\text{УНТ}}$) по формуле: $D_{\text{УНТ}} = 0.8D_{\text{кат}}$ [6] (рис. 10).

Расчет размеров областей когерентного рассеяния, выполненного по формуле Шеррера:

$$L = \frac{51.57K\lambda}{\beta \cos \Theta_{00.2}} \quad (\lambda = 1.54051 \text{ \AA}, K -$$

расстояние на дифрактограмме, соответствующее одному угловому градусу в мм, β – ширина дифракционного отражения на половине его высоты в мм, Θ – угол отражения 00.2, приводит к значениям $L = 8 \div 10\text{ нм}$.

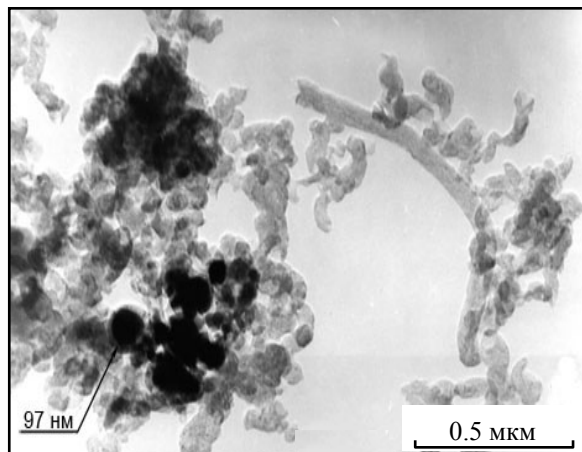


Рис. 9. Микроструктура образца, содержащего катализатор и УНТ (толуол; $t = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 24\text{ ч}$).

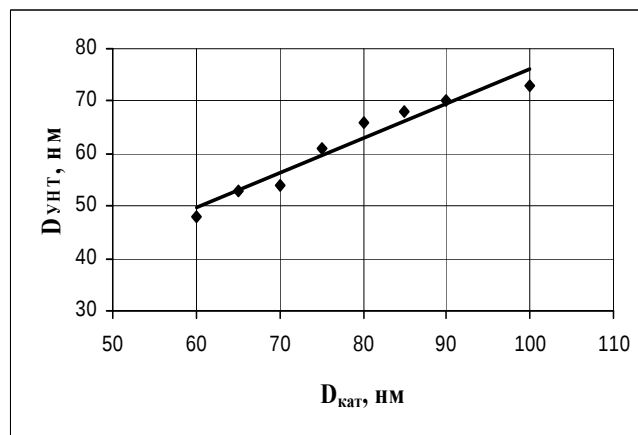


Рис. 10. Зависимость диаметра нанотрубок ($D_{\text{УНТ}}$) от диаметра зерна катализатора ($D_{\text{кат}}$).

На рис. 11 представлены типичные дифрактограммы очищенных образцов УНТ, полученных с использованием толуола при $t = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 24\text{ ч}$ (образец 1), при $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 168\text{ ч}$ (образец 2) и при $t = 450\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10\text{ ч}$ (образец 3).

Пик на дифрактограмме образца 3 при $2\theta \sim 12^{\circ}$ свидетельствует о присутствии в нем фуллерена, а симметрия дифракционного отражения 10.1 для образца 1 указывает на его однородность [7], в отличие от образцов 2 и 3, для которых характерна асимметрия этого отражения.

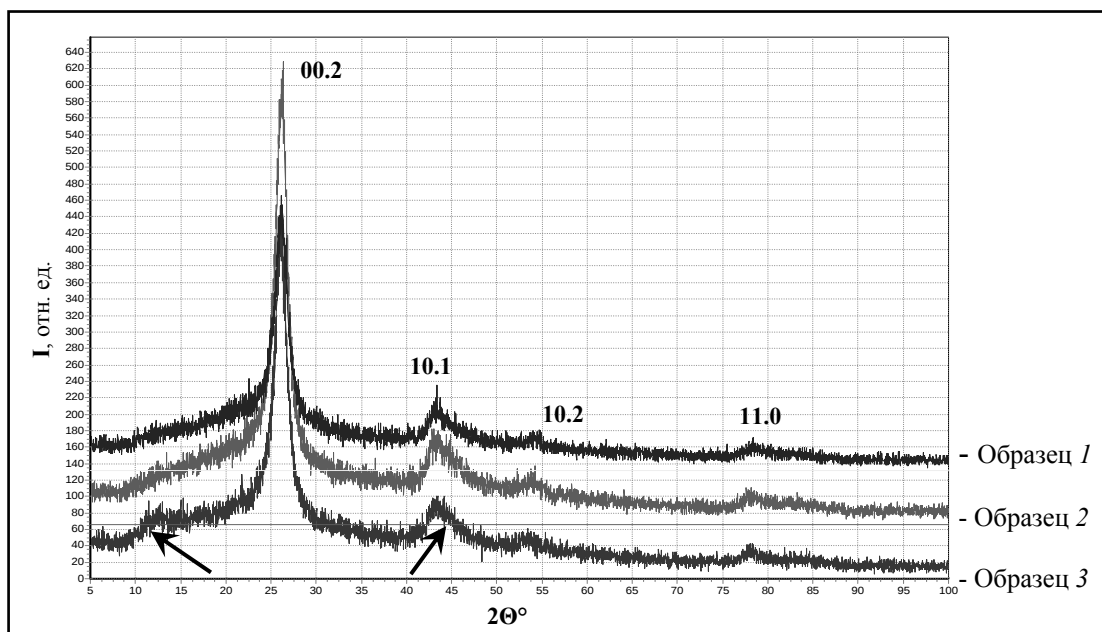


Рис. 11. Дифрактограммы очищенных образцов УНТ 1–3.

По формуле $g(\%) = \frac{3.4406 - d_{00.2}}{0.0866} (d_{00.2} (\text{\AA}))$ и $d = 3.4406 \text{ \AA}$ – соответственно межплоскостное расстояние для отражения 00.2 и «нормального» графита) [8] была рассчитана степень графитизации образцов (рис. 12), которая больше у образца 1 ($g \sim 60\%$), а меньше у образца 3 ($g \sim 8\%$).

Оценка количества слоев в УНТ по формуле:

$$N = \frac{1.66(\pi)^{1/2}}{\beta d_{00.2}} [9]$$

показывает, что их максимальное число в образце 3 ($N=21$), а минимальное – в образце 1 ($N=8$) (рис. 13).

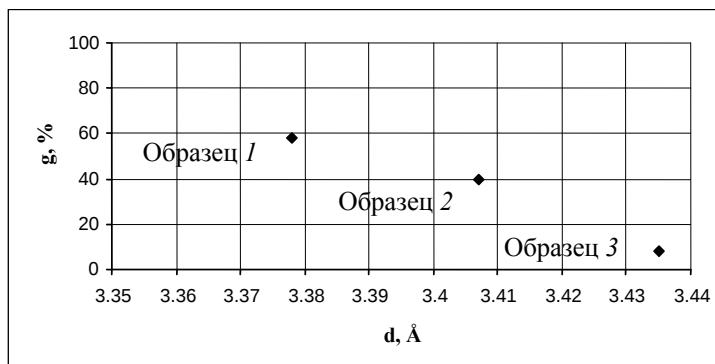


Рис. 12. Степень графитизации очищенных образцов УНТ.

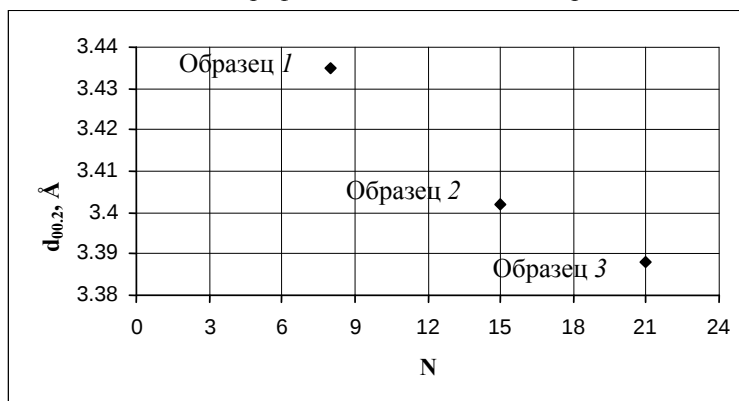


Рис. 13. Количество слоев в полученных многослойных УНТ.

Таким образом, каталитическим пиролизом толуола в автоклаве с участием Ni-катализатора получены многослойные углеродные нанотрубки, для которых определены важные для практического применения параметры, зависящие от условий получения:

диаметр УНТ, степень графитизации и количество слоёв. Каталитическим пиролизом изопропанола получены углеродные нанотрубки, обладающие высокой эффективной поверхностью и редко встречающейся морфологией.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Gamaly, E. G. Mechanism of carbon NT formation in the arc discharge / E. G. Gamaly, T. W. Ebbesen // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 52. – P. 2083–2089.
2. Catalytic growth of SWNT by laser vaporization / T. Guo [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 243. – P. 49–54.
3. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles / J. H. Hafner [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 296. – P. 195–202.
4. High yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethane over iron supported on alumina catalyst / B. Louis [et al.] // *Catalysis Today.* – 2005. – Vol. 102-103. – P. 23–28.
5. Бучаченко, А. Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века / Л. Бучаченко // *Успехи химии.* – 2003. – Т. 72, № 5. – С. 419–437.
6. Zhang, X. X. Microstructure and growth of bamboo-shaped carbon nanotubes / X. X. Zhang, Z. Q. Li, G. H. Wen // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 333, № 6. – P. 509–514.
7. Multiwalled carbon nanotubes grown in hydrogen atmosphere: An X-ray diffraction study / Y. Maniwa [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 64. – P. 073105-1–073105-4.
8. Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: the influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments / M. A. Ermakova [et al.] // *J. Catalysis.* – 2001. – Vol. 201. – P. 183–197.
9. X-ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles / D. Reznik [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 52. – P. 116–124.