

PACS numbers: 61.48.De, 68.37.Hk, 68.37.Lp, 81.05.ub, 81.16.Hc, 82.30.Lp, 82.65.+r

Фуллерен — катализатор синтеза углеродных нанотрубок

Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, В. А. Боголепов, В. М. Адеев,
Е. П. Рудакова

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского 3,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

В данной работе исследуются материалы, полученные по оригинальной (разработанной авторами) технологии с использованием неметаллических фуллереновых катализаторов. Хорошо известно, что для синтеза углеродных наноструктур в качестве катализаторов используют чаще всего металлы группы железа (Fe, Ni, Co и их смеси). После синтеза катализатор, содержание которого достигает до 30 масс.%, вымывают кипячением в минеральных кислотах. Углеродные наноструктуры, полученные пиролизом углеводородов на безметаллических фуллереновых катализаторах, не требуют вредной и энергоёмкой стадии химической обработки и не содержат на своей поверхности в адсорбированном виде молекул неорганических кислот и других сопутствующих примесей. В настоящей работе углеродные волокна пропитывали раствором фуллеренов в толуоле, которые катализировали процесс роста углеродных нанотрубок на поверхности волокон.

У даній роботі досліджуються матеріали, одержані за оригінальною (розробленою авторами) технологією з використанням неметалевих фуллеренових катализаторів. Добре відомо, що для синтезу вуглецевих наноструктур як катализатори використовують найчастіше метали групи заліза (Fe, Ni, Co і їх суміші). Після синтезу катализатор, вміст якого сягає до 30 мас.%, вимивають кип'ятінням у мінеральних кислотах. Вуглецеві наноструктури, одержані піролізом вуглеводнів на безметалевих фуллеренових катализаторах не потребують шкідливої і енергомісткої стадії хемічного оброблення та не містять на своїй поверхні в адсорбованому вигляді молекулі неорганічних кислот та інші супутні домішки. У даній роботі вуглецеві волокна просочували розчином фуллеренів у толуолі, які каталізували процес зростання вуглецевих нанотрубок на поверхні волокон.

In a given paper, materials fabricated by the original technology (developed by the authors) with the use of the non-metallic fullerene catalysts are investigated. As well known, the iron-group metals (Fe, Ni, Co and their mixtures)

are most often used as catalysts for the synthesis of carbon nanostructures. After synthesis, the catalyst, the content of which reaches up to 30 wt.%, is eluted by boiling in mineral acids. Carbon nanostructures obtained by pyrolysis of hydrocarbons on the metal-free fullerene catalysts do not need the energy-intensive and harmful stage of chemical treatment and do not contain the molecules of inorganic acids and other related impurities on its surface in the adsorbed form. In a given paper, the carbon fibres are impregnated with a solution of fullerenes in toluene, which catalyse the process of carbon nanotubes' growth on the fibres surface.

Ключевые слова: фуллерен, неметаллический фуллереновый катализатор.

(Получено 19 января 2012 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Пиролитический метод является самым распространенным способом синтеза углеродных наноструктур. Простота технологического оборудования, значительная скорость осаждения, низкая стоимость производства, контроль свойств и химическая гибкость являются движущей силой этого метода. Синтез различных нанопродуктов успешно осуществляется с помощью пиролитического метода.

Размер и форма синтезируемых частиц представляют основной фундаментальный и прикладной интерес, поскольку они определяют микро (электронное и квантовое), а также объемное поведение системы. Зависимость этих параметров от условий процесса является критической при оптимизации генерируемых структур. К решающим параметрам процесса, которые контролируют свойства наночастиц, относятся профили химических, динамических и тепловых свойств реагирующих газов (тип газа, состав, скорость потока, давление газа, направленность конвективных потоков, угол оси реактора относительно горизонта и температурный градиент в реакторе) и химический состав катализатора. Последний влияет на химический состав продукта. Очистка продукта от металлических катализаторов является серьезной проблемой.

В ранних наших работах по использованию растворов фуллеренов в синтезе наноструктур было отмечено, что при дуговом испарении никеля в растворе фуллеренов в толуоле на поверхности никелевых частиц формировалась сетка из углеродных нанотрубок [1], при испарении сплава LaNi₅ в растворе фуллеренов в толуоле (состав — 2355) также на поверхности металлических частиц были обнаружены нанотрубки [2]. В результате этих работ был сделан вывод о том, что молекулы фуллерена, находясь в зоне реакции, могут служить не только источником углеродного пара (дуговой разряд), но и катализатором синтеза углеродных наноструктур (пиролиз углеводородов) [3, 4].

Большинство углеводородов, используемых в качестве источников углеродных атомов при пиролизическом синтезе наноструктур, возгоняются и разлагаются в температурном интервале 200–500°C. По этой причине необходим катализатор термостабильный в этом интервале температур. Таким катализатором могут быть углеродные фуллереновые молекулы, которые начинают возгоняться только при температуре выше 600°C.

В настоящей работе выполнялся синтез УНТ на неметаллической подложке с использованием неметаллических фуллереновых катализаторов (с помощью пиролизического метода).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выполнения исследований была использована пиролизическая установка с вертикальным реактором, позволяющая располагать реактор под любым углом к горизонту.

Изменение угла положения реактора (γ) позволяет изменять влияние на процессы формирования наноструктур не только процессов, обусловленных конвекцией, но и гравитацией.

В качестве неметаллической подложки использовали углеродные

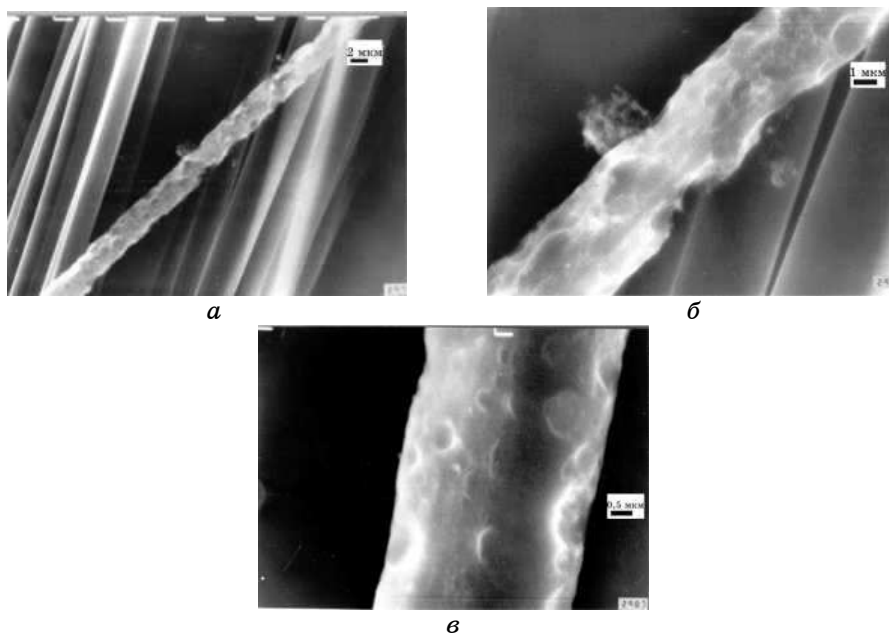


Рис. 1. Углеродные микроволокна с дефектами поверхности, образовавшимися в результате воздействия неправильно выбранного катализатора (СЭМ) (*a* — $\times 5000$; *б* — $\times 10000$; *в* — $\times 20000$).

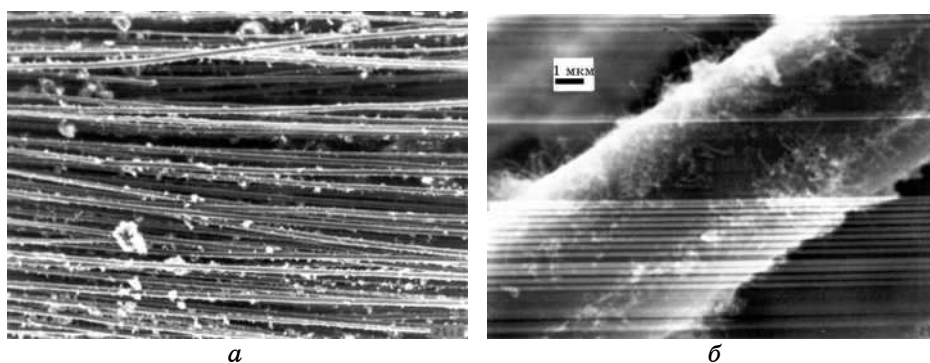


Рис. 2. Углеродные микроволокна после синтеза на них углеродных нанотрубок и нановолокон (СЭМ): *а* — пучок волокон; *б* — отдельное волокно с углеродными наноструктурами на поверхности.

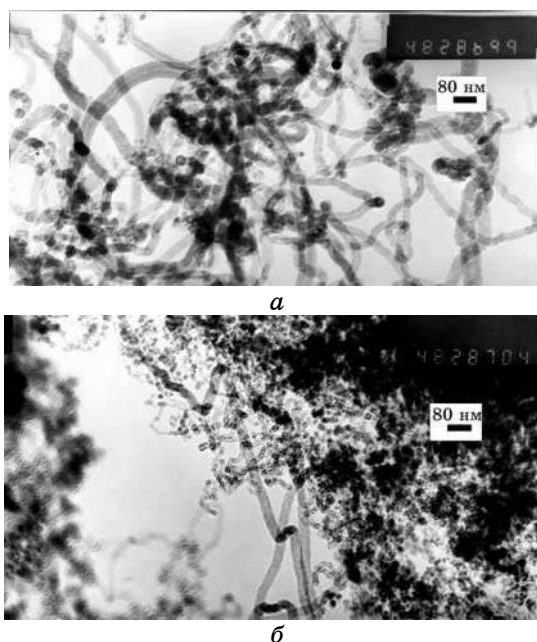


Рис. 3. Фрагменты пучков углеродных нанотрубок, синтезированные на поверхностях углеродных микроволокон (ПЭМ).

микроволокна диаметром 5–15 мкм, которые перед синтезом пропитывались безметаллическими катализаторами. В качестве прекурсора использовали газовую смесь ацетилена и гелия. Синтез выполняли в интервале температур 350–800°C.

В качестве неметаллических катализаторов использовали раз-

личные органические соединения и их смеси и растворы фуллеренов. Оптимальной оказалась смесь, имеющая порядковый номер 2355, содержащая до 2 г фуллеренов на литр толуола с другими присадками. Использование этого состава не приводило к эрозии волокон, как показано на (рис. 1) и позволяло управлять геометрическими размерами (рис. 2) синтезируемых углеродных нанотрубок и волокон (рис. 3) с помощью технологических режимов.

Длительный процесс синтеза приводил к формированию нановолокон диаметром до 100–200 нм и длиной до десятков микрон.

Разработана конструкция реактора, позволяющая непрерывно пропускать углеродную нить через зону реакции с определенной скоростью. При этом жгут нитей перематывается с одной кассеты на другую.

3. ВЫВОДЫ

Углеродные микроволокна, при выполнении синтеза в оптимальных условиях ($T = 630^\circ\text{C}$, $\gamma = 50^\circ$), имели на поверхности углеродные нанотрубки диаметром 5–25 нм, длиной до 1–2 мкм, располагающиеся на поверхности волокон.

Показана возможность использования фуллереновых молекул в качестве неметаллического катализатора.

Сконструирована пиролитическая установка для непрерывного синтеза УНТ на поверхности углеродных волокон.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. D. V. Schur, A. G. Dubovoy, E. A. Lysenko, T. N. Golovchenko, S. Yu. Zaginaichenko, A. F. Savenko, V. M. Adeev, and S. N. Kaverina, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. NATO Science Series* (Dordrecht: 2004), vol. 11/172, p. 147.
2. D. V. Schur, A. G. Dubovoy, A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, A. Yu. Koval, S. Yu. Zaginaichenko, and E. A. Lysenko. *Proc. of 8th International Conf. 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (September 14–20, 2003, Sudak, Crimea, Ukraine)*, p. 410.
3. V. A. Bogolepov, D. V. Schur, V. M. Adeev, T. N. Golovchenko, T. V. Voronaya, A. V. Kotko, and E. A. Lysenko, *Proc. of 11-th International Conf. 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (August 25–31, 2009, Yalta, Crimea, Ukraine)*, p. 406.
4. Zh. A. Mileeva, V. A. Bogolepov, D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, V. A. Begenev, I. L. Shabalin, D. K. Ross, *Proc. of 11-th International Conf. 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (August 25–31, 2009, Yalta, Crimea, Ukraine)*, p. 746.